

ЎЗБЕКИСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ЖОҚАРЫ ХӘМ ОРТА АРНАЎЛЫ ТӘЛИМ  
МИНИСТРЛИГИ

БЕРДАҚ АТЫНДАҒЫ ҚАРАҚАЛПАҚ МӘМЛЕКЕТЛИК УНИВЕРСИТЕТИ

УЛЫЎМА ХӘМ ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ КАФЕДРАСЫ

*Қол жазба хуқықында  
УДК 546.541.49. 547*

**Кудиярова Айгуль Даулетияровна**

«Бис-(имидазол) хәм бис–(бензимидазол)-2-оксиминокарбоксилат  
кобальт(III)тың комплекс бирикпелерин синтезлеў хәм изертлеў»

Қәнигелик 5A140501-Химия (илим бағдарлары бойынша))  
Магистр академиялық дәрежесин алыў ушын жазылған

## ДИССЕРТАЦИЯ

МАКда қорғаўға рухсат етилди:  
Магистратура бөлими баслығы  
\_\_\_\_\_доц. Гулимов А.Б.

Магистр жумысы кафедра мәжлисинде  
тыңланды хәм қорғаўға  
рухсат етилди:

Илимий басшы:  
х.и.к. доцент Узакбергенова З.Д

\_\_\_\_\_ Улыўма хәм органикалық химия  
кафедрасы баслығы:  
х.и.к, доцент Утениязов К.К.  
“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2014 ж.

**НӨКИС-2014**

## Мазмуны

Кирисиў.....	3
I-Бап. Әдебий шолыў .....	7
I. 1. Оксиминокарбон кислоталарының қурамындағы функциональ группалардың донорлық қәсийетлери.....	7
I.1.1. Карбоксиль топары-потенциал донор орайы.....	7
I.1.2. Оксими бар лигандлардың донорлық қәсийетлери.....	11
I. 2. Айырым 3d-металлардың оксими бар лигандлар менен координацион бирикпелери.....	14
I. 3. Имидазол хәм бензимидазолдың қурылысы хәм қәсийетлери.....	23
I. 4. Металлардың имидазол хәм бензимидазол менен комплекс бирикпелери.....	28
II-Бап. Тәжірийбе бөлими.....	36
II.1. Реактивлар, изертлеў усыллары хәм анализи.....	36
II.2. 2-Оксиминопропион кислотасының синтези.....	37
II. 3. 2-Оксимино-3-фенилпропион кислотаның синтези .....	37
II.4. Бис-(имидазол) хәм бис–(бензимидазол)-2-оксиминокарбоксилат кобальт(III)тың нейтраль комплекслериниң синтези.....	40
II.5. Бис-(имидазол)-2-оксиминокарбоксилат кобальт(III)тың анионлы комплекслериниң синтези.....	41
III-Бап. Нәтийжелерди талқылаў .....	44
III.1. Бис-(имидазол) хәм бис–(бензимидазол)-2-оксиминокарбоксилат кобальт(III)тың нейтраль комплекслериниң қурылысы.....	44
III.2. Синтезленген комплекс бирикпелерди ЯМР спектроскопиялық изертлеўлер.....	47
III.3. Бис(имидазол)-2-оксиминопропионат кобальт(III)тың қурылысы.....	52
III.4. Бис-(имидазол)-2-оксиминокарбоксилат кобальт(III)тың анионлы комплекслериниң қурылысы.....	55
III.5. $[\text{Co}(\text{V})_2(\text{Im})_2]_2[\text{Co}(\text{Im})_6]$ комплексиниң кристалл структурасы.....	56
Жуўмақлаў.....	66
Әдебиятлар дизими.....	67

## Киpисиў

**Жумыстың актуаллығы.** Президентимиз И. А. Каримовтың өсип баратырған жасларға тәлим-тәрбия бериўи ҳәр тәрәплеме күшейтиў, бәркамал инсанды тәрбиялаў, жаслардың саўатлылығын асырыў сыяқлы итибары менен быйылғы жыл «Саламат бала» деп аталды. Биз перзентлеримиздиң тек ғана физикалық руўхый саў болып өсиўи ушын, бәлким олардың ең заманагәй интеллектуал билимге ийе болған, ХХІ әсир талапларына толық жуўап беретугын бәркамал әўлад болып ер жетиўи ушын зәрүр барлық имканият ҳәм шараятларды жаратыўды өз алдымызға мақсет етип қойғанбыз [I,II].

Тәлим дизимин модернизациялаў ўазыйпасы тәлим процессин адамгершилик парадигмалары тийкарында шөлкемлестириўге қаратылған. Бул сиясий бағдарлар “Кадрлар тайёрлаў миллий дәстури” ҳәм “Тәлим туўралы” нызамларда өз көринисин тапқан [III, IV].

Соңғы жыллары биологиялық актив көп функционаллы лигандлар менен комплекс бирикпелерди синтезлеў ҳәм үйрениўге үлкен дыққат бөлинбекте.

Фармакологиясы жақсы үйренилген микроэлементлердиң бири кобальт болып табылады. Кобальт(III)тың қан айланысына тәсири ҳәм оның В<sub>12</sub> витамин молекуласы қурамындағы орны кеңнен мәлим [I]. Кобальт-организмде өтетуғын тиришилик процесслерине ҳәр қыйлы тәсир көрсетиўи менен ажыралып туратуғын микроэлемент болып табылады. Кобальт гормонлардың, витаминлердиң, ферментлердиң хызмети менен байланыслы болып, углевод, май, белок ҳәм минерал алмасыўға, көбейиў ҳәм өсиў функцияларына тәсир етеди. Кобальт қандағы гемоглобин ҳәм эритроцит муғдарын арттырып күшли гемопөзетик қәсийетке ийе болып табылады. Сонлықтан, оның биологик актив лигандлар менен координацион бирикпелерин синтезлеў, қәсийетлерин билиў - оның

координацион бирикпелериниң тири организм функциясына тәсирин хәр тәрәплеме үйрениў кереклигинен дерек береді.

Әсиресе, изертлеўшилерди кобальт(III)тиң оксими бар лигандлар менен комплекс бирикпелерин үйрениў үлкен қызығыўшылық туўдырмақта, өйткени ол айырым биохимиялық процесслерди моделлеўде, органикалық синтезде хәм айырым аминокислоталар синтезинде қорғаўшы группа ямаса химиялық процесслерде катализатор иретинде қолланылыўы мүмкин.

Координацион химияда тәбийғый бирикпелердиң структуралық аналогларын үйрениўге кең дыққат аўдарылмақта. 2-Оксиминокарбон кислоталары, өзиниң қурылысы бойынша  $\alpha$ -аминокислоталардың аналоглары болып табылады хәм оннан аминогруппа орнына оксимгруппасының болыўы менен ажыралып турады. Кең тарқалған биолигандлар менен қурылысы бойынша бундай ұқсаслыққа ийе болыўы, бир неше донор орайларына ийе болыўы, кислота молекуласынан протонлардың басқышпа- басқыш жулынып шығыўы, бир қатар теориялық хәм практикалық мәселелерди шешиўге мүмкиншилик береді (мысалы, координацион қәсийетке оксим хәм карбоксиль группалардың өз-ара тәсири, аминогруппаның оксим группасына өзгертилиўи нәтийжесинде лигандлардың координацион-химиялық қәсийетлериниң өзгериўи, хәм т.б.) Буннан тысқары органикалық ямаса комплекс бирикпе қурамына оксиминогруппаның киргизилиўи оның биологиялық активлигиниң артыўына алып келеді. Буған айырым еки валентли 3d-металлардың  $\alpha$ -оксиминокарбоксилатлары мысал бола алады.

Ал, имидазол ядросы болса адамзат тиришилиги ушын оғада әҳмийетли болған азотлы тийкар, витаминлер, ферментлер хәм аминокислотар қурамына киреди. Адамлар хәм хайўанлардың аўқатлық затларының әҳмийетли компоненти болып есапланған гистидин  $\alpha$ -аминокислотасы қурамына да имидазол сақыйнасы киреди.

Сонлықтан, жокарыда айтылғанларды есапка ала отырып кобальт(III)тиң 2-оксиминокарбон кислотасы менен бис(имидазол)лы комплекс бирикпелерин хәм олардың стереохимиясын үйрениў оғада *актуаль* мәселелердиң бири болып табылады.

**Жумыстың мақсети хәм ўазыйпалары.** Жумыстың мақсети биологик әҳмийетке ийе болған окиминокарбон кислоталары хәм олар тийкарында синтезленген 2-оксиминокарбоксилат кобальт(III)тың бис-(имидазол) хәм бис–(бензимидазол)лы комплекс бирикпелериниң физикалық хәм химиялық қәсийетлерин, алыныў усылларын, координацияланыўда лигандлар қәсийетлериниң өзгериўин, кеңисликте жайласыў структураларын, координацияланыў усылларын хәм әҳмийетин үйрениўден ибарат.

**Изертлеў мәселелери.** Кобальт(III) 2-оксиминопропионаты хәм 2-оксимино-3-фенилпропионатының имидазол хәм бензимидазол менен комплекс бирикпелерин синтезлеў; синтезленген комплекс бирикпелердиң курамы, курылысы хәм қәсийетлерин ИҚ -, ЯМР-, ПМР хәм басқада физика-химиялық анализ усыллары жәрдемінде изертлеў.

**Изертлеў предмети хәм объекти.** Изертлеў объекти 2-оксиминопропион, 2-оксимино-3-фенилпропион кислоталары, имидазол хәм бензимидазол гетероцикллик бирикпелери, кобальт микроэлементи болып табылады. Изертлеў предмети синтезленген комплекс бирикпелердиң курылысын хәм қәсийетин изертлеў болып табылады.

**Изертлеў усыллары.** Элементлик анализ, рентгеноструктуралық анализ, дериватографиялық анализ, электр өткизгишлигин өлшеў, ИҚ хәм ПМР-спектроскопия.

**Жумыстың илимий жаңалығы хәм әмелий әҳмийети.** 2-оксиминопропионат хәм 2-оксимино-3-фенилпропионат лигандлары тийкарында үш валентли кобальттың хәр қыйлы лигандлы имидазол хәм бензимидазоллы 4 комплекс бирикпелериниң синтез усылы ислеп шығылды. Элементлик анализ усылына тийқарланып комплекстиң

элементлик қурамы анықланды хәм олардың кеңісліктегі қурылысы, кобальттың лигандлар менен координациялануы усыллары рентгеноструктуралық анализ, дериватографиялық анализ, ИҚ хәм ПМР-спектроскопия усыллары бойынша анықланды. Сондай-ақ, синтезленген комплекс бирикпелердің электр өткізгішлігі үйренілді.

Лиганд тийкарында алынған комплекс бирикпелердің синтезлеп алыуы шәраятты хәм усыллары тууыслас координацион бирикпелердің мақсетке бағдарланған синтезин әмелге асырууда қолланылыуы, комплекс бирикпелердің координациялануы усылларын анықлауда спектроскопиялық мағлыұматлар сөзлик ретінде хәм жоқары оқыу орынларында қәнигелик пәнлерин өтиуде қосымша материаллар сыпатында бакалаврлар, магистрантлар, илимий изертлеушілер пайдаланса болады.

**Жумыстың апробациясы.** Магистрлик диссертация жумысының материаллары илимий әмелий конференция материаллары топламларында жәрияланды: 2013-жыл «Абат турмыс» жылына бағышланған «Илим ғумшалары» атамасындағы Республикалық илимий-әмелий конференция, Магистрантлардың илимий мийнетлеринің топламы, Нөкис-2013 хәм «Проблемы рационального использования и охрана биологических ресурсов южного приаралья» атамасындығы гезектегі V Халықаралық илимий-әмелий конференция (2014 ж) материаллары.

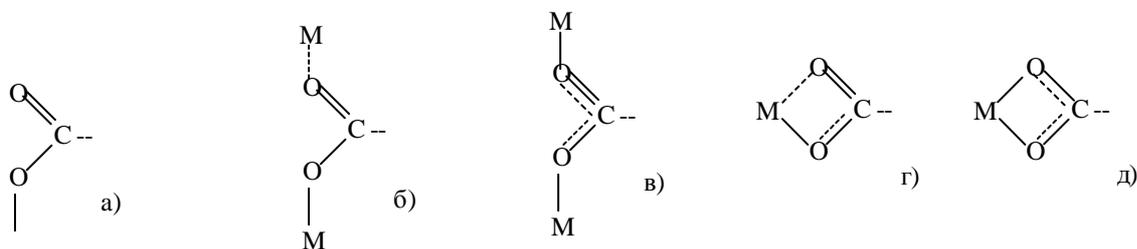
# I БАП. Әдеби шолыў

## I. 1. Оксиминокарбон кислоталарының курамындағы функциональ группалардың донорлық қәсийетлери

### I.1.1. Карбоксиль топары-потенциал донор орайы

2-Оксиминокарбон кислоталары бифункционаллы болып, курамында оксим хәм карбоксиль группасы болғанлықтан, бул группалардың комплекс дүзиўши қәсийетлерине тоқтап өтейик.

Комплекс бирикпелерде карбоксиль группа бир неше усыллар менен координацияланыўы мүмкин. Төменде аминокислоталардың комплекс бирикпелериниң кристалл структурасында анықланған карбоксил группалардың координацияланыў усыллары келтирилген [2]:



Бул сүүретте көрсетилген а) типтеги байланыста металл атомы карбоксиль топарының бир кислород атомы менен байланыс пайда етеди. Ал, б)типіндеги карбоксилли кислород еркин жайласқан хәм екинши металл атомы менен күшсиз байланысқан, кейинги в)типіндеги байланыста карбоксильли кислород атомлары бир типтеги байланыслар арқалы металл атомы менен биригип турыпты, соның менен бирге оның өзи металл атомлары ортасында симметриялық көпирше болып табылады. Металл атомлары менен байланысыўының г) хәм д)типлеринде карбоксиль топары бидентат лиганд түринде қатнасады хәм симметриялы емес төрт ағзалы хелат халқаны дүзеди. Жабық шынжырлы хелат халқаларда, металл-карбоксилли кислород атомы арасындағы байланыслар тийкарынан а), б), в)типінде ушырасады. Хелат халқаға карбоксиль топарының бир кислород атомы қатнасады хәм екинши кислород атомы еркин жайласқаны ушын водород байланыс ямаса қоңсы комплекс

бирикпеде жайласқан екінші металл атомы менен байланыс дүзе алады. Комплекслердің кристалл структурасында б) хәм в) типіндеги тәсирлесіулер жийи ушырасады, бул жағдай комплекслердің еритпелердеги димер хәм полимер жағдайында болыуының себепшиси болыуы мүмкин.

Изертленип атырған лигандтың курамында карбоксиль топары болғанлықтан, бул функционал топардың хәр қыйлы жағдайда координацияланыуында көрсететугын ИҚ спектрлери мәнислерине тоқтап өтеміз. Карбоксиль топары ИҚ-жutyлыу спектрлерінде өзине тән жutyлыу жолақларына ийе.

Бул областларға  $2500-2600 \text{ см}^{-1}$   $\nu(\text{OH})$ ,  $1650-1750 \text{ см}^{-1}$   $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  хәм  $1400-1450 \text{ см}^{-1}$   $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  жолақлары жатады. Карбоксиль топарының депротонлауы нәтийжесинде жutyлыу жолақларының төмен жийиликли областына жылжыуына алып келеди.

Изертленілген R-COOME дузлары қатарында металл-кислород атомлары арасындағы байланыстың беккемлигинің артыуы менен антисимметрик  $\text{COO}^-$  валентлик толқынлары төменлеп барады. Симметриялық көпирше структурасы жағдайында  $\text{COO}^-$  топарының толқын жийилигинің еки жолағыда металл атомының өзгеріуи менен бир тәрепке жылжыйды [3].

Карбоксил группаларының кислород атомы арқалы координацияланыу усылы хәм бул байланыстың беккемлиги бир неше себеплер менен яғный оның қандай металл ионы менен тәсирлесіу өзгешелиги хәм лигандта косымша қандай донорлық орайлардың болыуы менен анықланады.

Карбоксиль группаның депротонланыуы менен байланыслы болған эффектлер хәм оның қандай усыл менен байланысыуы карбоксиль группаның геометриялық параметрлерине тәсир көрсетеди. Карбоксиль группасы протонланған жағдайда C-O байланыс узынлығы бойынша протонланған хәм протонланбаған (орташа  $1,36$  хәм  $1,23 \text{ \AA}^0$ ) кислород

атомлары ажыралып турады. Депротонланыў жоқарыда көрсетилген айырмашылықтың резонанслық теңлесий есабынан жоқ болыўына алып келеди: ионланған координацияланбаған карбоксиль группасы ушын еки аралықта С-О ушын бир қыйлы (орташа шама менен  $1,26 \text{ \AA}^0$ ). Карбоксиль группа монодентант координацияланғанда С-О байланысының бир қанша узайыўы (координацияланған ушын) хәм С-О байланысының сәйкес түрде қысқарыўы (координацияланбаған жағдайында) байқалады. Аралықтағы айырмашылықлар протонланған жағдай ушын киши болады [4,5].

ИК спектроскопик усылды қолланыў рентгеноструктуралық мағлыўматлар болмаған жағдайларда лигандтың координацияланыў характери ҳаққында баҳалы мағлыўмат береді. Сонлықтан, карбоксиль группаларының координацияланыў усылы ИК спектрине тийкарланып анықланған жағдайларға тоқтап өтеміз.

ИҚ спектринде карбоксиль группаның координацияланыў усылы  $\nu_s$  хәм  $\nu_{as}(\text{COO})$  жийликлериниң жағдайына қарап шешиледі. Мәлим болғанындай, депротонланыў аминокислоталардың протонланған формасына тән болған жутылыў жолақларының  $\nu(\text{C}=\text{O})$  хәм  $\nu(\text{C}-\text{O})$  жоқ болыўына (бул ИҚ спектринде  $1700-1750$  хәм  $1230-1200 \text{ см}^{-1}$  де байқалатуғын жолақлар) карбоксилат ион ушын тән болған  $1400(\nu_s)$  хәм  $1550-1610 \text{ см}^{-1} (\nu_{as})$  жутылыў пайда болыўына алып келеди. Транс-бис мыс ( $\text{D,L-}\alpha$ -аланинаттың спектринде  $1600-1590 \text{ см}^{-1}$  областларда күшли жутылыў жолақларының пайда болыўы хәм бундай жутылыўдың  $1724 \text{ см}^{-1}$  де болмаўы  $3d$ -металларының аминокислоталар менен комплекслеринде мыс-карбоксиль байланысынын ионлық екенін көрсетеді. Мыс комплексиниң  $\text{CuR}_2$  ИҚ спектрлеринде ( $\text{HR}=\text{L}$ -серин,  $\text{L}$ -тирозин,  $\alpha$ -треонин) карбоксил группаның валентлик тербеліс жийиликлері  $1600-1590 \text{ см}^{-1}$  хәм  $1400 \text{ см}^{-1}$  областларында байқалады [6].

Бул комплекслер ушын  $\nu_{as}(\text{COO})$  хэм  $\nu_s(\text{COO})$  жийиликлеринин айырмасы 220,195 хэм 175  $\text{cm}^{-1}$  хэм Cu-O байланысының ковалентлик дәрежесине пропорциональ.

Карбоксилатлардың ИҚ спектрлери бойынша кең тарқалған әдебиеттерде [7] спектрлерди анализлеуде байқалған айырым нызамлылықтар келтирилген. Солай етип, карбоксиль группа монодентат координацияланғанда еки кислород атомының эквивалентлиги жоқ болады хэм бул  $\nu_{as}$  жийилигинин артыуы хэм  $\nu_s$  жийилигинин кемейуи хэм еркин карбоксилатларға тән шамаларға салыстырғанда  $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$  мәнісинин артыуына алып келеди. Кобальттың аминокислоталы комплекси  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{R})\text{H}_2\text{O}]$ , (бул жерде  $\text{DH}_2$ -диметилглиоксим,  $\text{HR}$ -аминокислота (аланин, глицин, фенилаланин)) ушын ИҚ спектринин мағлыұматы [8] әдебиетте келтирилген. Бул комплекстин спектринде  $\nu_s(\text{COO})$  жолағы карбоксиль группаның координациялануы нәтийжесинде координацияланбаған аминокислоталардың ионына салыстырғанда 30  $\text{cm}^{-1}$  ге киши мәниске қарай жылжыған. Бул  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{R})\text{H}_2\text{O}]$  комплексинде карбоксиль группаның монодентант координацияланғанын көрсетеди.

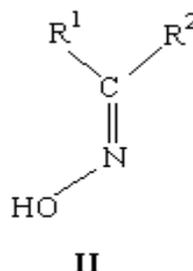
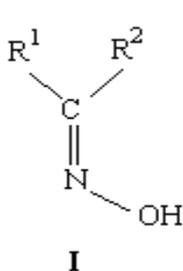
Мыстың аминокислоталы комплексинин  $\text{Cu}(\text{HQ})\text{R}(\text{H}_2\text{O})_2$  ( $\text{HR}$ -глицин, аланин,  $\text{H}_2\text{Q}$ -аминодисульфид кислотасы) спектринде  $\nu_{as}(\text{COO})$  хэм  $\nu_s(\text{COO})$  (1610-1620 хэм 1385-1395  $\text{cm}^{-1}$ ) жолақтары  $\text{H}_2\text{Q}$  спектрине салыстырғанда жоқары хэм төмен жийиликлерге қарай жылжыуы, карбоксилат группаның симметриялы емес координацияланғанын көрсетеди [8]. Кобальттың комплекслеринин  $[\text{Co}(\text{R})_2\text{EtOH}]$  хэм  $[\text{Co}(\text{R})_2 \cdot \text{EtOH}] \cdot \text{O}_2 \cdot \text{EtOH}$  бул жерде  $\text{HR}$ -триптофан, ИҚ спектрлеринде 1600, 1605 хэм 1415, 1390  $\text{cm}^{-1}$ лерде байқалған жолақтар карбоксиль группаның симметриялық хэм антисимметриялық валентлик тербеліслерине жатады. Екинши комплекстин спектринде  $\nu_{as}(\text{COO})$  тарқалуы байқалған, бул кислородлы көпіршеси бар кобальттың димер комплексине характерли екенлиги көринеди. Солай етип, координацияланғанда анионның

спектрине салыстырғанда ассиметрик тербеліс жийилигі артады, ал симметрик тербеліс жийилигі кемейеді.

Жоқарыда айтылғанлар көпшилік жағдайда карбоксиль группаның координацияланыуы усылын ИҚ спектр мағлыұматларына тийкарланып анықлауға болатугын көрсетеді. Бірақ, координацияланыуы усылын жетерли түрде билиуы ушын басқа да физико-химиялық ямаса физикалық усыллар (рентгеноструктуралық анализ, ЯМР-спектр хәм т.б.) қолланыуы керек.

### I.1.2. Оксими бар лигандлардың донорлық қәсийетлери

Үйренилип атырған лигандлардың қурамында донор орайлардың бири оксиминогруппа болып табылады. Әдетте, оксиминогруппаның металл ионы менен координациясы хелат цикл пайда етеді. Бунда лиганд қурамындағы басқа да функциональ группаларда қатнасыуы мүмкин. Сонлықтан, оксиминогруппаның координацион-химиялық қәсийетлери қоңсылас донор группалардың характери менен анықланады. Оксиминогруппаның донор группаларға салыстырғандағы ориентациясы металлоцикллердің пайда болыуы мүмкиншиликлерине тәсир етиуи мүмкин. Оксимлер еки хәр қыйлы геометриялық изомер формаларда яғный қоңсылас группаларға салыстырғанда син (I) хәм анти (II) жағдайда болыуы мүмкин (R?).



