

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

На правах рукописи

Джураев Шохрух Равшанович

**Синтез и изучение строения координационных соединений
редких металлов с биологическими активными гидроксамовыми
кислотами.**

Диссертация

на соискание академической степени магистра по специальности:

5A522428-«Электрохимическое производство»

Научный руководитель:
д.х.н. проф. Шарипов Х.Т.,

ст.пр.,к.х.н. Кадырова З.Ч.

Научный консультант
к.х.н. Дусматов А.Ф.

Работа рассмотрена и допущена к защите
на заседание кафедры «Аналитической
химии и технологии благородных металлов»
протокол №37 «__»_____2008 г.
Зав. каф.,д.х.н. проф. Шарипов Х.Т.

Начальник отдела магистратуры
д.т.н. проф Ибадуллаев А.С.

Ташкент-2008

Содержание

Список принятых сокращений.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	7
I.1. Строение и таутомерия гидроксамовых кислот и комплексов с d-металлами.....	8
I.2. Комплексные соединения d-металлов с пирацетамом.....	16
II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	24
2.1. Характеристика исходных реагентов техника работы и методы анализа....	24
2.2. Синтез лигандов и их свойства.....	25
II.2.1. Синтез пирацетамгидроксамовой кислоты.....	25
II.2.2. Синтез никотингидроксамовой кислоты.....	26
II.3. Синтез координационных соединений d-металлов с пирацетам-, никотингидроксамовыми кислотами.....	26
II.4. Основные характеристики комплексов.....	28
III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	35
III.1. Кристаллическая структура никотингидроксамовой кислоты.....	35
III.2. Кристаллическая структура пирацетамгидроксамовой кислоты.....	41
III.3. Расчет электронной структуры пирацетамгидроксамовой кислоты.....	50
III.4. Способы координации лигандов в комплексах.....	61
Выводы.....	67
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	69

Список принятых сокращений

ПМ– пирацетам

ГК– гидроксамо́вая кислота

НГК– никотингидроксамо́вая кислота

ПацГК– пирацетамидроксамо́вая кислота

БГК–бензогидроксамо́вая кислота

СГК– салицилгидроксамо́вая кислота

РСА– рентгеноструктурный анализ

ММВС– межмолекулярная водородная связь

ВМВС– внутримолекулярная водородная связь

ВЗМО– верхняя занятая молекулярная орбиталь

НВМО– нижняя вакантная молекулярная орбиталь

КЧ– координационное число

ИКС-инфракрасная спектроскопия

РМ-редкие металлы

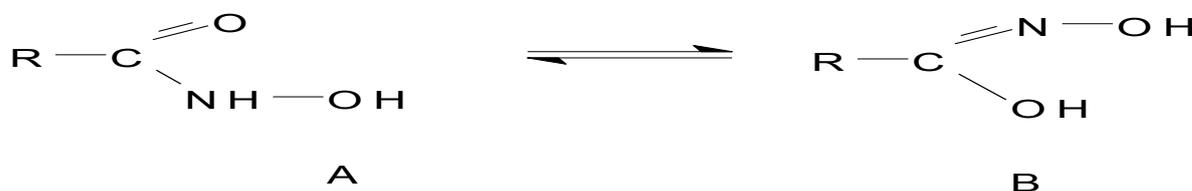
ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Координационные соединения переходных металлов находят все более широкое применение в различных отраслях науки и техники. Исследования комплексообразования с новыми классами органических лигандов открывают широкие перспективы их использования в металлургии, химической промышленности, медицине, сельском хозяйстве.

Особенно эти вопросы актуальны для химической и металлургических отраслей промышленности. В своих произведениях Президент республики Узбекистан И. Каримов [1-3] особо подчеркивает необходимость расширения сырьевой базы редких и благородных металлов и получение на их основе продукции высокой степени готовности для различных отраслей науки и техники.

Наиболее интересными как в научном, так и в практическом отношении представляют интерес органические лиганды, в состав которых входят донорные атомы N, O, S и функциональные группы, обладающие высокими комплексообразующими свойствами. К таким реагентам относятся гидроксамовые кислоты.

Гидроксамовые кислоты являются перспективными лигандами для изучения их комплексообразующих свойств, так как наличие нескольких гетероатомов и функциональных групп позволяют получать комплексы с металлами различного состава, строения и стереохимии. Последнее связано со структурными особенностями и таутомерными формами гидроксамовых кислот:



В настоящее время известно применение гидроксамовых кислот (ГК) и их производных в качестве антибактериальных, противовоспалительных препаратов. Кроме того, высокая комплексообразующая способность ГК с переходными металлами нашло применение в металлургии цветных и редких металлов и в аналитической химии.

Анализ мировой литературы показывает, что имеются многочисленные сведения о синтезе алифатических и ароматических гидроксамовых кислот их комплексов с металлами Cu (II), Ni (II), Fe(II,III)Mo(VI),U (VI), использования в гидрометаллургии этих металлов, а также в качестве биологически активных веществ. Однако, практически отсутствуют сведения о комплексах РМ с гетероароматическими моногидроксамовыми, а также дигидроксамовыми кислотами. Вместе с тем, изучение комплексообразования РМ с этими кислотами позволяют решать не только теоретические вопросы координационной химии, но и определить возможности практического применения этих комплексов, в технологии и медицине. Объектами исследования являются пирацетамгидроксамовая кислота (ПацГК), никотингидроксамовая кислота (НГК) и редкие металлы.

Целью данной работы является:

1. Синтез биологически активных гидроксамовых кислот (ПацГК и НГК) и их комплексов с переходными металлами;
2. Установление состава и способов координации полученных комплексов, изучение электронного, пространственного строения лигандов полуэмпирическими квантово-химическими методами и определения центров локализации координационной связи и конкурентной координации донорных атомов лиганда;
3. Изучение их физических и химических свойств, спектральных характеристик и структурных особенностей.

Научная новизна работы. Синтезированы и охарактеризованы физико-химическими методами анализа (рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия) пирацетамгидроксамовая и никотингидроксамовая кислоты. Определены их физико-химические свойства. Полуэмпирическими методами РМЗ и АМ1 рассчитаны электронные структуры свободных молекул лигандов в различных конформерных формах. Получены значения энергии образования, электронной, межядерной энергии и энергии отталкивания ядер, потенциала ионизации. Выполнен зарядовый и орбитальный контроль. Определены геометрические параметры и энергетические характеристики возможных кон-

формерных форм, выявлены наиболее вероятные центры локализации координационной связи.

Практическая значимость полученных результатов.

Результаты исследований электронной и кристаллической структуры лигандов позволяют проводить достоверную интерпретацию спектральных характеристик лигандов с гидроксамовым фрагментом в различных таутомерных формах и их комплексов с переходными металлами.

Полученные результаты могут быть использованы для объяснения ингибирующей активности этого класса соединений.

Основные положения выносимые на защиту:

- результаты расшифровки кристаллической структуры пирарцетамнидроксамовой кислоты и установленные закономерности комплексообразования пирарцетамгидроксамовой кислоты с РМ;
- результаты квантово-химического анализа конкурентной координации донорных атомов, входящих в состав лигандов.

Апробация работы: Материалы диссертационной работы были доложены в научно-технической конференции «Умидли киёгарла Материалы диссертационной работы были доложены р-2008» ТХТИ (Ташкент, 2008).

Публикации: По теме работы опубликованы 2 тезиса докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 74 страницах компьютерного текста, включая 32 рисунка, таблиц 11 и библиографию из 58 наименований.

I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Гидроксамовые кислоты (ГК) и их производные, в силу особенностей строения и широкого спектра возможных областей применения привлекают внимание исследователей. В литературе имеются многочисленные данные по синтезу различных гидроксамовых кислот и исследованию различных аспектов химии и их применению [4-6]. Имеющиеся литературные данные можно условно разделить на три группы: первая группа работ посвящена синтезу гидроксамовых кислот, установлению их строения и возможных таутомерных форм; вторая группа работ посвящена исследованию комплексообразования ГК с переходными металлами; третья группа относится к применению гидроксамовых кислот и их комплексов в качестве катализаторов, селективных сорбентов и экстрагентов, а также биологически активных препаратов в медицине и сельском хозяйстве .

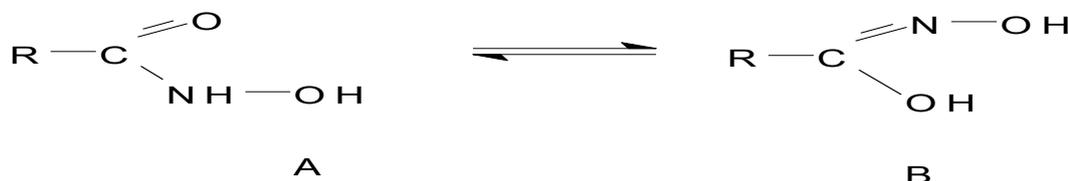
Алкилгидроксамовые кислоты- C_{11-19} и их соли рекомендуются вводить в моющие составы в качестве ингибитора коррозии оборудования из меди и медных сплавов [7]. Турбинное и трансформаторное оборудования можно предохранять от преждевременного износа коррозии путем добавления в смазочные материалы гидроксамовых производных алифатических дикорбоновых кислот (янтарной, глутаровой, адипиновой и др.) [8], а также салицилгидроксамовой [9], и нафтилгидроксамовой [10].

Калиевые соли гидроксамовых производных янтарной и адипиновой кислот можно использовать в качестве ингибиторов коррозии для защиты стальных емкостей, отстойников, очистных сооружений и котлов, заполняемых водой с малым содержанием хлорид-анионов [11].

Олеил- или фенилстеарогидроксамовую кислоту предложено использовать в качестве добавки моторному топливу для удаления нагара в системе зажигания [12].

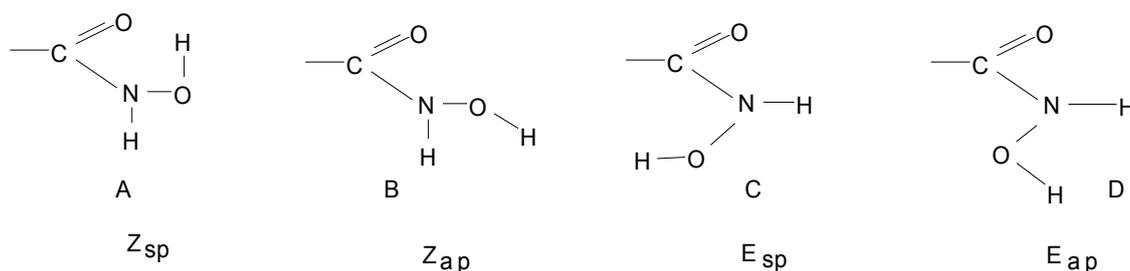
1.1. Структура и таутомерия гидроксамовых кислот и комплексов с d-металлами

При интерпретации результатов исследования этого класса соединений следует учитывать, что ГК могут существовать в кетонной «А» (гидроксамовой) и енольной «В» (гидроксимовой) таутомерных формах [13-15]:



При этом эффект делокализации неподеленной пары электронов азота на π -электроны карбонильной групп приводит к тому, что связь C(O)-N в некоторой степени приобретает двоевязанный характер. Этим объясняется планарная природа гидроксамовой группы и существование конформационных изомеров.

Теоретически можно представить следующие возможные конформации для гидроксамовых кислот:



Помимо син-(Z) и анти-(E) изомеров, рассматривают и формы, различающиеся конформацией вокруг связи N-O (sp и ap).

Реакционная способность ГК определяется тем, в какую сторону смещено конформационное равновесие, которое определяется стерическим взаимодействием, а также образованием меж- и внутримолекулярных водородных связей [4].

Методами УФ- и ИК-спектров показано, что большинство ГК существуют в растворе и твердой фазе в кетонной форме [13]. Систематическое изучение ИК-спектров позволило выявить характеристические частоты характерные для ГК: ν_{OH} (2700-2800 cm^{-1}), $\nu_{C=O}$ (1670-1620 cm^{-1}), ν_{NH} (3350-3200 cm^{-1}). При переходе

от более полярного растворителя к не полярному, в области 1630 см^{-1} появляется полоса поглощения, которую относят к $\nu_{\text{C=N}}$. Интенсивность поглощения связи C=N по сравнению с C=O понижается при переходе от неполярного растворителя к полярному [15], что свидетельствует о увеличении содержания кетонной формы в растворе.

На положение полосы колебаний связи C=O существенное влияние оказывает природа заместителей, находящихся при карбонильной группе. Электронодонорные заместители уменьшают $\nu_{\text{C=O}}$, а электроноакцепторные увеличивают. Уменьшение частоты колебаний вызывает также образование водородных связей ($10\text{--}45\text{ см}^{-1}$), сопряжение C=C (30 см^{-1}); наличие ароматического радикала (влияние меньше, чем в случае сопряженных двойных связей); координация карбонильного кислорода при образовании хелатов с ионами металлов [17].

Для полосы поглощения NH -группы не наблюдается закономерности между частотой колебаний и природой радикалов и заместителей. Это объясняется удаленностью функциональных групп от заместителя, где группа C=O играет экранирующую роль [16].

Частоты колебаний при $2950\text{--}2770\text{ см}^{-1}$ принадлежат гидроксил иону, связанному с атомом азота, а не колебаниям углеводородных групп (енольная форма), так как при образовании соли или O -алкильных производных полоса поглощения карбонильной группы исчезает, а частота карбонила остается неизменной [18].

Проведен рентгеноструктурный анализ простейшей алифатической ГК – формгидроксамовой кислоты, являющейся ингибитором для нескольких металлосодержащих ферментов. Кристаллы моноклинные, $a=3,636(1)$, $b=9,745(1)$, $c=7,512(1)\text{ \AA}$, $\beta=116,56^\circ$ (2), $\rho=1,64\text{ г/см}^3$, $Z=4$, пр.гр. C_2 , R -фактор равен $0,030$ [21].

Молекула имеет син-перипланарную конформацию, торсионный угол O=C—N—O равен $5,4^\circ$. В кристалле молекулы объединены водородными связями $\text{O—H}\cdots\text{O}$ ($\text{O}\cdots\text{O}\ 2,662\text{ \AA}$, $\text{O—H}\cdots\text{O}\ 1,66\text{ \AA}$) и $\text{N—H}\cdots\text{O}$ ($\text{N}\cdots\text{O}\ 2,784\text{ \AA}$,

N—H ...O 1,63 Å), имеются также короткие межмолекулярные контакты C—H ...O (C...O 3,207, 3,276 и 3,140 Å).

В работе [19] были проанализированы данные Кембриджского банка для серии ГК RCONHON и гидроксаматных ионов и лигандов. Отмечено, что антиперипланарная конформация фрагмента встречается почти также часто, как син-перипланарная. Обнаружен лишь один случай возникновения внутримолекулярной водородной связи в случае син-перипланарной конформации. Делокализация заряда в гидроксаматном фрагменте наблюдается для лигандов, но не для анионов.

Раскрытие угла O=C—N наиболее заметно в конформерах Z-конформации ГК, а в гидроксаматных лигандах этот угол меньше 120°.

Рентгеноструктурные исследования гидрата ацетогидроксамовой кислоты [20] показали, что ацетГК существует в кетонной таутомерной форме и имеет Z_{sp} -конфигурацию. Молекула плоская, лишь атом кислорода гидроксильной группы гидроксамового фрагмента находится на расстоянии 0,056 Å от этой плоскости. Длины связей N—O , C—N , C—O равны 1,400(5); 1,333(6); 1,245(6) Å соответственно; C—C 1,505(6) Å. Валентные углы у атомов N и C равны 120,6(4) и 123,3(4)°. Молекулы ГК связаны между собой и молекулами воды системой межмолекулярными водородными связями (ММВС) в которых группа NH является донором протонов, а карбонильная группа акцептором.

Авторами работы [21] проведен рентгеноструктурный анализ глицинГК. Выделенные кристаллы моноклинные, $a=5,685(1)$, $b=7,133(1)$, $c=9,540(1)$ Å, $\beta=104,38^\circ(2)$, $\rho=1,60$ г/см³, $z=4$, пр.гр. $P2_1/c$, R-фактор - 0,042. Молекула в кристалле существует в цвиттер-ионной форме: α -NH₂-группа протонирована атомом имино-группы. Длины связей C(1)—O , C(1)—N(1), N(1)—O равны 1,296(2);1,294(2);1,434(2) Å соответственно и валентные углы близки к стандартным значениям. Депротонированная гидроксаматная группа плоская (с точностью до 0,003 Å), аминный атом азота отстоит от этой плоскости на 1,43 Å. В кристалле, молекулы объединены водородными связями N⁺—H....O (2,777;2,877 Å), N⁺-H...N⁻(2,887 Å), O-H...O (2,776 Å).

Изучены кристаллические структуры ароматических ГК: салицил-гидроксамовой [22] и бензгидроксамовой [23] кислот. Геометрические характеристики салицилГК: расстояния C—O, C—N, N—O 1,258(4), 1,316(4), 1,390(4) Å; валентные углы у атомов N и C равны 121,2(3) и 120,4(3)°. Локализация атомов водорода и высокая точность при определении длин связи однозначно свидетельствуют о том, что молекула находится в кристалле в кетонной таутомерной форме. Молекула СГК практически плоская: угол между плоскостями фенильного кольца и гидроксамоного фрагмента составляет 1,6°. При этом группа CONHOH имеет Z-конформацию: атом водорода иминогруппы ориентирован в сторону атома кислорода гидроксильной группы фенильного кольца и образует с ним внутримолекулярную водородную связь (N—H...O, N...O 2,58 Å). Межмолекулярная связь в структуре образуется за счет C=O группы и атомами водорода OH-групп гидроксамоного фрагмента и бензольного кольца, которая сшивает данную молекулу сразу с двумя соседними ГК (O...O 2,65 Å). Водород амино-группы образует “вилочную” межмолекулярную водородную связь с гидроксогруппой фрагмента -CONHOH одной молекулы ГК и одновременно участвует в образовании внутримолекулярной связи (N...O 3,05 Å). Система прочных межмолекулярных связей приводит к образованию лент, ориентированных вдоль оси кристалла Z.

В случае бензГК строение молекулы определено в структуре комплексного соединения $[Zn(en)(BG)_2] \cdot BGK \cdot H_2O$, где наряду с анионом BG⁻ присутствует сольватированная молекула БГК. Длины связей C-O, C-N, N-O равны 1,242(4), 1,322(5), 1,387(4) Å соответственно, а углы ONC и NCO 120,(9)° и 122,1(3)° и в пределах погрешности совпадают с аналогичными величинами в СГК. Максимальное различие наблюдается лишь для связи C=O, что объясняется участием карбонильной группы в межмолекулярных водородных связях. Угол между гидроксамоным фрагментом и фенильным кольцом составляет 21°. Сольватная молекула БГК объединяет комплексные молекулы $[Zn(en)(BG)_2]$ посредством межмолекулярных водородных связей. Расстояние между одним из атомов азота координированной молекулы этилендиамина и ацидным атомом кисло-

рода не координированной БГК, равное 3,15 Å, позволяет предположить существование слабой водородной связи.

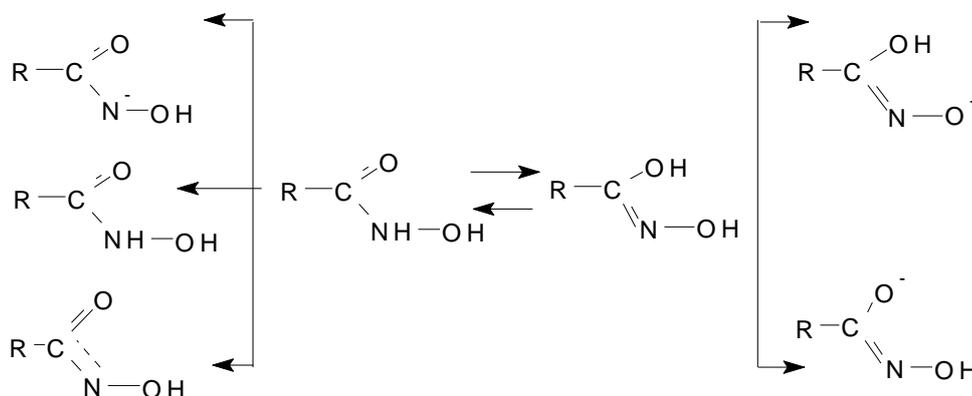
Неэмпирические расчеты *ab initio* методом молекулярных орбиталей Хартри-Фока проведены для структур форм ГК и тиоформГК [24-30]. Как рентгеноструктурные исследования формГК [17], так и квантово-химические расчеты показали, что кето-форма является наиболее стабильной. В случае тиоформГК непланарная E-кетформа стабильнее планарной Z-кетформы (на 1,74 кДж/моль), тогда как для формГК E-форма стабильнее Z-формы на 9,86 кДж/моль. Наличием межмолекулярной водородной связи между карбонильным кислородом и водородом гидроксогруппы объясняется, в свою очередь, большая устойчивость Z-формы формГК по сравнению с Z-формой тиоформГК. Сравнение различных параметров для Z-кетформы и E-кетформ для форм ГК и тиоформГК показало, что длина связи С—N уменьшена для тиоформ ГК, тогда как длины С—Н, N—Н, О—Н практически одинаковы. Валентный угол SCN больше соответствующего OCN на ~ 5°. Торсионные углы SCNO больше и HNCS меньше, чем соответствующие CCNO и HCNO в формГК. Угол HNC больше в формГК, чем в тиоформГК для Z-формы и наоборот меньше для E-форм. Заряды на N и O атомах NHON фрагмента отрицательнее для обеих форм формГК. Это следствие большего размера менее электроотрицательного S атома. Для формГК из-за более высокой разницы в электроотрицательностях атомов O и C, чем S и C в свою очередь характерно наличие на C-атоме большего частичного положительного заряда (+0,6), чем для тиоформ ГК (+0,02).