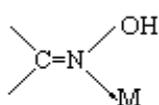
Геометриялық изомерияның бұл түрлерінің болуы молекулалардың электронлық хәм стерик өзгешеликлеріне байланысly болады.

Оксиминогруппаның кислота-тийкарлық қасийетлері оның қоршауындағыларға да байланысly болады. Қәдимги алифатик оксимлер ушын ионланыу рКа шама менен 10-11 болады [9]. Бирақ, электрон-акцепторлық орынбасарлар қатынасында рКа бир неше бирлікке кемеийуі мүмкин. Сондай-ақ, металл ионы менен комплекс пайда болуы да оксим протонының рка төменлеуіне алып келеди.

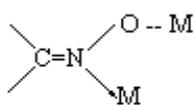
Оксими бар лигандлардың металл ионлары менен тәсирлесийу өзгешеликлері хәм олардың координацион бирикпелерінің курылысы жеткиликли дәрежеде кең уйренилген.

Оксим группаның өзи бекем координацион байланыс дүзбейди, бирақ ол жабық циклдің бөлеги болып сеапланғанда, оксим азоты күшли донор қасийетин көрсетеди.

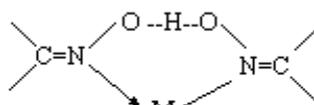
Көпшилик мағлыұматларға қарағанда [3, 10] оксим группасы металл ионлары менен төрт түрли усуллар менен координацияланыуы мүмкин (III-VI).



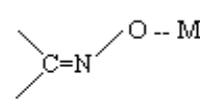
III



IV

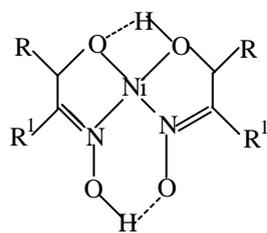


V



VI

Көпшилик изертлеулер нәтийжелеріне қарағанда оксим группаның N-координацияланыуы усылы қолай болады. Киния мийнетінде [3] никельдің алифатик гидроксидоксим менен комплексінің Ni(HQ)<sub>2</sub> симметриялық структурасы берилген.



VII

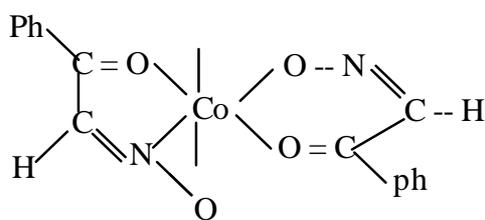
(R, R'-алкил, арил)

Авторлардың пикиринше бундай структураның болыуы ПМР спектрынде 12,4 хәм 17,5 м.ү. областында тураксыз протон сигналларының болыуы менен түсиндириледі.

Ионланған оксиминогруппаның кислород атомы аркалы координациясы жүдә сийрек ушырасады. Пиразол–4,5-дион-5-оксимнің Fe(II) менен комплексінде оксим группасының орайлық атом менен кислород аркалы байланысқанлығы магнитлик сиңириўшилигине тийкарланып анықланған.

Изонитрозомонокетонлар ушын оксим группасының бир координацион сфера ишінде хәр қыйлы координацияланыўы анықланған [11].

Изонитрозоацетофенонның (Q) кобальт пенен комплексінде CoQ·H<sub>2</sub>O бир лигандтың оксим группасы азот аркалы, баскасы кислород аркалы координацияланған.



VIII

Оксиминогруппаның депротонланыўы хәм координациясы оның геометриялық параметрлериниң өзгериўине алып келеді. Оксиминогруппа протонланғанда N-O аралығы C=N (1,38-1,41 хәм 1,25-1,28Å<sup>0</sup>) салыстырғанда үлкен болады, бул C=N дағы қос байланыс хәм N-O байланыстағы жалғыз байланысқа жуўап береді [12-13].

Протонланған жағдайда координациялануы геометриялық өзгерістерге алып келеді; N-O байланыс ұзындығы координацияланбаған жағдайға салыстырғанда қысқарады ( $1.36-1.39\text{Å}$ ), ал C=N аралығы керісінше артады ( $1.26-1.30\text{Å}$ ) [14]. Мысалы,  $\text{Na}[\text{Ni}(\text{HB})(\text{Py})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{B}$  2-гидроксимино-3-фенилпропион қышқылы),  $\nu(\text{N-O})=1.36\text{Å}$ ,  $\nu(\text{C=N})=1.31\text{Å}$  [18]. Депротонланған оксиминогруппа координацияланғанда N-O аралығы  $1.27-1.32\text{Å}$  қысқарады, ал C=N азырақ артады ( $1.29-1.32\text{Å}$ ) [14].

Көбінесе арқалы координацияланған оксиминогруппаларда бұл байланыс ұзындықтары протонланған және депротонланған жағдайлар арасында аралық мәнілер менен сипатталады ( $1.33-1.36$  N-O үшін және  $1.27-1.30\text{Å}$  C=N үшін)  $\text{Ni}_2(\text{HA})_2 \text{A}(\text{Im})_5\cdot\text{EtOH}$  комплексінде 2-гидроксиминопропион қышқылы әрқайсысы депротонлануы жағдайында болады және екі молекуласы карбоксиль топтары бойынша депротонланған, ал біреуі хелатты-көбінесе функциясын орындай отырып, карбоксиль және оксим топтары бойынша депротонланған.

## **I. 2. Айырым 3d-металлардың оксими бар лигандтар менен координацион бирикпелері**

Оксиминогруппаның координациялануы үшін көпшілік жағдайда комплекс және лигандтардың ИҚ спектрлеріне тәуелді анықталады. Оксими бар бирикпелердің ИҚ спектрлерінде сипатты валенттік тербелістер жиіліктеріне  $\nu(\text{N-O})$ ,  $\nu(\text{C=N})$ ,  $\nu(\text{OH})$  кіреді. Координацияланбаған оксиминогруппа үшін бұл тербелістердің жиіліктері жолақтары  $900-1050$ ,  $1520-1680$  және  $3200-3600\text{ см}^{-1}$  аймақтарда жатады. Комплекс пайда етуде протонланған және депротонланған оксим топтары әрқайсысы болады. Киней және Оссео-Асаре көрсетілуінше, мыс(II) және никель(II)дің 5,8-диэтил-7-гидрокси-6-додеканоксим менен

комплекс бирикпесиниң ИҚ спектринде лигандтың  $\nu(\text{C}=\text{N})$  валентлик тербеліс жийилиги координацияланыу нәтийжесинде төмен толқын санларына карай жылжыйды. Бул жылжыу металл-лигандтағы  $d \rightarrow \pi$  тәсирлесиудің нәтийжеси болып табылады [15].

Бундай жылжыу оксим группасы бойынша депротонланған лиганды бар комплекс спектринде байқалады.

Протонланған оксим группасының координациясы  $\nu(\text{N}-\text{O})$  жолағының  $20-80 \text{ см}^{-1}$  ге жокары жийиликли жылжыуына алып келеди [16].

Оксим группасының азот атомы арқалы координацияланыуы  $\text{MX}_2\text{Q}_n$  ( $\text{M}=\text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Fe}(\text{II}); \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, n=2,4; \text{Q}$ -ацетальдоксим, бензальдоксим) комплексинде байқалады. Сондай-ақ, бул олардың рентгеноструктуралық изертлеулері нәтийжесинде дәлилленген. Булардың ИҚ спектрлеринде  $\nu(\text{N}-\text{O})$  ( $\Delta=23 \text{ см}^{-1}$ ) хәм  $\nu(\text{C}=\text{N})$  ( $\Delta=5-10 \text{ см}^{-1}$ ) артыуы байқалады.

Шукла х.б. [17] өз мийнетлеринде  $3d$  металлардың фуран-2альдоксим менен координацион бирикпелеринде  $\nu(\text{C}=\text{N})$  ( $\Delta=30 \text{ см}^{-1}$ ) жутылыу жолақларының жокары жийиликли жылжыуына тийкарланып  $\text{NOH}$ -группа кислород арқалы байланысқан деген жуумаққа келеди.

Айырым уақытлары оксиминогруппаның координацияланыуы нәтийжесинде  $\nu(\text{N}-\text{O})$  жолақларының төмен жийиликли жылжыуы байқалады. Темир (III)дің кетоксим менен  $[\text{FeX}_2\text{Q}_2]\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}; \text{Q}$ -ацетальдоксим, бензальдоксим) комплексинде  $\nu(\text{N}-\text{O})$  жолағы төмен жийиликли жылжыуға ийе. Бул кетоксимнің кислород атомы арқалы координацияланғанын көрсетиледи. Сондай-ақ, бундай координацияланыу усылы темир(III)дің кислородқа тууыслығы темир(II), кобальт(II) хәм никель(II)ге салыстырғанда үлкен болыуы менен дәлиллеп көрсетеди. Бул жерде оксимлер ушын жүдә сийрек ушырасатуғын  $\text{NOH}$  группаның кислород атомы арқалы координацияланыуы байқалады.

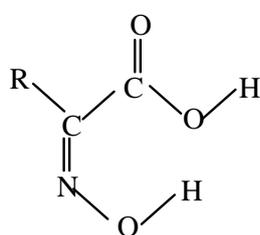
Протонланған оксим группасының координацияланыуы нәтийжесінде  $\nu(\text{C}=\text{N})$  жийилиги жоқары толқын санларына қарай 20-30  $\text{см}^{-1}$  жылжыйды [16]. Темир(II), кобальт(II) хәм никель(II)дің 4-оксимино-2-пирозолин-5-оны лиганды менен  $\text{MQB}_2$  ( $\text{B}=\text{Py}$ ,  $\text{pic}$ ) комплекслерінде оксим группаның депротонланған азот арқалы координацияланыуы  $\nu(\text{C}=\text{N})$  жолағының төмен жийиликли хәм  $\nu(\text{N}-\text{O})$  жолағының жоқары жийиликли жылжыуы менен көрсетиледи.

Темирдің изонитрозо- $\beta$ -кетон менен пиридин қатнасындағы  $\text{FeQ}_2\text{B}_2$  комплексінде оксиминогруппаның депротонланғанлығы  $\nu(\text{C}=\text{O})$  хәм  $\nu(\text{N}-\text{O})$  жийиликлериниң мәнисине тийкарланып анықланған.

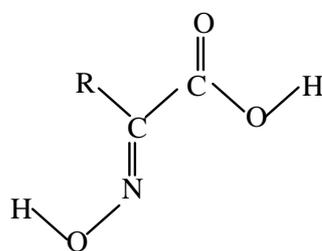
Кислород арқалы координацияланған лигандтың карбониль группасының  $\nu(\text{C}=\text{O})$  тербеліс жийилиги ( $1680-1700\text{см}^{-1}$ ) N-координацияланған лигандтың тербеліс жийилигине ( $1640-1670\text{ см}^{-1}$ ) салыстырғанда жоқарыда жатады.  $\nu(\text{N}-\text{O})$  ушын карама-карсы жағдай байқалады.

$\text{CoQ}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Q-изонитрозоцетофенон) комплексінде  $\nu(\text{N}-\text{O})$  ушын еки жутылыу жолақлары  $1175-1188\text{ см}^{-1}$  хәм  $1232-1240\text{ см}^{-1}$  областларында байқалады [11]. Төмен энергетикалық жутылыу жолағы O-координацияланған, ал жоқары энергетикалық жутылыу жолағы N-координацияланған лигандқа жууап береді. Солай етип, бул комплексте лигандтың оксим группасының биреуі азот, екіншиси кислород арқалы координацияланған. 2-Гидроксиминопропион ( $\text{H}_2\text{A}$ ) хәм 2-гидроксимино-3-фенилпропион ( $\text{H}_2\text{B}$ ) кислотасы курамында торт донор атомы бар еки функциональ группа бар.

Азометин байланысы этирапында жоқары энергетик барьерге айланысын есапқа ала отырып қарап өтилип атырған кислоталар син(IX) хәм анти(X) изомерлерде болыуы мүмкин:

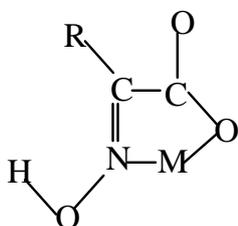


IX

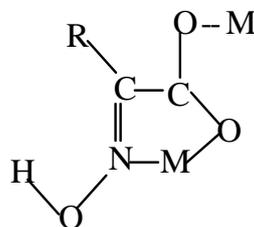


X

2-Оксиминокарбон кислоталары,  $RC(NOH)COOH$ , (R-алифатик радикал) еки тийкарлы болып есапланады. Бул кислоталарда карбоксил хэм оксим протонларының диссоциацияланыу константалары хэр қыйлы ( $pK_{COOH}=3,6$ ;  $pK_{NOH} = 10-11$ ) [9]. Сонлықтан олар металл ионлары менен монодепротонланған формада болыуы мүмкин:

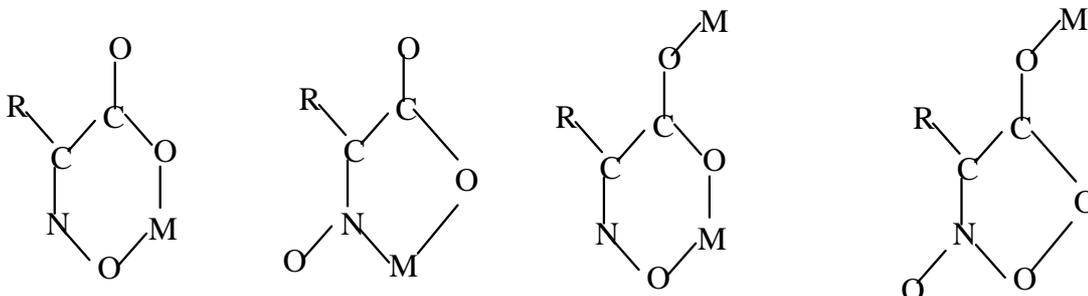


XI



XII

Монодепротонланған лиганд жағдайында координацияланыу усылы XI ең қолайлы болып, буны карап атырған кислоталардың анти формасы пайда етеди. Бул жағдайда бес ағзалы металлоцикл пайда болады [4]. Еки мәрте депротонланған лиганд ушын төмендеги структуралар болыуы мүмкин:

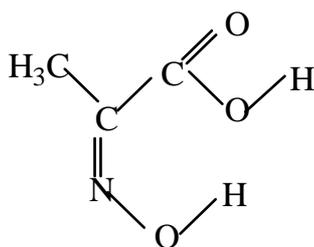


Оксим группаның депротонланыуы алты хэм бес ағзалы циклдердің пайда болыуына алып келеди.

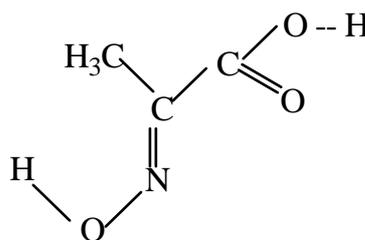
2-Оксиминокарбонкислоталарында антиконфигурацияның болыуы 2-оксиминопропионат пиридинийдің  $[\text{PyH}]^+[\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})(\text{COO})]^- \cdot \text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})(\text{COOH})$  рентгеноструктуралық анализін үйреніу жууымақлары нәтижесінде анықланған [18].

Бұл комплексте гидроксиминокарбон кислоталары депротонланған хәм протонланған жағдайда болыуы оның ИҚ-спектрлерінде айқын көринеді.  $[\text{PyH}][\text{HA}] \cdot \text{H}_2\text{A}$  комплексі спектрінде  $1700$  хәм  $1610 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}=\text{O})$  хәм  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ ) сондай-ақ,  $1045$  хәм  $1015 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu(\text{N}-\text{O})$ ) областларында жутылыу жолақларының болыуы молекуланың протонланған жағдайына сәйкес келеді.  $^1\text{H}$  хәм  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектрлері жәрдемінде еритпеді 2-гидроксиминопропион хәм 2-гидроксимино-3-фенилпропион кислоталарының анти-конфигурацияда болыуы байқалады [19].

Квантохимиялық есаплаулардың көрсетиуінше 2-оксиминокарбоксилат анион - син конфигурацияда ғана (XIII) болыуы керек:



XIII



XIV

Бұл келіспеушіліктер квантохимиялық есаплаулар изомерленген молекулалар үшін яғнай молекулалар ара хәм ишки молекулалар-ара водородлық байланысты есапқа алмаған жағдайда алып барылған деп түсіндириледі. Водородлық байланыстың болыуы  $\text{N}-\text{O}$  ( $1,28\text{Å}^0$ ) хәм  $\text{C}=\text{N}$  ( $1,31\text{Å}^0$ ) байланыс узынлықларында айырмашылықтарды XVII структура үшін есапқа алыу,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NOH})\text{COOH}$  үшін есаплаулардың хәр қыйлы мәніске ийе болыуына алып келеді.

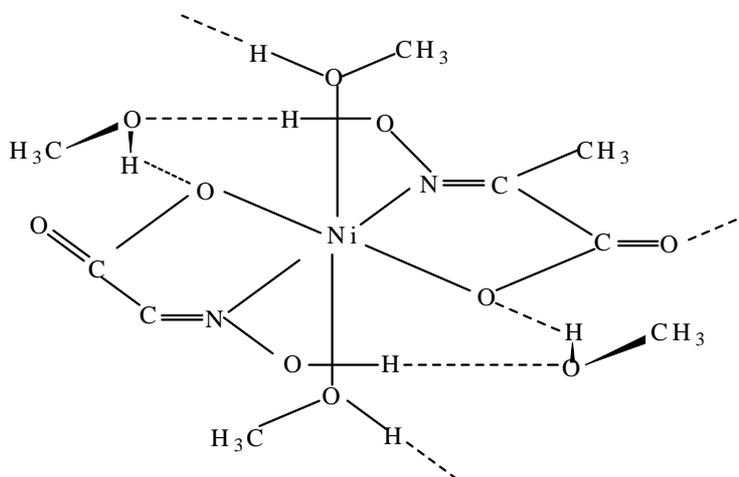
2-Оксиминокарбонкислоталары бұрыннан белгили болғаны менен, оның тийкарында комплекс бирикпелерди систематикалық түрде үйрениў алып барылмақта.

Кобальт(III)тың курамында оксим хәм карбоксиль группасы бар лигандлар менен комплекс бирикпелери ҳаққында мағлыўматлар әдебиятларда дерлик ушырамайды. Сонлықтан, төменде еки валентли 3d-металлардың 2-оксиминокарбон кислоталары менен тәсирлесий өзгешеликлерине тоқтап өтемиз.

Еки валентли 3d-металлардың 2-гидроксиминокарбоксилатлар суўда хәм күшсиз донорлы органикалық ериткишлерде қыйын ерийтуғын болғанлықтан, оларды металл(II) дузларының суўлы ямаса суўсыз еритпелерине ( $C_2H_5OH$ ,  $CH_3CN$ ,  $CH_3COCH_3$ ) 2-оксиминокарбон кислоталарын тәсир еттирип алыўға болады [16,20].

Хәр қыйлы физико-химиялық усыллар менен 2-гидроксиминокарбоксилат анион бидентат лиганд ретинде болыўы хәм оның бирикпелериниң октаэдрлик курылыска ийе екенлиги анықланған. Рентгенофазалық анализ мағлыўматларына карағанда тек мыс хәм цинкниң 2-гидроксимино-3-фенилпропионаты ғана бир қыйлы структураға ийе.

$M(NA)_2 \cdot 2H_2O$  ( $M=Ni(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ ) комплекслериниң ИҚ спектрлеринде лигандтың калийли дузларына салыстырғанда  $\nu_{as}(COO)$  тербелис жийилигиниң  $15-90 \text{ см}^{-1}$  ге, ал  $\nu(NO)$  тербелис жийилигиниң  $35-70 \text{ см}^{-1}$  ге артыўы байкалады. Комплекс бирикпелердиң ИҚ спектринде  $820-860 \text{ см}^{-1}$  областларындағы жутылыў координацияланған суў молекуласының тербелислерине, ал  $3600 \text{ см}^{-1}$  жокарысында кең жайылған жутылыў комплекслердиң кристалл структурасында курамалы водородлық байланыстың болыўы менен түсиндириледи (с. XV)

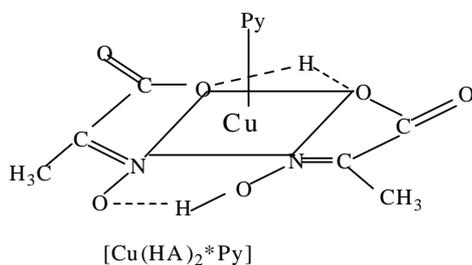


XV

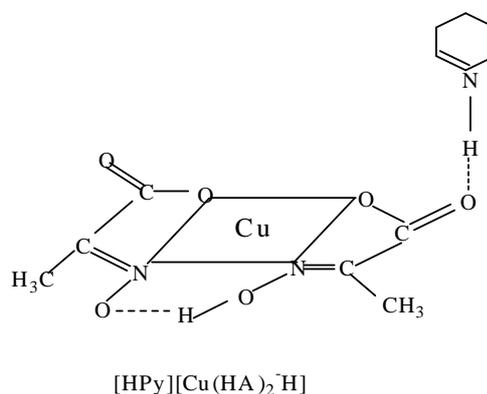
Физико-химиялық изертлеулер нәтижелерине қарағанда  $Mn(HA)_2 \cdot 0.5H_2O$  басқа металлдың 2-оксиминопропионатларынан ажыралып тұрады. Бұл комплекстің ИҚ спектрінде тийкарығы жутылыу спектринің тарқалыуы лигандтың 2 түрлі координацияланғанын көрсетеді. Бундай жуумақты рентгеноструктуралық анализ нәтижелеринен де көриуге болады [21].

2-Оксимикарбон кислоталарының монодепротонланған жағдайда болыуы  $M(HL)_2 \cdot 2Amin$  ( $M=Ni, Co, Zn, Cu; Amin=Py, NH_3$ ) комплекслерінде көриуге болады [22].

Ал, мыс(II) 2-оксиминопропионатының пиридин менен комплекс бирикпеси  $[Cu(HA)_2 \cdot 2Py]$  еки изомер формада синтезлеп алынған. Оның биреуі тойғын кызыл ренге ийе болып тегис квадрат структураға (XVI), ал екіншиси артықша муғдардағы пиридин катнасында синтезленген жасыл реңли комплекс квадрат-пирамидалы структураға (XVII) ийе.