Шариповым Х.Т. с сотрудниками проведены систематические исследования гидроксамовых кислот и диоксокомплексов Mo(VI) [31-38]. Выполнен рентгеноструктурный анализ дигидрата адипиндигидроксамовой кислоты, C₆H₁₂N₂O₄·H₂O: параметры ячейки: a=6,045(2), b=10,440 (3), c=8,345(6) Å, β=99,66° (4), ρ=1,35 г/см³, z=4, пр.гр. P2₁/c, R-фактор - 0,057.; малондигидроксамовой кислоты C₃H₆N₂O₄: a=6,355(1), b=12,708 (3), c= 7,751(2) Å, β=121,65° (1), V=532,9 Å³, z=4, пр.гр. P2₁/c, R-фактор - 0,057; никотингидроксамовой

кислоты: $a=14,848(2)$, $b=4,882(2)$, $c=8,449(1)$ Å, $\beta=104,38(2)$, $V=612,5$ Å³, $z=4$, пр.гр. $Pca2_1$, R-фактор - 0,007.

Показано, что ГК обладают донорными свойствами, так как фрагмент -CONHOH является заместителем второго рода и способна оттягивать на себя электронную плотность от радикала.

В зависимости от условий синтеза ГК образуют комплексные соединения с различными способами координации. Разнообразие способов координации связано с тем, что в растворе ГК могут находиться в различных диссоциированных формах:



Приведенная схема далеко не полно отражает всю сложную картину, наблюдаемую в растворе.

Различия в характере диссоциации обусловлены природой радикала, влиянием среды (рН водных растворов, физико-химическим различием в кислотно-основных и сольватационных свойствах органических растворителей). Природа комплексообразователя также влияет на способ координации. Так исходя из концепций ЖМКО [39-40], для определенного иона металла можно предсказать соответствующее окружение атомами лиганда, т.е. предсказать способ координации.

Незамещенные и монозамещенные ГК напоминают своим амфотерным поведением амиды. Однако в случае незамещенных соединений ситуация усложняется за счет присутствия двух кислых протонов (NH и NOH). Основные свойства близки к таковым для амидов; pK_a бензгидроксамовых кислот $\sim 1,5-2,0$. Протонирование также подчиняется функции кислотности H_a (измеренной с

помощью амидных индикаторов) и, следовательно происходит по карбонильному кислороду, как и в случае амидов [30].

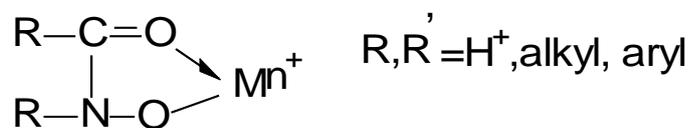
Однако ГК и их О-и N-монозамещенные производные RCONROH и RCONHOR - гораздо более сильные кислоты, чем соответствующие амиды ($pK_a \sim 8-10$ по сравнению с амидами $pK_a \sim 16$) [41]. Это может быть связано, по крайней мере, частично, за счет индукционного оттягивания электронов от соседнего электроотрицательного гетероатома (О и N). Кроме того, сопряжение основания как из RCONROH, так и из RCONHOR, могут затем стабилизироваться за счет внутримолекулярных водородных связей.

Для количественной оценки кислотно-основных свойств ГК необходимо, проанализировать возможные таутомерные формы ГК и все формы аниона. Различия в протекании диссоциации обусловлены характером радикала, электронными свойствами заместителей, влиянием среды (рН, возможностью образования водородных связей, электростатическими взаимодействиями, кислотно-основными свойствами и структурой растворителя, ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, из которых важны дисперсионные) [42].

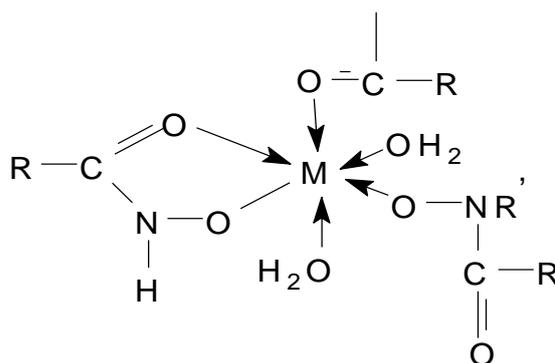
В литературе описано несколько возможных видов координации ГК с ионами металлов, которые в растворах могут иметь следующее окружение:

1. Все атомы кислорода.

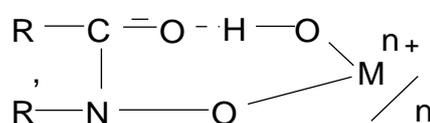
А) комплексы, в которых ГК выступают в качестве бидентатного лиганда:



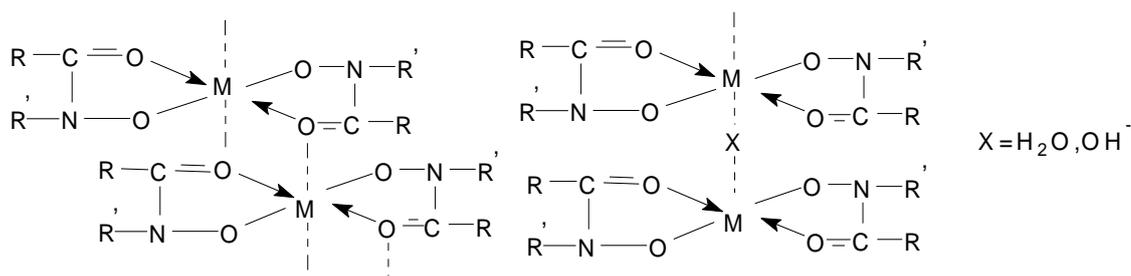
Б) смешанный тип комплекса, в котором ГК может выступать как бидентатный, так и монодентатный лиганд:



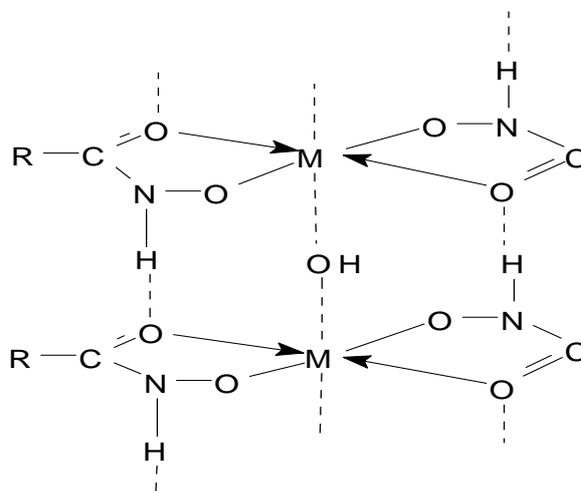
В) комплекс, в котором хелатный цикл может замыкаться при образовании внутримолекулярной водородной связи:



Г) полимерный



В данном случае димерный или тримерный комплекс должен быть более устойчив, чем предыдущие два комплекса за счет образования межмолекулярных водородных связей:

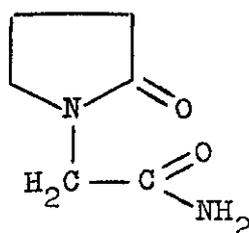


I.2. Комплексные соединения d- металлов с пирацетамом

Наиболее близким к изучаемым объектам исследований ПацГК является пирацетам, который также является исходным реагентом для получения ПацГК. В литературе достаточно сведений по исследованию самого пирацетама и его комплексов с переходными металлами. Это вызвано его биологической активностью.

Так в работе [43] исследованы синтез и строение пирацетама и показано, что пирацетам может находиться в различных таутомерных формах.

Пирацетам- 2-оксопирролидинацетамид (ПМ) известен как первый представитель ноотропов нового класса психотропных соединений. Пирацетам избирательно действует на кору головного мозга и стимулирует высшие интегративные функции мозга - мышление, внимание и память. ПМ нашел применение как лечебное средство в неврологической, психиатрической и наркологической практике. Однако основное действие ПМ - ноотропная активность недостаточно выражена. Предпринимались попытки повысить эффективность ПМ за счет модификации его структуры путем изменения размера цикла, строения боковой цепи, заместителей при циклическом атоме азота. Проводился поиск веществ с ноотропным действием среди гетеро-аналогов ПМ.



Проведено рентгеноструктурное исследование ПМ, установлена структура триклинной и моноклинной модификаций ПМ [44].

В [42] показано, что кристаллы ПМ - бесцветные, моноклинные; $a = 16,403$, $b = 6,407$, $c = 6,504$ Å; $\beta = 92,05^\circ$, ρ (изм) = 1,37; $z = 4$; ф.гр. $P2_1/n$. Длины связей и валентные углы в молекуле близки к стандартным значениям (рис.1). Атомы п в sp^2 гибридизации. Двугранный угол между пиррольным циклом и плоскостью ацетамидной группы равен $88,3^\circ$. Торсионные углы $C(2)_N(1)C(6)C(9)$ и

$N(1)C(6)C(1)N(2)$ равны $92,56^\circ$ и $159,37^\circ$ соответственно. В пиррольном цикле отклонения атомов $C(4)$ и $C(5)$ от плоскости, проходящей через три других атома, равны $0,083$ и $0,093 \text{ \AA}$; параметры псевдповращения $P = 66,57, \tau_m = 11,24^\circ$. В кристалле молекулы объединены Н-связями $N-H \cdots O(1)$ и $N-H \cdots O(2)$ и ван-дервальсовыми силами. Ниже даны нумерация атомов и длины связей молекулы ПМ в кристаллах моноклинной модификации:

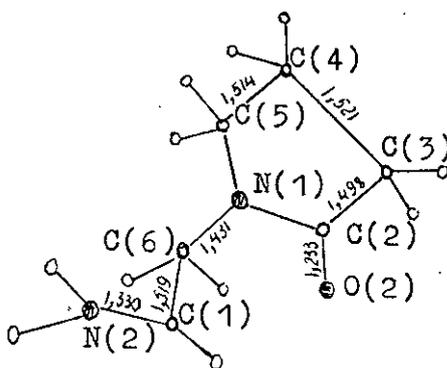


Рис.1. Моноклинная модификация молекулы ПМ

Изучена также триклинная модификация кристаллов ПМ. $a = 6,607$, $b = 8,538$, $c = 6,392 \text{ \AA}$; $\alpha = 102,43^\circ, \beta = 91,11^\circ, \gamma = 79,82^\circ$; $\beta(\text{изм}) = 1,36$; $z = 2$; ф.гр. РТ, Нумерация атомов длины связей молекулы ПМ в кристаллах триклинной модификации показаны ниже:

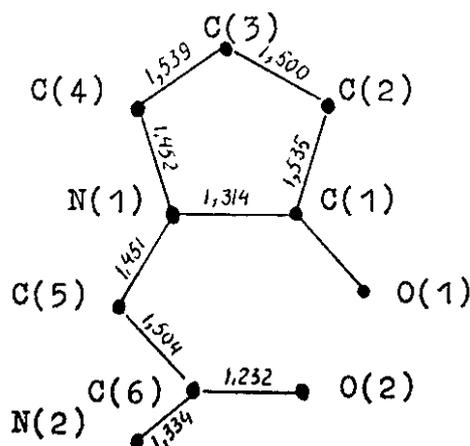


Рис.2. Триклинная модификация молекулы ПМ

Пирролидоновый цикл имеет конфигурацию полукресла с атомом $C(3)$ выше ($0,087 \text{ \AA}$) и $C(4)$ ($0,083 \text{ \AA}$) ниже средней плоскости цикла: параметр асимметрии $\Delta=C_2$ $1,0^\circ$. Внутрициклические углы варьируют от $105,1^\circ$ (при атоме $C(3)$) до $116,3^\circ$ ($N(1)$). Ацетамидная группа плоская и составляет с плоскостью

пирролидина двугранный угол $90,4^\circ$. В кристалле молекулы объединены водородными связями N(2)-H--O (2,926, 2,962 Å; H--O 1,90 и 2,01Å; NHO 167 и 174°), образуя цепочки, параллельные оси C.

Обе структуры различаются характером упаковки димеров вдоль оси C.

В молекуле ПМ имеются четыре потенциально донорные группы - атомы азота, кислорода пирролидинового цикла и атомы азота, кислорода ацетамидной группы, за счет которых может осуществляться координация с металлом.

В среде абсолютного этанола получены комплексы 3d -переходных металлов с 2-пирролидоном и капролактамом в различных соотношениях металла и лиганда, которые представляют определенный биологический интерес. Методами колебательной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа установлена монодентатная координация лиганда через атом кислорода лактамного кольца.

В работе предложена аналогичная координация для N-метил-2-пирролидона. Сделан вывод, что введение заместителей к атому азота лактамного цикла не создает стерических затруднений для координации с металлом.

В.Сабириным исследованы кристаллические структуры комплексов Zn (II), Cu(II), Ni(II), Co (II), Mn (II) с пирацетамом [44-48].

Так, например, с хлоридом цинка пирацетам образует комплекс состава $ZnCl_2PM$, фрагмент строения координационного узла которого представлено на рис.3.

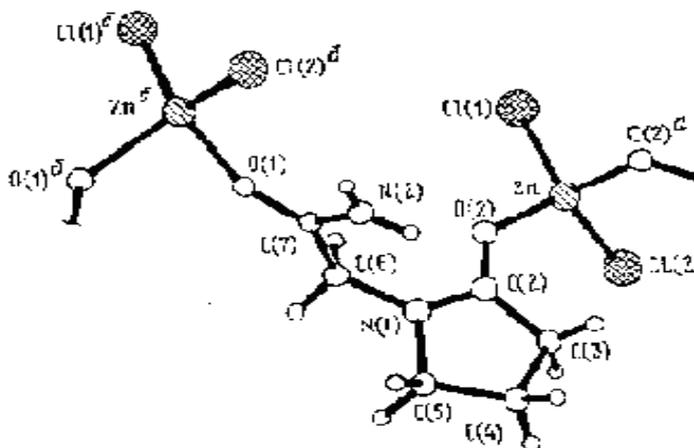


Рис.3. Комплекс $ZnCl_2PM$ и структура

В этой структуре ПМ выступает в качестве μ_2 – мостикового лиганда координируясь с одним атомом цинка через атом кислорода пиролидинового кольца, а с другим атомом цинка через атом кислорода ацетоамидной группы, образуя полимерную цепь $[\text{ZnПМCl}_2]_n$ (рис. 4)

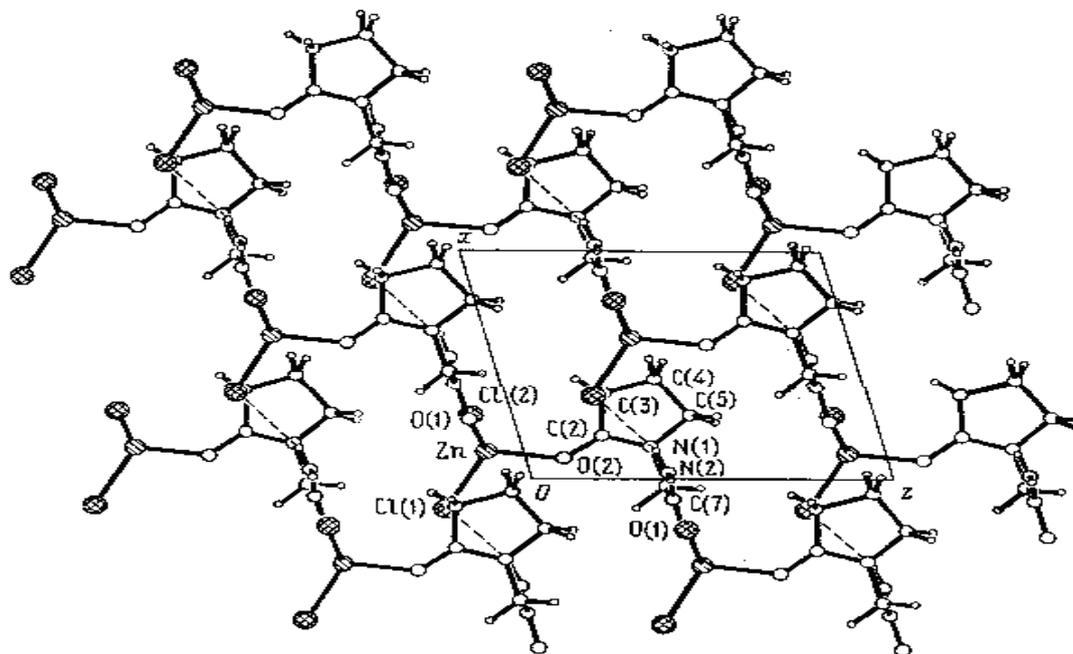


Рис . 4. Упаковка комплекса $\text{ZnCl}_2\text{ПМ}$ в проекции на плоскости (xOz).

Образование комплекса подтверждается также ИК- спектроскопическими исследованиями, В ИК спектре ПМ наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 1690 и 1665 см^{-1} , отнесенные, согласно, к валентному колебанию $\text{C}=\text{O}$ -группы пиролидинового цикла и полосе «амид I» $\nu(\text{C}=\text{O})$ ацетамидной группы. При переходе к спектру комплекса частота первого колебания понижается до 1655 см^{-1} , а полоса второго колебания претерпевает низкочастотный сдвиг на 30 см^{-1} . Низкочастотный сдвиг указанных полос поглощения согласуется с увеличением длин связей $\text{C}=\text{O}$ на $\sim 0,01 \text{ \AA}$ по сравнению с найденным в кристаллическом ПМ.

Другая форма координации ПМ наблюдается в октаэдрических комплексах Co^{2+} состава $[\text{Co}(\text{ПМ})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$. В этом комплексе ПМ координирован к центральному атому за счет кислорода пиролидинового кольца, октаэдрическое окружение, помимо O- кольца, состоит из двух атомов хлора и двух молекул воды (рис.5).

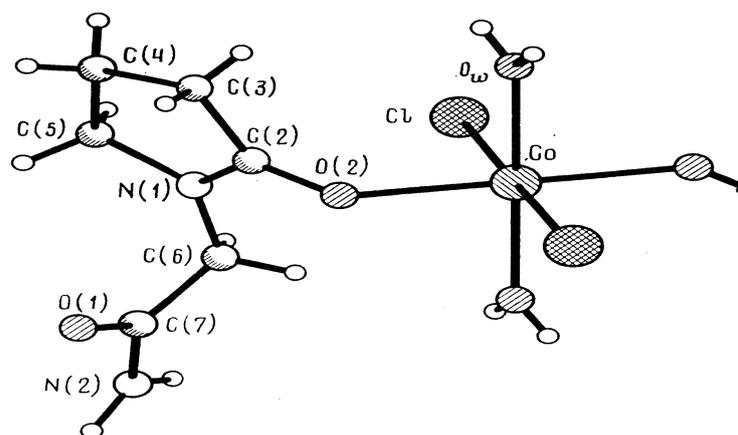


Рис.5. Фрагмент структуры комплекса $[\text{Co}(\text{PPM})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$.

В ИК спектре валентные колебания молекулы H_2O и ацетамидной NH_2 -группы проявляются в области $3500\text{—}3100\text{ см}^{-1}$ в виде двух максимумов поглощения при 3400 и 3200 см^{-1} . Первый максимум поглощения можно отнести к асимметричным колебаниям H_2O , координированным кобальтом. Частота этого поглощения совпадает с $\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$, наблюдаемой в спектре хлорида кобальта(II) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Полосы поглощения $\nu(\text{NH})$ в спектре некоординированного ПМ проявляются при 3350 и 3170 см^{-1} и перекрываются полосой симметричного колебания молекулы H_2O , вследствие чего отнесение поглощения при 3200 см^{-1} к каким либо конкретным колебаниям затруднено. В спектре некоординированного ПМ полосы поглощения при 1690 и 1665 см^{-1} отнесены соответственно к валентным колебаниям $\nu(\text{C—O})$ пирролидинового цикла и «амид I» ацетамидной группы. В спектре поглощение при 1690 см^{-1} также наблюдается, хотя в принципе координация металлом должна была бы ввести к низкочастотному сдвигу полосы этого поглощения на $25\text{—}см^{-1}$. В спектре также присутствует полоса при 1625 см^{-1} , которая может быть отнесена к поглощению «амид I», однако однозначно об этом говорить нельзя.

Кристаллическая структура комплекса- $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{PPM})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ которая полученная с перемешиванием в этаноле $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и ПМ, относится к островным и состоит из дискретных молекул (рис. 6). Здесь атом цинка находится в кристаллографическом центре симметрии и имеет искаженное октаэдр-

рическое окружение за счет атомов кислорода ацетамидных групп двух ПМ-лигандов, двух анионов NO_3^{2-} и двух молекул воды.