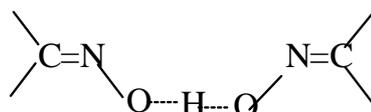


XVI



XVII

Артықша муғдардағы пиридиннің мыс(II) нитраты хәм Н<sub>2</sub>В (2-гидроксимино-3-фенилпропион кислота) қатнасында синтезленген комплекси [CuВ·2Ру·Н<sub>2</sub>О] [16] тек ғана бир бидентат координацияланған ацидоионға ийе. Бул комплекстиң ИҚ спектринде  $\nu(\text{NO})$  (1120 см<sup>-1</sup>) хәм  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  (1645 см<sup>-1</sup>) жутылыў спектрлери байкалады. Электрон жутылыў спектрлеринде жутылыў жолақларының курамы, магнит моментиниң мәниси бул комплексте пиридин молекуласы транс-жағдайда жайласқанын хам комплекстиң тригональ-бипирамида структураға ийе екенлигин көрсетеди. Сондай-ақ,  $\nu(\text{NO})$  жутылыў жолағының жоқары жийиликли жылжыўы (M=Ni, Cu, Zn; n=1-2) бирикпелеринде де байкалады. Бул жағдайда  $\nu(\text{NO})$  тербелис жийилиги ишки комплексли бирикпелерге салыстырғанда 50-100 см<sup>-1</sup> жоқары [22]. Бул оксим группасының депротонланыўы менен түсиндириледи. Бирақ, әдебиятлардағы мағлыўматларға қарағанда NOH группасының депротонланыўы хәм оның азот атомы арқалы координациясы күшли жоқары жийиликли  $\nu(\text{NO})$  (1200-1300 см<sup>-1</sup>) шекем жылжыўына алып келеди. Сонлықтан, авторлар буны, диоксимли комплекслер ушын характерли көпиршениң пайда болыўы менен түсиндиреди.



Бул жерде OH-группа ярым депротонланған.

Бул жағдайда олар эквивалент болып табылады, бул олардың ИҚ спектринде бир жутылыў жолағы  $\nu(\text{NO})$  болыўы менен хам рентеноструктуралық анализ мағлыўматлары менен дәлилленеди [18].

[M(HL)<sub>2</sub>·nАмин]·mН<sub>2</sub>О [M=Mn, Ni, Cu, Zn(II), Амин=Ру; n=1.2, m=1-4) комплексиниң ИҚ спектринде 1080 см<sup>-1</sup> ден төменде бир жалғыз жутылыў спектриниң  $\nu(\text{NO})$  болыўы, жоқарыда айтылған ишки молекуляр водородлық байланыстың жоқ екенин көрсетеди. Ацидолигандлардың бидентат координацияланыўы усылы, электрон жутылыў спектринде

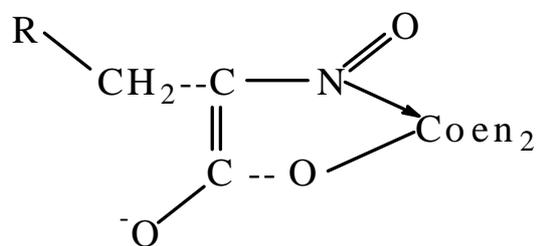
жұтылыу жолақтарының жағдайы, магнитлик сиңириушилигине тийкарлана отырып, бул комплекслер кыйсық октаэдр курылыска ийе деп табылған [22].

$[\text{Ni}_2(\text{HA})_2\text{A}\cdot\text{Im}_5\cdot\text{EtOH}]$  комплексиниң ИҚ спектринде еки жұтылыу  $\nu(\text{NO})$  жолақтары 1100 хәм 1075  $\text{cm}^{-1}$  де байқалады. ИҚ спектр мағлыұматларына тийкарлана отырып, бул жұтылыу спектрлери ярым депротонланған хәм депротонланбаған оксим группаларына тийисли деп табылды, соңынан бул рентгеноструктуралық анализ жәрдемінде тастыйықланды [22].

Солай етип, жоқарыда көрип өтилген комплекслерде 2-оксиминокарбон кислоталары металл атомына оксим группасының азот хәм карбоксиль группаларының кислород атомлары арқалы координацияланған. Координацияланыудың бул усыллары япон авторлары тәрeпинен [23]  $\text{Co}(\text{II})$  хәм  $\text{Co}(\text{III})$  комплекслери ушын анықланған еди.

Кобальттың 2-кетокислот оксимлери менен комплекс бирикпелериниң ИҚ спектринде карбоксиль группаның координациясы 1700  $\text{cm}^{-1}$  этирапында карбониль группаның жолақтарының болмауы хәм  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  хәм  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  валентлик тербелис жийиликлериниң 1615-1638  $\text{cm}^{-1}$  хәм 1350-1420  $\text{cm}^{-1}$  областларында болыуы менен дәлиллеп көрсетиледи. Сондай-ақ,  $\nu(\text{NO})$  тербелис жийилигиниң де координацияланбаған лигандқа салыстырғанда артыуы байқалады  $[\text{Co}(\text{HL})_2]$  комплексинде  $\nu(\text{NO})$  валентлик тербелислериниң жұтылыу жолақлары 1035-1042  $\text{cm}^{-1}$ , ал  $[\text{Co}(\text{L})\cdot 2\text{Амин}]\text{Cl}$  (Амин=en, phen, dipy) комплексинде 1175  $\text{cm}^{-1}$  областларында болады. Екинши жағдайда  $\nu(\text{NO})$  жолағының жоқары жийиликли жылжыуы  $\text{Co}(\text{III})$  комплексинде оксим группасының депротонланыуы менен түсиндириледи.

Солай етип, ИҚ спектр мағлыұматларына тийкарлана отырып, гексакоординацияланған кобальт(III) комплексинде лиганд еки тийкарлы болып, төмендеги структураға ийе болады:



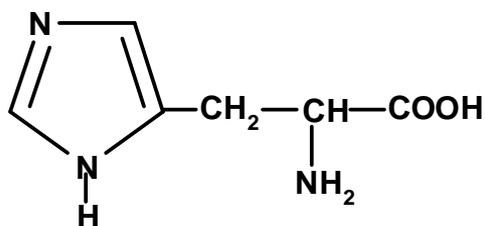
XVIII

Солай етип, кобальт(III)тиң 2-оксиминокарбон кислоталары менен комплекс бирикпелери жүдә шекленген хәм анық мағлыұматларға ийе емес. Кобальт(III)тиң биологиялық әхмийети хәм аминокислоталардың структуралық аналогларына қызығыұшылықты есапқа ала отырып бул тараўда системалық изертлеўлер алып барыў оғада қызықлы болып табылады.

### I. 3. Имидазол хәм бензимидазолдың қурылысы хәм қәсийетлери

Имидазол еки гетероатомлы бес ағзалы гетероцикл. Имидазол ядросы адамзат тиришилиги ушын оғада әхмийетли болған азотлы тийкар, витаминлер, ферментлер хәм аминокислотар қурамына киреди [24].

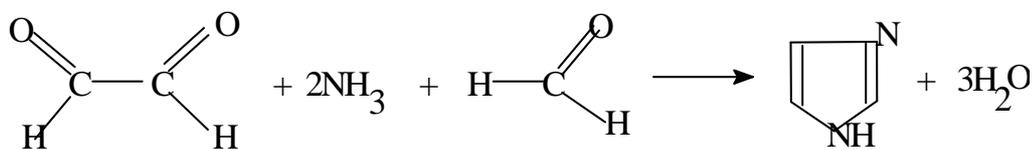
Адамлар хәм хайўанлардың аўқатлық затларының әхмийетли компоненти болып есапланған гистидин  $\alpha$ -аминокислотасы қурамына да имидазол сақыйнасы киреди.



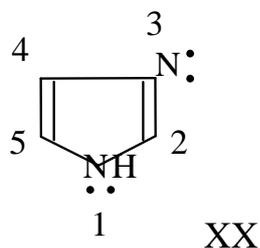
XIX

Сондай-ақ, *витамин Н* (қурамында тиофен хәм имидазол ядросы бар бигетероцикл), дибазол дәрилик препаратының қурамына да имидазол киреди.

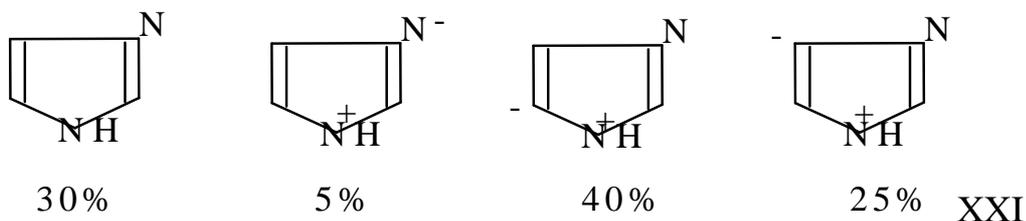
Имидазол глиоксалды аммиак пенен формальдегид қатнасында конденсациялап алынады:



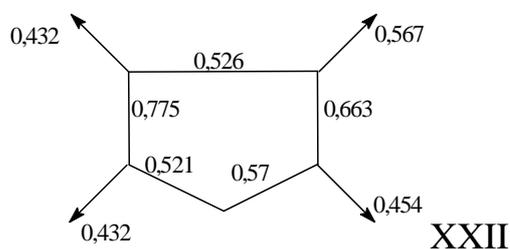
Имидазол молекуласында еки гетероатом тәсиринде  $\pi$ -электрон булты бир қанша тегис бөлистириледи хәм электрофил алмасыў реакцияларында пиррол сыяқлы активлик көрсетпейди. Имидазол молекуласында 2 қос байланыс 4  $\pi$ -электроны менен азот атомының байланыспаған электрон жуплары менен толықтырылады хәм тутас  $6\pi$ -электронлы ароматик система пайда етеди.



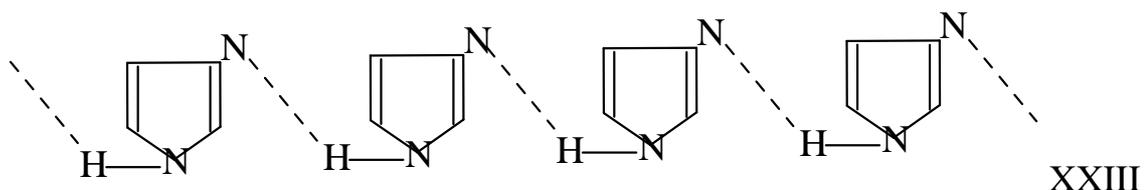
$\pi$ -электронлы тәсирлескен азот атомлары реакцияларда бир қыйлы қатнаспайды: бир азот атомы (3) еркин электрон жубына ийе хәм нуклеофиль орай болып табылады. Ол имидазоллы азот атомы деп аталады. Екинши азот атомы (1) 2 электронын берип жибереди хәм ол электрон дефицитлиги яғный электрон жетиспеушилиги менен характерленеди. Ол пирролы азот атомы деп аталады. Қос байланыслар сақыйна бойлап теңдей бөлистирилмейди. Төменде имидазолдың резонанслы қурылысы келтирилген [25]:



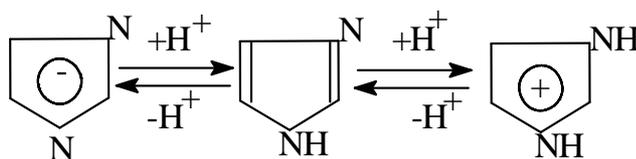
Имидазолдың молекуляр диаграммасы жоқарыдағыларды есапқа алып төмендегише көрсетиледи:



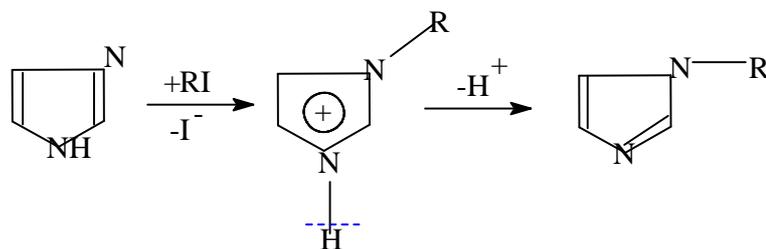
Имидазол молекуласы өз-ара водородлық байланыс пайда етеді:



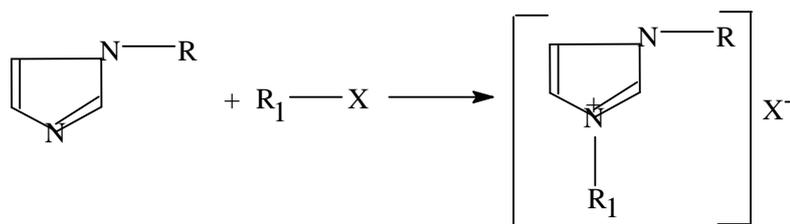
Имидазол – пирролға салыстырғанда күшлі тийкарлық қасиетті көрсетеді. Оның амфотерлиги реакция орталығына байланысly: кислоталы орталықта сақыйна оң зарядланады, ал силтили орталықта терис зарядланады.

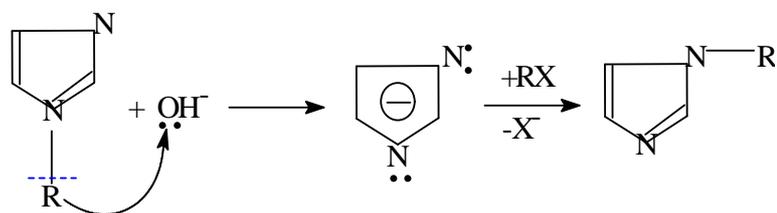


Электрофиль орын алыу реакциялары көпшилик жағдайда азот атомы арқалы болады. Себеби бундай механизм киши энергия талап етеді.

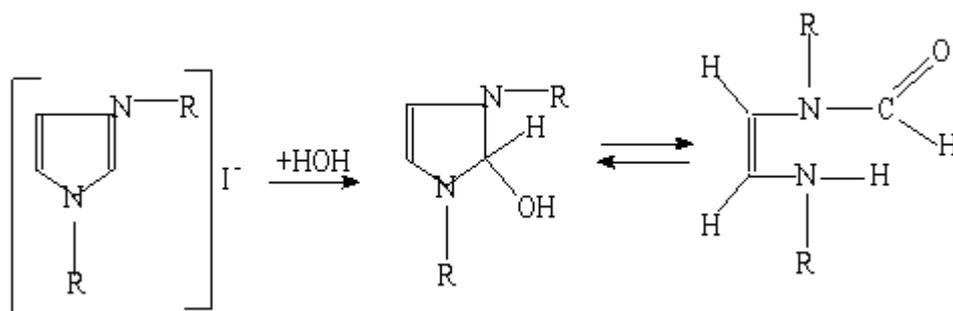


Имидазол туўындылары алкил галогенидлер менен дуз пайда етип реакцияласады:

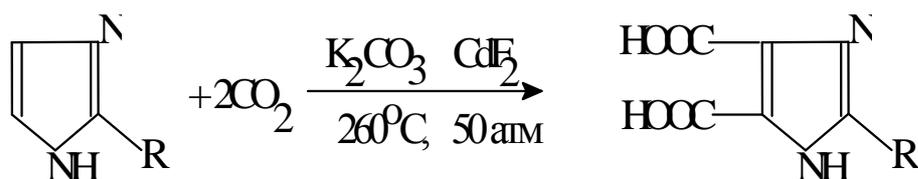
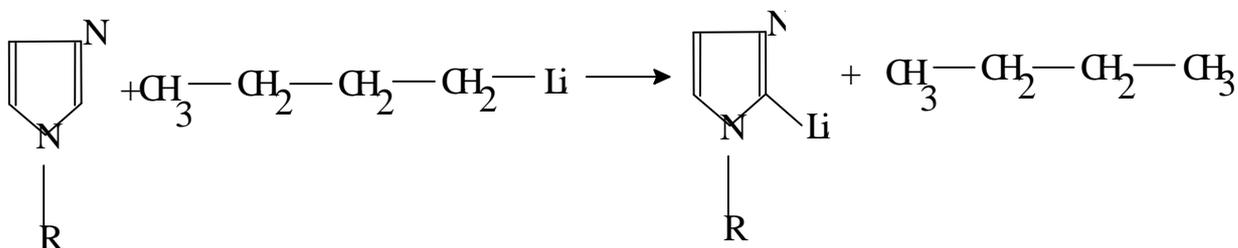




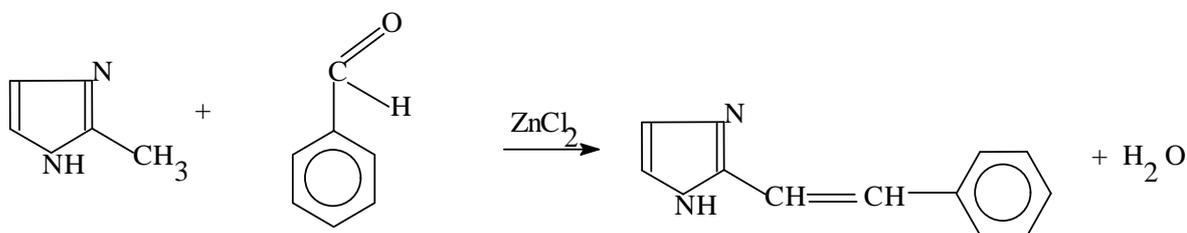
Бирақ, электрофиль орын алыу реакциясынан басқа имидазол молекуласы нуклеофиль орын алыу реакциясына да киреседи:



Сондай-ақ, имидазол ушын металирлеу хэм карбоксиллеу реакциялары да характерли:



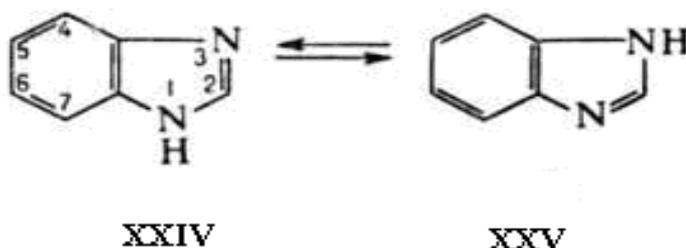
Имидазол альдегидлер менен конденсациялау реакциясына киреседи:



Имидазолдың конденсирленген туўындысына бензимидазол киреди.

Бензимидазол – имидазол сақыйнасы бензол ядросы менен конденсирленген гетероциклик бирикпе [26].

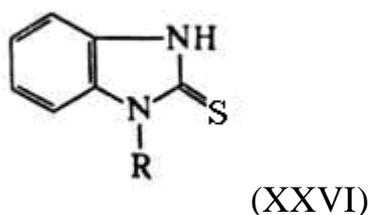
Бензимидазол, молекулалық массасы 118 болған реңсиз кристалл зат. Оның балқыу температурасы 172 °С, сууда, спирттерде, сұйылтырылған кислота хәм силтилерде жақсы ерийди, поляр емес ериткишлерде жаман ерийди. Амфотер қәсийетти көрсетеди, рK<sub>a</sub> (25°С) 5,53 хәм 13,2. Молекуласы —NH...NH= водородлық байланысы есабынан ассоциацияланған. Таутомерлер XXIV хәм XXV ниң тең салмақтықтағы жағдайында 4 хәм 7 жағдай, сондай-ақ 5 хәм 6 жағдайлар теңдей:



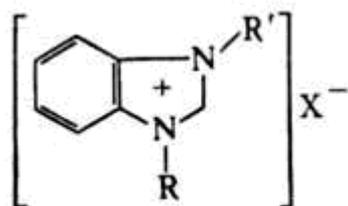
Айырым металл ионлары менен (Ag, Co, Cu х.т.б.) бензимидазол аммиаклы еритпесинде дуз пайда етеди.

Бензимидазол оксидлеушилер тәсирине турақлы, бирақ CrO<sub>3</sub> 80%-ли H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> қатнасында 80°С температурада оны имидазол-4,5-дикарбон кислотаға шекем оксидлейди.

Бензимидазолға күкирт қосып сұйылтып бензимидазол-2-тион, ал 1-алкилбензимидазолларды қосып бензимидазолдың 1-алкилалмасқан туўындылары алынады (XXVI).



Бензимидазол алкилгалогенидлер хәм диалкилсульфатлар менен силтилер қатнасында 1 жағдай бойынша алкиленеди. N-алкилбензимидазолларды алкиллегенде 1,3-диалкилбензимидазолий дузлары пайда болады (XXVII).

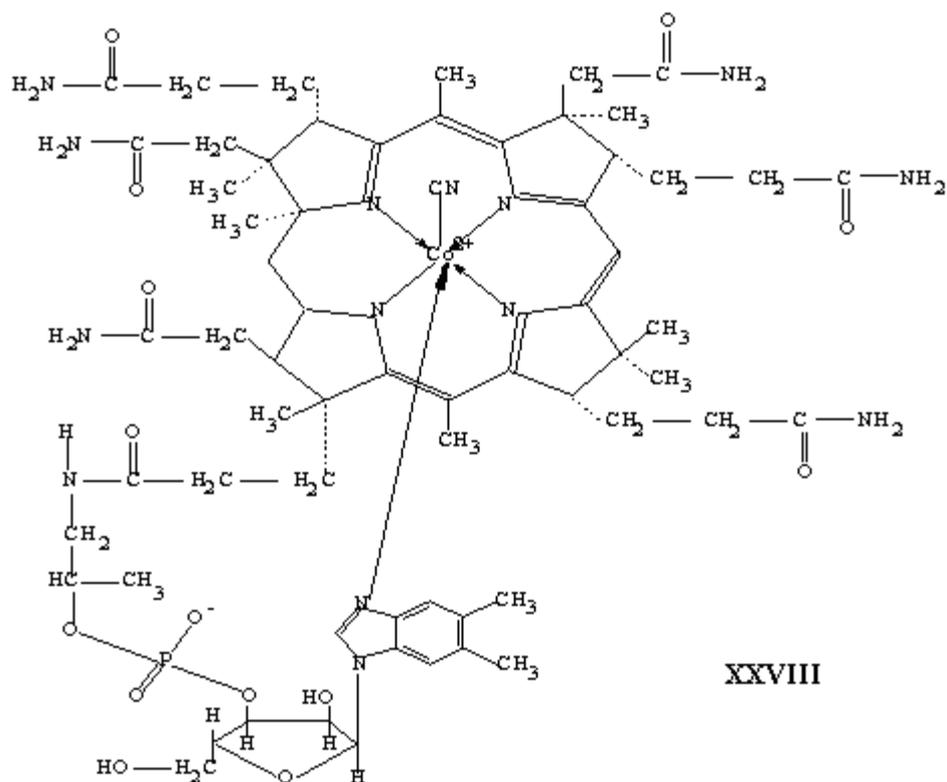


(XXVII)

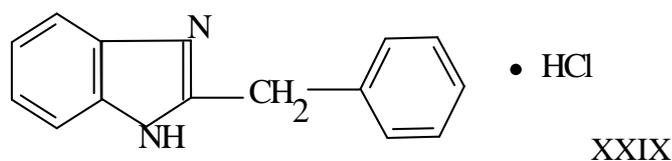
Бензимидазолды 1 жағдайға ариллеу галогенаренлер жәрдеминде қатаң жағдайда өтеди. Кислота ацилхлоридлери хәм ангидридлерин тәсир еттирип бензимидазол N-ацилтууындылары алынады. Бензимидазол  $\text{HNO}_3$  хәм  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 жағдай бойынша нитролланады, ал сульфоллағанда 5(6)-сульфоқыслота пайда болады. Нуклеофил орын алыу реакциясы 2 жағдай бойынша бензимидазол N-тууындыларында болады. Бензимидазолды  $\text{NaNH}_2$  менен диметиланилинде тәсирлестиргенде бензимидазол 2-аминотууындылары алынады.

Бензимидазол системасы бир қатар тәбийғый затлар, дәрилик препаратлар қурамына киреди [27].

$\text{B}_{12}$  витамини ямаса цианокобаламин  $\text{Co}\alpha$ -[ $\alpha$ -(5,6-диметилбензимидазолил)]- $\text{Co}\beta$ -кобаламидцианид ямаса  $\alpha$ -(5,6-диметилбензимидазолил)-кобаламидцианид (XXVIII) – тойғын қызыл реңли кристалл зат. Гигроскоп. Сууда жаман ерийди. Жоқары биологиялық активликке ийе. Ол өсиу факторы болып табылады, нормал қан айланыу процесси хәм эритроцитлердиң жетилисиуінде үлкен әхмийетке ийе; лабиль метил группалардың синтезинде хәм нуклеин кислоталары креатининде, холин, метионининде қатнасады; эритроцитлерде қурамында сульфгидрил группасы бар бирикпелердиң топланыуына жәрдем береді; бауыр хәм нерв системасына жақсы тәсир көрсетеді, қанның уйытыушы системасын активлестиреди. Аддисон-Бирмер кеселлиги, анемия, дистрофия, бауыр кеселликлерин (цирроз, гепатит) емлеуде қолланылады [28].



Дибазол ямаса 2-бензилбензимидазол гидрохлориди (XXIX) - ақ реңли кристалл порошок, ашқылтым дузлы дәмге ийе, спирте жақсы, сууда жаман ерийди. Гигроскоп. Қан тамырларын кеңейтиріуші, спазмолитик хәм гипотензив тәсирге ийе. Арқа мий функциясына стимуллаушы тәсир көрсетеди. Қан тамырларының тартылып қалыуы, тегис булшық етлери хәм нерв кеселликлерин емлеуде қолланылады [29].



#### I. 4. Металлардың имидазол хәм бензимидазол менен комплекс бирикпелери

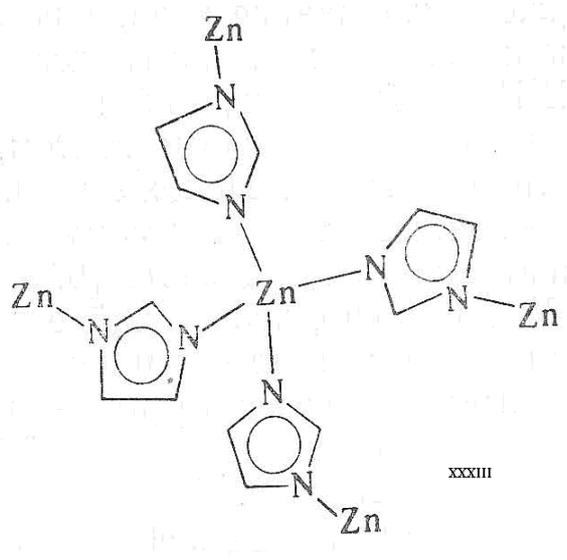
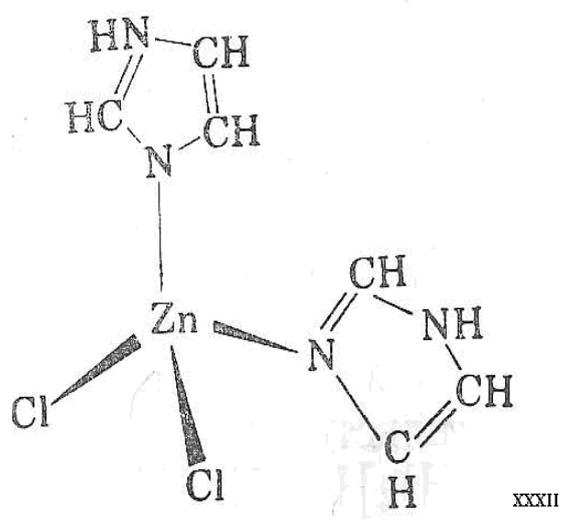
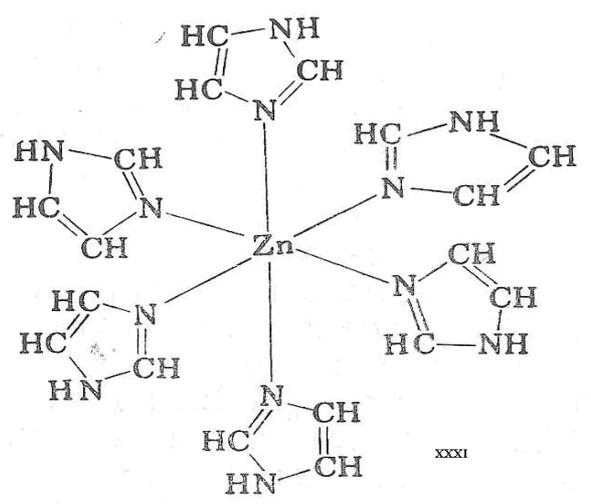
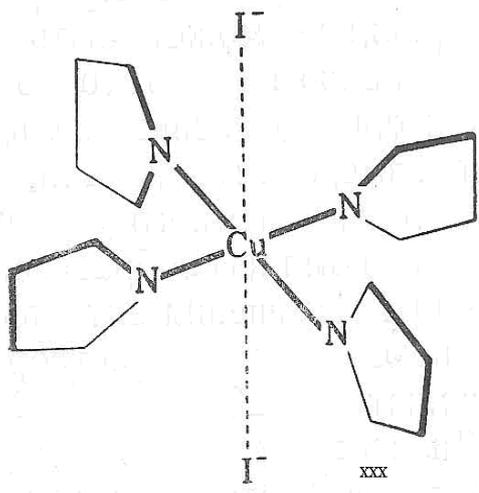
Гистидин қалдықларынан туратуғын шетки шынжырлар пептидлерде, металл атомын байланыстырыушы тәбийғый металлопротеинлерде, мәселен карбоксипептидаза, миоглобин, гемоглобин

хәм лабораторияда синтезленетуғын комплекслерде металл хәм белок молекулалары қатнасында ең әхмийетке ийе топарлар есапланады. Белок молекулаларындағы аминокислота қалдықларыда бир-бирине жақын жайласпаған азот атомлары металл атомы менен байланысыуы нәтийжесинде хелатлар пайда болмайды. Гистидин сондай қәсийетке ийе имидазол топарына ийе [30-31].

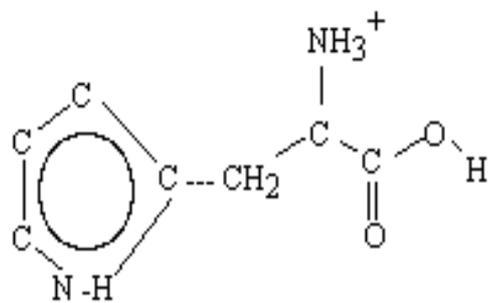
Металлардың белоклар ямаса әпиұайырақ системалар менен бундай тәсирлесиұин ушыратыу қыйын, себеби гистидин хәм гистидилпептидлер хелатлаушы агентлер ретинде тәсир етиўге уқыплы болады.

$\text{Cu}(\beta\text{-Ala-L-N}_1\text{His})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  комплексиндеги имидазоллы шетки шынжырдағы топар хелат пайда етпейди. Металл атомы  $\text{Cu}(\text{II})$  бул комплексде имидазол халқасындағы азот атомы менен үш түрли жағдайда биригеди. Бирақ, басқа комплекслеринде металл атомлары аминокислота молекуласындағы имидазол топарының биринши жағдайына биригеди. Мәселен, гистидин хәм гистидилпептидлердің хелатлы комплекслери [32]. Аралас лигандлы комплекслерде гистидиннің хелат пайда етиўиниң бузылыўын көриў мүмкин. Мысалы,  $[\text{Cu}(\text{H}_1\text{Gly-Gly-Gly})(\text{ImH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$  [33]. Имидазол металл химиялық байланысының ийилиўшеңлиги белок молекулаларында металл атомын байланыстырыушы орайлар болыуының себеблериниң бири. Екинши себеби, бул имидазол топары азот атомының жақсы электрон донорлар болыуы хәм ковалентлиги күшли болған химиялық байланысларды дүзиў уқыплылығы. Ондағы ең әхмийетке ийе имидазол топары азот атомы болып есапланады. Мысалы, гистидин пептидлерде металл атомы менен  $\text{pH}=5.5\text{--}7.2$  этирапында байланыслар пайда ете алады. Имидазол топары азот атомы менен химиялық байланысқан d-топары металлары ушын кристалл майданның стабиллениў энергиясы, амин топары азот атомы менен байланысқан металл кристалл майданы стабиллениў энергиясына салыстырғанда жүдә киши болады.

Имидазолдың хелат пайда етпейтуғын комплекслерине  $[\text{Cu}(\text{ImH})_4]\text{I}_2$  (XXX)- катионлы,  $[\text{Zn}(\text{ImH})_6]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (XXXI)-катионлы,  $[\text{Zn}(\text{ImH})_2\text{Cl}_2]$  (XXXII)-молекуляр хэм  $[\text{Zn}(\text{Im})_2]_\infty$  (XXXIII) полимер бирикпелери мысал бола алады [32]:



$\text{H}_2\text{His}^{2+}$  лигандының протонланған формасы төменде көрсетілген.



Еки донор бола алатуғын азот атомына ийе аминокислотаның  $\text{H}_3\text{His}^{2+} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{His}^+ \Leftrightarrow \text{NHHis}^\pm \Leftrightarrow \text{His}^- \Leftrightarrow \text{H}_1\text{His}^{2-}$  қатарындағы кислоталы диссоциацияси :  $pK_{\text{COOH}}=1,8$ ,  $pK_{\text{NH}_3^+}=9,1$  хәм  $pK_{\text{имидазол}}=14$  га тең. Сол избе-излик бойынша титрлеу ұақтында протонлар лигандтан ажыралыуы хәм рН артыуы менен донор атомлар металл атомын сол избе-изликте ббиригеди деп пикирлеу надурыс. Бирақ, бул пикирге тийкарланса комплекс пайда етиу ұақтында гистидин менен металл байланысларында бир неше басқышлар болыуы керек:

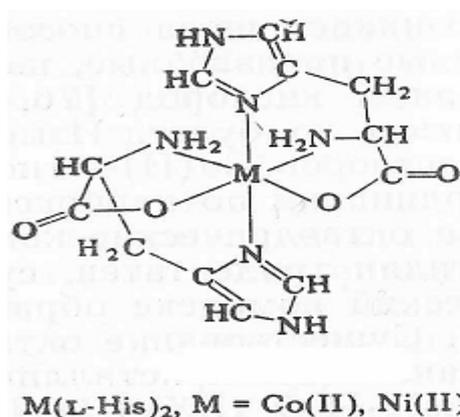
1. рН киши мәниске ийе болғанда металл атомы менен карбоксил топары кислород атомы монодентатлы координацияланыуы керек.

2. Металл атомы менен имидазоллы азот атомының байланысуы нәтийжесинде жети ағзадан туратуғын хелат сақыйнасының пайда болыуы.

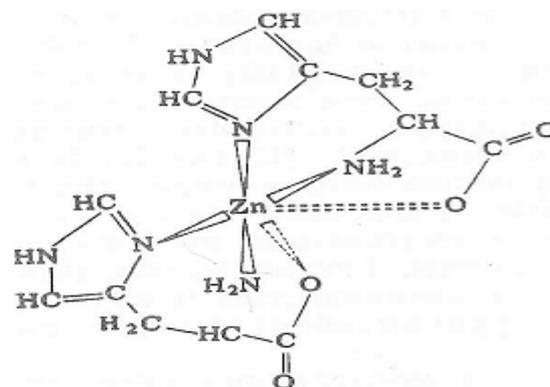
3. Аминотопары азот атомының металл атомы менен химиялық байланысуы нәтийжесинде гистидин үшдентатлы лигандға айланыуы

4. Имидазол топарында екинши протонның диссоциацияланыуы.

Илимий әдебиятларда берилген материаллар үшінши басқышқа тийисли болып, онда гистидин үшдентатлы хәм хелатланыушы агент есапланады.  $\text{Co(II)}$  хәм  $\text{Ni(II)}$  металлардың гистидин менен пайда ететуғын комплекслери октаэдрик (XXXIV) хәм  $\text{Zn(II)}$  пенен комплекслери тетраэдрли (XXXV) структураға ийе. Кейинги жағдайда  $\text{Zn-N-(амин)}$  хәм  $\text{Zn-N}$  (имидазол) химиялық байланыслар күшли болып еки күшсиз  $\text{Zn-O}$  (карбоксилли) байланыслар болып, олар тетраэдрдин қырларына қарай бағытланған [33-36].

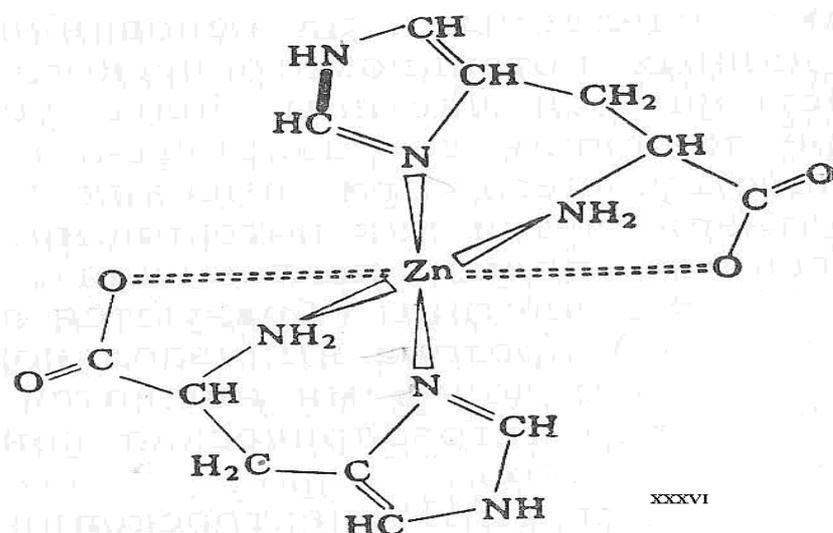


XXXIV



$Zn(L-His)_2$

XXXV



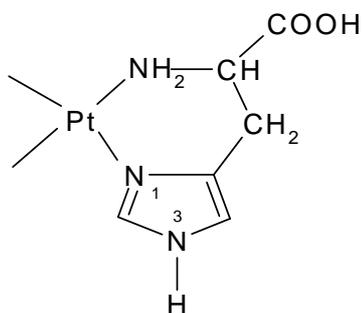
XXXVI

Кристалл түрінде алынған  $Zn(II)$ -D, L-гистидин комплекслери еки түрли бөлешелерден туратуғын структураға ийе 1:1 қатнаслы  $Zn(L-His)_2$  хәм  $Zn(D-His)_2$  комплекслери биргеликте кристалланса да хәр қыйлы конфигурацияға ийе (XXXV-XXXVI). Бирақ, хәр қайсысын суўлы еритпелерден кристалл жағдайында алса болады [37].  $Cd(II)$  металының гистидин менен комплекси цинктің сондай бирикпелерине уқсас болады.

Еритпе рН-ы киши болғанда металл атомы менен карбоксил топары кислород атомы монодентат байланыс пайда етиўи ИК спектроскопия усылында анықланған ( $Mn(II)$ -  $\alpha$ Aln,  $Mn(II)$ -His,  $\nu_{COO^-} = 1615 \text{ cm}^{-1}$ ) еритпе силтилиги кемейтирилгенде (рD~3) гистидинли

комплекслердің ИК спектрлерінде жаңа имидазол сақыйнасының валент тербеліслеріне тийісли ( $1490-1501\text{ см}^{-1}$ ) сызықлар пайда болады. рD-4 ден 7 ге шекем өзгертірілгенде амина - топарға тийісли азот атомының валент тербеліслеріне тийісли ( $1100\text{ см}^{-1}$ ) сызықлар пайда болады. Бул нәтийжелер жоқарыда айтылған жуўмақларға туўры келеди, яғный металл атомы менен гистидин еритпе рН-ның өзгеріўине қарап комплекс бирикпелер пайда етеди [38].

Гистидин менен d-металлардың комплекслеріне қызығыўымыздың себеби  $\text{Co(II)-(His)}_2$  комплексинің қосымша монодентат аква ( $\text{H}_2\text{O}$ ) лигандларынан кислородты регенерациялаў қәсийетине ийе болып, онын оксигенерацияланған комплексинен молекуляр кислород алса болады.  $\text{Co(II)}$ –гистидин комплекси еритпесинің ПМР спектрлеринің контакт жылжыўларын анализ қылғанда карбоксил кислороды менен монодентат байланысыўы  $\text{pH} < 4$  болғанда пайда етиўи анықланды. Еритпе  $4 < \text{pH} < 11$  аралығында гистидин үшдентант жағдайында болады хәм октаэдрлик комплекс пайда етеди хәм  $\text{pH} > 11$  жоқары болса тэтраэдрлик геометрияға ийе комплекс пайда етиўи анықланған. Сондай-ақ, гистидин менен  $\text{Pt(II)}$ ,  $\text{Pd(II)}$  металлары реакцияға кирисип комплекслер пайда етеди [39]. Донор атомлары болып  $\alpha$ -аминотопары азот атомы хәм 1-жағдайда турған имидазол азот атомлары қатнасады (XXXVII).

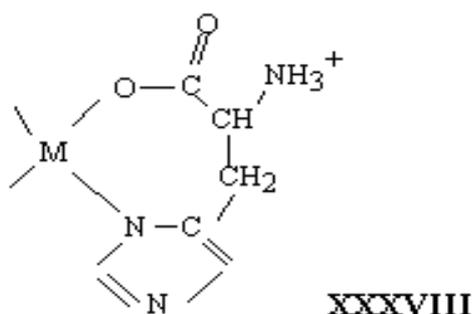


XXXVII

$\beta$  Тегис квадрат координацияланған хәм  $1 \leq \text{pH} \leq 12$  интервалында еки оптик изомери пайда болады. Бизлерге мәлим болғанындай еритпе орталығы күшли силтили жағдайында карбоксил топарының кислород атомы депротонланған жағдайда болады. Бирақ, металл атомы амин хәм

имидазол азот атомлары менен байланыслар пайда етеди (XXXVII). Бул жағдай жоқарыда келтирилген жуямақларымызға туўры келмейди.  $\text{pH}=3,7-4$  хэм еритпедде металл : лиганд қатнасы 1:1, 1:2 болғанда жети ағзалы хелат структуралы комплекс пайда болады (Co(II), Cu(II), Zn(II) ионлары ушын ).

Бундай жети ағзалы хелат сақыйнадан туратуғын комплекс бирикпелер (XXXVIII) басқа аминокислоталарда кемнен-кем ушырайды. Металл атомы менен депротонланған карбоксил кислороды хэм имидазол азот атомы химиялық байланысқа энтропиялик фактор өз тәсирин өткізсе де комплекс бирикпе стабиллениўге ушырайды.



Мыс(II) атомы гистидин менен  $\text{pH}$  2.5-4 аралығында  $[\text{Cu}(\text{Hhis})]^+$  хэм  $[\text{Cu}(\text{Hhis})_2]^{2+}$  комплекслерин пайда етеди. Металл атомы карбоксил топары кислород атомы хэм 1-жағдайдағы имидазоллы азот атомы менен байланысады. Бирақ, бир ўақыттың өзінде  $\text{pH}$ -3.7 этирапында улыўма Cu(II) атомларының 7-24% муғдарына тең болған бес ағзалы халқадан туратуғын хелат структураға ийе комплекс бирикпелер де пайда болады. Бул бирикпелерде де карбоксилли кислород атомы қатнасады, азот атомларынан  $\alpha$ -амин топары азот атомы металл менен байланысады, имидазоллы азот атомлары протонланған жағдайда комплекс пайда етпейди. Мыс атомы  $\text{pH}$ (5-11) жоқары болғанында хелатлы структураларды амин азот атомы хэм имидазоллы азот атомы қатнасында пайда етеди [40].

## II Бап. Тәжірийбе бөлімі

### II.1. Реактивлар, изертлеу усыллары хәм анализи

2-Оксиминопропион хәм 2-оксимино-3-фенилпропион кислоталарын [41] синтезлеу ушын пирожүзим кислотасы (т), натрий пирожүзим кышкылы (т), бензилмалон кислотасының диэтил эфири (т), гидроксилламин гидрохлориди (а.у.т), калий гидрокарбонат (а.у.т), натрий сульфаты(суўсыз) (х.т.), калий силтиси (а.у.т) (Reanol), күкирт кислотасы 98% (т), дуз кислотасы (т), натрий нитрити (а.у.т) хәм этилнитрат қолланды.

Комплекс бирикпелерди синтезлеу ушын кобальт дузлары  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  хәм  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (а.у.т), имидазол (Im), бензимидазол (Bzim) (“Reanol” фирмасы) қолланылды.

Метил спирти хәм этил спирти, ацетонитрил, ацетон, диметилформаид (ДМФА) стандарт усыл [42] бойынша тазаланды.

Комплекс қурамындағы углерод, водород хәм азоттың муғдары “Carlo Erba” фирмасының анализаторында анықланды, ал координацион бирикпелердеги кобальттың муғдары комплексонометрик усыл менен анықланды [43].

Комплекс бирикпелердің ИҚ спектрлери UR-20 ( $4000-400 \text{ см}^{-1}$ ) Perkin-Elmer 841 хәм Nicolet 520 Fm ( $4000-200 \text{ см}^{-1}$ ) (КВг таблеткасы түрінде) жазылды, сондай-ақ, электронлық жутылыу спектрлери (ЭЖС), ядролық магнит резонансы (ЯМР) ( $^{13}\text{C}$  хәм  $^1\text{H}$  ядроларында), термогравиметриялық усылларда тексерип көрилди [44-46].

Specord UVVIS M-40 автомат спектрофотометринде,  $50000-12000 \text{ см}^{-1}$  областы аралығында комплекслердің электрон жутылыу спектрлери жазып алынды.

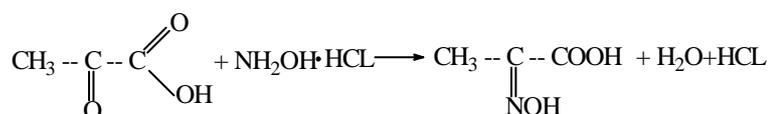
ЯМР спектрлери WP-100 “Brucker” фирмасы эсбапында алынды.

Синтезленген комплекс бирикпелердің электр өткизгишлиги  $10^{-3}$  моль/л концентрациялы еритпелерінде  $298 \pm 1\text{K}$  температурада P-5010 өзгермели ток автокомпенсацион көпирин пайдаланыу арқалы өткерилди.

Кристалл бирикпелердің рентгеноструктуралық анализи CAD4 ENRAF-NONIUS дифрактометрде Мо-К<sub>α</sub> нурды ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , сканирлеу тезлигинің қатнасы  $\omega/\theta = 1.2$ ) қолланыу арқалы үйренілді.

## II.2. $\alpha$ -Оксиминопропион кислотасының синтези.

$\alpha$ -Оксиминопропион кислотасын синтезлеу үшін пировиноград кислотасы, гидросиламин хлориди хәм калий гидрокарбонаты қолланылды.



КНСО<sub>3</sub> тиң 90,9 гр. тойынған еритпесине эсте ақырынлық пенен NH<sub>2</sub>OH·HCl дың 31,28 г еритпеси қуйылады. Соңынан, алынған еритпени 0° С температураға шекем суўыта отырып хәм оны үзликсиз араластыра отырып эсте-ақырынлық пенен еритпеге 31,26 мл пируват кислотасы қосылады.