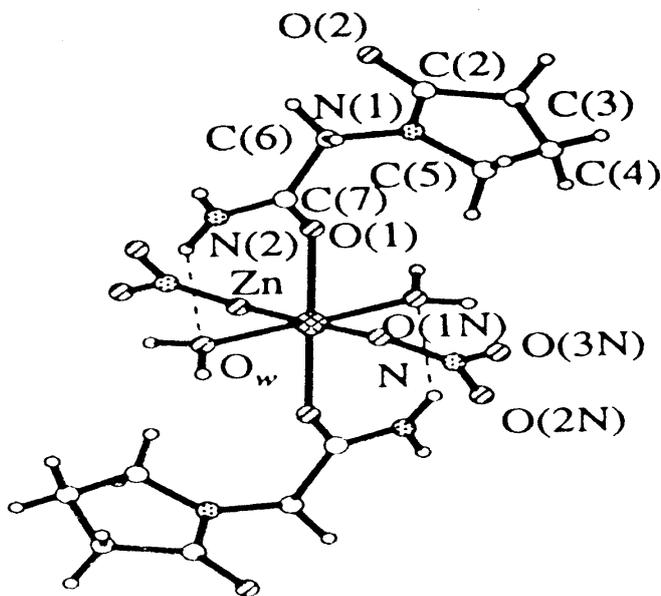


Рис.6. Кристаллическая структура $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{ПМ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

В ИК спектре некоординированного ПМ наблюдаются две узкие интенсивные полосы поглощения при 1694 и 1658 см^{-1} , которые авторами были отнесены соответственно к валентным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ карбонильной группы пирролидинового цикла и колебаниям "амид I" ацетамидной группы. При переходе к спектру комплекса происходит сдвиг полосы поглощения при 1694 см^{-1} до 1660 см^{-1} , и в области $1600 - 1700 \text{ см}^{-1}$ вместо двух присутствует одна интенсивная полоса. Это обстоятельство позволяет предположить, что полоса поглощения при 1694 см^{-1} относится не к валентным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ пирролидиновой карбонильной группы, а к колебаниям "амид I" ацетамидной группы, тогда как полоса при 1658 см^{-1} отвечает колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ карбонильной группы пирролидинового цикла. Такое отнесение полосы поглощения при 1694 см^{-1} соответствует результатам ИК спектральных исследований комплекса ацетамида и амида никотиновой кислоты. Сдвиг полосы поглощения при 1694 см^{-1} в область низких частот имел место и в ИК спектре комплекса $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{ПМ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, где ПМ-лиганд координируется атомом меди через атом кислорода $\text{O}(1)$. Частоты преимущественно валентных колебаний связи N-C ацетамидного фрагмента, наблюдаемые в спектре ацетамида около 1405 см^{-1}

в виде синглетных полос, в спектре комплекса перекрываются с частотой валентного колебания ν_3 нитрат-иона при 1390 см^{-1} .

В спектре некоординированного ПМ частотам $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ отвечают интенсивные полосы при 3340 и 3166 см^{-1} . В спектре комплекса I эти колебания наблюдаются в виде уширенных полос при 3345 и 3210 см^{-1} соответственно. Таким образом, частота асимметричного колебания аминогруппы при координации ПМ-лиганда через атом кислорода O(1) ацетамидной группы не меняется, а полоса симметричного колебания сдвигается в область высоких частот примерно на 40 см^{-1} . По видимому, такое смещение обусловлено не только координацией атома кислорода O(1), но и образованием внутримолекулярной водородной связи N(2)-H(2)-O_w.

Полоса валентного колебания $\nu(\text{OH})$ координированной молекулы воды в спектре I находится около 3430 см^{-1} , а полоса ее плоскостного деформационного колебания около 1660 см^{-1} , последняя накладывается на полосы колебаний ПМ-лиганда. Такое смещение полосы из области 1600 см^{-1} в сторону высоких частот, по видимому, связано с участием молекулы воды в сильных водородных связях.

В спектре полосы поглощения координированного нитрат-иона проявляются при следующих частотах: 830 см^{-1} (внешнеплоскостное деформационное колебание ν_2), 1390 см^{-1} (валентное колебание ν_3 , хотя, согласно, эта частота свойственна некоординированному нитрат-иону) и 770 см^{-1} (плоскостное деформационное колебание ν_4).

В комплексе $[\text{Cu}(\text{ПМ})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$ атом меди находится в кристаллографическом центре симметрии (000) и имеет тетрагонально - бипирамидальное координационное окружение. В отличие от комплекса $[\text{ZnПМСI}_2]$ (II), где ПМ выступает в качестве μ_2 – мостикового лиганда, координируясь с двумя ионами цинка через атомы кислорода (пирролидинового кольца и ацетамидной группы), в координация ПМ происходит монодентатно через ацетамидный атом O(1). Атомы N(1) и N(2) ПМ - лигандов имеют плоскую sp^2 - конфигурацию (рис.7).

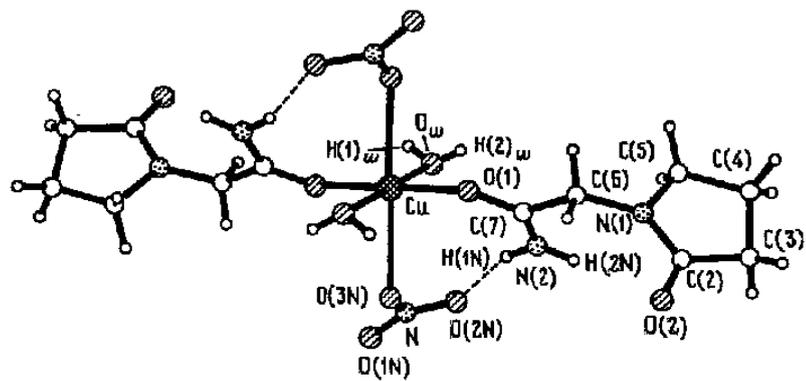


Рис.7. Кристаллическая структура $[\text{Cu}(\text{PIM})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Характеристика исходных реагентов техника работы и методы анализа

В работе использовались следующие вещества:

1. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – квалификации «чда»;
2. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – квалификации «чда»;
3. ZnCl_2 - квалификации «чда».

Содержание основного вещества не менее 99,9 %.

Кроме того, при получении гидроксамовых кислот использовали соответствующие амиды:

1. Пирацетам– 2-оксо-1-пирролидонилацетамид марки «хч»;
2. Никотинамид– амид никотинкарбоновой кислоты марки «хч»;
3. Гидроксиламин гидрохлорид марки «хч»;
4. КОН– гидроксид калия марки «чда»;
5. Аммиак водный марки «чда».

Гидроксамовые кислоты синтезировали из соответствующих амидов по известной методике [6, 49-51].

В качестве примера ниже приведена методика синтеза пирацетамгидроксамовой кислоты.

Полученные продукты анализировались методами химического, физико-химического анализов, а установление индивидуальности соединений проводили современными физическими методами исследований.

ИК-спектры регистрировались на Spekord 75UR в таблетках KBr

Измерения pH водных растворов и потенциометрические исследования проводились на иономере ЭВ-74. Для анализа органических и неорганических веществ использовались следующие методы:

- анализ на C, H, N, S, произведенный на элементном анализаторе Carlo-Erba EA-1108 и классическими методами химического анализа.

-определение металлов в координационных соединениях проводили атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре РЕ 30-30Б.

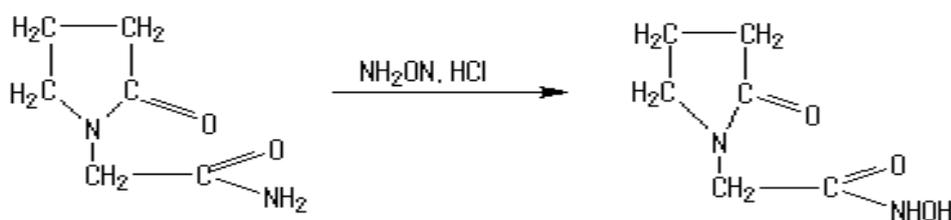
Для доказательства индивидуальности синтезированных соединений были сняты рентгенограммы на дифрактометре ДРОН-3М на отфильтрованном $\text{SiK}\alpha$ -излучении.

Квантовохимические расчеты молекул проведены полуэмпирическими методами в приближении PM3 использованием программ Hyper Chem 7 с полной оптимизацией геометрических параметров [52-53].

2.2. Синтез лигандов и их свойства

II.2.1. Синтез пирацетамгидроксамовой кислоты

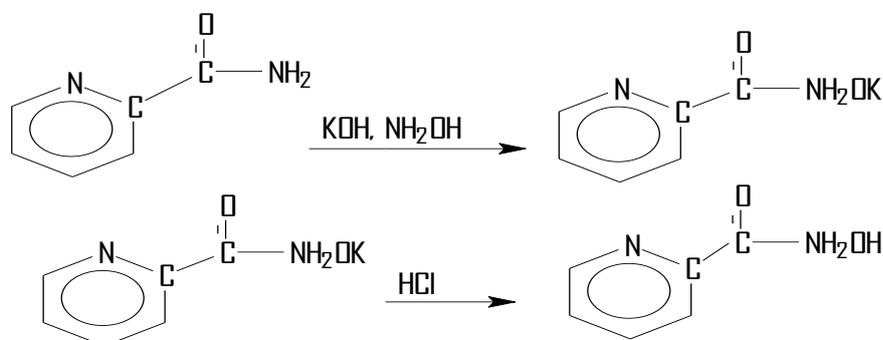
Синтез ПацГК из 2-оксо-1-пирролидинацетамида (Пирацетам) проводили по следующей методике: в стакане емкостью 500 мл, на водяной бане при энергичном перемешивании до полного растворения готовили насыщенный раствор Пирацетама, взятого в количестве 1,42 г (0,01моль). Затем в насыщенный раствор амида постепенно добавляли гидросиламин солянокислый в количестве 2,1г (0,03моль) и аммиака до pH $8\div 10$. Реакционную смесь нагревали на водяной бане 6-7 часов. Степень образования ГК контролировали по качественной реакции с FeCl_3 . При охлаждении раствора выпадали игольчатые кристаллы ПацГК, которое отфильтровывали и перекристаллизовывали из дистиллированной воды. Выход составляет примерно: 25% от теории.



В твердом состоянии ПацГК представляет собой бесцветные кристаллы хорошо растворимые в воде, метаноле, этаноле, ДМСО, ацетоне и плохо растворимые в бензоле, хлороформе, эфире, диоксане. Результаты элементного анализа и ИК-спектры в разделе приведены II.4, табл 1.

II.2.2. Синтез никотингидроксамовой кислоты

Синтез никотингидроксамовой кислоты (НГК) из никотинамида проводится по следующей методике: в горячий насыщенный водный раствор никотинамида (12,2 г) прибавляли 28,95 г солянокислого гидроксиламина небольшими порциями при постоянном перемешивании. Затем, постепенно добавляли твердый КОН до pH=8÷9 (в процессе добавления наблюдается выделение аммиака). Раствор приобретал желтую окраску при нагревании на водяной бане в течении 3 часов. После охлаждения выпаренного до половинного объема раствора выпадали игольчатые кристаллы, которые отфильтровывали на стеклянном фильтре и промывать холодной водой до исчезновения реакции на ион хлора. Затем высушенные кристаллы калиевой соли НГК растворяли в минимальном количестве воды с прибавлением HCl до pH раствора 4,0 для перевода соли НГК в кислую форму. После охлаждения смеси выпадали белые игольчатые кристаллы, которые отфильтровывали на стеклянном фильтре и промывали холодной водой до исчезновения реакции на ион хлора. Полученный продукт перекристаллизовывали из воды. Выход составляет 50-60%.



II.3. Синтез координационных соединений d- металлов с пиррацетам-, никотингидроксамовыми кислотами

Синтез комплекса хлорида кобальта с ПацГК

К сухой соли массой 0,07484г ($0,3 \cdot 10^{-3}$ моль) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ приливали 20 мл спирта этиловый (70% ный) и затем нагревали на водяной бане до 60⁰С. В горячий насыщенный раствор прибавили 0,1г ($0,6 \cdot 10^{-3}$ моль) ПацГК. Раствор окрашивался на розовый цвет и упаривался на водяной бане до 10 мл. После

этого выпадает осадок комплекса. Выпавший кристаллический осадок комплекса окрасился на сине-фиолетовый цвет. Выход – 80 % от теор.

Синтез комплексов хлорида цинка с ПацГК

0,065г($0,48 \cdot 10^{-3}$ моль) $ZnCl_2$ растворили в 20 мл спирте этиловом (70% ный) и затем в насыщенный раствор прибавили 0,1г($0,63 \cdot 10^{-3}$ моль) ПацГК. Всё это растворяли и упаривали на водяной бане. После этого раствор оставляли для выпадения осадков комплекса, который отфильтровывали и очищали многократной декантацией ацетоном. Полученный комплекс – бесцветное аморфное вещество. Выход - 75% от теор.

Синтез комплексов хлорида меди с ПацГК

К соли массой 0,065г ($0,48 \cdot 10^{-3}$ моль) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ приливали 20 мл спирта этилового (70%ный) и затем в насыщенный раствор прибавили 0,1г ($0,63 \cdot 10^{-3}$ моль) ПацГК. Раствор окрашивался на синий цвет и упаривался на водяной бане до 10мл. После этого раствор оставляли для выпадения осадка комплекса, который отфильтровывали и очищали многократной декантацией ацетоном. Полученный комплекс – кристаллическое вещество синего цвета. Выход: 70% от теор.

Синтез комплекса хлорида никеля с ПацГК

К сухой соли массой 0,07484г ($0,3 \cdot 10^{-3}$ моль) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ приливали 20 мл спирта этилового (70% ный) и затем нагревали на водяной бане до $50^{\circ}C$. В горячий насыщенный раствор прибавили 0,1 г ($0,6 \cdot 10^{-3}$ моль) ПацГК. Раствор окрашивался в зеленый цвет и упаривался на водяной бане до 10 мл. После этого выпадал осадок комплекса. Выпавший кристаллический осадок комплекса окрасился в зеленовато-желтый цвет. Выход – 65 % от теор.

Синтез комплекса парамолибдата аммония с ПацГК

К соли соотношением массы 1:4 0,01855г ($0,16 \cdot 10^{-3}$ моль) $(NH_4)_2MoO_4$ приливали 25 мл дистиллированной воды и затем нагревали на водяной бане до растворения соли. В горячий насыщенный раствор прибавили 0,1г ($0,6 \cdot 10^{-3}$ моль) ПацГК. Раствор окрашивался в мутный оранжевый цвет, который с добавлением КОН исчезал (при щелочной среде) и упаривался на водяной бане до половины. После этого раствор оставили для выпадения осадка ком-

плекса. Выпавший осадок комплекса окрашен в оранжево-желтый цвет. Выход – 75 % от теор.

Синтез комплексов сульфатов Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) с ПацГК

Все комплексы сульфатов Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) синтезированы аналогично синтезам с хлоридами но, вместо этилового спирта использовали дистиллированную воду и при этом выход составил: 80-85%.

II.4. Основные характеристики комплексов

Данные элементного анализа для синтезированных комплексов и лигандов приведены в таблице 1. По данным элементного анализа синтезированным комплексам приписан состав 1: 2 (металл : лиганд). ИК-спектры синтезированных лигандов и их комплексов приведены на рис. 8-19. Все спектры снимались в таблетках KBr. Отнесение полос в спектрах комплексов и сравнение их с отнесением полос в спектрах лигандов дано в табл.2. ИК-спектры ПМ, ПацГК и комплексов Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Mn(II) и MoO₂ с ПацГК приведены ниже.

Таблица 1

Данные элементного анализа лиганда и комплексов

Комплекс	Цвет	С		Н		N		Me	
		Теор.%	Эксп.%	Теор.%	Эксп.%	Теор.%	Эксп.%	Теор.%	Эксп.%
ПацГК (L)	белый	45,61	45,57	6,41	6,33	17,71	17,72	-	-
Co(L-H) ₂ · 2H ₂ O	Си-но-фиолетовый	35,22	31,20	5,4	4,6	13,77	12,60	14,41	20,01
Co (L) ₂ SO ₄ · 2H ₂ O	Си-но-фиолетовый	28,4	27,90	4,8	5,00	11,01	10,59	11,65	12,06
Zn(L) ₂ Cl ₂	-	29,95	28,99	5,5	5,7	11,14	11,00	23,51	22,97
Zn(L) ₂ SO ₄ · 2H ₂ O	-	28,12	27,97	4,75	5,03	10,91	11,29	12,77	13,00
Cu(L) ₂ Cl ₂	Синий	32,01	26,02	4,51	5,89	12,45	13,90	14,10	19,01
Cu(L) ₂ SO ₄ · 2H ₂ O	синий	28,25	27,95	4,79	5,05	10,91	11,51	12,45	11,09
Ni(L) ₂ Cl ₂ · 2H ₂ O	зелено-ва-то-желтый	27,12	26,79	5,02	4,94	10,51	11,01	21,16	21,76
Ni(L) ₂ SO ₄	Зелен-желтый	30,60	31,01	4,31	4,67	11,95	10,99	12,52	13,25
Mn(L) ₂ Cl ₂ · 2H ₂ O	-	30,12	30,51	5,10	5,09	11,71	10,99	11,50	12,00
MoO ₂ (L-H) ₂	оранж	29,59	30,01	5,01	5,56	10,97	11,05	15,25	16,02

Таблица 2

Соотнесение полос ИК-спектров ПацГК и ее комплексов

Вещество	Характеристические частоты, см ⁻¹									
	$\nu_{(NH)}$	Δ	$\nu_{(OH)}$	$\nu_{(C=O \text{ кол})}$	Δ	Амид I $\nu_{(C=O)}$	Δ	$\nu_{(CH)}$	Амид II $\nu_{(C=N)}$	Другие частоты ($\nu_{(C-N_{кол})}$, $\nu_{(NO)}$, $\nu_{(S=O)}$)
ПацГК-(L)	3140	-	2840	1630	-	1680	-	2980	1340	1300, 1280 960
Co(L-H) ₂ · 2H ₂ O	3100	40	-	1625	5	1670(перекр.)	10	2980	1390	1300, 1280 970
Co (L) ₂ SO ₄ · 2H ₂ O	3150(ш)	10	2880(перегиб)	1615	15	1660(перекр.)	20	(перекр.)	1380	1100 1050 970(перегиб)
Zn(L) ₂ Cl ₂	3120	20	-	1620 (мал. инт)	10	1680 (мал инт).	0	2980	1360	1300, 1280 960
Zn(L) ₂ SO ₄ · 2H ₂ O	3100(ш)	40	2800	-	-	1680	0	-	1370	3450(H ₂ O) 1070
Cu(L) ₂ Cl ₂	3170	30	2840	1720	5	1635	45	2980	1360	1300, 1280 960
Cu(L) ₂ SO ₄ · 2H ₂ O	3110	30	2785	1565(мал.инт)	95	1560(мал.инт)	12 0	2970	1375	1050(ш)
Ni(L) ₂ Cl ₂ · 2H ₂ O	3110	30	2835	1720	90	1635	45	2980	1370	1300, 1280 960
Ni(L) ₂ SO ₄	3200(ш)	60	2850	1620(мал.инт)	10	-	-	(перекр.)	1410	1090 1045 965
Mn(L) ₂ Cl ₂ · 2H ₂ O	3140	0	2840	1720	90	1635	45	2820	-	3450(H ₂ O)
MoO ₂ (L-H) ₂	3100 3020	40 120	-	1720	90	1625 1640	55 40	2780	1370 1390	1285, 870 880(MoO)

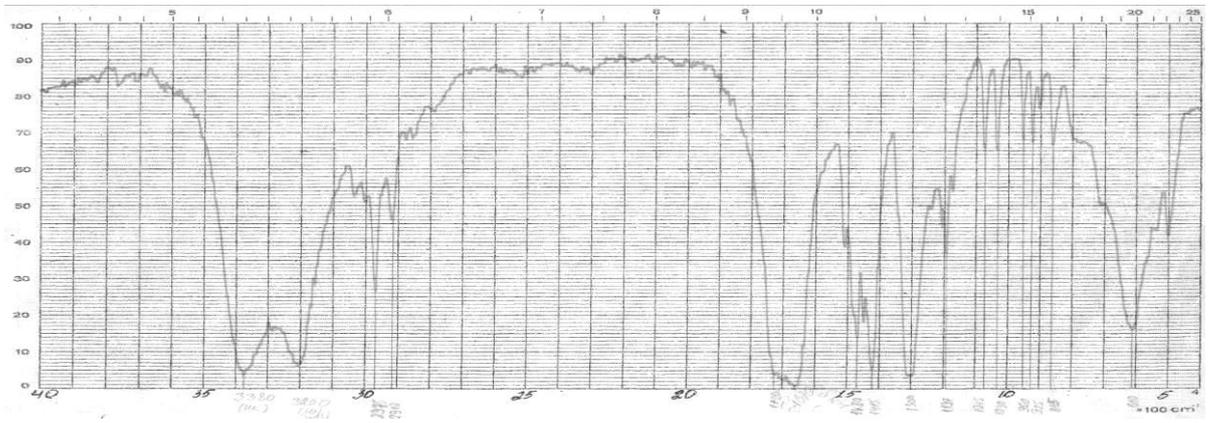


Рис.8 ИК-спектр Пирацетама (ПМ)