Еритпе 24 саатка комната температурасында қалдырылады. Соңынан еритпени рН=2-3 болғанша 3 М дуз кислотасы менен кышқыллатып эфир менен 3 мәрте экстракцияланады. Эфирли араласпаны суўсыз Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> үстинде кептирип, эфир вакуумда ушырылады. Өним ыдыс дийўалларында ақшыл-сарғыш унтақ түринде кристалланады. Гексаннан кристаллизацияланғаннан соңғы 2-гидроксиминопропион кислотасының балқыу температурасы 180°С. Өним 14 г (31% шығым).

## II.3. 2-Оксимино-3-фенилпропион кислотаның синтези

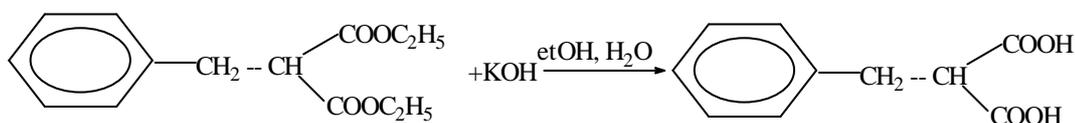
Синтез төмендеги усул бойынша бир неше басқышта өткерилді:

А) Этилнитриттің алыныуы



2-Гидроксимино-3-фенилпропионатты алыуда нитрозлау үшін пайдаланатуғын  $C_2H_5ONO$  [22] көрсетілген усыл бойынша алып барылады. Суұытылған 32 мл  $C_2H_5OH$  хәм 32 мл  $H_2O$  араласпасына 13,5 мл концентрациялы  $H_2SO_4$  қосылады хәм 120 мл.ге шекем суу менен сууылтырылады. Соңынан, бул араласпа әсте-ақырынлық пенен алдын-ала  $-16^0C$ ға шекем суйылтырылған 120 мл сууда таярланып 34,5 г  $NaNO_2$  еритпесине қуйылады. Кислотаны қосқаннан кейин колбаны жыллы сууы бар стаканға салып  $C_2H_5ONO$  айдалады. Өним, өзине тән ийиси бар сары суйықлық. Тәжрийбе барысында этилнитрит қурғатылған  $K_2CO_3$  үстінде кептирилиуи ямаса дәрхал кейинги реакцион араласпада пайдаланыуы, өнимнің шығымына тәсир етпейди.  $C_2H_5ONO$  өними 95%.

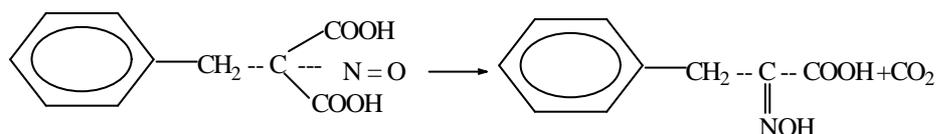
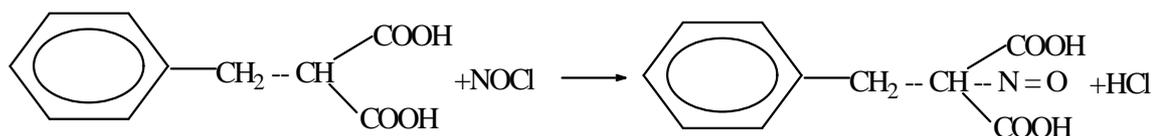
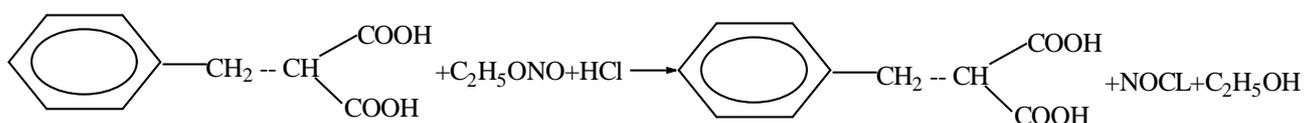
Б) Бензилмалон кислотасын алыу



Колбада 90 г бензилмалон кислотасының диэтил эфири ( $\rho=1,075$ ) еки есе артық муғдардағы  $KOH$ ның суулы-спиртли еритпеси (80г  $KOH$ , 150 мл  $H_2O$ , 200 мл  $C_2H_5OH$ ) менен қайта исленди хәм араласпа плитка үстінде қайтымлы сууыткыш пенен 2 саат дауамында қайнатылды.

Соңынан, этил спирти қайта айдалды, ал қалған еритпеси бар колба музы бар сууық сууға түсирилди хәм бул еритпе сууытыу хәм араластырыу менен суйылтырылған  $H_2SO_4$  (43,2 мл концентрленген кислота хәм 360 мл  $H_2O$  араласпасы) менен қышкыллатылды. Нәтийжеде  $K_2SO_4$  кристаллары шөкпеге түсти, сонынан бул Бюхнер шаршарда филтрленди. Сонынан дәрхал еритпе диэтил эфири (100 мл ден 4 мәрте) менен экстракцияланды хәм суусыз  $Na_2SO_4$  пенен кептирилди хәм эфир дәслеп суу насосы, соңынан вакуумлы насос пенен айдалды. Алынған өним сарғыш ак реңли кристалл, Өним: 90%

В)  $\alpha$ -Гидроксимино- $\beta$ -фенилпропион кислотасын алыу [14]



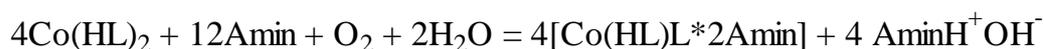
Синтез үшін лигандты үзлексіз алыу реакциясы өткерилетуғын эсбап-үскенелер пайдаланылды. 500 мл колбаға 25,68 г (0,132 моль) бензилмалон кислотасы хәм 133 мл курғақ диэтилэфир салынады. Еритпе бәрха муз хәм NaCl (3:1) катынасындағы араласпа менен суўытылды хәм оған эсте-ақырынлық пенен басқа колбада алынған этилнитрат (27г ямаса 0,36 моль) жибериледи. Соңынан колбаға өткерийүши түтикше аркалы курғақ HCl шама менен ярым саат даўамында NOCl ушын характерли болған қоңыр рең пайда болғанша өткериледи.

Буннан кейин, еритпе суўытыўшы араласпадан алып шығарылады хәм артықша NOCl шығып кетиўи ушын бир неше ўақыт даўамында хана температурада калдырылады. Еритпеден оксимниң айырым бөлеги кристаллана баслайды хәм 20 минуттан соң эфирдин тийкарғы бөлеги суў насосы жәрдемінде айдалады. Қалған калдыққа петролей эфири қосылып 2-оксимино-3-фенилпропион кислотаның шөкпеге түсийи байкалады. Соңынан шөкпе фильтрленеди. Реакция өниминиң шығымы – 90%. Кислотаны бензолда кайта кристаллағаннан соңғы балқыў температурасы 159-160°C

#### II.4. Бис-(имидазол) хәм бис–(бензимидазол)-2-оксимино-карбоксилат кобальт(III)тың нейтраль комплекслериниң синтези

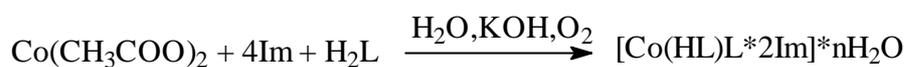
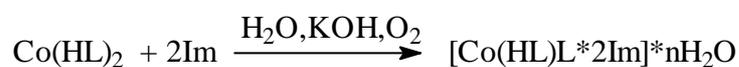
Мольлик қатынасы 1:2 болған 2-оксиминокарбон кислотасы менен кобальт(II) нитратының суў-спиртли еритпесин араластырыў арқалы пайда болған қызғыш-сары реңли шөкпе кобальт(II) оксиминокарбоксилатын фильтрлеў арқалы еритпеден ажыратып алынды. Соңынан ацетон хәм эфир менен жуўылды хәм ишине CaCl<sub>2</sub> салынған вакуум-эксикаторда кептирилди. Қурамы Co(HL)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O болған бул бирикпе кейинги синтезлерде дәслепки зат ретинде қолланылады.

Қурамы [Co(HL)L·2Imid]·nH<sub>2</sub>O (HL=2-оксиминопропион кислота CH<sub>3</sub>-CH(NOH)-COOH ямаса 2-оксимино-3-фенилпропион кислота CH<sub>3</sub>-CH(NOH)--CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Imid- имидазол) болған комплекс 1:3 қатынастағы Co(HL)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O хәм имидазолдың метанол-суўлы суспензиясын қайтымлы суўытқыш жәрдемінде 3-48 саат даўамында ҳаўа кислородын жиберий арқалы қайнатыў жәрдемінде алынды. Реакцион араласпадан пайда болған шөкпе фильтрленди, соңынан эфир ямаса ацетон менен жуўылды. Реакция өниминиң шығымы: 40-96%



Бул жерде, H<sub>2</sub>L-2-оксиминопропион ямаса 2-оксимино-3-фенилпропион кислотасы; Amin- имидазол (Im), бензимидазол (Bzim).

Қурамы [Co(HL)L·2Im]·nH<sub>2</sub>O болған бирикпени жүдә аз шығым менен төмендеги реакция тийкарында да алыўға болады.

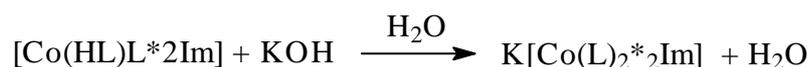


2-оксиминокарбоксилат кобальттың имидазоллы комплекси силтили орталықта 2-гидроксоминокарбоксилат кобальт(II)тиң суўлы еритпесине имидазолдың суўлы еритпесин 1:2 қатнаста қосып, ҳаўа

кислородын жиберіу арқалы, қайтымлы суўытқыш жәрдемінде 1-2 саат қайнатыу нәтийжесінде синтезленди. Сондай-ақ, соңғы реакция бойынша силтили орталықта мольлик қатынасы 1:1 болған кобальт(II) ацетаты хәм 2-оксиминокарбон кислотасының суўлы суспензиясына артықша муғдарда (~4моль) имидазолдың суўлы еритпесин қосып қыздырыу арқалы да алынады. Қызғыш-сары реңли бул бирикпелерди филтрлеп алғаннан соңғы қалған филтраттан сыртқы сферасында калий ионы бар болған қызыл-қоңыр реңли имидазоллы анионлы комплекс  $K[Co(HL)L \cdot 2Im] \cdot nH_2O$  ажыратып алынды.

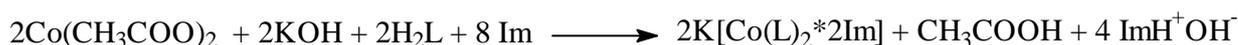
### **II.5. Бис-(имидазол) -2-оксиминокарбоксилат кобальт(III)тың анионлы комплекслериниң синтези**

Қурамында имидазолы бар 2-оксиминокарбоксилат кобальттың анионлы комплекси төмендеги схема бойынша алынды:



1 Ммоль  $[Co(HL)L \cdot 2Im]$ дың метанолдағы суспензиясына калий гидроксидиниң суўлы еритпеси қосылды. Пайда болған еритпе вакуум-эксикаторда ушырылды. Нәтийжеде пайда болған шөкпе филтрленди, эфир менен жуўылды хәм эксикаторда кептирилди.

Ишине  $CaCl_2$  салынған эксикаторда  $Co(CH_3COO)_2 : KOH : H_2L : Imid$  катынаслары (1:2:1:4) араласпасын әсте ақырын ушырыу нәтийжесінде жоқарыдағы қурамға ийе анионлы комплекслерди жүдә аз шығым менен алыуға болады. Анионлы комплекслер суўда, метанолда, диметилформамидте хәм диметилсульфоксидте жақсы ерийди.



Анионлы комплекслердиң нейтраль комплекслерден паркы, анионлы комплекслер суўда жақсы ерийди.

Кобальт(III)тың 2-оксимино-3-фенилпропион кислотасы менен хәр қыйлы лигандлы комплексин синтезлеў ушын таярланған 1:2:1:4 қатнасындағы  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2:\text{KOH}:\text{H}_2\text{B}:\text{Imid}$  араласпасын  $\text{CaCl}_2$  үстінде вакуум эксикаторда әсте пуўландырыў нәтийжесинде  $[\text{Co}(\text{B}_2)_2\cdot\text{Im}_2]_2[\text{Co}(\text{Im})_6]$  қурамға ийе кристалл алынды.

Кобальт(III)тың барлық анионлы комплекслери суўда, метанол, ДМФА хәм ДМСОде жақсы ерийди. Барлық комплекслердиң айырым физико-химиялық мағлыўматлары 1-таблицада келтирилген.

Таблица 1. 2-Оксиминокарбоксилат кобальттың имидазоллы хәм бензимидазоллы комплекс бирикпелериниң айырым қәсийетлери

Бирикпе	Реңи	ШЫҒЫМ %	Балқ. темп. °С	% Ме теор. прак.	% С теор. прак.	% N теор. прак.	% H теор. прак.	$\lambda_M \Omega^{-1}$ см <sup>2</sup> /моль
[Co(НА)А·2Im]·H <sub>2</sub> O	ҚЫЗҒЫШ-сары	25	254	15,28 15,18	43,52 43,47	14,50 14,42	5,44 5,38	4,7
[Co(НВ)В·2Im]·H <sub>2</sub> O	ҚЫЗҒЫШ-сары	96	258	12,34 12,22	65,27 65,20	11,71 11,65	7,32 7,23	2,3
[Co(НА)А·2Bzim]·H <sub>2</sub> O	ҚЫЗҒЫШ-сары	60	276	9,4 9,7	39,5 39,6	13,8 13,9	5,2 5,1	29,4
[Co(НВ)В·2Bzim]·H <sub>2</sub> O	ҚЫЗҒЫШ-сары	81	263	9,3 9,0	58,7 59,1	13,0 12,9	4,3 4,1	5,7
K[Co(A) <sub>2</sub> *2Im] ·5H <sub>2</sub> O	ҚЫЗҒЫШ-сары	65	238	11.20 11.18	27.82 27.37	14.31 15.96	3.30 4.56	254
K[Co(B) <sub>2</sub> *2Im] ·4H <sub>2</sub> O	ҚЫЗҒЫШ-сары	60	246	8.92 8.80	44.52 43.63	4.07 4.54	12.48 12.72	164
[Co(B) <sub>2</sub> *Im <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [CoIm <sub>6</sub> ]	Тойғын қызыл	30	-	7,49 7,52	50,56 50,61	4,33 4,34	21,39 21,47	-

\*-Комплекслердиң электр өткізгішлігі концентрациясы  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л болған суўлы еритпелерде өлшенди.

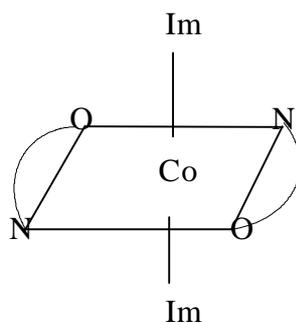
### III Бап. Нәтижелерди талқылау

#### III.1. Бис-(имидазол) хәм бис–(бензимидазол)-2-оксиминокарбоксилат кобальт(III)тың нейтраль комплекслериниң қурылысы

Имидазолды 2-оксиминокарбоксилат кобальт(II)тың суспензиясына қосып, ҳауа кислороды қатынасында қыздырыў қызыл-қоңыр ямаса сарғыш - қызыл реңли қурамы  $[Co(HL)L \cdot 2Imid] \cdot nH_2O$  болған комплекс бирикпелердиң пайда болыўына алып келеди. Бул бирикпелерде хәм ди-хәм монодепротонланған лиганд молекулалары бар яғный комплексте 2-оксиминокарбон кислотаның биреўинде депротонланыўға тек карбоксиль емес, ал амино группасы да ушырайды. Жоқарыда айтып өтилгениндей, оксиминогруппа протонларының  $pK_a=10-11$ . Металл ионының қатнасы  $pK_a$  шамасын айтарлықтай төменлетиўи мүмкин, өйткени аминогруппаның депротонланыўы күшсиз силтили орталықта болады. Ҳауа кислороды ямаса басқа оксидлеўшилер қатнасында кобальт(II) ионы бар системада бул процесс кобальт(II)ниң (III) ке окислениўи менен биргеликте алып барылады. Қурамында лиганды сыпатында 2-оксиминопропионат ионы бар комплекс бирикпелердиң ИҚ спектрлеринде  $\nu(NOH)$  валентлик тербелисиниң жоқары жийиликли областқа қарай жылжыўы байқалады. Бирақ, бул область көпшилик жағдайларда  $\nu(O-H)$  валентлик тербелислери менен жабылған болады. Сонлықтан,  $\nu(NOH)$  валентлик тербелиси анықлаўшы болып есапланбайды.

Комплекс спектрлеринде 2-оксиминокарбоксилат спектрлеринде көринетуғын карбоксиль группасының  $\nu(C=O)$  жолақларының орнында еки жутылыў жолақларының  $\nu_s(COO)$  хәм  $\nu_{as}(COO)$  болыўы лигандлардың карбоксиль группасының депротонланған жағдайда екенлигин көрсетеди.  $\nu_{as}(COO)$  жутылыў жолағының  $15-50 \text{ см}^{-1}$  ге жоқарылаўы бул группаның металл атомы менен координацияланғанын көрсетеди.

Солай етип, ИҚ спектр мағлыұматларына тийкарлана отырып синтезленген комплекс бирикпелерде кобальт(III) ионы бес ағзалы турақлы металлоцикл пайда етип окиминокислоталарды бидентат координациялайды. Еритпенің диметилформаидтеги электр өткізгішлігі оның электролит емеслігін көрсетеді.



Бұл бирикпедегі комплекс бөлекшелер өз-ара координацияланбаған карбоксил группасының кислород атомы хәм имидазол молекуласының протонлары арқалы суў молекуласы пайда еткен молекулалар аралық водородлық байланыс пенен байланысқан. Органикалық анионлар кобальт атомына экваториаль тегіслікте цис жағдайда координацияланған. Бирикпеде үшінші хәм алтыншы кислород атомлары арасында  $2,452 \text{ \AA}^0$  аралықта қысқа водородлық көпірше бар. Бұл аралық [48-50] мийнетлерде  $[\text{Co}(\text{DH})\text{DPy}_2]$  ( $\text{DH}_2$ - диметилглиоксим) комплекси ушын келтирилген аралыққа сәйкес келеді. Кобальт(III) ушын координацион сан алты транс жағдайда жайласқан имидазолдың азот атомлары, 2-оксиминокарбон кислоталарының оксим азотлары хәм еки карбоксиль группасының кислород атомлары арқалы пайда болады.  $\text{Co-N}_{\text{оксим}}(1,87 \text{ \AA})$  хәм  $\text{Co-O}(1,90 \text{ \AA})$  үш валентли кобальттың октаэдр комплекслерине сәйкес келеді [26-27], бірақ еки валентли кобальттың усындай комплекслерине салыстырғанда бир қанша қысқа болып табылады [51].

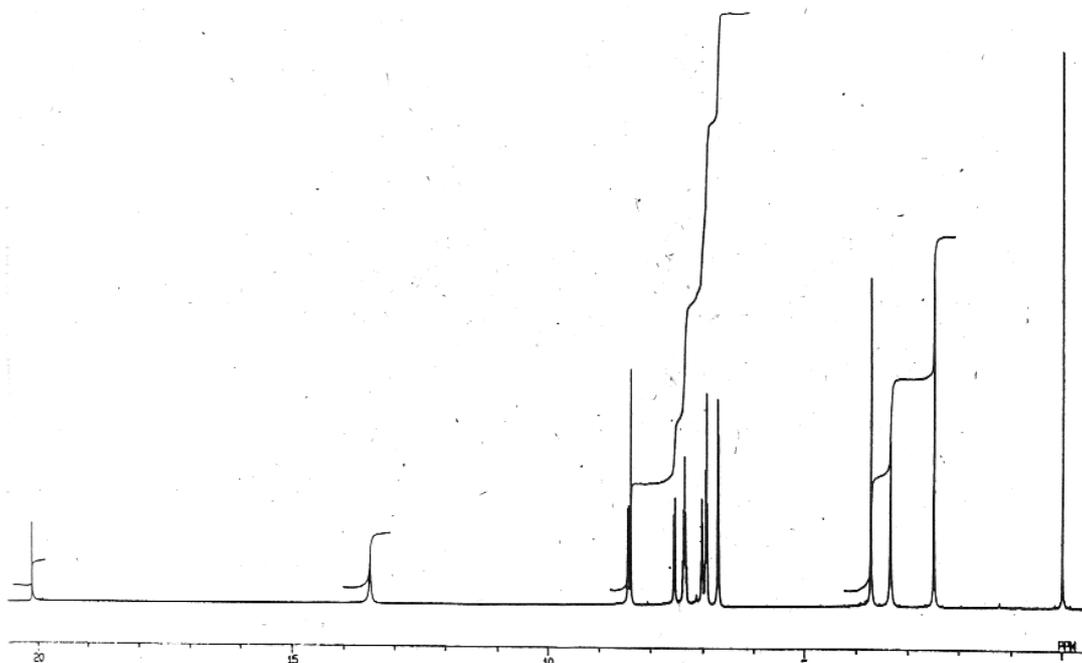
Таблица 2. Бис(имидазол)-2-оксиминокарбоксилат кобальттың комплекс бирикпелеринің инфра кызыл спектр мағлыұматлары (см<sup>-1</sup>)

Бирикпе	$\nu_{as}(\text{COO})$	$\nu_s(\text{COO})$	$\nu(\text{NO})$	$\Delta\nu(\text{COO})$	ЭСО	ЭСП
[Co(НА)A·2Im]·H <sub>2</sub> O	1635 1615	1360	1155	275 255	21800 27600	21600
[Co(НВ)B·2Im]·H <sub>2</sub> O	1615	1400	1150	215	21400 28000	21600
[Co(НА)A·2Bzim]·6H <sub>2</sub> O	1625	1360	1140	265	21700 29800	21400
[Co(НВ)B·2Bzim]	1630	1410	1110	220	21400 27400	21400
K[Co(A) <sub>2</sub> ·2Im]·5H <sub>2</sub> O	1615	1355	1180	260	20500	20300
K[Co(B) <sub>2</sub> ·2Im]·4H <sub>2</sub> O	1628	1383	1155 1140	245	20500	20600
[Co(B) <sub>2</sub> (Im) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [CoIm <sub>6</sub> ]	1600	1380		220	18000 20500	21600

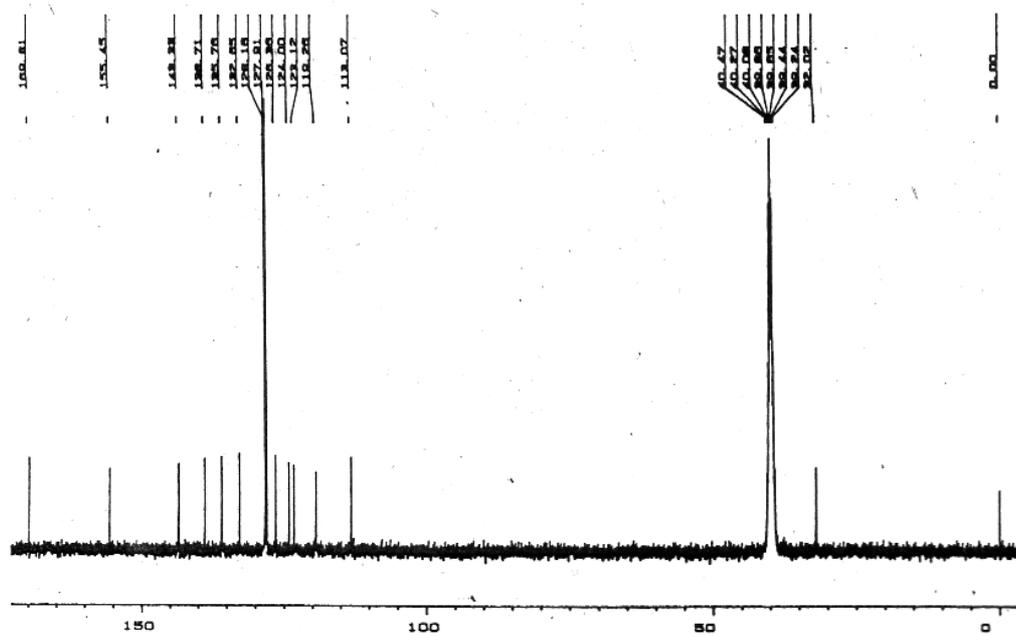
## III.2. Синтезленген комплекс бирикпелерди ЯМР спектроскопиялық изертлеулер

Еркин лигандлар хәм олардың комплекс бирикпелериниң ПМР спектри мағлыұматлары 3-таблицада келтирилген. Еркин оксим топары  $H_2A$  хәм  $H_2B$  ушын сәйкес түрде  $CH_3$  хәм  $OH$  ( $H_2A$ ),  $CH_2$ ,  $C_6H_5$  хәм  $OH$  ( $H_2B$ ) протонларына тийисли бир қанша синглет сигналларды 1.90, 11.0 хәм 3.86, 7.21 хәм 11.1 м.ү. береді. Барлық комплекслердиң ПМР спектрлеринде 19.1-20.1 м.ү. областларында ушқыр сигналдың болыұы кобальт(III)тың диоксиматлы комплекслерине характерли болған ишки молекуляр водородлық байланыстың бар екенлигин дәлиллейди [51]. Сонлықтан, комплекслердиң экваториаль тегислиги хәр қайсысы орайлық атом менен бес ағзалы сақыйна пайда етип турған еки *цис* жайласқан анионлардан турады деп есаплаұға болады. Ал, аксиаль жағдайда болса координацияланған нейтраль молекулалар жайласады. Буны гетероциклик тийкарлардың ПМР спектрлериндеги өзгеристен көриұге болады. Координацияланбаған имидазол молекуласының  $^1H$ -ПМР спектринде интенсивлиги 1 : 2 қатнаста болған хәр қыйлы еки сигналлар 7.68 м.ү. ( $H-2$ ) хәм 7.03 м.ү. ( $H4$  хәм  $H5$ ) болады. Координацияланыұ нәтийжесинде  $H4$  хәм  $H5$  протонларының эквивалентлиги жоқ болып кетеди хәм олар ушын спектрде үш хәр қыйлы сигналлар пайда болады (таблица 3) (сүұрет -1а). Бундай өзгерислерди олардың  $^{13}C$ - ЯМР спектринен де көриұге болады (сүұрет 1б).