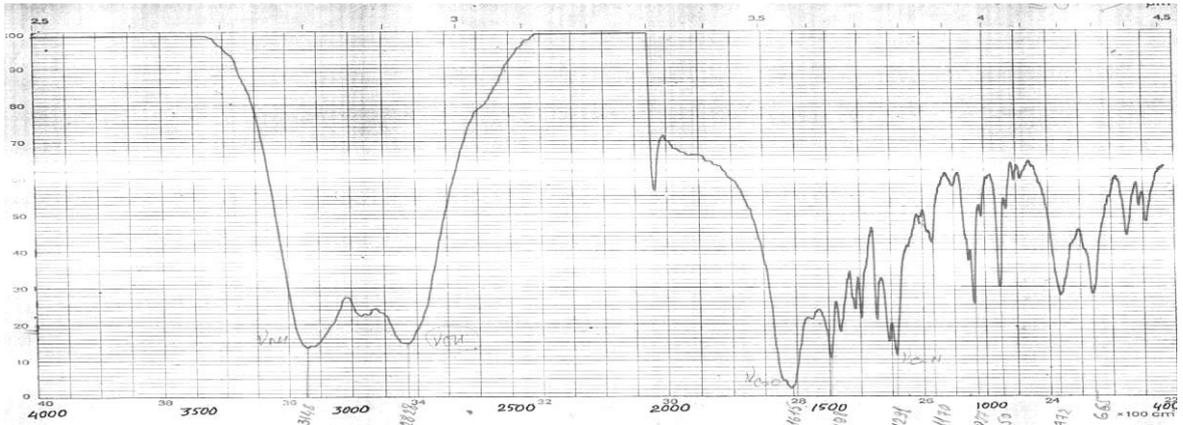


Рис.9 ИК-спектр Пирацетамгидроксамовой кислоты (ПацГК)

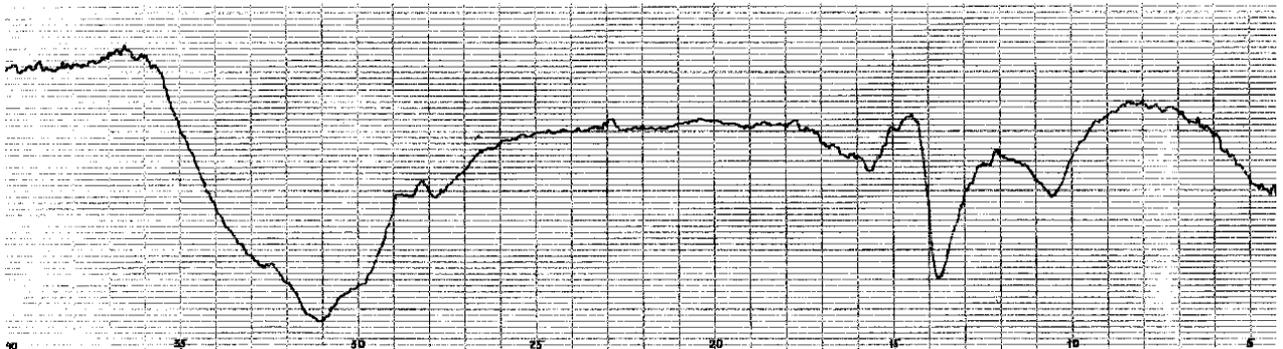


Рис.10 ИК-спектр $\text{Cu(L)}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

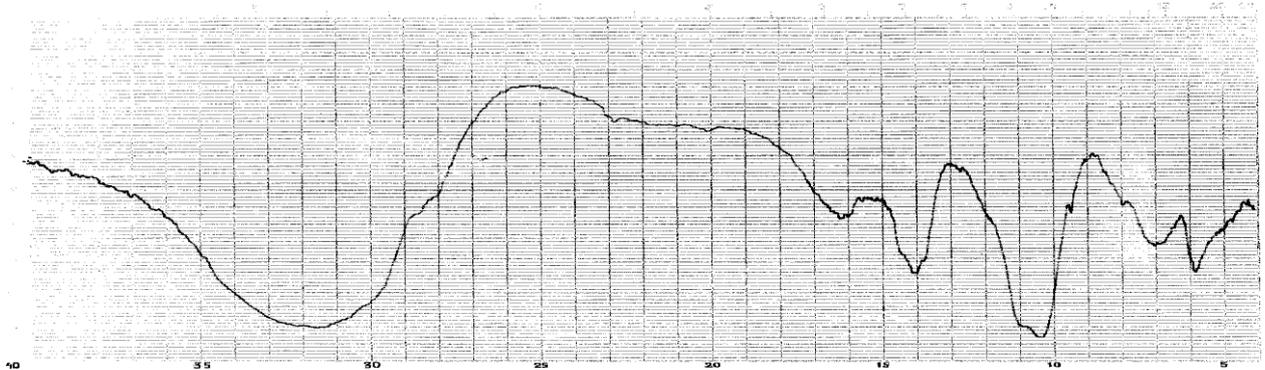


Рис.11 ИК-спектр $\text{Ni(L-H)}_2\text{SO}_4$

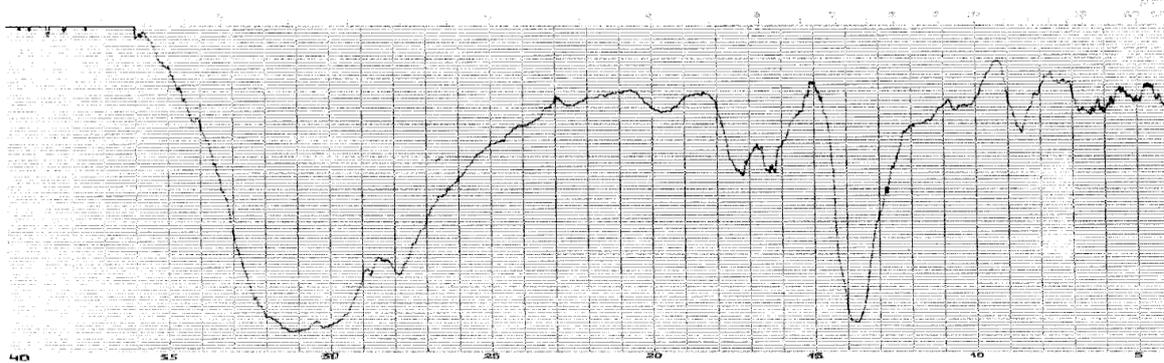


Рис.12 ИК-спектр $\text{MoO}_2(\text{L-H})_2$

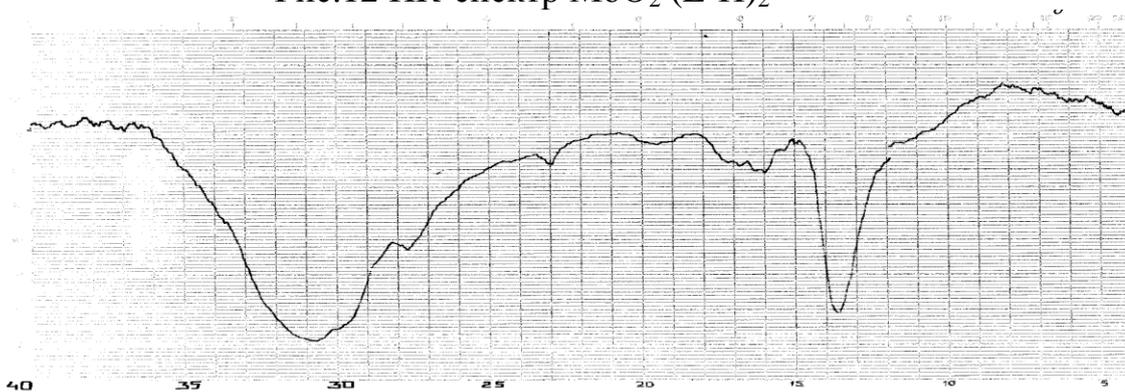


Рис.13 ИК-спектр $\text{Zn(L)}_2\text{Cl}_2$

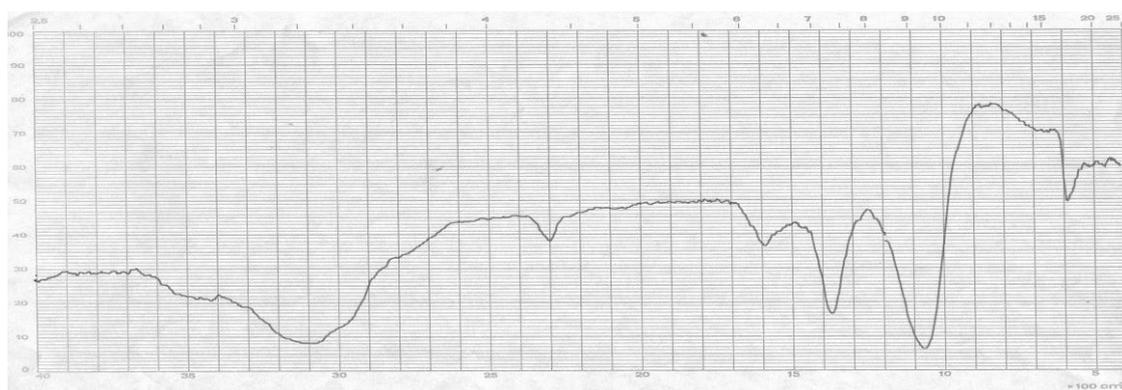


Рис.14 ИК-спектр $\text{Zn(L)}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

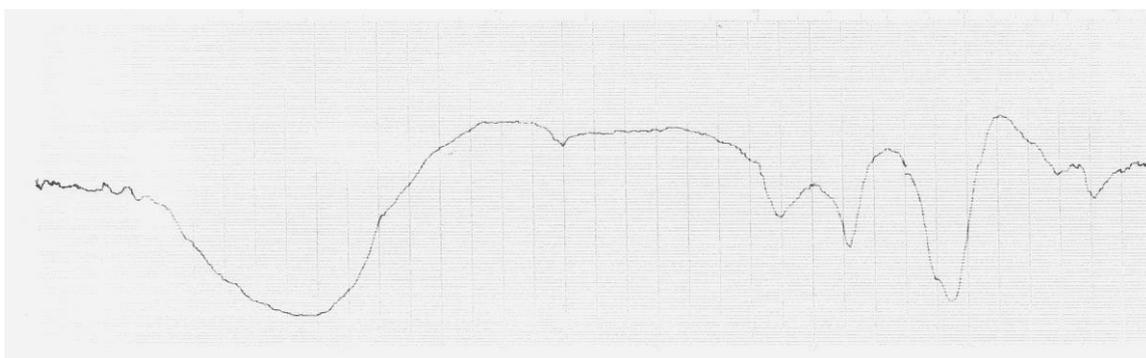


Рис.15 ИК-спектр $\text{Co(L)}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

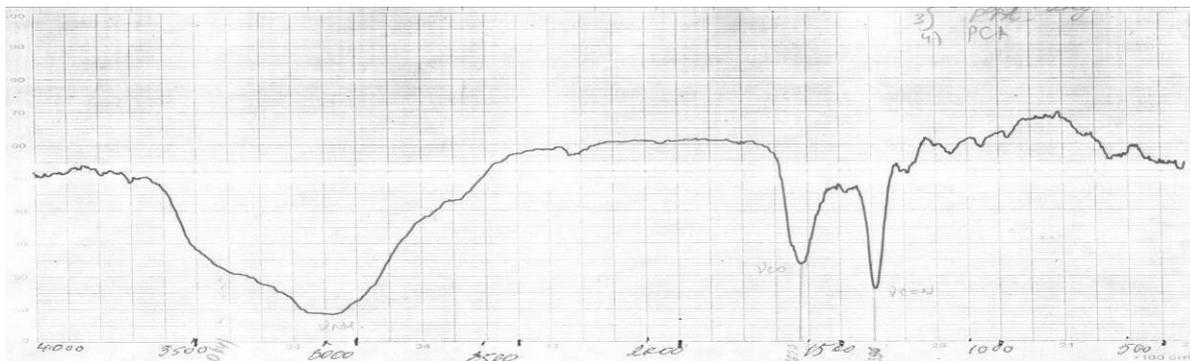


Рис.16 ИК-спектр $\text{Co(L-H)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

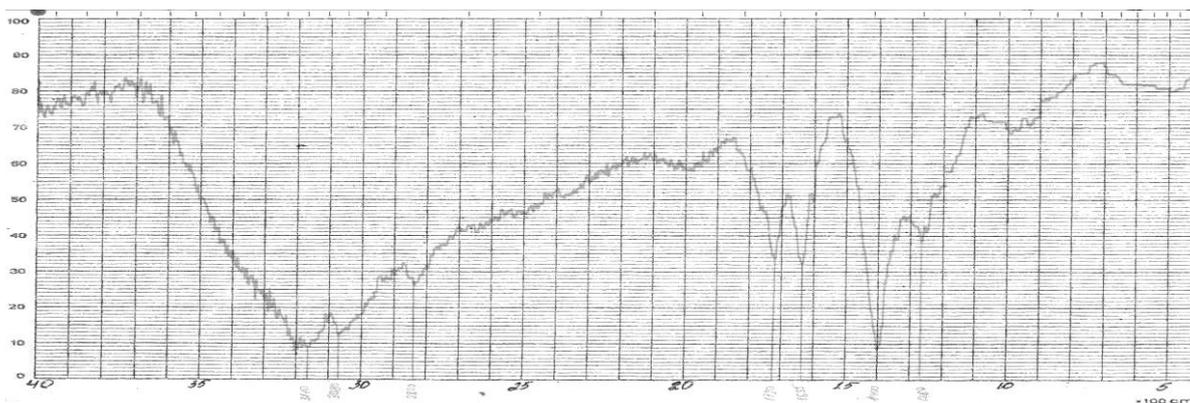


Рис.17 ИК-спектр $\text{Cu(L)}_2\text{Cl}_2$

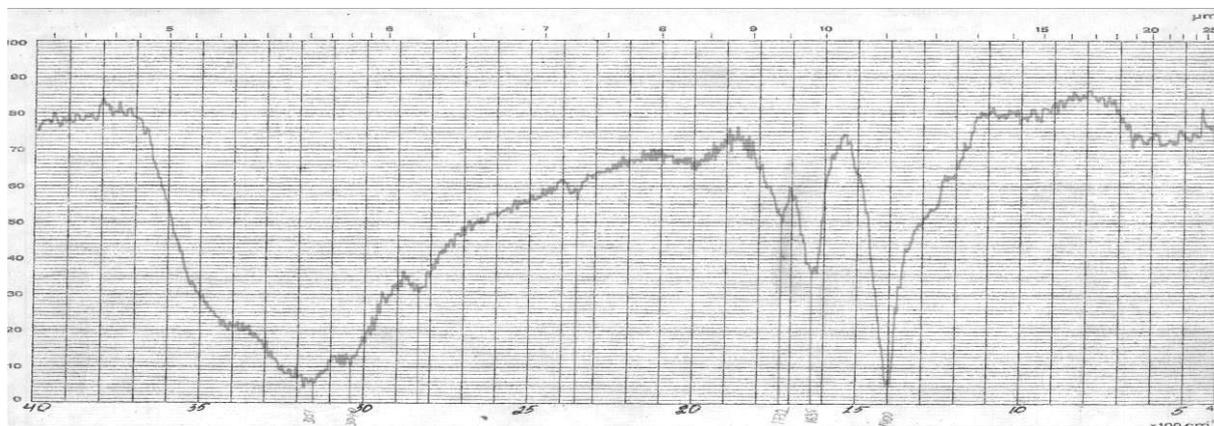


Рис.18 ИК-спектр $\text{Ni(L)}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

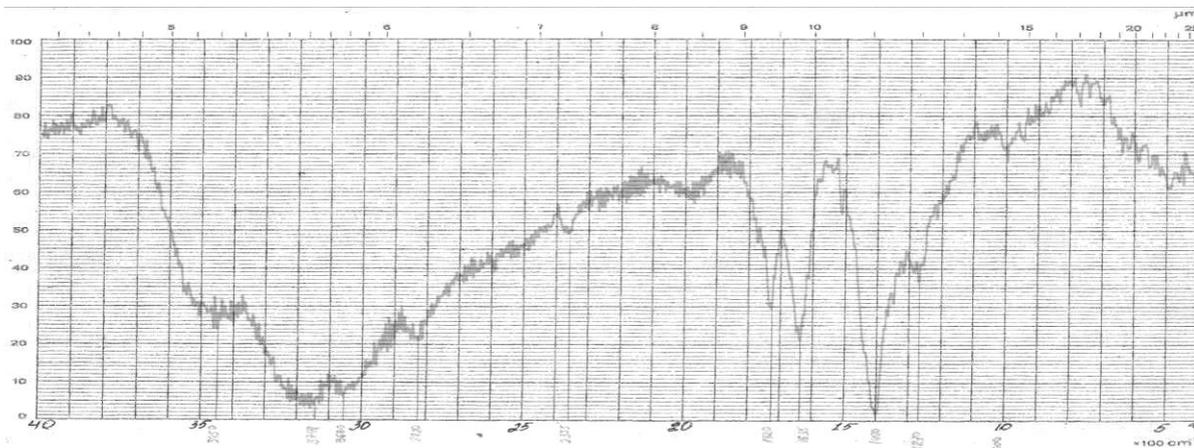


Рис.19 ИК-спектр $\text{Mn(L)}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Для доказательства индивидуальности синтезированных соединений нами был применен рентгенофазовый анализ лигандов и их координационных соединений (РФА). Рентгенограммы получены в интервале $2\theta = 4-50^\circ$ на $\text{CuK}\alpha$ -излучении $\lambda = 1,5373 \text{ \AA}$.

Сравнение рентгенограмм комплексов и рентгенограмм лигандов и исходных солей (значения угла 2θ , измеренные для каждого типа на рентгенограмме, и соответствующие этому углу величины межплоскостных расстояний d в Å), показывает, что межплоскостные расстояния в тех и других случаях существенно различаются, что доказывает индивидуальность полученных соединений.

III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

III.1. Кристаллическая структура никотингидроксамовой кислоты

В литературе наиболее изученной гетероциклической ГК является никотингидроксамовая кислота (НГК). НГК является более основным лигандом ($pK_a=8,3-9,2$) чем ПацГК ($pK_a=7,88-8,1$) [43] и образует более устойчивые комплексы. Спектрофотометрически и потенциометрически изучались координационные соединения НГК с $Ni^{2+}\cdot Cu^{2+}$ [32], UO_2^{2+} [10], MoO_2^{2+} [34], VO^+ [10], Fe^{3+} [67].

В работе [43] исследовались комплексы ПацГК с $Ni^{2+}\cdot Cu^{2+}\cdot UO_2^{2+}\cdot Zn^{2+}$, Mn^{2+} , MoO_2^{2+} , VO^+ , Fe [10], Co^{2+} . Для НГК, ПацГК эта разность, как правило, лежит в интервале 1,1-2,5, что свидетельствует о влиянии электростатического эффекта.

Установлено [43], что дискретная структурная единица молекулы НГК находится в наиболее распространенной кетонной форме: RCONOH, Z-конфигурации (рис.20, 21), о чем свидетельствуют значения длин связей $C=O$, $C-N$, а также локализация атома водорода N-H группы.

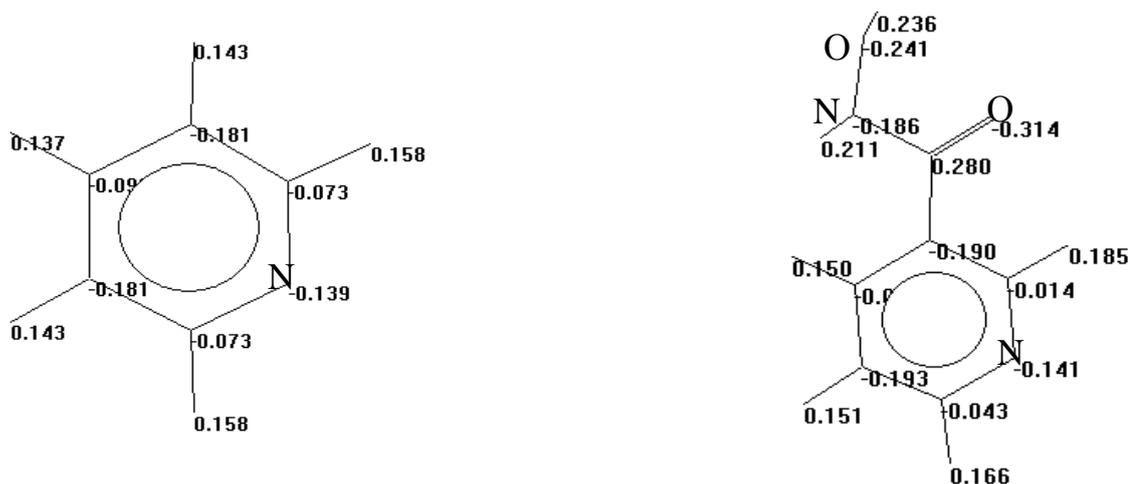


Рис.20 Распределение электронной плотности на атомах молекулы пиридина и никотингидроксамовой кислоты

Геометрические характеристики молекулы НГК полученные РСА.