Белгили болғанындай координацияланған лигандлардың протонларының жылжыұына тийкарынан еки фактор тәсир етеди: 1)  $\sigma$ -байланыс бойынша орайлық атомға электрон тығызлығының ийтерилиұинен пайда болатуғын лигандлардың барлық атомларына дезэкранлаұшы эффекттиң тәсири; 2) байланыстың магнитлик анизотропия эффекти. Бул факторлардың тәсири Лопез хәм басқа да авторлар тәрепинен [52] мийнетте кобалоксим мысалында көрсетилген.



a)



b)

Сүүрет-1.  $[\text{Co}(\text{HV})\text{B}\cdot 2\text{Bzim}]$  а)  $^1\text{H}$ - хэм б)  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектрлери

Гетероциклик тийкарлардың протонларының химиялық жылжыулары да комплекс дүзилиуге сезгир болып табылады. Бизлерге белгили гетероциклик тийкардың протонланыуы тураксыз координацион сферада металл ионлары менен координацияланғанлығы сыяқлы амин протонларының дезэкранланыуына алып келеди [49]. Бирақ әдебиетларда көрсетилгениндей [50,52] кобалоксимнің айланбалы ток эффекти аксиаль жағдайда координацияланған амин протонларының айтарлықтай экранланыуына алып келеди. Бул индуцирленген жылжыулардың шамалары кобалоксимли металлы сақыйналардағы зарядтың киши делокалласыуы себепли ароматикалық органикалық системаларға ( $\approx 1.5$  м.ү) карағанда ( $\approx 0.4$  м.ү.) киши болады. Марзилли [51] тәрeпинен диоксимат көпириндеги кислород атомларының биреуінің қосымша водородлық байланыс дүзиуге қатнасыуы O...H-O сигналының күшли майдан тәрeпине жылжыуына хәм белгили бир динамикалық процесслердің өтиуі себепли сигналдың кеңейиуіне алып келеди. 2-Оксиминокарбоксилат кобальт(III)тың имидазоллы комплекслерінде O...H-O сигналының жағдайы хәм оның кеңлиги (3 Гц) қосымша ишки хәм молекулалар аралық водородлық байланыстың жоқ екенлигин билдиреди. Бул сигналлардың жағдайын қарап өтиу кобальт(III)тың бензимидазоллы комплекси ушын итибарға ылайық. Бул бирикпелерде O...H-O сигналлары 20.1 м.ү. областынан төменде байқалады (сүўрет 1). Қосымша күшсиз майдан жылжыуы бизиң көз қарасымыз бойынша бензимидазолдың айланбалы тогы жәрдемінде түсиндириледі. Оның аксиаль координацияланыуы нәтийжесінде O...H-O протоны ароматикалық сақыйна тәрeпинде жайласады. Солай етип, бензимидазол  $N_{\text{оксим}} - Co - N_{\text{оксим}}$  мүйешин тең ярымға бөлетуғын тегисликтің ишинде жайласады:

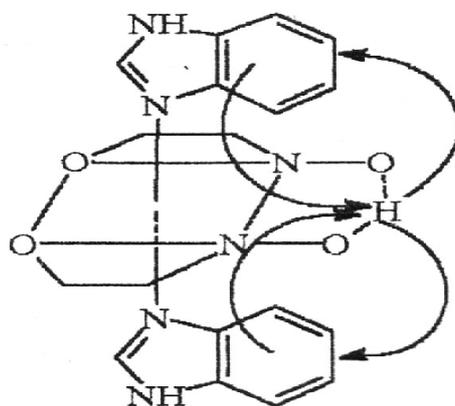


Таблица-3. Синтезленген комплекс бирикпелердің хәм еркин лигандтың ПМР спектрлери (ДМСО)

Бирикпе	H <sub>2</sub> L- протонлары	Амин протоны	O...H-O
H <sub>2</sub> A	1.90s (CH <sub>3</sub> )	-	-
H <sub>2</sub> B	3.86s (CH <sub>2</sub> )	-	-
Imidazol	-	7.68s(H-2), 7.03s(H-4.5)	-
Benzimidazol	-	8.24s(H-2), 7.66-7.14m (H- (4-7))	-
[Co(HA)A·2Im]·H <sub>2</sub> O	1.99s (CH <sub>3</sub> )	7.80s (H-2), 7.25s(H-4)	19.60s
[Co(HA)A·2Bzim]·6H <sub>2</sub> O	1.95s (CH <sub>3</sub> )	8.41s (H-2) 7.54-7.43m(H- (4-7))	20.03s
[Co(HB)B·2Im] ·H <sub>2</sub> O	3.76s (CH <sub>2</sub> ) 7.15-7.06m (Ph) 6.88-6.77m(Ph)	7.71s (H-2) 7.18s(H-4) 6.75s (H-5)	19.57s
[Co(HB)B·2BzIm]	3.80s (CH <sub>2</sub> ) 7.65-7.10m (Ph)	8.42s (H-2) 8.55-8.43m 7.60-7.30m (H- (4-7))	20.12s

m-мультиплет; s- синглет

4-Таблицада синтезленген комплекс бирикпелердің  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектри мағлыұматлары келтирилген. Бунда химиялық жылжыұға максимал өзгериске карбоксил топары углерод атомларының сигналлары ушырайды. Оның әпиұайы депротонланыұы сигналлардың күшсиз майдан тәрепине 9-10 м.ү. қарай жылжыұына алып келеди. Сондай-ақ, күшсиз майдан тәрепке қарай жылжыұ оксим углерод атомлары ушын да байқалады. Жоқарыда көрсетилген тип бойынша координацияланыұ азометин углерод атомының химиялық жылжыұына күшсиз тәсир көрсетеди, ал карбоксил топарының углерод атомының сигналы күшли майдан тәрепине қарай жылжыды.

Таблица 4. Синтезленген комплекс бирикпелер хәм еркин лигандтын  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектринде углерод ядросының химиялық жылжыұлары (м.ү.)

Бирикпе	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_{\text{imid}}$	$\text{C}_{\text{aromat}}$	$\text{C}=\text{N}$	$\text{COO}^-$
$[\text{Co}(\text{HA})\text{A}\cdot 2\text{Im}]\cdot \text{H}_2\text{O}$	13.10	-	118.45 126.23 136.94	-	152.26	170.58
$[\text{Co}(\text{HB})\text{B}\cdot 2\text{Im}]\cdot \text{H}_2\text{O}$	-	31.94	118.41 126.50 137.01	126.37 128.17 128.32 135.87	154.31	170.47
$[\text{Co}(\text{HB})\text{B}\cdot 2\text{Bzim}]$	-	32.02	138.71	113.07 119.26 123.12 124.00 126.36 127.91 128.16 132.65 135.76 143.33	155.45	169.81
$\text{H}_2\text{A}$	9.5	-	-	-	147.5	164.7
$\text{HA}^-$	11.9	-	-	-	154.3	173.7
$\text{H}_2\text{B}$	-	29.3	-	125.6 127.7 128.0 136.1	149.6	164.6
$\text{HB}^-$	-	30.7	-	125.3 128.7 129.3 140.5	156.1	173.0

### III.3. Бис(имидазол)-2-оксиминопропионат кобальт(III)тың құрылысы

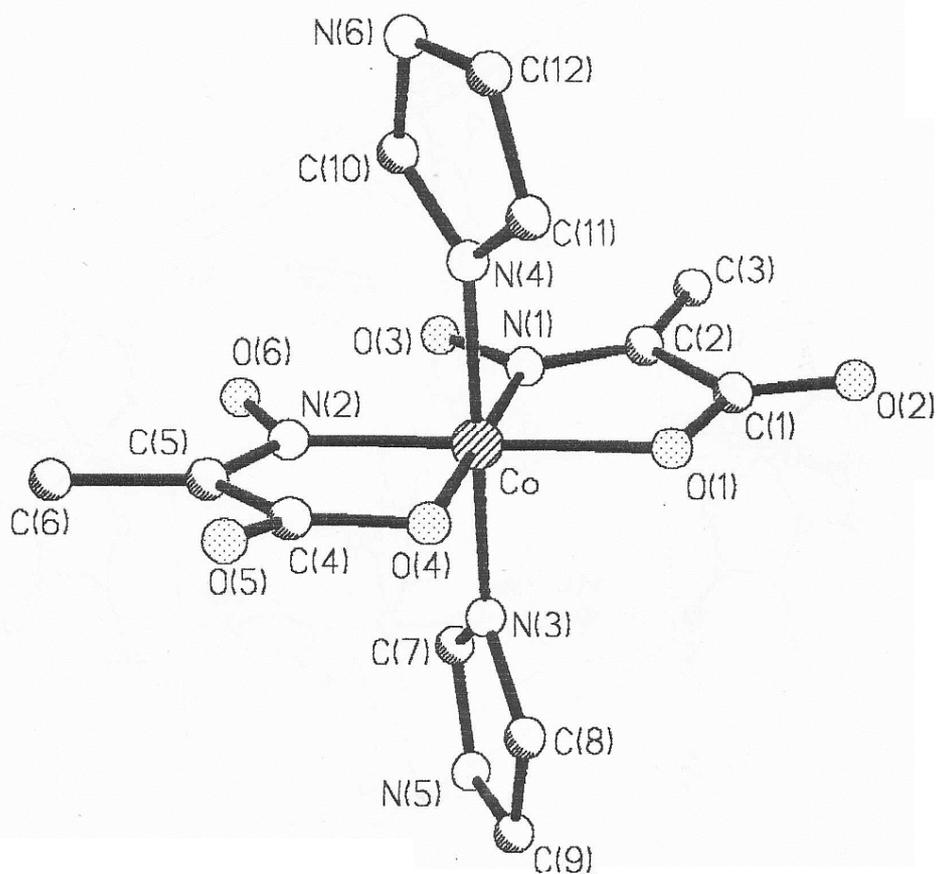
2-Сүүретте  $[\text{Co}(\text{HA})\text{A}\cdot 2\text{Im}]\cdot \text{H}_2\text{O}$  комплексинің молекуляр құрылысы келтирилген. Комплекс бөлекшелер өз-ара имидазол молекуласының протоны хәм координацияланбаған карбоксил группасының кислород атомы, суў молекулалары пайда еткен молекулалар аралық водородлық байланыс арқалы байланысқан (сүүрет 3). Органикалық анионлар кобальт атомына экваториаль тегисликте цис- жағдайда координацияланған. Бирикпеде O3 хәм O6 атомлары арасында 2,452 (4) Å<sup>0</sup> аралықлы қысқа водородлық көпірше бар. Бул аралық [53] мийнетлердеги  $[\text{Co}(\text{DH})\text{DPy}_2]$  комплекси ушын келтирилген мағлыұматларға сәйкес келеди.  $[\text{Co}(\text{HA})\text{A}\cdot 2\text{Im}]\cdot \text{H}_2\text{O}$  комплекси жағдайында жоқарыда келтирилген бирикпедеги сыяқлы екінши ишки молекуляр водородлық байланыстың O...H-O болмаұы O3...O6 аралығының бир қанша қысқарыұына алып келеди.

Кобальт(III) ушын координацион сан 6 еки карбоксил кислороды хәм транс жағдайда жайласқан еки оксим группасының азот атомы арқалы пайда болады. Органикалық анионлардың координацияланыұшы кислород хәм азот атомлары, сондай-ақ кобальт атомы бир тегисликте жайласады; көрсетилген тегисликтен ең көп шетлея кобальт атомы ушын байқалады хәм ол 0,027(0) Å<sup>0</sup>. Қоңсы комплекстинң имидазол молекуласы HN(5) пенен водородлық көпір пайда ететуғын, суў молекуласы менен (O5) водородлық байланыс арқалы байланысқан кислород атомы (O2) максимал шетлеўге ийе. Имидазол сақыйнасы хәм экваториаль тегислик арасындағы мүйеш Im1 хәм Im2 ушын сәйкес түрде 90,7<sup>0</sup>(1) хәм 84,3<sup>0</sup>(1) болады. Бул әдебиятлардағы мағлыұматқа сәйкес келеди.  $[\text{Co}(\text{HA})\text{A}\cdot 2\text{Im}]\cdot \text{H}_2\text{O}$  комплексінде имидазол сақыйнасының тегислиги бир-бирине салыстырғанда 16,6<sup>0</sup>(2) бурылған болып, бул имидазол протонының қатнасында молекулалар аралық водородлық байланыстың пайда

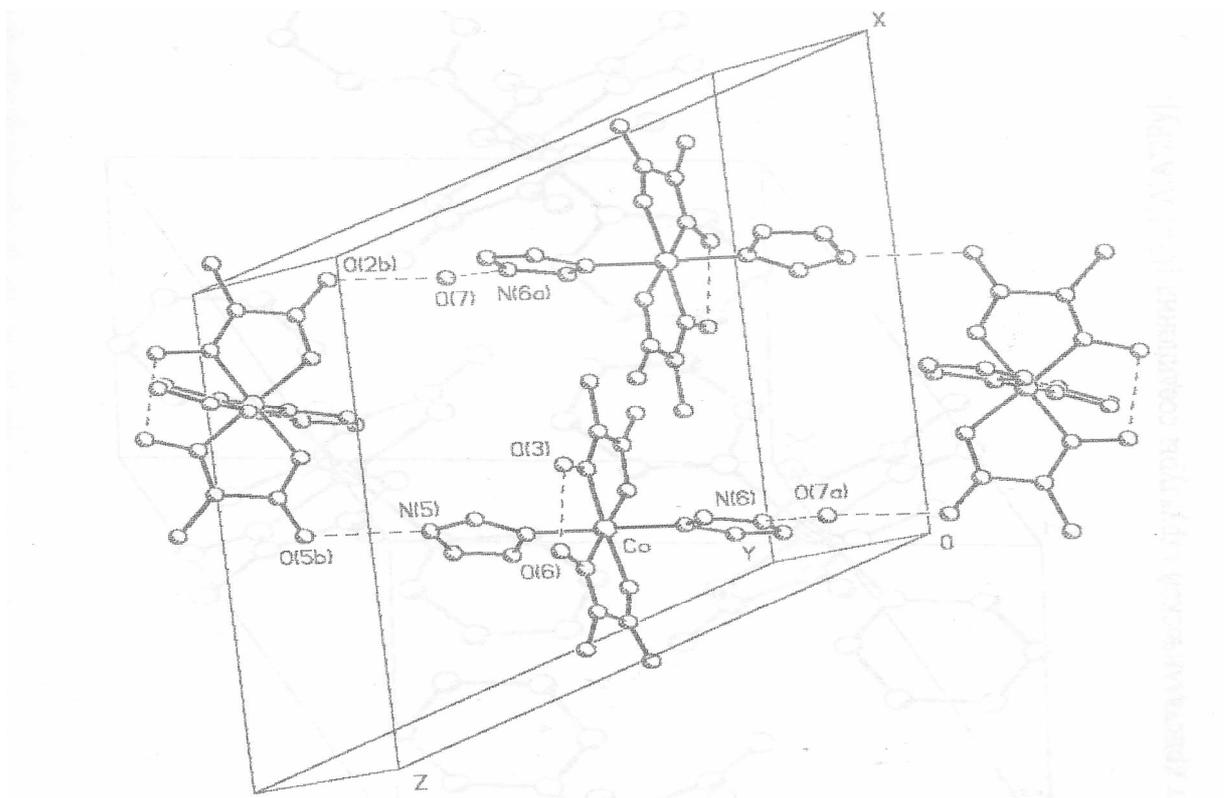
болыуына тийкарланған. Молекулада еки имидазол сақыйналары да өзлериниң иминогруппалары менен оксим топары тәрәпине бурылған (сүүрет 3). Имидазол протонларының HN(6) қатнасында молекулалар аралық водородлық байланыстың пайда болыуы себепли имидазол сақыйналарының биреуи (Im1) N3-Co-N4 байланысы арқалы өтип турған тегисликтен  $15,6^0$  мүйешке шетлеген. Екинши имидазол (Im2) группасы N(1)-Co-N(2) хәм O(1)-Co-O(4) мүйешлери биссектрисасында жайласады.

Анионлардың N=C-C=O фрагменти октаэдрдиң қыйсайыуына үлкен үлес қосады. O1-Co-N1 хәм O4-Co-N2 мүйешлери  $90^0$  тан  $83^0$  ға шекем кемейеди, алтөрт экваториал атомлары бир тегисликте жайласыуы ушын N1-Co-N2 хәм O1-Co-O4 комплементар мүйешлери  $95-96^0$  тан  $98^0$  ға артады. Co-N(амин) байланысы экваториал тегисликке дерлик перпендикуляр болады.

Co-N(оксим) ( $1,87(1) \text{ \AA}^0$ ) хәм Co-O ( $1,90(1) \text{ \AA}^0$ ) кобальт(III) октаэдр комплекслери ушын Co(III)-N хәм Co(III)-O аралығы менен сәйкес келеди [54-55].



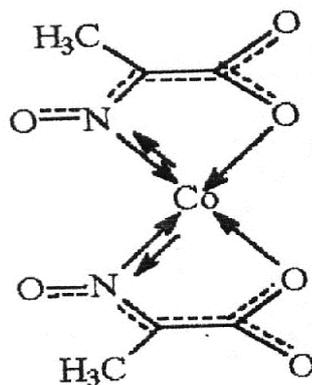
Сүўрет-2.  $[\text{Co}(\text{HA})\text{A}\cdot 2\text{Im}]\cdot \text{H}_2\text{O}$  комплексиниң молекуляр қурылысы



Сүўрет-3.  $[\text{Co}(\text{HA})\text{A}\cdot 2\text{Im}]\cdot \text{H}_2\text{O}$  комплексиниң кристалл структурасының фрагменти

### III.4. Бис-(имидазол) -2-оксиминокарбоксилат кобальт(III)тың анионлы комплекстерінің құрылысы

2-Оксиминокарбоксилат кобальттың имидазоллы комплексіне  $[\text{Co}(\text{HL})\text{L}\cdot 2\text{Im}]$  стехиометрик мұғдардағы КОН қосыу нәтижесінде  $\text{K}[\text{Co}(\text{L})_2\cdot 2\text{Im}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  курамлы анионлы комплекс алынды. Бундай түрдеги координацион бирикпелердің пайда болыуын имидазол протонларының химиялық жылжыуынан көріуге болады.  $\text{K}[\text{Co}(\text{A})_2]\cdot 2\text{Im}$  комплексінің ПМР спектрінде гетероциклик тийкардың метилен протонларының барлық сигналлары нейтраль комплекске салыстырғанда күшли майдан областына жылжыған (11-12)-7,36 м.ү; Н-(4)-6,91 м.ү, Н-(5)-6,72 м.ү, күшли майдан жылжыуы метил группасының протонлары ушында байқалады ( $\delta(\text{CH}_3)=1.90$  м.ү.) Н(2) хәм Н(5) сигналларының күшли майдан жылжыуы комплекс бөлекшелерінің экваториаль тегислигинің экранлаушы тәсирлері нәтижесінде болады. Қарап отырған системада айланбалы тогтың болыуы кобальт атомында анионлардың төмендегіше жайласыуын болжайды(XXXIX).

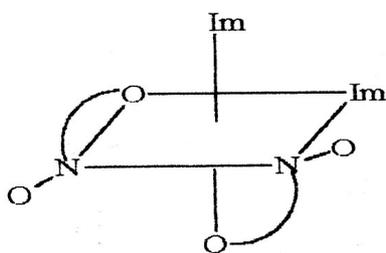


XXXIX

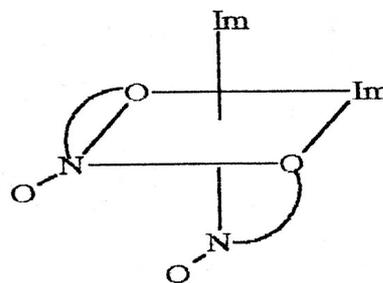
Комплекстің ПМР спектрінде күтилген сигналлардың болыуы имидазолдың транс жағдайда жайласыуын көрсетеді.

Жокарыда көрсетілген жол менен  $[\text{Co}(\text{B})\cdot 2\text{Im}]\cdot \text{H}_2\text{O}$  бирикпесінен алынған комплекс  $\text{K}[\text{Co}(\text{HB})\text{B}\cdot 2\text{Im}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  2-оксиминопропионатлы комплекс сыяклы құрылысқа ийе. Буны оның ПМР спектрінде күшли

экранныланған имидазол протонларының болыуы ( $\delta(\text{H-2})=7.35$ ,  $\delta(\text{H-4})=6.69$ ,  $\delta(\text{H-5})=6.90$  м.ү) дәлиллейди. Анионның метилен группасы протонларының сигналлары да ( $\delta(\text{CH}_2)=3.69$  м.ү)  $[\text{Co}(\text{HB})\text{B}\cdot 2\text{Im}]\cdot \text{H}_2\text{O}$  спектрине салыстырғанда күшли майдан тәрәпине жылжыған. Фенил группасының ароматикалық протонлары ( $\delta(\text{CH}_{\text{орто}})=6.77-6.82$ ,  $\delta(\text{CH}_{\text{мета, пара}})=7.07-7.12$  м.ү) комплекстиң депротонланыуында өзгериске ушырамайды. ПМР спектрге сәйкес қарап атырған бирикпеде 30% басқа изомер бар екенін көриуге болады. Метилен протонларының сигналына сәйкес бул изомерде еки бир-бирине эквивалент емес  $\text{CH}_2$ - группасының бар екенлигин көриуге болады. Бизлердиң пикиримизше ПМР спектрлериндеги мағлыұматларға тийкарлана отырып комплекс бөлешелердиң изомерлери төмендегише қурылысқа ийе:



XXXX

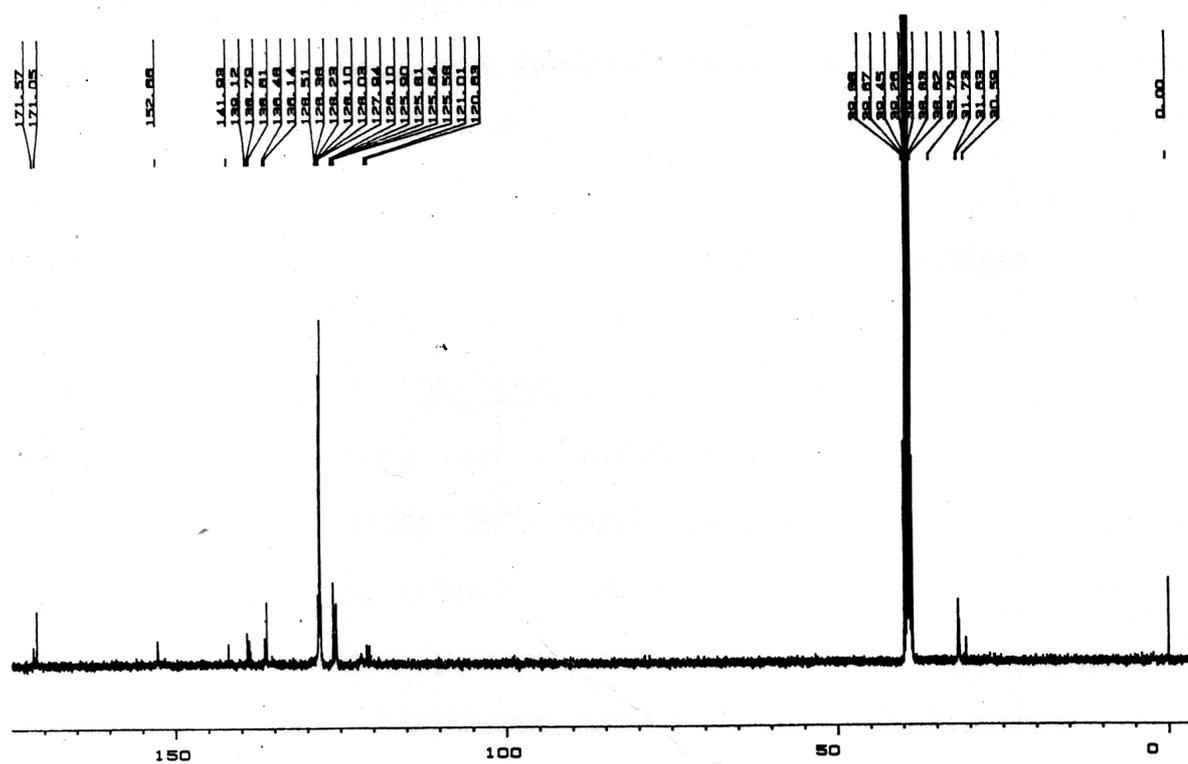
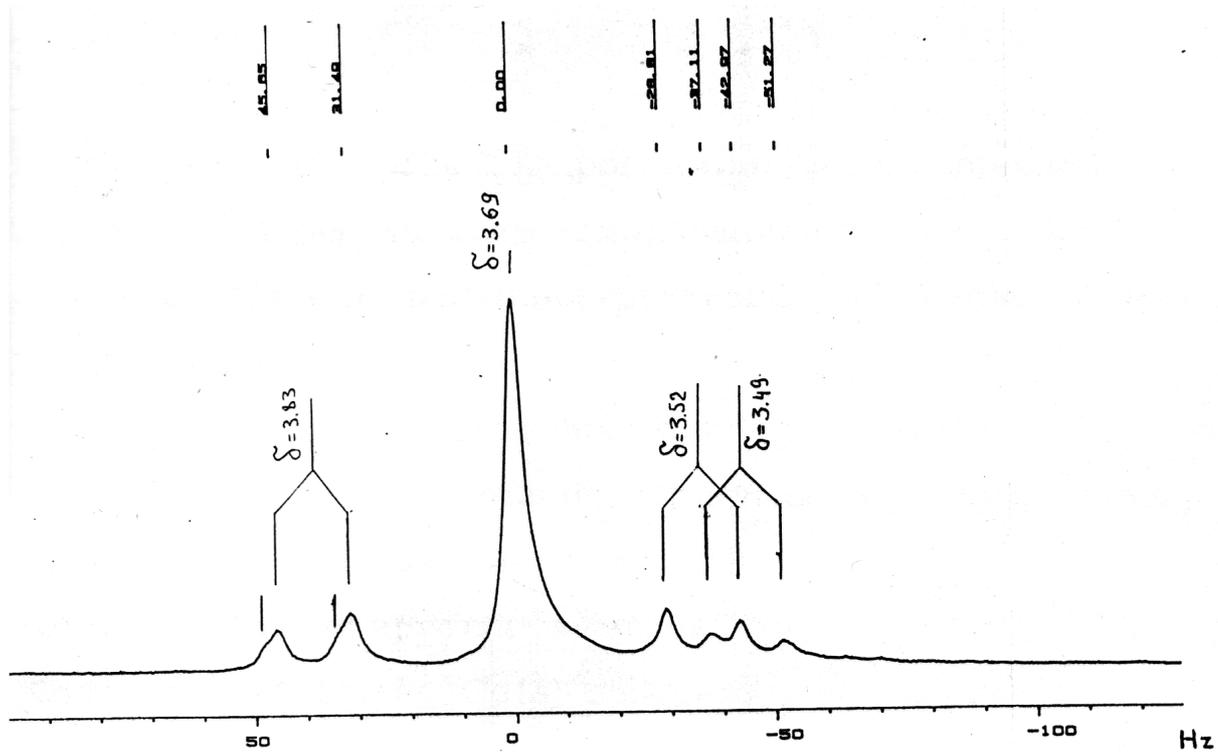


XXXXI

XXXXI структураның болыу итималлығы аз, себеби карбоксил топарының еки кислород атомы да транс жағдайда жайласқан болып лигандлардын екеуи де қайта координациялана алмайды.

### III.5. $[\text{Co}(\text{B})_2(\text{Im})_2]_2[\text{Co}(\text{Im})_6]$ комплексиниң кристалл структурасы.

Кобальт(III)тың анионлы ҳәр қыйлы лигандлы анионлы комплекслерин синтезлеу барысында брутто формуласы  $\text{Co}_3\text{B}_4\text{Im}_{10}$  болған бирикпе алынды. Бул бирикпени ЯМР спектроскопия усылы бойынша үйрениу күтилген нәтийжелерге алып келмеди, себеби спектрдеги сигналлардың күшли жайылыуы комплексе парамагнит бөлеше бар екенлигинен дәлил береді (сүүрет 4).

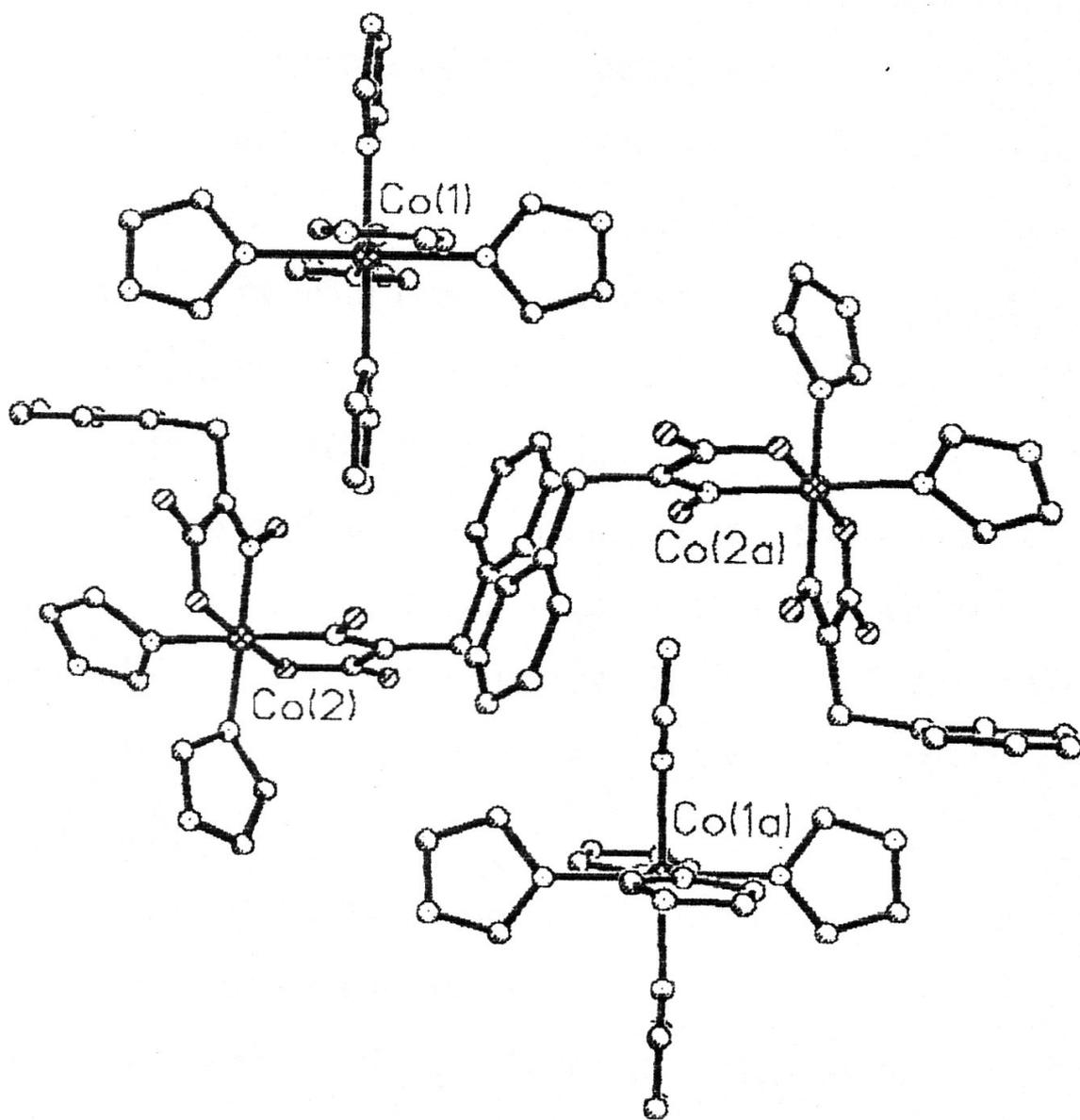


Сүүрет 4.  $K[Co(V)_2-2Im] \cdot 4H_2O$  комплекс бирикпесиниң  $^{13}C$ -ЯМР спектри

Кобальттың хәр қыйлы лигандлы анионлы комплекслерин синтезлеу барысында брутто формуласы  $\text{Co}_3\text{V}_4\text{Im}_{40}$  болған комплекс бирикпе ажыратып алынды. Бул комплекстің курамын ЯМР спектри бойынша анықлау жақсы нәтижелерди бермеди, себеби барлық сигнал күшли жайылған еди. Бул комплексте парамагнит ион бар екенлигин ғана дәлиллейди. Бирикпениң ИҚ спектри комплекс курамындағы 2-оксимино-3-фенилпропион кислотасының еки мәрте депротонланғанын көрсетеди (табл.2). Комплекстің курамы тууралы анық мағлыұмат, оның рентгеноструктуралық анализи жәрдемінде ғана алынды. Рентгеноструктуралық мағлыұматларға тийкарлана отырып бул бирикпениң еки терис зарядланған  $[\text{Co}(\text{V})_2*2\text{Im}]$ -анионы хәм оң зарядланған  $[\text{Co}(\text{Im})_6]^{2-}$  катионнан туратуғынлығы анықланды (сүұрет 5). Солай етип, бирикпеде  $\text{Co}^{3+}$  ионы менен биргеликте  $\text{Co}^{2+}$  ионы да бар екен. Сол себепли, яғный  $\text{Co}^{2+}$  ионының бар болыуы себепли бирикпелердиң ЯМР спектрлерин үрениу қыйыншылық туұдырады.

Оксим лигандының комплекс анионында цис жағдайда жайласыуы хаққында хеш бир әдебиятларда берилмеген. Тек ғана  $[\text{Co}(\text{DH})_2*2\text{NH}_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]*6\text{H}_2\text{O}$ , ( $\text{DH}_2$ -диметилглиоксим) диоксиматлы комплексінде оксим экваториаль усылда жайласқан. Бунда, курамында кобальты бар комплекс бөлекше оң зарядланған. Бул комплексте бизлер тәрeпимизден синтезлеп алынған комплекс жағдайында кристаллга туседи.

Бизлер тәрeпимизден синтезлеп алынған бул комплекстің екинши бир характерли өзгешелиги кобальт(III)тың координацион сферасында органикалық анионлардың цис- жағдайда жайласыуы болып табылады. Оксим лигандларының бундай цис- жағдайда жайласыуы тууралы рентгеноструктуралық мағлыұматлар жүдә аз. Әдебиятларда тек ғана еки ядролы цис-бис (диоксиматлар) курамы  $\text{K}_3[\text{Co}_2\text{D}_4\text{OH}]*13\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}_2(\text{DH})_4\text{OH}]\text{NO}_3*5\text{H}_2\text{O}$  хәм  $[\text{Co}_2(\text{DH})_4\text{O}]$  ( $\text{DH}_2$ -диметилглиоксим) болған комплекслер берилген.



Сүүрет 5. Кобальт(III) координацион сферасындағы  $[\text{Co}(\text{V})_2(\text{Im})_2]_2[\text{Co}(\text{Im})_6]$  фрагментинің кристалл структурасы

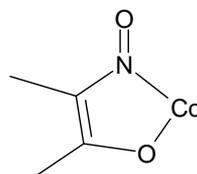
Кобальттың хэр қыйлы лигандлы координацион бирикпелердин ишинде тек ғана бир катионлы комплексте  $[\text{CoQ}_2 \cdot 2\text{Py}]\text{ClO}_4$  (HQ-3 гидроксимино-2,4-пентандион) анион координацион сферада цис-жағдайды ийелейди [54].

$[\text{Co}(\text{B})_2\text{Im}]_2[\text{Co}(\text{Im})_6]$  комплексинде кобальт(III)тың анионлы координацион полиэдри еки бидентат координацияланған 2-оксимино-3-фенилпропион кислотасының кислород атомлары хэм азот атомларының, имидазол молекуласының еки азот атомларынан турады (сүүрет ба). Кобальттың координацион полиэдри азғана қыйсайған октаэдр қурылысына ийе. Бул қыйсық биринши гезекте  $\text{Co-N}_{\text{Im}}$  байланысының  $\text{Co-N}(\text{O})$  анион байланысына салыстырғанда узын болыўынан келип шығады. Сондай-ақ, бул қыйсық мүйешлик характеристикаларға да байланыслы болады (таблица 5).

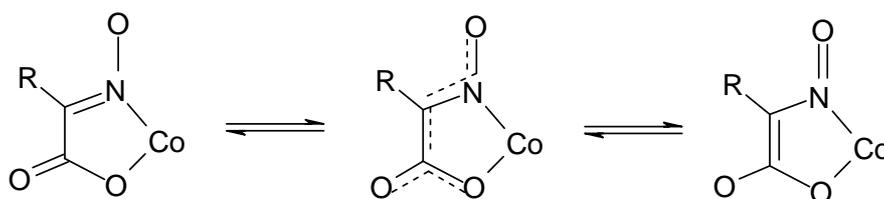
Сондай-ақ, қыйсайыў оның мүйешлик сыпатламалары менен де көрсетиледи. Мысалы,  $\text{O}2\text{m-Co-N}1\text{m}$  хэм  $\text{O}2\text{I-Co-N}1\text{I}$  мүйеши  $90^\circ$  тан төмен, ал  $\text{N}1\text{h-Co-N}1\text{I}$  мүйеши  $173,5^\circ$ . ба-Сүүреттен көринип турғанындай, бул комплексте оксим группасының азот атомлары цис-жағдайда, карбоксиль группасының кислород атомлары транс- жағдайда жайласқан. Хелатлы қырлар тегислиги өз-ара  $86,2^\circ$  мүйеш бойлап кесилеседи; бунда 2-оксимино-3-фенилпропион кислотасының тийкарлары дерлик тегис болады (тегисликтің тийкарынан атомлардың орташа шетлеўи  $0,03 \text{ \AA}^\circ$ ). Имидазол молекулаларының тегислиги өз-ара  $91,9^\circ$  мүйеш бойлап келеси экваториаль тегислигине  $81,8^\circ$  ( $\text{Im}(\text{h})$ ) хэм  $86^\circ$  ( $\text{Im}(\text{g})$ ) мүйешлери менен кесилеседи. Биринши тегисликтің  $\text{O}2\text{mCoO}2\text{I}$  байланысы бойлап  $20-25^\circ$  ға бурылыўы водородлық байланыстың болыўы менен түсиндириледи. Комплекстің екинши бөлеги гекса имидазол кобальт катионының координацион полиэдри тетрагональ бипирамида структурасына ийе. Комплекс катиондағы имидазол молекулаларының барлық водород атомлары кристалл структурада водородлық байланыс пайда етеди. Бул жағдайда карбоксиль группасының координацияланбаған кислород атомы

хәм депротонланған оксим группасының кислород атомы акцептор болып табылады. Депротонланған оксим группасының кислород атомы комплекс анионның имидазол молекуласы менен қосымша водородлық байланыс дүзеди. 2-Оксимино-3-фенилпропионат анионындағы айырым байланыс ұзынлығы, валентлик хәм торсион мүйешлер шамасы 5-6 таблицаларда келтирилген. Бунда оксим топарының толық депротонланыуы C=N хәм N-O байланыс ұзынлығының теңдесіуіне алып келеди. Усының нәтийжесінде C1-C2 байланысы жоқарыда келтирилген [Co(НА)A·2Im]·H<sub>2</sub>O комплексине салыстырғанда бир қанша киши.

Жоқарыда көрсетілген [CoQ<sub>2</sub>·2Py]·ClO<sub>4</sub> катионлы комплексінде [97] N-O хәм C-N байланыс ұзынлығы сәйкес түрде 1.23(2) хәм 1.35(2) Å<sup>0</sup> яғның бирикпеді төмендегі фрагмент болады:



C-C байланысының қос байланыс характеріне ийе екенлігін аралықтың 1.43(2) Å<sup>0</sup> болыуы да дәліллейді. Бизлер үйреніп атырған комплекс бирикпемизде болса ақырғы екі форма арасындағы аралық жағдай орын ийелейді:



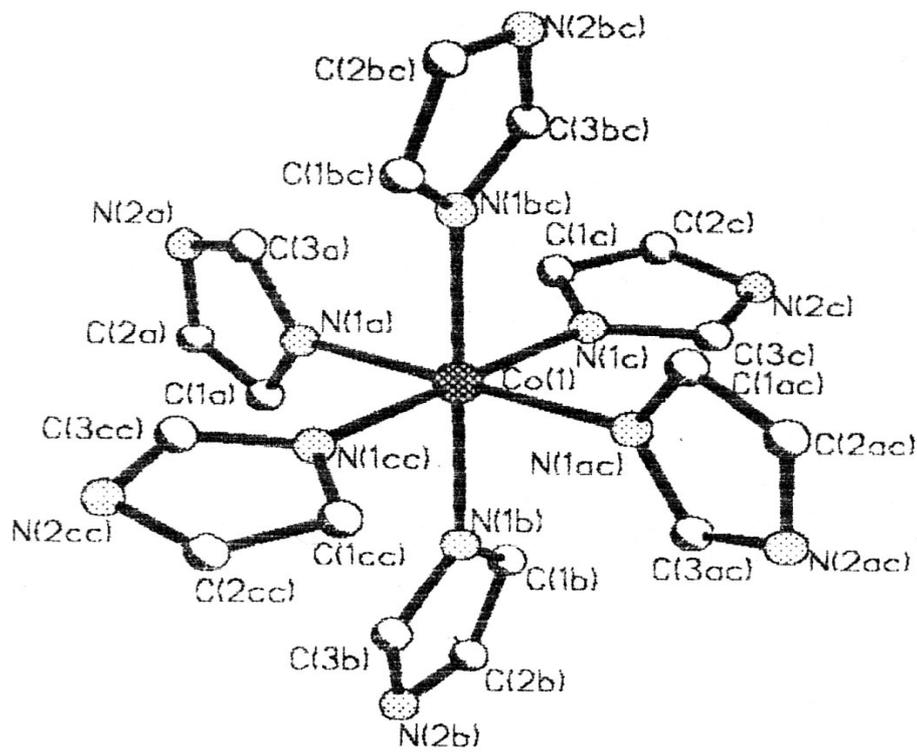
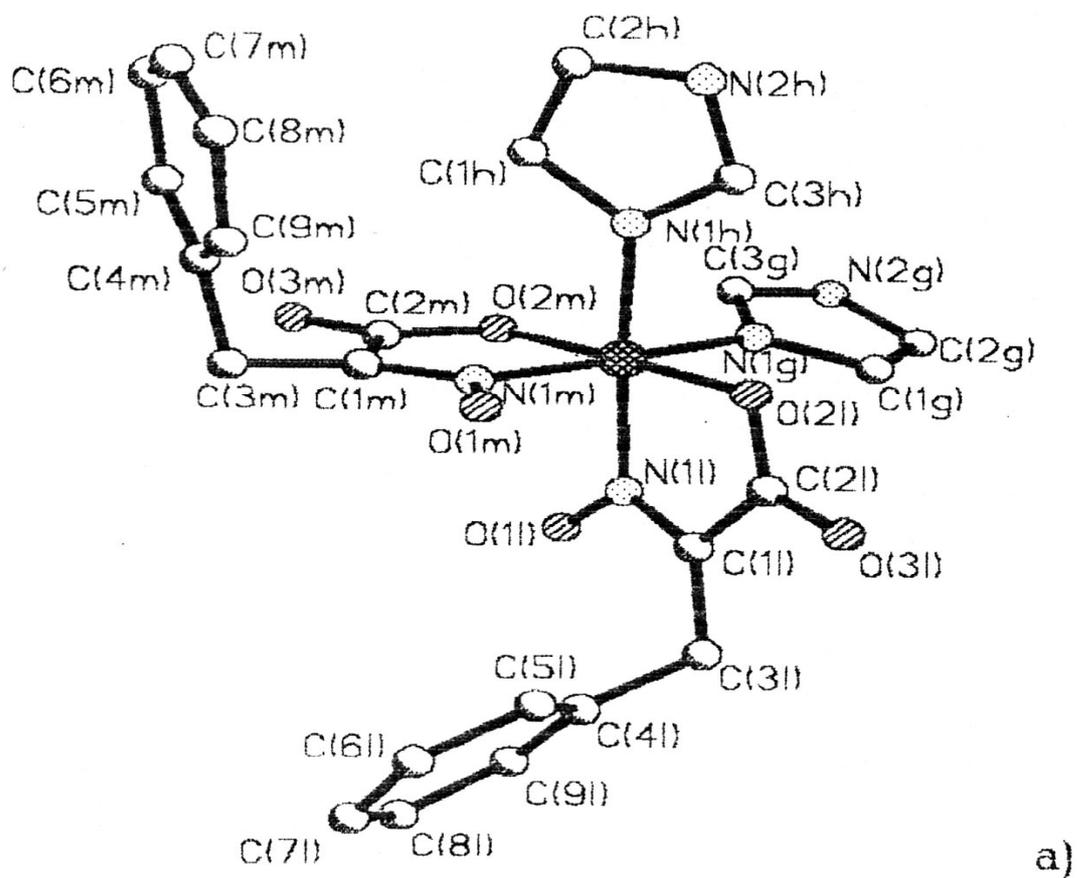
6б-сүўретте көрсетілген комплеклі катион орайлы симметрияласқан [Co(Im)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> бөлекшесінен турады. Кобалттың координацион полиэдри бир қанша сплюснутая тетрагональ бипирамида. Комплекс катионындағы имидазол молекуласының барлық водород атомы кристалл структурада үш өлшемлі водородлық тор пайда етеді (сүўрет 7).