Длина связей	d, Å	Валентные углы	ω, дег
N(1)-C(1)	1.35(1)	N(1)C(1)C(1)	122(1)
C(1)-C(2)	1.42(1)	C(1)C(2)C(3)	119(1)
C(2)-C(3)	1.37(1)	C(2)C(3)C(4)	120(1)
C(3)-C(4)	1.39(2)	C(3)C(4)C(5)	118(1)
C(4)-C(5)	1.40(1)	N(1)C(5)C(4)	123(1)
C(5)-N(1)	1.37(1)	C(1)N(1)C(5)	118(1)
C(4)-C(6)	1.45(1)	C(3)C(4)C(6)	121(1)
C(6)-O(1)	1.28(1)	C(5)C(4)C(6)	122(1)
C(6)-N(1)	1.34(1)	O(1)C(6)C(4)	119(0)
N(2)-H(5)	1.42(1)	O(1)C(6)C(2)	123(1)
N(2)-O(2)	0.92(4)	C(4)C(6)N(2)	118(1)
O(2)-H(6)	1.08(3)	C(6)C(2)N(2)	117(0)
		H(5)N(2)C(6)	119(2)
		H(5)N(2)O(2)	119(2)
		H(6)N(2)N(2)	150(1)

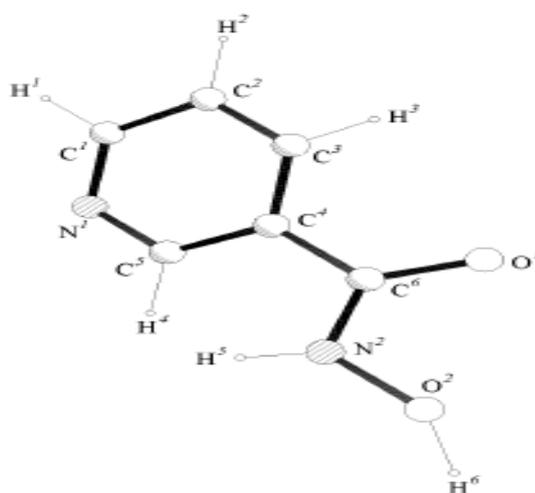


Рис.21 Молекулярная структура НГК

Из сопоставления геометрических характеристик этой структуры с аналогичными величинами в БГК,СГК следует, что связь С=О более ослаб-

лена и равна $1,28(1)\text{Å}$, валентный угол $\text{N}(2)\text{C}(6)\text{C}(4)$ увеличен на 3° , приблизительно на эту же величину уменьшен угол $\text{C}(6)\text{N}(2)\text{O}(2)$. Вследствие уменьшения электродонорных свойств пиридина по сравнению с бензолом и электроноакцепторного действия атома гетероциклического азота происходит частичное ослабление связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{N}$, что в свою очередь способствует упрочнению связи атома углерода электроноакцепторного гидроксатового фрагмента с ароматическим радикалом до $1,45(1)\text{Å}$. Данные расчета по AM1 подтверждают поляризацию карбонильной и амидной связей $\text{O}(1)(-0,31e)$ и $\text{N}(5)(0,24e)$.

Следовательно атомы $-\text{C}(\text{O})\text{NHOH}$ могут легко образовывать прочные ММВС. Сравнение зарядов на атомах в НГК указывает на центры, ответственные за кислотно-основные свойства данной ГК. Исходя из величины отрицательного заряда это атомы кислорода гидроксатового фрагмента молекулы $\text{O}(1)(-0,31e)$, $\text{O}(2)(-0,24e)$ и атомы азота $\text{N}(2)(-0,19e)$ и $\text{N}(1)(-0,14e)$. На рис.20 приведены рассчитанные значения зарядов на отдельных атомах молекулы НГК. Следует отметить, что перераспределение электронной плотности в пиридине носит немного иной характер, чем в ароматическом кольце НГК (рис.20). Наибольшая делокализация электронной плотности наблюдается в орто-ориентированных к $\text{C}(4)$ атомах (снижение заряда на $\text{C}(3)$ и $\text{C}(5)$ молекулы НГК по сравнению с пиридином составляет $0,04e$). В тоже время, в мета-ориентированных к $\text{C}(4)$ атомах $\text{C}(2)$ и $\text{N}(1)$, изменений зарядов не наблюдается. Следовательно, в молекуле НГК происходит перераспределение зарядов внутри пиридинового фрагмента. В образовании ММВС гетероатом азота ароматического кольца НГК не принимает участия. Согласно AM1, на атоме $\text{N}(1)$ не наблюдается существенной локализации зарядов, а в кристаллической структуре выявлена единственная ММВС типа $\text{N}-\text{H} \dots \text{O}=\text{C}$ ($\text{N} \dots \text{O}$ 2.81Å ; $\text{H} \dots \text{O}$ 1.99Å ; угол $\text{N}-\text{H} \dots \text{O}$ 146°), которая “сшивает” молекулы НГК в цепочки (рис. 22).

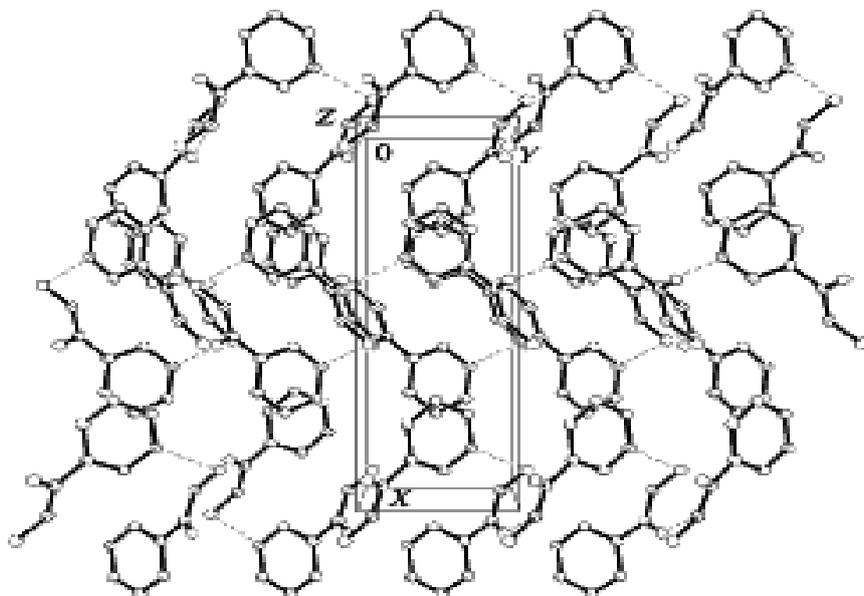


Рис. 22 Кристаллическая структура НГК

В результате происходит укорочение связи С—С , практически не приводящее к нарушению плоскостного строения гидроксамоного фрагмента (торсионный угол O(2) N(2)C(6)O(1) равен $2,6^\circ$) имеющего Z-конфигурацию. При этом угол между ГК-фрагментом и ароматическим кольцом, в сравнении с БГК [68] ,увеличивается на 9° .

В ИК-спектре при сравнении с ПацГК длина связи С=О в НГК больше и частота $\nu_{\text{C=O}}$ проявляется в более низкочастотной области при 1650 см^{-1} . Увеличивается и длина связи С- N, при практическом равенстве длины связи N-O (в ПацГК $1,397(4)$ и в НГК $1,415(11)\text{Å}$). Но наиболее сильные изменения претерпевает связь атома углерода гидроксамоного фрагмента с гетероциклическим радикалом, которая укорочена до $1,45(1)\text{Å}$. Соответствующие изменения претерпевают и валентные углы НГК по сравнению с ПацГК (N(2)C(6)C(4) увеличивается на 3° , приблизительно на эту же величину происходит уменьшение угла C(6) N(2)O(2)).

Вследствие отсутствия участия в ММВС НГК гетероатома азота кольца частоты колебаний $\nu(\text{кольца})$ при $1595, 1505, 1475$ и 1428 см^{-1} остаются неизменными, а согласно АМ1 на атоме N(1) не наблюдается существенной локализации зарядов. Интенсивная полоса поглощения N-H группы в ИК-спектре НГК, в отличия от аналогичной полосы в ПацГК (размытой с двумя большими максимумами при 3150 и 3220см^{-1}) наблюдается при

3240см^{-1} (рис.23), а полоса ν (ОН) расположена в более низкочастотной области при 2970см^{-1} .

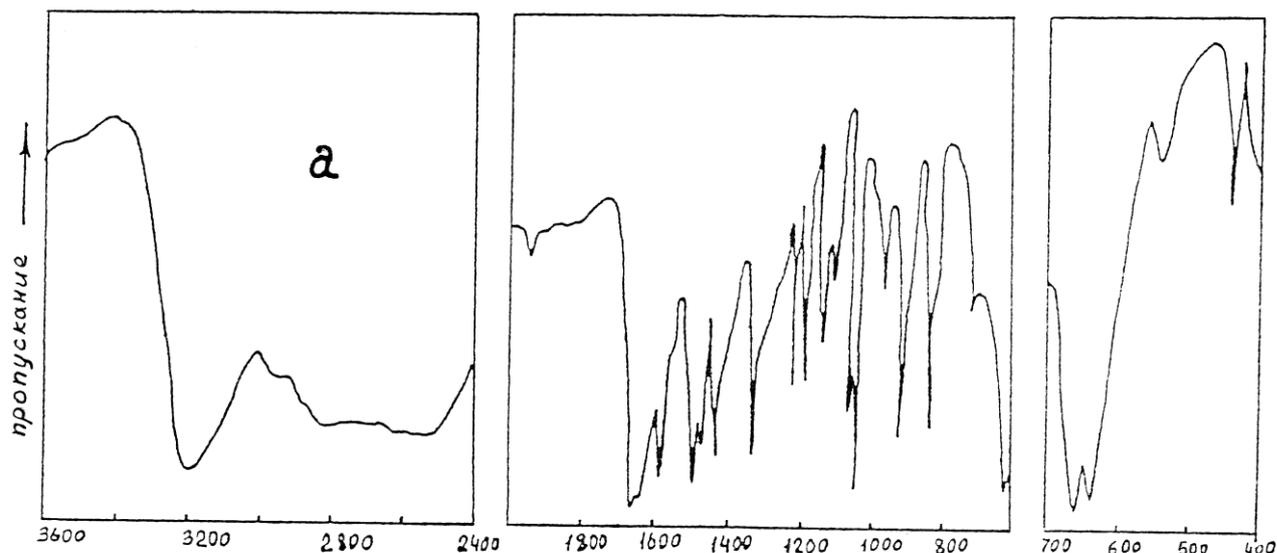


Рис.23 ИК-спектр НГК

В отличие от ПацГК, где NH группа образует ММВС с гетероатомом азота, в структуре НГК акцептором протона при образовании единственной водородной связи является C=O группа. В этом случае ММВС является более прочной, однако более разветвленная система водородных связей ПацГК обуславливает разницу в температурах плавления ПацГК и НГК.

Таким образом, анализ кристаллической структуры алифатических (форм-, ацет-, пропиоГК), ароматических (бенз-, салицил ГК) и гетероциклических (никотин-, пиазин ГК), сопоставление их геометрических, стереохимических, электронных и спектральных характеристик указывает на существование этих кислот в кетонной таутомерной форме, отвечающей Z-конфигурации.

В табл.4 приведены значения длин связей для атомных групп в гидроксамовом фрагменте для указанных кислот в кетонной таутомерной форме. Как видно из таблицы средние значения длин связей в гидроксамовом фрагменте, характерное для кетонной таутомерной формы следующие: 1,247; 1,329; 1,407 Å соответственно для связей C=O, C=N, N—O.

Наличие разного количества гетероатомов азота в ароматическом кольце приводит к изменению длин C—C связи (кольца с ГК- фрагментом), а

также к изменению характера ММВС и соответственно, упаковок молекулы гидроксамовой кислоты.

Таблица.4

Значения длин связей в гидроксамовом фрагменте для некоторых ГК

Кислоты	Связь C=O	Связь C=N	Связь N—O	Лит.
	d, Å	D, Å	d, Å	
HCONHOH	1,21	1,36	1,46	
CH ₃ CONHOH	1,245(6)	1,333(6)	1,400(5)	
C ₂ H ₅ CONHOH	1,243(2)	1,344(2)	1,413(2)	
C₅H₈NOCONHOH	1.227(2), 1.222(3)	1.318(3), 1.316(3)	1.393(2) 1.381(3)	Данная работа
d ср.	1,2294	1,3342	1,4094	
C ₆ H ₅ CONHOH	1,242(4)	1,322(5)	1,387(4)	
OHС ₆ H ₄ CONHOH	1,258(4)	1,316(4)	1,390(4)	
C ₄ H ₄ N ₂ CONHOH	1,249(4)	1,307(4)	1,397(4)	
C₅H₄NCONHOH	1,28(1)	1,34(1)	1,41(1)	Данная работа
d ср.	1,247	1,329	1,407	

III.2 Кристаллическая структура пирацетамгидроксамовой кислоты

Известный медицинский препарат «Пирацетам» (2-оксо-1-пирролидонилацетамид) имеет несколько полиморфных кристаллических форм и может являться прекрасной моделью для разработки метода предсказания кристаллической структуры [54]. С целью выявления зависимости структура-активность путем конденсации пирацетама с солянокислым гидроксиламином была получена 2-оксо-1-пирролидонилацетгидроксамовая кислота.

Согласно спектроскопическим данным для растворов гидроксамовых кислот (ГК) характерно наличие кето-енольного равновесия. Кристаллическая структура 2-оксо-1-пирролидонилацетГК расшифрована с $R=0.0309$. Параметры элементарной ячейки $a=9.714(2) \text{ \AA}$, $b=17.644(3) \text{ \AA}$, $c=8.595(2) \text{ \AA}$, $\alpha=90.00^\circ$, $\beta=90.00^\circ$, $\gamma=90.00^\circ$, $V_{\text{ячейки}}=1473.1(5) \text{ \AA}^3$, $Z=4$, пр.гр. $P2_12_12_1$.

Сопоставление геометрических, стереохимических, электронных и спектральных характеристик однозначно указывает на кетонную таутомерную форму гидроксамоного фрагмента, имеющего *Z*-конфигурацию. Наличие оксо-группы в кольце и возможность свободного вращения вокруг связи С-С между пирролидинильным фрагментом и гидроксамовой группой, приводит к изменению торсионного угла $N_1-C_7-C_8-N_{10}$, характера межмолекулярных водородных связей и, соответственно, упаковки молекул гидроксамовой кислоты.[54]

Результаты расшифровки кристаллической структуры ГК находятся в соответствии с данными, полученными с помощью спектральных методов (ИК, ЯМР), и дополняют друг друга [55].

Таблица 5

Атомные координаты ($\times 10^4 \text{ \AA}$) и тепловые параметры U_{eq} ($\times 10^4 \text{ \AA}^2$)

Атом	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
N1A	5214(2)	2489(1)	-2745(2)	349(4)
C2A	4757(2)	3165(1)	-3212(2)	369(5)
C3A	3499(2)	3059(1)	-4203(3)	480(6)
C4A	3241(2)	2212(1)	-4214(3)	493(7)
C5A	4400(3)	1855(1)	-3310(3)	522(7)
O6A	5311(2)	3774(1)	-2854(3)	572(6)
C7A	6500(2)	2389(1)	-1915(2)	381(5)
C8A	6419(3)	2367(1)	-152(2)	341(5)
O9A	7480(2)	2288(1)	606(2)	555(5)
N10A	5183(2)	2419(1)	470(2)	370(5)
O11A	5045(2)	2450(1)	2083(2)	417(4)
N1B	4710(2)	-165(1)	-6617(3)	454(5)
C2B	4572(3)	529(1)	-7197(2)	429(6)
C3B	3384(3)	537(2)	-8314(4)	541(7)
C4B	2868(3)	-270(2)	-8355(5)	695(10)
C5B	3788(3)	-721(1)	-7286(4)	611(9)
O6B	5337(2)	1060(1)	-6839(2)	596(6)
C7B	5836(3)	-353(1)	-5581(3)	466(6)
C8B	7190(2)	-361(1)	-6459(2)	393(5)
O9B	7278(2)	-600(1)	-7789(2)	536(5)
N10B	8241(2)	-111(1)	-5639(2)	483(6)
O11B	9557(2)	-139(1)	-6247(3)	571(6)
H3A1	279(4)	339(2)	-364(4)	726(96)
H3A2	361(5)	330(3)	-529(6)	1064(148)
H4A1	246(4)	207(2)	-358(4)	685(92)
H4A2	317(4)	207(2)	-532(4)	750(89)
H5A1	500(4)	145(2)	-387(5)	880(114)
H5A2	414(5)	144(3)	-254(6)	1128(141)
H7A1	707(3)	279(2)	-211(3)	426(62)
H7A2	693(3)	185(2)	-221(3)	485(68)
H10A	446(4)	252(2)	-2(4)	473(74)
H11A	511(4)	189(2)	237(5)	741(93)
H3B1	278(4)	79(2)	-796(5)	821(104)
H3B2	366(4)	67(2)	-928(5)	732(104)
H4B	270(7)	-49(3)	-905(8)	1288(218)
H5B1	329(7)	-85(3)	-646(8)	1498(236)
H5B2	431(5)	-107(3)	-787(5)	944(127)
H7B1	582(3)	-2(2)	-483(4)	470(74)
H7B2	569(4)	-87(2)	-516(4)	671(97)
H10B	813(3)	8(2)	-477(4)	514(76)
H11B	968(5)	34(3)	-671(6)	919(144)

Таблица.6

Длины связей (Å) в молекулах ПМ (А и В)

Молекула ПМ(А)	г, Å	Молекула ПМ(В)	г, Å
N1-C2	1.334-(3)	N1B-C2B	1.331(3)
N1-C5	1.454-(3)	N1B-C5B	1.447(3)
N1-C7	1.449-(3)	N1B-C7B	1.449(3)
C2-C3	1.501-(3)	C2B-C3B	1.501(4)
C2-O6	1.241-(3)	C2B-O6B	1.234(3)
C3-C4	1.516-(4)	C3B-C4B	1.512(4)
C4-C5	1.506-(4)	C4B-C5B	1.509(5)
C7-C8	1.518-(3)	C7B-C8B	1.516(3)
C8-O9	1.227-(2)	C8B-O9B	1.222(3)
C8-N10	1.318-(3)	C8B-N10B	1.316(3)
N10-O11	1.393-(2)	N10B-O11B	1.381(3)
C3-H3	1.02-(4)	C3B-H3B1	0.80(4)
C3-H3	1.04-(5)	C3B-H3B2	0.90(4)
C4-H4	0.96-(4)	C4B-H4B	0.73(6)
C4-H4	0.98-(4)		
C5-H5	1.04-(4)	C5B-H5B1	0.89(7)
C5-H5	1.01-(5)	C5B-H5B2	0.94(5)
C7-H7	0.92-(3)	C7B-H7B1	0.87(3)
C7-H7	1.06-(3)	C7B-H7B2	1.00(4)
N10-H10	0.85-(3)	N10B-H10B	0.83(3)
O11-H11	1.01-(4)	O11B-H11B	0.95(5)

Таблица 7

Валентные углы (ω°)

Молекула ПМ, (А)	ω° , град	Молекула ПМ, (В)	ω° , град
C5A-N1A-C7A	122.7(1)	C5B-N1B-C7B	123.8(1)
C2A-N1A-C7A	123.0(1)	C2B-N1B-C7B	121.2(1)
C2A-N1A-C5A	113.9(1)	C2B-N1B-C5B	114.4(2)
N1A-C2A-O6A	123.7(1)	N1B-C2B-O6B	123.0(2)
N1A-C2A-C3A	109.4(1)	N1B-C2B-C3B	109.0(1)
C3A-C2A-O6A	126.9(1)	C3B-C2B-O6B	127.9(2)
C2A-C3A-C4A	105.1(1)	C2B-C3B-C4B	105.1(2)
C3A-C4A-C5A	106.6(2)	C3B-C4B-C5B	106.7(2)
N1A-C5A-C4A	104.9(1)	N1B-C5B-C4B	104.6(2)
N1A-C7A-C8A	116.8(1)	N1B-C7B-C8B	110.6(1)
C7A-C8A-N10A	116.8(1)	C7B-C8B-N10B	113.8(1)
C7A-C8A-O9A	119.4(1)	C7B-C8B-O9B	121.9(2)
O9A-C8A-N10A	123.8(1)	O9B-C8B-N10B	124.2(2)
C8A-N10A-O11A	119.6(1)	C8B-N10B-O11B	120.2(2)

Кратчайшие контакты и водородные связи

D-H	(Å)	D...A	(Å)	H...A	(Å)	D-H	(Å)
C5A-H5A1	0.96(4)	C5A...O6B	3.463(3)	H5A1...O6B	2.69(4)	C5A-H5A1...O6B	138(3)
C7A-H7A1	0.92(3)	C7A...O6A	2.819(3)	H7A1...O6A	2.54(3)	C7A-H7A1...O6A	98(2)
N10A-H10A	0.81(3)	N10A...N1A	2.768(2)	H10A...N1A	2.46(3)	N10A-H10A...N1A	104(3)
C3B-H3B1	0.88(4)	C3B...O6Ai	3.377(3)	H3B1...O6Ai	2.57(4)	C3B-H3B1...O6Ai	153(3)
N10A-H10A	0.81(3)	N10A...O9Aii	2.832(2)	H10A...O9Aii	2.05(4)	N10A-H10A...O9Aii	164(3)
C7A-H7A2	0.99(3)	C7A...O9Biii	3.456(3)	H7A2...O9Biii	2.47(3)	C7A-H7A2...O9Biii	172(3)
C7B-H7B1	0.88(3)	C7B...O9Biii	3.460(3)	H7B1...O9Biii	2.77(3)	C7B-H7B1...O9Biii	136(2)
N10B-H10B	0.88(3)	N10B...O9Biii	2.797(2)	H10B...O9Biii	1.92(3)	N10B-H10B...O9Biii	176(3)
O11A-H11A	0.91(3)	O11A...O6Biv	2.636(2)	H11A...O6Biv	1.73(3)	O11A-H11A...O6Biv	171(3)
C3B-H3B2	0.94(4)	C3B...O11Bv	3.294(3)	H3B2...O11Bv	2.58(3)	C3B-H3B2...O11Bv	133(3)
C5B-H5B2	0.98(4)	C5B...O11Avi	3.425(3)	H5B2...O11Avi	2.70(4)	C5B-H5B2...O11Avi	131(3)
O11B-H11B	0.95(5)	O11B...O6Avii	2.635(2)	H11B...O6Avii	1.70(5)	O11B-H11B...O6Avii	167(4)

D = Донор A = Акцептор

Эквивалентные позиции:

- | | |
|-----------------------------|----------------------------|
| (i) $x-1/2, -y+1/2, -z-1$ | (ii) $x-1/2, -y+1/2, -z$ |
| (iii) $-x+3/2, -y, z+1/2$ | (iv) $x, y, z+1$ |
| (v) $-x+3/2, -y, z-1/2$ | (vi) $-x+1, y-1/2, -z-1/2$ |
| (vii) $x+1/2, -y+1/2, -z-1$ | |

Молекула пираретама (PAC) состоит из двух независимых структурных единиц, находящихся в различных конформациях [56]. По сравнению с пираретамом в молекуле пираретамгидроксамовой кислоты наблюдается общее изменение конформации молекулы (таблица-9).

Таблица.9

Сравнение общего изменения конформации в молекуле пираретам и конформациях «а» и «b».

Торсионный угол	Пираретам	Конформация-А	Конформация-В
θ_1 (C5N1C7C8)	-92.5	-84.50	100.23
θ_2 (N1C7C8N10)	-159.37	-38.94	144.31
θ_3 (C7C8N10O11)	8.8	-21.51	-8.32

Обе молекулы пираретама (PAC) являются Z-изомерами (рис.1).

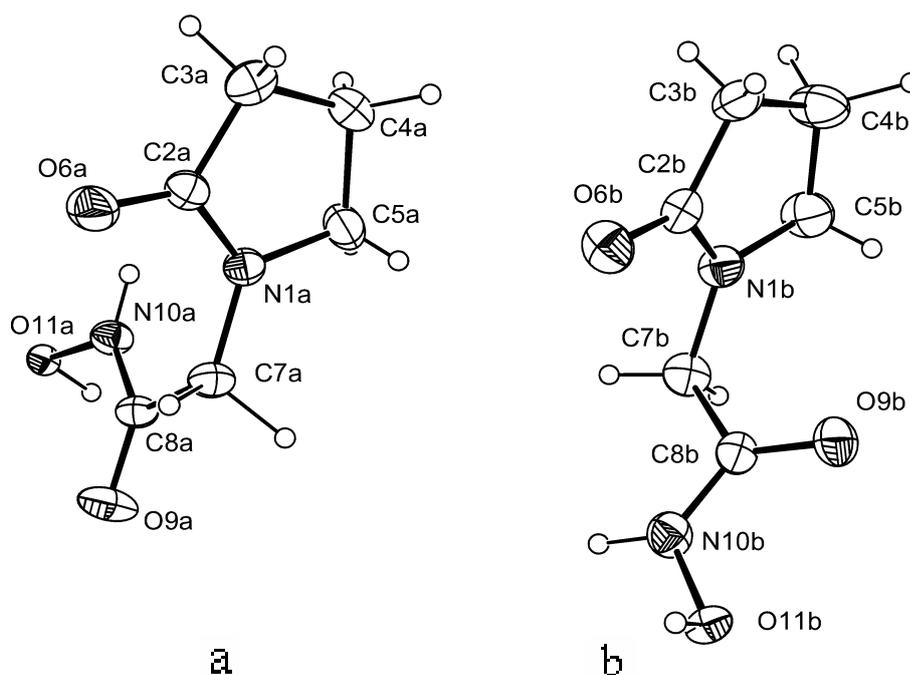


Рис.24 Проекция двух независимых молекул Пираретама в структуре.

го фрагмента и кислорода пирролидинового кольца. А расстояния между некоторыми атомами CONHOH (длина связи C-N 2,96 и 5.37). Структура также стабилизирована посредством ван-дер-ваальсового взаимодействия между кислородами гидроксамовой группы и метиленовыми группами пирролидинового кольца. В результате наблюдается образование трехмерной сетчатой структуры [57, 58].

На рис.25 ниже детально показана система межмолекулярных водородных связей в молекуле кристалла ПацГК.

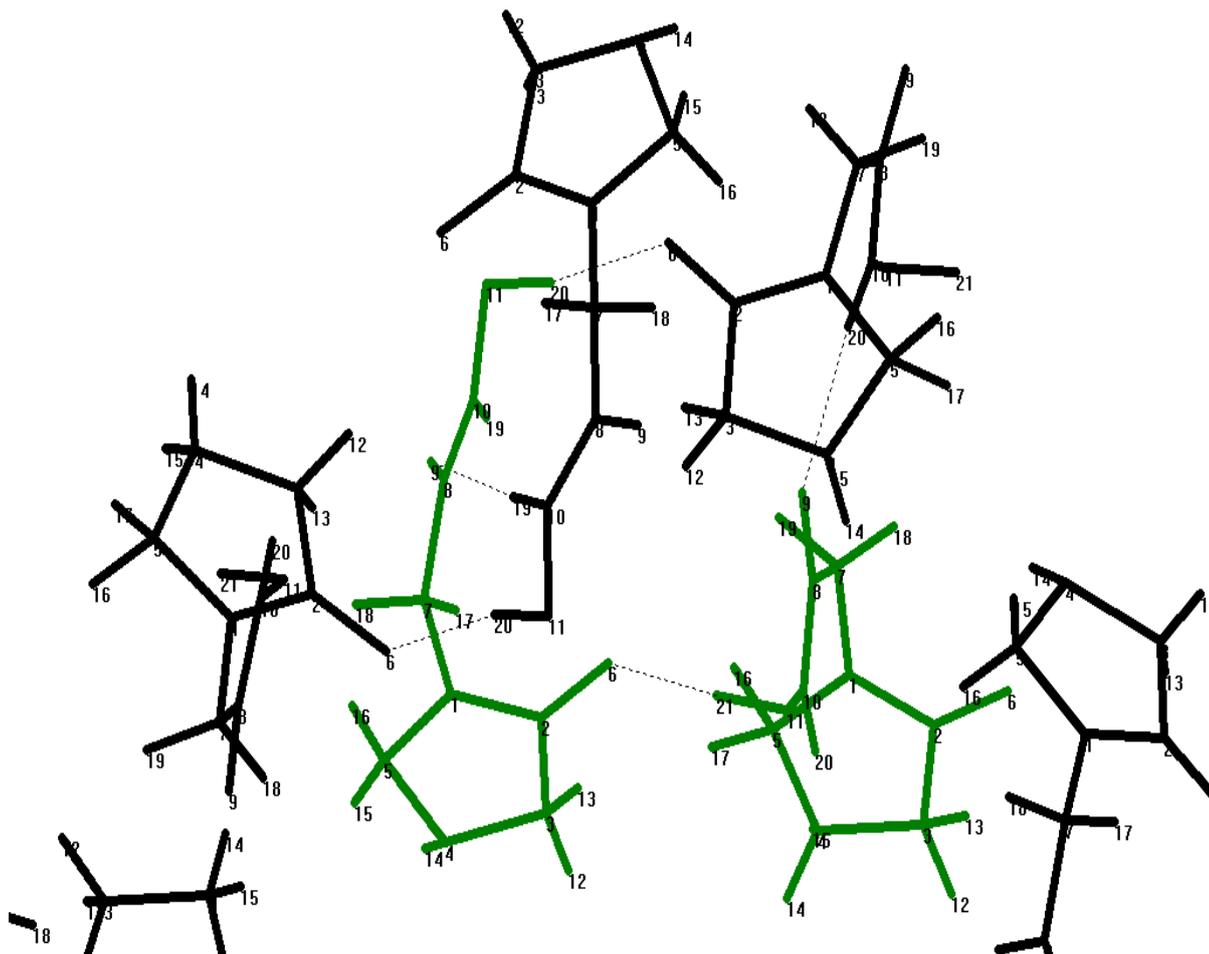


Рис.25 Система ММВС в молекуле кристалла ПацГК

Один из конформеров ПацГК стабилизирован с помощью ВМВС между атомом аминогруппы гидроксамого фрагмента и атомом азота пирролидинового цикла. Кроме того, имеется взаимодействие между атомом водорода метиленовой группы и кислородом пирролидинового кольца. В результате наблюдается следующая упаковка конформерных форм молекул гидроксовой кислоты в кристалле.

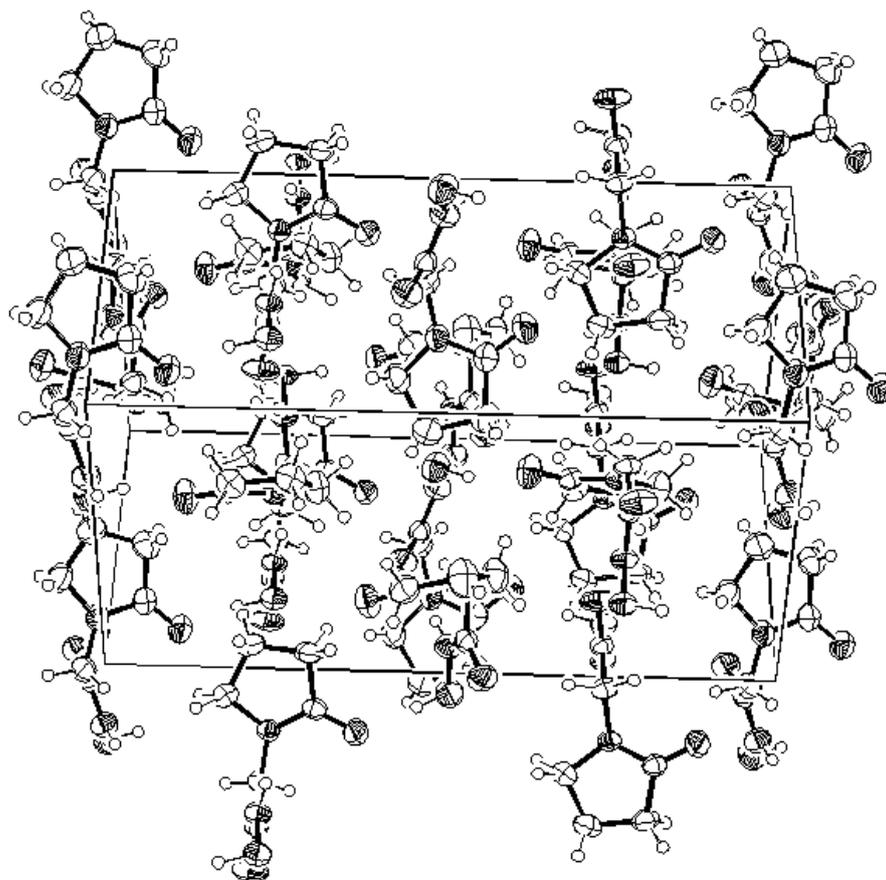


Рис.26 Упаковка молекул Пац ГК в кристалле

Òàèèì íáðàçìì, ðàñøèòðíàèà èðèñòàèèè÷ãñèéè ñòðóèòóðù ÍÃÊ è
 Ìà ц ÃÊ ñíññòààèáíèà èõ ãñííàòðè÷ãñèèõ òàðàèòàðèñòèè óèàсы àààò
 íà èàòííóð òàóòííàðíóð óíðíó ÃÊ, Z-éííòèãóðàöèð. Òàèæã èçíáíýàòñý
 òàðàèòàð ÌÃÑ è óíàèííèè ñèãèóè àèäðíèñàíííèé èèñèíòы. З а м е н а
 п и р и д и н о в о г о ðàèèèàèèà н а п и р р о л и д о н о в ы й
 ц и к л íáóñèààèèèàààò ïàðáóíã ìò öáíí÷ã÷íé ñòðóèòóðù,
 н а б л ю д а ю щ е й с я д л я ÍÃÊ, è íáðàçìíàíèèð т р е х -
 м е р н ы х ñàòíèè à ñòðóèòóðù Ìà ц ÃÊ.

III.3. Расчет электронной структуры пирацетамгидроксамовой кислоты

Изучение конкурентной координации донорных атомов полифункциональных лигандов является одной из важных проблем координационной химии и требует огромной затраты времени и средств. Поэтому в настоящее время все большее внимание уделяется квантово-химическим методам расчета и анализа электронного строения молекул с целью априорного предсказания реакционной способности донорных центров лигандов при комплексобразовании .

Исходя из экспериментально найденной рентгеновской геометрии и способа упаковки, на основе расчета методом РМЗ определены энергетические, геометрические и электронные характеристики пирацетамгидроксамовой кислоты. На рис.27. изображены 8 молекул ПацГК, находящиеся в элементарной ячейке кристалла, с соответствующей нумерацией атомов. Оптимизированные значения зарядов на атомах в элементарной ячейке Пац ГК, которые рассчитаны методом РМЗ, приведены в таблице 10.

Согласно с результатами РСА и квантово-химическим расчетам по методу РМЗ, элементарная ячейка кристалла ПацГК имеет следующие энергетические параметры.

Теплота образования = 1137.60068 ккал/моль = 4759.72125 кДж/моль

Общая энергия = -16417.15976 ЭВ

Электронная энергия = -263526.04772 ЭВ

Энергия межядерного отталкивания = 247108.88796 ЭВ

Потенциал ионизации (Энергия ВЗМО) = 5.71104 ЭВ

Таблица 10

Оптимизированные значения зарядов на атомах в элементарной ячейке
ПацГК

№.	Атом	Заряд	Электронная плотность
1	N	0.029893	4.9701
2	C	0.232096	3.7679
3	C	-0.145535	4.1455
4	C	-0.052453	4.0525
5	C	-0.094987	4.0950
6	O	-0.437978	6.4380
7	C	-0.091607	4.0916
8	C	0.168702	3.8313
9	O	-0.413874	6.4139
10	N	0.206290	4.7937
11	O	-0.265030	6.2650
12	H	0.102813	0.8972
13	H	0.100890	0.8991
14	H	0.057871	0.9421
15	H	0.067722	0.9323
16	H	0.057428	0.9426
17	H	0.058767	0.9412
18	H	0.081828	0.9182
19	H	0.105085	0.8949
20	H	0.064171	0.9358
21	H	0.200039	0.8000
22	N	0.051557	4.9484
23	C	0.249489	3.7505
24	C	-0.129782	4.1298
25	C	-0.061852	4.0619
26	C	-0.074919	4.0749
27	O	-0.460598	6.4606
28	C	-0.073281	4.0733
29	C	0.158279	3.8417
30	O	-0.410103	6.4101
31	N	0.181330	4.8187
32	O	-0.278844	6.2788
33	H	0.092701	0.9073
34	H	0.071543	0.9285
35	H	0.077522	0.9225
36	H	0.062334	0.9377
37	H	0.039203	0.9608
38	H	0.058255	0.9417
39	H	0.080536	0.9195
40	H	0.084613	0.9154

41	H	0.100223	0.8998
42	H	0.206961	0.7930
43	N	0.003333	4.9967
44	C	0.222078	3.7779
45	C	-0.143602	4.1436
46	C	-0.067023	4.0670
47	C	-0.085278	4.0853
48	O	-0.403062	6.4031
49	C	-0.065953	4.0660
50	C	0.164622	3.8354
51	O	-0.388883	6.3889
52	N	0.193022	4.8070
53	O	-0.268649	6.2686
54	H	0.080198	0.9198
55	H	0.098871	0.9011
56	H	0.051479	0.9485
57	H	0.070853	0.9291
58	H	0.048653	0.9513
59	H	0.058222	0.9418
60	H	0.082609	0.9174
61	H	0.083171	0.9168
62	H	0.060113	0.9399
63	H	0.202283	0.7977
64	N	0.026939	4.9731
65	C	0.218890	3.7811
66	C	-0.128540	4.1285
67	C	-0.057167	4.0572
68	C	-0.101862	4.1019
69	O	-0.426213	6.4262
70	C	-0.091642	4.0916
71	C	0.175524	3.8245
72	O	-0.471821	6.4718
73	N	0.232788	4.7672
74	O	-0.357460	6.3575
75	H	0.069776	0.9302
76	H	0.085700	0.9143
77	H	0.050863	0.9491
78	H	0.067102	0.9329
79	H	0.069972	0.9300
80	H	0.066650	0.9333
81	H	0.076570	0.9234
82	H	0.119625	0.8804
83	H	0.056568	0.9434
84	H	0.269863	0.7301
85	N	0.002735	4.9973
86	C	0.227266	3.7727

87	C	-0.005834	4.0058
88	C	-0.167504	4.1675
89	C	-0.014907	4.0149
90	O	-0.417171	6.4172
91	C	-0.026899	4.0269
92	C	0.161592	3.8384
93	O	-0.392686	6.3927
94	N	0.212276	4.7877
95	O	-0.263086	6.2631
96	H	0.044139	0.9559
97	H	0.063913	0.9361
98	H	0.051599	0.9484
99	H	0.058406	0.9416
100	H	0.084402	0.9156
101	H	0.050960	0.9490
102	H	0.068152	0.9318
103	H	0.051892	0.9481
104	H	0.195883	0.8041
105	N	-0.012296	5.0123
106	C	0.229656	3.7703
107	C	-0.010354	4.0104
108	C	-0.064866	4.0649
109	C	-0.014127	4.0141
110	O	-0.408247	6.4082
111	C	-0.026100	4.0261
112	C	0.174010	3.8260
113	O	-0.417376	6.4174
114	N	0.222012	4.7780
115	O	-0.278037	6.2780
116	H	0.047087	0.9529
117	H	0.074919	0.9251
118	H	0.052000	0.9480
119	H	0.059487	0.9405
120	H	0.074884	0.9251
121	H	0.046645	0.9534
122	H	0.080055	0.9199
123	H	0.055138	0.9449
124	H	0.205355	0.7946
125	N	0.009760	4.9902
126	C	0.227788	3.7722
127	C	-0.023186	4.0232
128	C	-0.041407	4.0414
129	C	-0.019025	4.0190
130	O	-0.416845	6.4168
131	C	-0.035666	4.0357
132	C	0.164264	3.8357

133	O	-0.439800	6.4398
134	N	0.214656	4.7853
135	O	-0.341919	6.3419
136	H	0.048295	0.9517
137	H	0.068248	0.9318
138	H	0.046851	0.9531
139	H	0.070033	0.9300
140	H	0.089682	0.9103
141	H	0.063019	0.9370
142	H	0.075647	0.9244
143	H	0.083594	0.9164
144	H	0.251598	0.7484
145	N	0.020061	4.9799
146	C	0.240748	3.7593
147	C	0.003983	3.9960
148	C	-0.288954	4.2890
149	C	-0.002252	4.0023
150	O	-0.454446	6.4544
151	C	-0.041079	4.0411
152	C	0.166763	3.8332
153	O	-0.443911	6.4439
154	N	0.251211	4.7488
155	O	-0.312197	6.3122
156	H	0.041228	0.9588
157	H	0.066057	0.9339
158	H	0.063403	0.9366
159	H	0.045378	0.9546
160	H	0.060292	0.9397
161	H	0.045476	0.9545
162	H	0.066357	0.9336
163	H	0.044134	0.9559
164	H	0.250706	0.7493

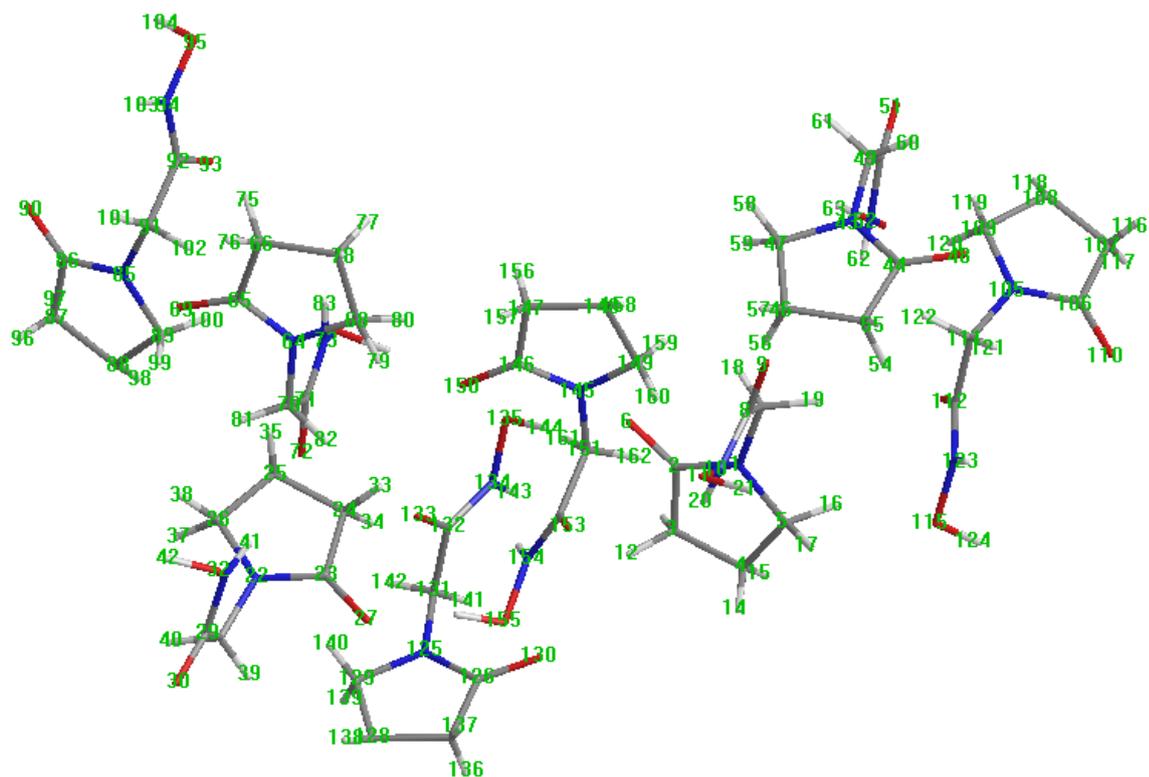


Рис.27 Нумерация атомов молекул ПацГК в элементарной ячейке
 На рис.28 показана электронная структура и упаковка молекул ПацГК, полученная в результате квантово-химического расчета.

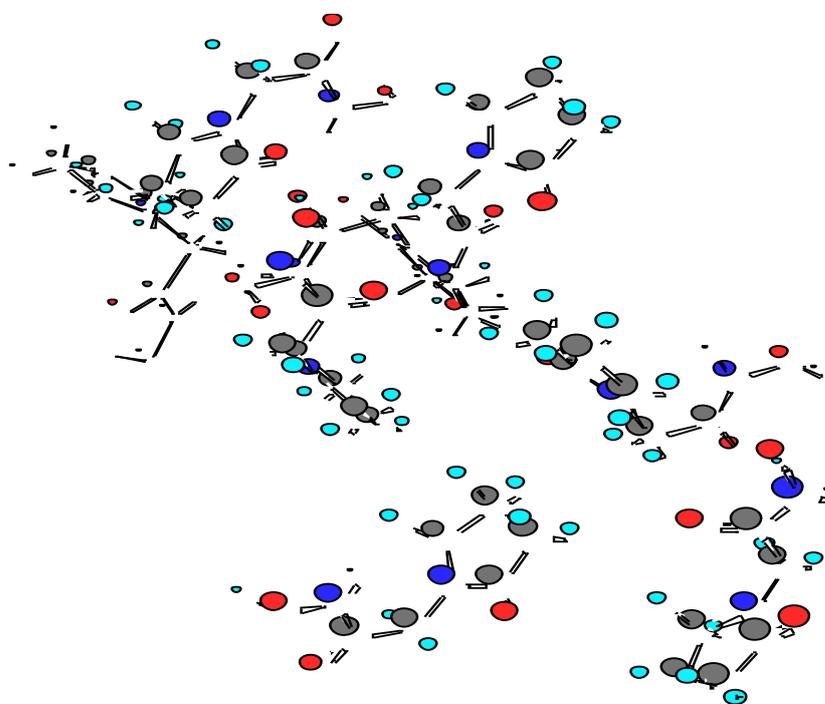


Рис. 28 Упаковка молекул ПГК

Таблица 11

Зарядовое распределение донорных атомов для двух конформационных форм

№	Атом	Заряд на атоме
Конформация А		
1	N	0.029893
6	O	-0.437978
8	C	0.168702
9	O	-0.460598
10	N	0.206290
11	O	-0.265030
20	H	0.064171
21	H	0.200039
Конформация В		
125	N	0.009760
130	O	-0.416845
132	C	0.164264
133	O	-0.439800
134	N	0.214656
135	O	-0.341919
143	H	0.083594
144	H	0.251598

Анализ рассчитанных зарядов донорных атомов изучаемых конформерных форм лигандов показывает, что для обоих конформеров наблюдается концентрация отрицательного заряда на атомах кислорода карбонильной группы пирролидового цикла и гидроксамоного фрагмента, однако для скрученной конформации (А) наблюдается большая концентрация отрицательного заряда на донорных атомах кислорода, по сравнению с вытянутой конформацией (В). Для атомов азота характерно наличие положительного заряда, что делает его неспособным к координации.

Характер зарядового распределения зависит от соотношения значений несоседних резонансных интегралов между АО в применяемом методе. Кроме того, эта зависимость может подвергаться некоторым изменениям при учете самосогласования. Заряд атома по Малликену определяется по соответствующим коэффициентами C_{ij} , которые отражают относительный вес атомной функции в МО. Поэтому с изменением набора атомных функций - базиса МО -

и метода расчета, заряды на атомах по необходимости меняются. Отсюда следует, что заряд по Малликену, строго говоря, не есть экспериментально наблюдаемый заряд на атоме, а некоторое вспомогательное понятие, которое можно использовать в качественных оценках распределения заряда.

Граничные орбитали в конформерах А и В локализованы по разному (рис.30-33). Если ВЗМО в скрученном конформере А делокализована больше в области гидроксамого фрагмента, то НВМО локализована на гидроксатомом фрагменте в меньшей степени, по сравнению с пирролидоновым кольцом (рис.29, 30).

Для ВЗМО вытянутого конформера В характерна локализация в области пирролидонового кольца, карбонильной группы и аминогруппы гидроксатомого фрагмента, а НВМО делокализована по всей молекуле (рис.31, 32).

Следовательно, на основании данных по локализации волновой функции можно предположить, что вытянутый конформер способен более активно донировать электронную плотность через атомы кислорода обеих карбонильных группы и атомы азота, а скрученный конформер имеет тенденцию к взаимодействию с электрофильными агентами через атомы кислорода гидроксатомого фрагмента, атомы азотов, кольцевую карбонильную группу. Анализ НВМО позволяет предположить, что электроакцепторные свойства для обоих конформеров близки, однако, для вытянутой конформации волновая функция делокализована в большей степени (рис.30,32).

Если основываться на зарядовом и орбитальном приближении, то, как следует из полученных результатов для исследуемой молекулы по методу РМЗ, координация лиганда к центральному атому должна осуществляться через атомы кислорода карбонильной и гидроксогруппы гидроксаматного фрагмента и карбонильной группы пирролидового кольца. Причем, для конформации А наиболее реакционноспособным будет являться кислород пирролидового кольца, поскольку гидроксатомовая группа стерически затруднена, вследствие образования водородных связей. Для конформации В наиболее

вероятным будет образование координационной связи через стерически затрудненный гидроксамовый фрагмент.

Таким образом, результаты квантово-химических исследований электронной структуры ПацГК полуэмпирическим методом РМЗ позволяют обоснованно определить различные способы связывания металлов в комплексных соединениях и показывают, что использованное моделирование может быть оправдано и эффективно применено при исследовании конкурентной координации молекул, содержащих несколько возможных донорных центров.

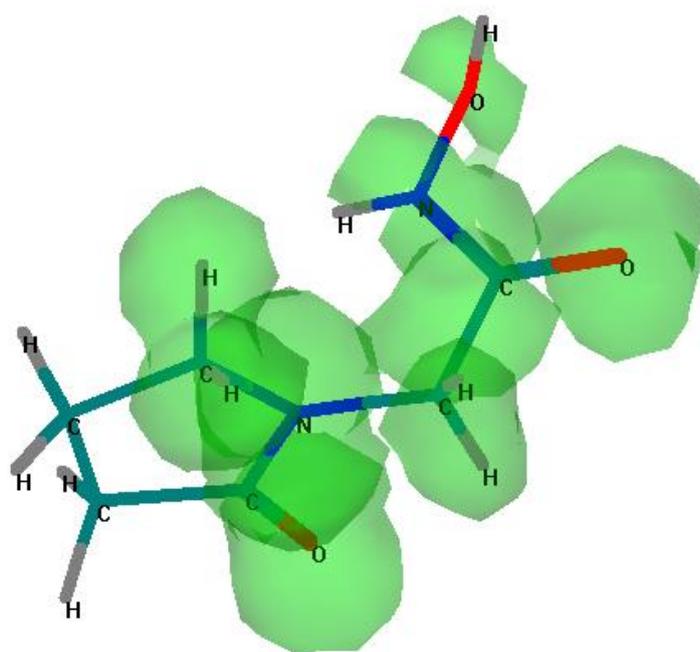


Рис.29 ВЗМО конформации А

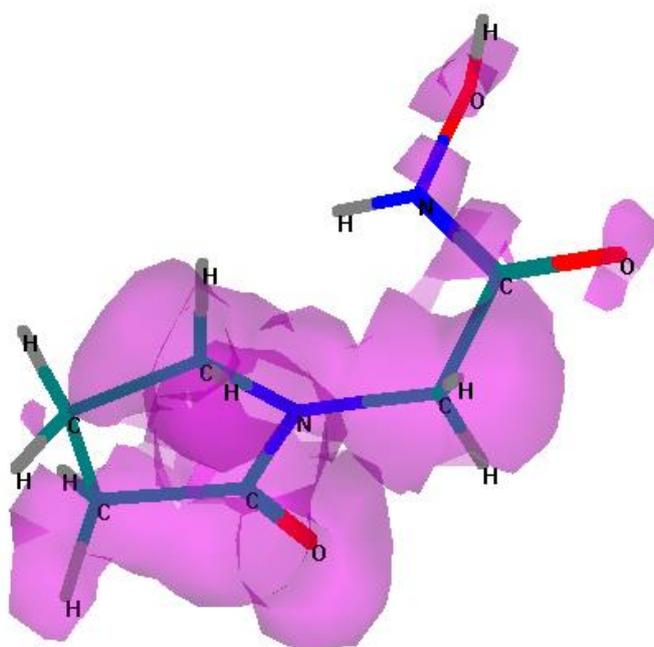


Рис. 30 НВМО конформации А

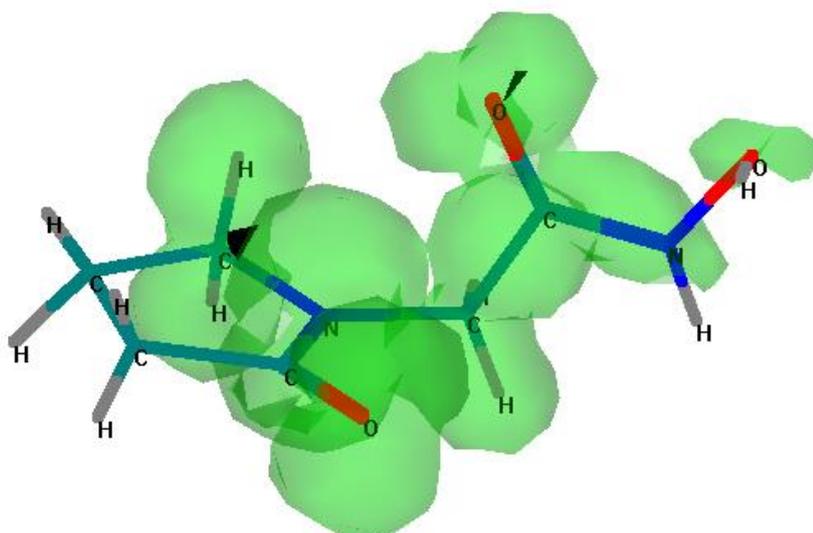


Рис.31 ВЗМО конформации В

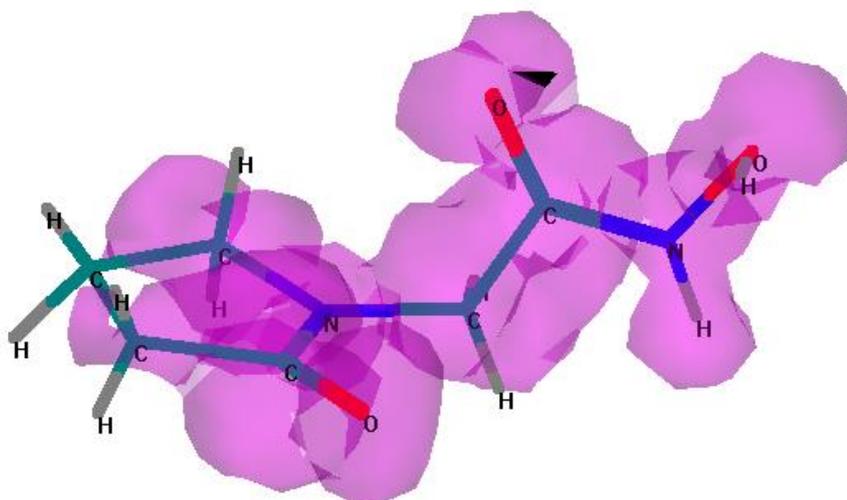


Рис.32 НВМО конформации В

III.4. Способы координации лигандов в комплексах

В литературном обзоре показано, что в зависимости от наличия донорных атомов в радикале ГК и условий комплексообразования в растворе ионы металлов могут взаимодействовать с различными донорными атомами ГК. Объект нашего исследования - ПацГК, имеет в своем составе 5 донорных атомов: 2 атома азота и 3 атома кислорода.

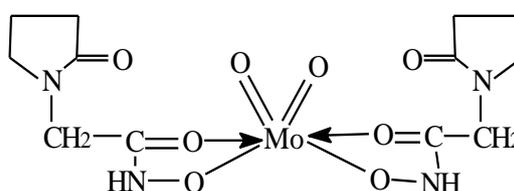
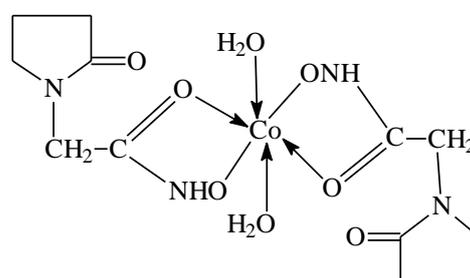
Способы координации ПацГК можно разделить на 3 типа, когда ион металла имеет в окружении: 1) - атомы кислорода; 2) - атомы кислорода и азота; 3) - все атомы азота. Для того, чтобы определить окружение для какого-либо металла, и тем самым предсказать структуру комплекса с ПацГК, достаточно воспользоваться концепциями метода жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО). Согласно этим концепциям, жесткие ионы металлов, такие как Fe(III), Mn(II), V(V), Mo(VI), UO₂(II) предпочитают координировать жесткие лиганды, т.е. имеющие в своем составе донорные атомы кислорода. Такие ионы, как Cu(II), Ni(II), Zn(II), относящиеся к промежуточному классу, предпочитают координироваться как с атомами азота, так и с атомами кислорода. Имеющиеся в литературе данные по исследованию кристаллической структуры и ИК-спектроскопических свойств комплексов с этими металлами в целом согласуются с данной концепцией.

Синтезированные в работе комплексы ионов переходных металлов в твердом виде не смогли быть получены в виде монокристаллов и по этой причине строение и способы координации были исследованы методом ИК-спектроскопии.

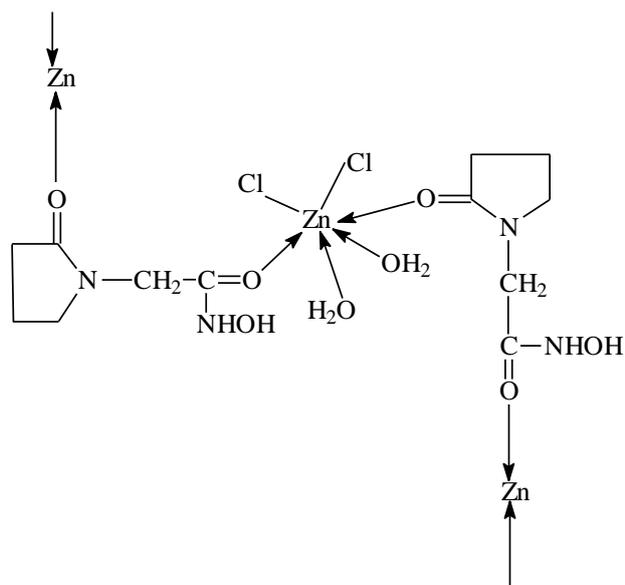
Для более точной интерпретации ИК-спектров использовались данные ИКС, полученные для комплексов пирарцетама с хлоридами и нитратами Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn, приведенные в работе [44].

Известно что, для комплекса хлорида кобальта с ПМ наблюдается координация через карбонильную группу кольца, в случае же комплексообразования нитрата кобальта с ПМ координационная связь локализуется через

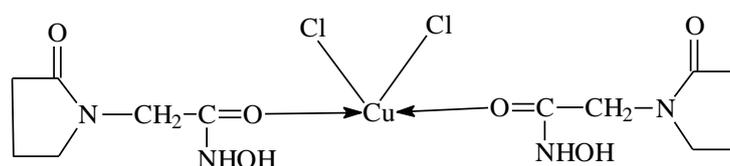
ацетамидную карбонильную группу. Нами на основании предложена бидентатная координация ионов кобальта при комплексообразовании хлорида кобальта с ПацГК через гидроксаматный фрагмент с депротонированием гидроксильной группы гидроксамового фрагмента. Такой способ координации наиболее характерен для гидроксамоновых кислот. При этом в ИК-спектре наблюдается исчезновение полосы $\nu_{(\text{OH})}$ и смещение полос $\nu_{(\text{NH})}$ и $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ (Амид I) гидроксамоновой группы. Положение $\nu_{(\text{C}=\text{O})_{\text{кольца}}}$ практически не меняется. Аналогичная картина наблюдается для комплекса с Mo(VI).

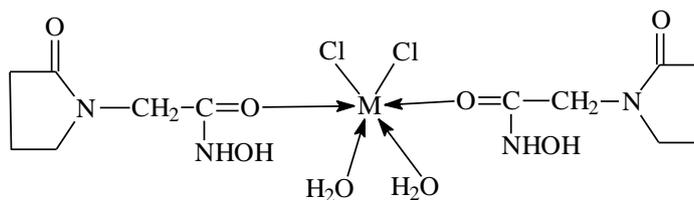


Для комплекса хлорида цинка с ПацГК нами предложена мостиковая структура, предполагающая координацию через карбонильные группы гидроксамового фрагмента и пирролидового кольца. При этом в спектре наблюдаются полосы $\nu_{(\text{OH})}$, $\nu_{(\text{NH})}$, а $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ (Амид I), $\nu_{(\text{C}=\text{O})_{\text{кольца}}}$ имеют малую интенсивность и смещены в короткочастотную сторону. Аналогичная картина наблюдается и для комплекса хлорида цинка с ПМ.



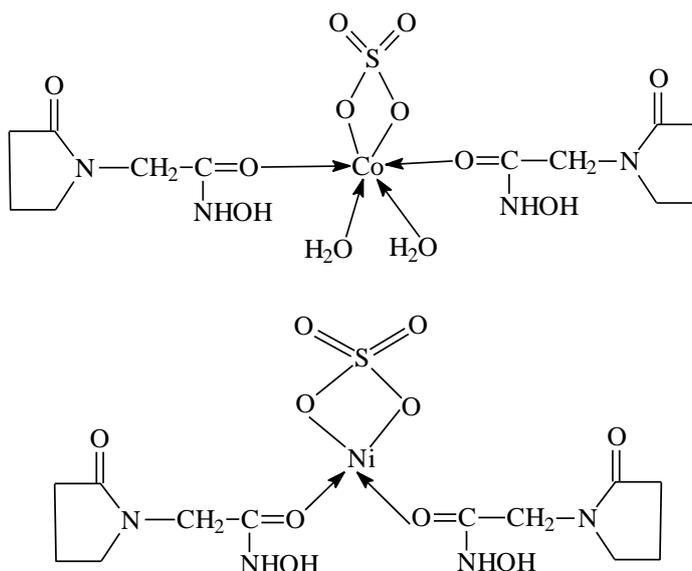
Остальные хлоридные комплексы меди, никеля, марганца имеют сходное строение. Предполагается монодентатная координация через карбонильную группу гидроксамового фрагмента аналогично комплексов хлоридов никеля, кобальта и нитрата меди с ПМ. В результате вхождения в состав комплекса 2 молекул воды реализуется октаэдрическое окружение вокруг ионов марганца и никеля. Однако молекулы воды не входят в состав комплекса хлорида меди имеющего, вероятно, тетраэдрическое или плоско-квадратное окружение иона металла. В спектре отсутствуют полосы $\nu_{(\text{OH})}$ молекул гидратной воды, наблюдаемые в комплексах марганца и никеля. Для всех комплексов в спектре имеются полосы $\nu_{(\text{OH})}$, $\nu_{(\text{NH})}$, а $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ гидроксамоовой группы в результате координации смещаются в короткочастотную сторону, а $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ кольца смещена в длинночастотную область, поскольку в результате координации происходит перераспределение электронной плотности.





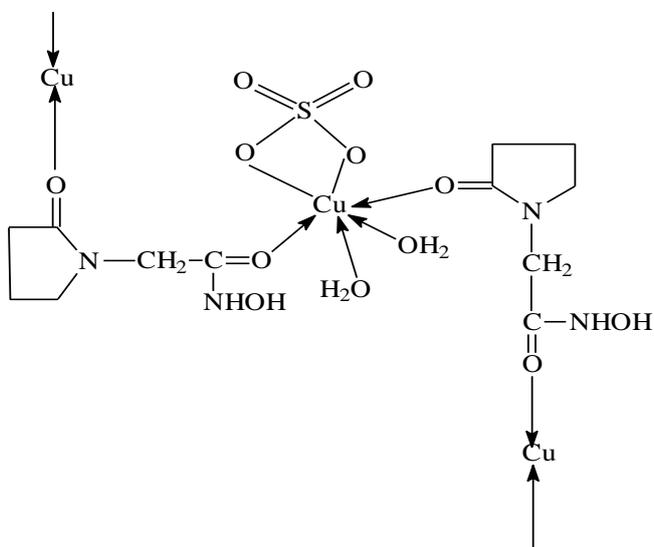
M=Ni, Mn

Замена ацидолиганда с хлорида на сульфат приводит и изменению способа координации. Для комплекса сульфата кобальта предполагается монодентатная координация через карбонильную группу гидроксамогo фрагмента аналогично комплекса нитрата кобальта с ПМ. В результате вхождения в состав комплекса сульфат-иона и 2 молекул воды реализуется октаэдрическое окружение вокруг иона металла. Подобная структура приписана нами и для комплекса ПацГК с сульфатом никеля, однако, молекулы воды не входят в состав комплекса и, вероятно, окружение иона металла тетраэдрическое или плоско-квадратное. В спектре отсутствуют полосы $\nu_{(\text{OH})}$ молекул гидратной воды, наблюдаемые в комплексе сульфата кобальта. Для обоих комплексов в спектре имеются полосы $\nu_{(\text{OH})}$, $\nu_{(\text{NH})}$, $\nu_{(\text{C}=\text{O})\text{кольца}}$, $\nu_{(\text{S}=\text{O})}$, а $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ (Амид I) гидроксамогo группы в результате координации смещаются в короткочастотную сторону.

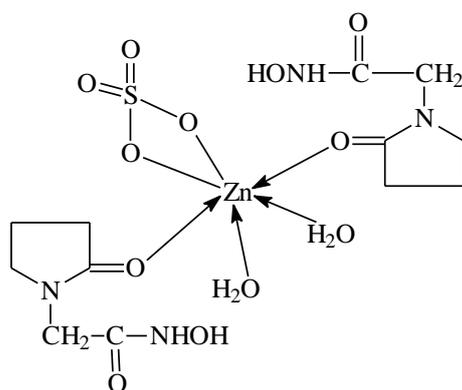


Для комплекса сульфата меди с ПацГК нами предложена мостиковая структура, предполагающая координацию через карбонильные группы гид-

роксамого фрагмента и пирролидового кольца. При этом в спектре наблюдаются полосы $\nu_{(\text{OH})}$, $\nu_{(\text{NH})}$, а $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$, $\nu_{(\text{C}=\text{O})_{\text{кольца}}}$ имеют малую интенсивность и смещены в короткочастотную сторону. Кроме того, имеются полосы $\nu_{(\text{OH})}$ молекул гидратной воды и полосы колебаний сульфата.



В случае комплекса сульфата цинка с ПацГК наблюдается монодентатная координация через кислород пирролидового кольца. Также в состав комплекса входит сульфат-ион и 2 молекулы воды. В ИК-спектре имеются полосы $\nu_{(\text{OH})}$, $\nu_{(\text{NH})}$, $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ (Амид I) гидроксальной группы, а $\nu_{(\text{C}=\text{O})_{\text{кольца}}}$ в результате координации практически исчезает. Кроме того имеются полосы $\nu_{(\text{OH})}$ молекул гидратной воды и полосы колебаний сульфата.



Таким образом, по результатам ИК- спектроскопических исследований комплексов установлено:

- ❖ для комплекса $\text{Co}(\text{L-H})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MoO}_2(\text{L-H})_2$ характерна бидентатная координация через атомы кислорода гидроксатового фрагмента с депротонированием гидроксильной группы;
- ❖ в комплексах хлоридов ПацГК преимущественно координирована в кетонной форме через карбонильный кислород гидроксаматной группы: $\text{Cu}(\text{L})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{L})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{L})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{L})_2\text{SO}_4$;
- ❖ Комплекс $\text{Zn}(\text{L})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеет монодентатную координацию через карбонильные группы пирролидового кольца;
- ❖ Комплексы $\text{Cu}(\text{L})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{L})_2\text{Cl}_2$ имеют полимерное строение с бидентатной мостиковой координацией через карбонильные группы гидроксатового фрагмента и пирролидового кольца.

Выводы

1. Синтезирована новая гидроксамовая кислота 2-оксо-1-пирролидонилацетгидроксамовая кислота и 10 новых комплексов с хлоридами и сульфатами меди, никеля, кобальта, цинка, марганца и парамолибдатом аммония, установлены их индивидуальность, состав и строение.

2. По сравнению с кристаллической структурой никотингидроксамовой кислоты структура пиррацетамгидроксамовой кислоты, характеризуется наличием 2 конформеров в элементарной ячейке кристалла. С $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}(=\text{O})\text{NHCOCH}_3$ и $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}(=\text{O})\text{NHCOR}$ (где R – атом металла) образуются комплексы. Замена пиридинового цикла на пирролидоновый цикл $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}(=\text{O})\text{NHCOCH}_3$, наблюдающейся для $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}(=\text{O})\text{NHCOCH}_3$, трехмерных $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}(=\text{O})\text{NHCOCH}_3$ и $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}(=\text{O})\text{NHCOR}$.

3. Квантово-химические расчеты пиррацетам- и никотингидроксамовой кислоты показали, что в реакциях комплексообразования координация к центральному атому происходит преимущественно через атомы кислорода. Распределение отрицательного заряда по молекуле ПацГК свидетельствует о преимущественной локализации отрицательного заряда на атомах кислорода и возможности существования 2 конформерных форм.

4. На основании зарядового приближения и анализов граничных орбиталей установлено, что координация лиганда к центральному атому должна осуществляться через атомы кислорода карбонильной и гидроксогруппы гидроксаматного фрагмента и карбонильной группы пирролидового кольца. Причем, для скрученной конформации А наиболее реакционноспособным

будет являться кислород пирролидонового кольца, поскольку гидроксамовая группа стерически затруднена. Для вытянутой конформации В наиболее вероятным будет образование координационной связи через стерически незатрудненный гидроксамовый фрагмент.

5. По результатам ИК- спектроскопических исследований комплексов установлено:

- для комплекса $\text{Co}(\text{L-H})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ характерна бидентатная координация через атомы кислорода гидроксамовго фрагмента с депротонированием гидроксильной группы;
- в комплексах хлоридов ПацГК преимущественно координирована в кетонной форме через карбонильный кислород гидроксаматной группы: $\text{Cu}(\text{L})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{L})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{L})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{L})_2\text{SO}_4$, $\text{MoO}_2 (\text{L})_2$;
- Комплекс $\text{Zn}(\text{L})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеет монодентатную координацию через карбонильные группы пирролидового кольца;
- Комплексы $\text{Cu}(\text{L})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{L})_2\text{Cl}_2$ имеют полимерное строение с бидентатной мостиковой координацией через карбонильные группы гидроксамового фрагмента и пирролидового кольца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ислам Каримов. Узбекистан по пути углубления экологических реформ. –Т.: "Ўзбекистон" 1995. 246с.
2. Ислам Каримов. Узбекистан на пороге XXI века. Угрозы безопасности, условия и гарантии прогресса. –Т.: Узбекистан, 1997. -315 с.
3. Ислам Абдуганиевич Каримов. Узбекистан на пути к великому будущему. На узбекском языке. Издательство «Ўзбекистон». 1998.
4. Пилипенко А.Т., Зульфигаров А.С. Гидроксамовые кислоты. – М. Наука, 1989. –С. 268-272.
5. Григорьева М.Ф., Слесарь Н.И., Церковницкая И.А. Экстракционно-фотометрическое определение ванадия различных степеней окисления с помощью гидроксамовых кислот. // Журн.аналит.химии, 1979, т.34, вып 11, 2171-2175.
6. Борзенкова Н.П., Бурмистрова Л.А. Экстракция бериллия бензгидроксамовой кислотой и некоторыми её производными. - // Журн.аналит.химии, 1972, т.27, вып.4, с. 682-685.
7. Rowlinson J.-Пат. № 3707602 (США), 1972; С.А., 1973, т. 78, 60041.
8. Peggy G.F.-Пат. № 2469717 (США, 1949; С.А., 1949,т.43, 4469.
9. Mathie A.F.-Bull.eoc.chim,Рг., 1953. N 5, 9D-22D.
10. Bauer Z., Exner O. - Angem.Chem., 1974,Bd.86,N 12,S.419.
11. Завражнина В.И., Артеменко А.И. - Сборник научных трудов МИСИ и ВТЙСМ. - М., 1976, т.4, вып.22, с.67.
12. Maleo R.E., Betty R.J. - Пат. № 3328138 (США), 1967;С.А., 1967, т.67, 75160.
13. Артеменко А.И., Тикунова И.В., Ануфриев Е.К. ИК- спектры некоторых о-ацильных производных гидроксамовых кислот.- // Журн. Прикл. спектроскопии, 1976, т.24, вып.3, с.487-490.

14. Усова Е.Н., Ворошин Е.М. Вопросы о строении бензгидроксамовых кислот и некоторых их производных. - // Докл. АН СССР, 1957, т.114, №1, с.120-123.
15. Махмудова Н.К. Кристаллохимия диоксокомплексов Мо(VI) с анионами гидроксамовых кислот. Автореф. дисс. канд. хим. наук- Москва, 1986, с.21
16. Khadikar P., Pol B., Ghaderian T., Joshi A. Molecular symmetry, mean amplitudes of vibration and thermodynamic functions of salicylhydroxamic acid (SHA)// Chim. Acta turc. - 1994. - V.22. - N 1. - P.85-95.
17. Kumar B.T., Kumar B.S., Bag S.P. Synthesis and spectroscopic studies of vanadium (VI) hydroxamates and their mixed ligated derivatives// J. Ind. Chem.Soc. A. - 1993. - V.32. - N 9. - P.776-780.
18. Артеменко А.И., Ануфриев Е.К., Тикунова И.В., Экснер О. О таутомерии гидроксамовых кислот и их производных// Журн. Прикл. Спектроскопии. -1980. - Т.33. - №1. - С.131-135.
19. Larsen J.K. Structural characteristics of the hydroxamic acid group. Crystal structure of formhydroxamic acid// Acta Cryst. B. - 1988. - V.44. - N 5. - P.527-523.
20. Bracher B.N., Small R.W. The crystal structure of acetohydroxamic acid hemihydrate// Acta Cryst. - 1970. - V. 26B. - P.1705-1709.
21. Glowiak T., Koralewicz M. Crystal and molecular structure of glycinehydroxamic acid // J. Crystallogr. Spectrosc. Res. -1985. -V.15.-№ 6. -P.621-628.
22. Larsen J.K. Salicylhydroxamic acid// Acta Cryst. B. - 1978. - V.34. - P.393-395.
23. Gotlischer S., Paulus H. Verfeinerung der kristallstruktur von (ethylendiamin) zink(II)-benzohydroxamathydrat. $ZnC_{23}H_{29}N_5O_7$ //Chem.Ber. - 1982. - Bd.115.-N1.-P.393-395.
24. Remko M., Mach P., Shleyer P.V., Exner O. Ab initio study of formhydroxamic acid isomers, their anions and protonated forms// J.Mol.Struct.Theo.Chem. - 1993. - V.98. - P.139-150.
25. Sekhon B.S. Ab initio study of thioformhydroxamic acid// J.Ind.J.Chem.

26. Kanoda M., Shinoda H., Kobashi K., Study of hydroxamic acids and their urease inhibitory potency by quantum chemistry calculation. II.// J. Pharm. Dyn. - 1983. - V.6. - P.61-70.
27. Munakata K., Kobashi K., Hase J. Quantitative structure-activity relationships between hydroxamic acids and their urease inhibitory potency // J.Pharm. Dyn. -1980. -V.3. -P. 457-462.
28. Kumaki K., Tomioka S., Kobashi K., Hase J. Structure-activity correlation between hydroxamic acids and their inhibitory powers on urease activity. I. Quantitative approach to the effect of hydrofobic character of acyl residue// Chem. Pharm. Bull. - 1972. - V.20. - N 8. - P.1599-1606.
29. Kanoda M., Shinoda H., Kobahi K. at al. Study of hydroxamic acids and their urease inhibitory potency by quantum chemistry calculation. II.// J. Pharm. Dyn. - 1983. - V.6. - P.61-70.
30. Van't Riet B., Kier L.B., Elford H.L. Structure-activity relationships benzohydroxamic acids inhibitors of ribonucleotide reductase// J. Pharm. Sci. - 1980. - V.69. - N 7. - P.856-857.
1994. - V.33A. - N3. - P.237-238.
31. Шарипов Х.Т., Махмудова Н.К.,Ходашова Т.С., Порай- Кошиц М.А. Кристаллохимия координационных соединений Мо (IV) с гидроксамовыми кислотами. Тбилиси -1980. С-80.
32. Шарипов Х.Т., Махмудова Н.К.,Ходашова Т.С., Порай- Кошиц М.А. Строение кристаллов комплексного соединения $\text{MoO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHO})_2 \cdot 2\text{HCONHCH}_3$ //Коорд. Химия. 1982. Т-8. Вып.1. С-117-121.
33. Шарипов Х.Т., Махмудова Н.К., Ходашова Т.С. и др. Кристаллическая структура диоксо-бис-бензгидроксамата Мо(VI) с метилэтилкетонем $\text{MoO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ // журнал структ. Химии.1985.т.26.№2. С-183-184.

34. Шарипов Х.Т., Махмудова Н.К., Ходашова Т.С. и др. Кристаллическая структура диоксо-бис-бензгидроксамата Mo(VI) с н-бутиловым спиртом // Коорд.химия.1982.т.8. С-535-540.
35. Шарипов Х.Т., Махмудова Н.К., Ходашова Т.С. и др. Рентгеноструктурное исследование кристаллов $\text{MoO}_2(\text{ONC}_6\text{H}_4\text{CONHO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Коорд.химия.1983. т.9.Вып.2. С-266-271.
36. Шарипов Х.Т., Махмудова Н.К., Порай-Кошиц М.А. и др. Кристаллическая структура диоксо-бис-пропиогидроксамата Mo(VI) // Коорд.химия.1989.т.15. Вып.8. С.1083-1087.
37. Шарипов Х.Т., Махмудова Н.К., Ходашова Т.С. и др. Кристаллическая структура соединения $\text{MoO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHO})_2 \cdot 2/3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ // Коорд. химия.1986.т.12. Вып. 6. С.846-852.
38. Шарипов Х.Т. Кристаллохимия и спектрохимия некоторых классов соединений d-, f-переходных металлов: Автореф. дис....докт.хим.наук. Ташкент, 1990.С-69.
39. Желтвай И.Н. Расчет констант устойчивости из данных рН-по-тенциометрического титрования. Комплекс программ для микро-калькулятора "Электроника БЗ-34". - М., 1985. - 83 с.
40. Rowland R., Meloan C. Molybdenum (VI) nicotinyhydroxamic acids chelate // Anal.Chem.-1964.-V.36.- P.1997-1998.
41. Brown D.A., Sechon B.S. Metall chelates with biologicfl activity. Part 4. Solution properties of iron (III)-histidinehydroxamic acid// Inorg.Chim.Acta. - 1984. - V.91. - N2. - P.103-108.
42. Ghosh M.K., Sur B., Chakraborty A.K. Metal complexes of salicyl-N- α -alanino hydroxamic acid // J.Indian Chem. Soc.-1984. -V.61.-N4. -P.282.
43. Кадырова З.Ч. Координационные соединения Mo(VI) с ароматическими моно- и алифатическими дигидроксамовыми кислотами: Дисс. Конд. Химю наук. -Ташкент, 1995.

44. Сабиров В.Х. Структурнохимические исследования комплексов переходных металлов с биологически активными органическими лигандами Автореф. дисс. докт. хим. наук. Ташкент, 1994, с.55. 66-68 Координ. Хиимия...
45. Сабиров В.Х., Порай-Кошиц М.А., Стручков Ю. Т., Юнусходжаев А.Н., Дусматов А.Ф. Кристаллическая структура динитратодиакво-*бис* (Пирацетам) Меди(II) // Коорд. химия.1992.т.18. Вып. 3. С.292-296.
46. Сабиров В. Х., Порай-Кошиц М. А., Стручков Ю. Т., Юнусходжаев А.Н., Дусматов А.Ф. Синтез и кристаллическая структура комплекса хлора цинка с пирацетаммом // Коорд. химия.1992.т.18. Вып. 3. С.307-311.
47. Сабиров В.Х., Порай-Кошиц М.А., Стручков Ю,Т., Юнусходжаев А.Н., Дусматов А.Ф. Кристаллическая структура дихлородиакво-*бис*- (пирацетам) кобальта(II) : способы координации и конформация пирацетама // Коорд. химия.1992.т.18. Вып. 6. С.614-619.
48. Сабиров В.Х., Порай-Кошиц М.А., Стручков Ю.Т., Юнусходжаев А.Н., Дусматов А.Ф. Синтез и кристаллическая структура комплекса нитрата цинка с пирацетаммом // Коорд. химия.1993.т.19. №. 1. С.81-85.
49. Жингуету Г.И., Артеменко А.И. Гидроксамовые кислоты (N-гидроксиамиды и их производные). – Кишинев: Штиинца, 1986. С-138.
50. Taberbero E., Minelli E.B., Prose V., Evcoli N. Antitryposonomal (T. venezuelense) and antimicotic effect of varios hydroxamic acids // Chem. Abstracts. -1983.- V.98. -191329r.
51. Daudon M., Guinet R., Carraz M. Hydroxamic acids with antibacterial activity // Chem. Abstracts. -1978.-V.89.-129285p.
52. Клименко Н.М., Зюбин А.С., Чаркин О.П. Квантовохимические расчеты электронных структур и свойств молекул в рамках приближенных схем нулевого дифференциального перекрывания // ЖСХ. -1977. –Т.18.-№2. С.348-374.
53. Войтюк А.А. Применение метода MNDO для исследования свойств и реакционной способности молекул //ЖСХ.-1988. –Т.29. -№1. С.138-162.

54. Кадырова З.Ч., Боселли Г., Парпиев Н.А. Кристаллическая и молекулярная структура 2-оксо-1-пирролидинацетатгидроксамовой кислоты // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Москва.- 2007.- С. 241i
55. Chaube A., Baveia A.K., Gupta V.K. Toxicity and spectrophotometric determination of sulfur dioxide in air using a new adsorbing agent // Analyst (London). -1984.-V.109. -N3. -p.391-394.
56. Дашевский В.Г. Полуэмпирические квантовомеханические методы расчета геометрии молекул и конформационных энергий // Успехи химии. 1973. -Т. 42 -№ 12. -С.2097-2129.
57. Кларк Т. Компьютерная химия -М.: Мир. -1990.-383С.
58. Гинейтите В.Л., Шатковская Д.Б. Применение теории возмущения к исследованию причин, обуславливающий различный характер индуктивного эффекта в квантово-химических расчетах // ЖСХ. -1985. Т.26.№6. С.42-46.

Список опубликованных работ

1. Джураев Ш., Туракулов Ж., Шарипов Х. Т., Дельяриди Е.А. Исследование комплексообразования РЗЭ с анионами дигидроксамовых кислот в растворах. Труды магистров научно-технической конференции «Умидли кимёгарлар-2008» ТХТИ. Ташкент. 2008, с.87.
2. Джураев Ш., Туракулов Ж., Кадырова З.Ч., Дельяриди Е.А., Шарипов Х. Т. Синтез и свойства некоторых азотосодержащих ароматических гидроксамовых кислот. Там же с.99.