Таблица-5.  $[\text{Co}(\text{B})_2(\text{Im})_2]_2[\text{Co}(\text{Im})_6]$  бирикпесіндегі байланыс ұзындығы

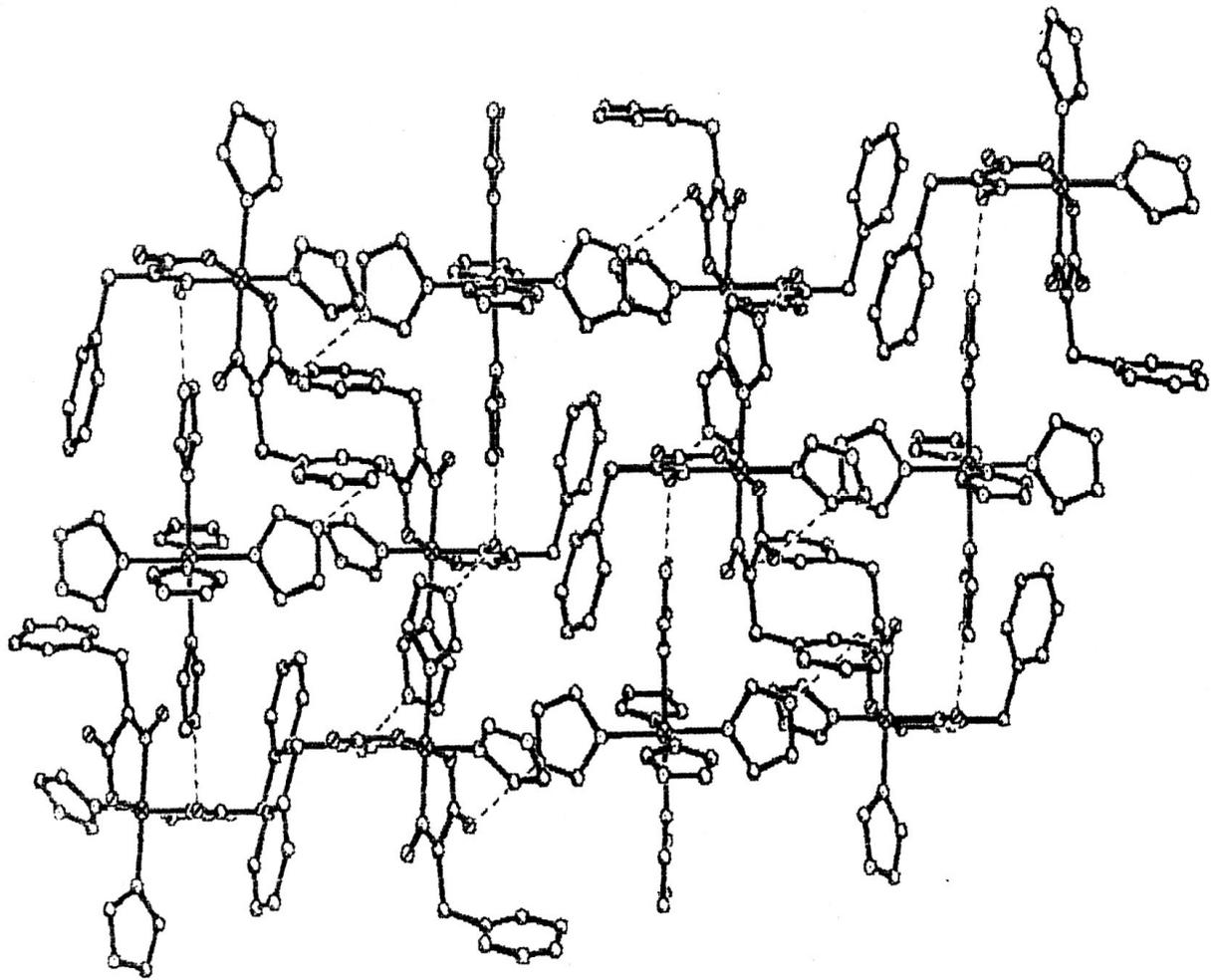
Атом1	Атом2	Аралық $\text{A}^0$	Атом1	Атом2	Аралық $\text{A}^0$	Атом1	Атом2	Аралық $\text{A}^0$
Co1	N1C	2.141(2)	N1H	C3H	1.315(3)	C1C	C2C	1.365(4)
Co1	N1A	2.176(2)	N1G	C1G	1.375(3)	C1L	C2L	1.481(4)
Co1	N1B	2.176(2)	N1G	C3G	1.318(3)	C1L	C3L	1.486(4)
Co2	O2L	1.887(2)	N1B	C1B	1.377(4)	C1B	C2B	1.347(4)
Co2	O2M	1.889(2)	N1B	C3B	1.324(3)	C1M	C2M	1.474(4)
Co2	N1H	1.946(2)	N1L	C1L	1.302(3)	C1M	C3M	1.497(5)
Co2	N1G	1.955(2)	N1M	C1M	1.300(3)	C3L	C4L	1.523(4)
Co2	N1L	1.895(2)	N2B	C2B	1.353(5)	C3M	C4M	1.529(5)
Co2	N1M	1.894(2)	N2B	C3B	1.347(4)	C4L	C5L	1.381(6)
O1L	N1L	1.312(3)	N2H	C2H	1.360(4)	C4L	C9L	1.347(4)
O1M	N1M	1.293(3)	N2H	C3H	1.345(4)	C4M	C5M	1.411(6)
O2L	C2L	1.283(3)	N2G	C2G	1.349(4)	C4M	C9M	1.335(7)
O2M	C2M	1.296(3)	N2G	C3G	1.326(3)	C5L	C6L	1.414(6)
O3L	C2L	1.230(3)	N2A	C2A	1.346(5)	C5M	C6M	1.446(7)
O3M	C2M	1.243(3)	N2A	C3A	1.337(4)	C6L	C7L	1.361(6)
N1C	C1C	1.377(4)	N2C	C2C	1.345(5)	C6M	C7M	1.49(2)
N1C	C3C	1.311(4)	N2C	C3C	1.360(4)	C7L	C8L	1.342(6)
N1A	C1A	1.371(5)	C1G	C2G	1.347(4)	C7M	C8M	1.25(3)
N1A	C3A	1.308(4)	C1A	C2A	1.344(4)	C8L	C9L	1.388(6)
N1H	C1H	1.398(4)	C1H	C2H	1.351(5)	C8M	C9M	1.45(1)

Таблица 7. [C(V)(In)<sub>2</sub>][C(In)<sub>2</sub>] структурасындагы ырым-сиримдер

Аом 1	Аом 2	Аом 3	Аом 4	Міцпад	Аом 1	Аом 2	Аом 3	Аом 4	Міцпад
NA	С1	NC	CC	134(03)	OM	С2	NH	CH	342(02)
NA	С1	NC	CC	-1718(03)	OM	С2	NH	CH	-1569(02)
NB	С1	NC	CC	1027(03)	NG	С2	NH	CH	1256(02)
NB	С1	NC	CC	-830(03)	NG	С2	NH	CH	-659(02)
NC	С1	NA	CA	783(05)	NL	С2	NH	CH	-1263(1.0)
NC	С1	NA	CA	-854(03)	NL	С2	NH	CH	-424(1.2)
NB	С1	NA	CA	-1257(03)	NM	С2	NH	CH	-444(03)
NB	С1	NA	CA	-1763(03)	NM	С2	NH	CH	1193(02)
NC	С1	NB	CB	-1359(04)	OL	С2	NG	CG	222(03)
NC	С1	NB	CB	-177.4(03)	OL	С2	NG	CG	-1675(02)
NA	С1	NB	CB	746(04)	OM	С2	NG	CG	-1564(03)
NA	С1	NB	CB	-889(03)	OM	С2	NG	CG	186(02)
OM	С2	OL	CL	44243)	NH	С2	NG	CG	1123(03)
NH	С2	OL	CL	1014(02)	NH	С2	NG	CG	-726(02)
NG	С2	OL	CL	-993(02)	NL	С2	NG	CG	-646(03)
NL	С2	OL	CL	-792(02)	NL	С2	NG	CG	1138(02)
NM	С2	OL	CL	825(02)	NM	С2	NG	CG	-1844(1.3)
OL	С2	ON	CN	3104(24)	NM	С2	NG	CG	-269(1.5)
NH	С2	OM	CM	-866(02)	OL	С2	NL	OL	-1763(02)



Сүүрет 6.  $\text{Co}_3\text{V}_4\text{Im}_{10}$  бирикпесиндеги  $[\text{Co}(\text{V})_2(\text{Im})]^-$  анионы (а) хәм  $[\text{CoIm}_6]^{2+}$  катионының (б) қурылысы



Сүўрет 7.  $[\text{Co}(\text{B})2(\text{Im})_2]_2[\text{Co}(\text{Im})_6]$  комплексиниң кристалл структурасы

## ЖУЎМАҚЛАЎ

1. Диссертация жумысында 2-оксиминопропион кислотасы, 2-оксимино-3-фенилпропион кислотасы хэм усы лигандлар тийкарында кобальт(III)тың бис(имидазол)лы координацион бирикпелери синтезленди хэм олардың қәсийетлери келтирилди.

Алынған анализ мағлыұматларына тийкарлана отырып, олардың физико-химиялық қәсийетлери үйренилди.

2. Алынған комплекс бирикпелер ИҚ-спектроскопия, ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), электрон жутылыұ спектрлери электр өткизгишлик усыллары жәрдеминде үйренилди.

3. ИҚ-спектроскопия, ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) анализи нәтийжесинде синтезленген кобальттың комплекслеринде 2-оксиминокарбоксилат анион оксим группасының азот атомы хэм карбоксил группасының кислород атомы арқалы координацияланыұы анықланды.

4.  $[\text{Co}(\text{HA})\text{A}\cdot 2\text{Im}]\cdot \text{H}_2\text{O}$  комплексине рентгеноструктуралық анализ исленди хэм оның экваториаль тийкарын өз-ара беккем водородлық байланыс арқалы байланысып турған еки бидентант координацияланған 2-оксиминокарбоксилат анионлары қурайтуғынлығы мәлим болды. Нейтраль лигандлар транс жағдайда жайласады.

4.  $\text{Co}_3\text{V}_4\text{Im}_{10}$  бирикпесиниң структурасы заряды еки болған комплекс катион  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Im}_6]^{2+}$  хэм еки монозарядланған анионнан  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{V}_2*2\text{Im}]^-$  турады. Еки мәрте депротонланған 2-оксимино-3-фенилпропион кислотасы кобальттың координацион сферасында азот арқалы *–транс*, кислород атомы арқалы *цис*- жағдайда жайласады.

## Әдебиетлар дизими

### Өзбекстан Республикасы Президенти И.А.Каримовтың шығармалары

I. И.А.Каримов «Өзбекстан келешеги уллы мәмлекет» Т. Өзбекстан 1992ж

II. И.А.Каримов «Өзбекстан XXI әсир босағасында» Т. Өзбекстан 1992ж.

### Өзбекстан Республикасы Президенти пәрманы хәм қарарлары:

III. Өзбекстан Республикасының «Тәлим хаққында нызамы» // Бәркамал әўлад- Өзбекстан раўажланыўуының тийкары. Т.1998ж

IV. Өзбекстан Республикасының «Кадрлар таярлаў миллий дәстүри» хаққындағы нызамы // Бәркамал әўлад- Өзбекстан раўажланыўуының тийкары. Т.1998ж

### Тийкаргы әдебиетлар

1. В.Г. Хухрянский, А. Я. Цыганенко, Н.В. Павленко. Химия биогенных элементов. Киев. ВШ. 1990. с.-206.

2. Порай-Кошиц М.А. Кристаллохимия и стереохимия карбоксилатов. Спектрохимическая систематика одноосновных карбоксилатов и факторы, определяющие структурную функцию карбоксилатных лигандов в комплексах переходных металлов //Итоги науки и техники. Кристаллохимия.-1981.-№15.-с.3-12.

3. Madan Mohan & Munesh Kumar. Transition metal chemistry of oxime-containing ligands. – XXVII/ five-and six-coordinate complexes of iron(II) and iron(III) with 2, 6-diacetylpyridine dioxime // Polyhedron.-1985. – Vol. 4, №11. –P. 1929-1939.

4. Гринштейн Дж., Виниц М., Химия аминокислот и пептидов, «Мир», М., 1965, гл. 6.
5. Порай-Кошиц М.А. Кристаллохимия и стереохимия карбоксилатов. Спектрохимическая систематика одноосновных карбоксилатов и факторы, определяющие структурную функцию карбоксилатных лигандов в комплексах переходных металлов // Итоги науки и техники. Кристаллохимия. - 1981. - №15. -с.3-12.
6. Carison R.N., Brown T.L. Infrared & proton magnetic resonance spectra of imidazole L-alanine & L-histidine complexes in deuterium oxide solution // Inorg.Chem –1966. - №5. –P. 2268-2283.
7. Накомото. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М. "Мир" 1991.
8. Бовыкин Б.А. Юрченко Э.Н. Проявление взаимного влияния лигандов в ИК спектрах поглощения диоксиминов Со(III) // Ж. неорг. химии. –1975.-20. №10.-С.2843.
9. Пешкова В.М., Савостина В.М., Иванова Е.Н. Оксимы.-М.: Наука, 1977.-236с
10. Лампека Р.Д. Исследование реакции комплексообразование с участием карбамидицианметанид-, нитрозокарбамилцианметанид и карбамилцианамид лигандов: Дис...канд.хим. наук.-Киев, 1983.-213с.
11. Natarajan C., Hussian A. Bis- and tris-chelates of cobalt with some isonitrozoacetophenonens // Indian J. Chem.-1983.-A22, №6, -P.527-528/
12. Рентгеноструктурное и ИК-спектральное исследование пирувилглицина / Лампека Р.Д., Дворкин А.А., Симонов Ю.А. и др. // Укр. Хим. журнал.-1989.-55. № 5, -С. 458-461.
13. Кристаллическая и молекулярная структура оксима пирувил-L-аланина / Дворкин А.А., Фрицкий И.О., Симонов Ю.А. и др. // Докл АН СССР. –1990.-310, №1, -С. 87-90.

14. Структура дихлоро-бис-(оксиминофосфонат) кобальта(II) / Симонов Ю.А., Лампека Р.Д., Морозова Л.Н. и др. // Журн. Неорг. химии.-1989.-34, №1.-С. 118-122.
15. Bhave K.S., Kharat R. V. Magnetic and spectral properties of Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II) chelates of 2-hydroxy-3-bromo-4-methoxy-5-methylchalcone oxime // J. Inorg. Nucl. Chem.-1980.-42. №7. –P. 977-983.
16. 2-Оксимино-3фенилпропионаты некоторых металлов / Лампека Р.Д., Скопенко В.В., Слива Т.Ю. и др. // Укр. Хим. журн.-1988. –54.-№7.-С.675-678.
17. Shukla P. R., Singh V. K., Narain G. Complexes of Heterocyclic Ligands.// Complexes of Cobalt(II) with Antifuran-2-carboxaldoxime // J. Indian Chem. Soc. –1983.-60, №3.-P. 291-293.
18. Слива Т.Ю. строение и свойства 2-оксиминокарбоксилатов некоторых металлов: Автореф. Дис. ... канд. Хим. наук.-Киев.,1990-18с.
19. Лампека Р.Д., Слива Т.Ю., Скопенко В.В. Изучение строения 2-оксиминокарбоновых кислот в неводных растворах методом спектроскопии ЯМР// Журн. Общ. Химии –1989. –59, №6, -С. 1252-1255.
20. 2-Оксиминопропионаты некоторых металлов / Скопенко В.В., Лампека Р.Д., Слива Т.Ю., Стахов Д.А. // Укр. Хим. журн.-1990.-56.-№ 7.-С.610-613.
21. Структура комплекса марганца (II) с2-оксиминопропионовой кислотой / Скопенко В.В., Слива Т. Ю., Симонов Ю.А., Дворкин А.А., Мазус Н. Д., Лампека Р.Д., Малиновский Т.И. // Журн. Неорг.химии – 1990.-35. №7.-С. 1743-1747.
22. Лампека Р.Д., Слива Т.Ю., Скопенко В.В. Разнолигандные 2-оксиминокарбоксилаты марганца(II), никеля (II), меди(II) и цинка // Укр. Хим. журн. –1993.-т.59, №1 .-С.3-8.
23. Мураками М., Сэно С., Мацусато Н. Исследование комплексов кобальта(III) с органическими лигандами //Ниппон Кагаку Дзасси.-1962.-83, №7.-с.823-827.

24. Терней А. Современная органическая химия: В 2 т. - М.: Мир, 1981. - Т.1 - 670 с; Т.2 - 615 с.
25. Травень В. Ф.. Органическая химия. Том 1. – М.: Академкнига, 2004, - 708 с.
26. Wagner E. C. and Millett W. H. Benzimidazole. Organic Syntheses, Coll. Vol. 2, p.65 (1943); Vol. 19, p.12 (1939).
27. Гамма Т.В, Аналгетичні властивості бензimidазолу / Т.В. Гамма, І.І. Коренюк, Д.Р. Хусаїнов [таін.] // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2010. – Т. 23 (62). – № 2. – С. 66-71.
28. Машковский М.Д. "Лекарственные средства", Ч.1, - М.: Медицина, 1998, С.624.
29. Машковский М.Д. "Лекарственные средства", Ч.2, -М.: Медицина, 1998, С.574.
30. Эйхгорн Г. Неорганическая биохимия: Пер. с англ. В 2т.- М.:Мир. 1978.-т.1.-711с.
31. Дэвени Т., Гергей Я. Аминокислоты, пептиды и белки. М., 1976.
32. Якубке Х. Д., Ешкайт Х. Аминокислоты, пептиды, белки. М., 1985
33. Манорик П.А., Федоринко М.А. Близнюкова Е.И. Яцимирский К.Б. Состав, устойчивость и строение разнолигандных комплексов меди с глицин содержащими пептидами и аденозин-5- трифосфат –ионом. // Журн. коор. хим. Т. 15. 3. 1989. 359-367 б.
34. Szabo-Planka T., Rockenbauer A., Korecz L., Nagy D. / An electron spin resonance study of coordination modes copper(II)-histamine and copper(II)-L-histidine systems in fluid in the aqueous solution // Polyhedron. 2000. - V. 19. - N 9. - P. 1123.
35. Remelli M., Munerato C., Pulidori F. B. / Binary and ternary copper complexes and L-histidine in aqueous solution // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1994. - P. 2049.

36. Shulin Zhao, Yi-Ming Liu / Enantioseparation of underivatized amino acids by capillary electrophoresis using copper(II)-(S)-3-aminopyrrolidine-1-histidine ternary complex as the chiral selector // *Analytica Chimica Acta*. 2001. - V. 426. - N 1. - P. 65.

37. Morris P.J., Martin R.B. / Stereoselective formation of cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) chelates of histidine // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970. -V. 32.-№9.-P. 2891.

38. Basosi R., Tlezzi E., Valensin G. / Complexes of Mn(II) with peptides and amino acids in aqueous solution // *J. Physic. Chem.* 1975. - №16. -P. 1725.

39. Leslie D. Pettit L., Swash M. / Stereoselectivity in the formation of mononuclear complexes of histidine and some bivalent metall ions // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976. - №7. - C. 588.

40. Tanokura M. / <sup>1</sup>H-NMR study on the tautomerism of the imidazole ring of histidine residues I. Microscopic pK values and molar ratios of tautomers in histidine-containing peptides // *Biochim. Biophys. Acta.* -1983.-V. 742.-N4.-P. 576.

41. Ahmad H., Spenser J.D. The conversion of  $\alpha$ - ketoacids and of  $\alpha$ -ketoacid o[imes to nitriles in aqueous solution // *Canad. J. Chem.*-1961.-39, 8. – P. 1340-1359

42. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. –М.: Мир. –1976.-541с

43. Шарло Г. Методы аналитической химии. –М.: Наука. -1969. -204 с.

44. Гюнтер Х.Введение в курс спектроспии ЯМР. М . Ж Мир , - 1984. 478 с .

45. Martin G. J. ,Martin M . L ., Gouesnard J. P.<sup>15</sup> N-NMR Spectroscopy . Berlin ; Springer Verlag , 1981 . – 381 p.

46. Karabatsos G.J . , Taller R . A ., Vane F . M . Stuctral studies by NMR . IV.Conformations of sin -anti isomers form chemical shifts and spin –spin coupling constants // *J.Am .Chem .Soc .* -1963. -85, № 8. –P. 1340-1359.

47. Lampeka R.D., Dubarenko N. M. and Skopenko V. V. trans-Bis(2-hydroxyiminopropionato-N,O)-dimethanol nickel(II) Dimethanol Solvate,  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  // Acta Cryst.-1994.-C50. –P. 706-708.

48. Структура комплекса марганца(II) с 2-оксиминопропионовой кислотой / Скопенко В. В., Слива Т. Ю., Симонов Ю. А., Дворкин А. А., Мазус Н. Д., Лампека Р. Д., Малиновский Т. И., // Журн. Неорг. Химии.- 1990. -35. -№7. –С. 1743-1747.

49. Лампека Р. Д., Слива Т. Ю., Скопенко В. В., Разнолигандные 2-оксиминокарбоксилаты марганца(II), никеля(II), меди(II) и цинка //Укр. Хим. Журн. -1993. – т.59. №1. –С. 3-8.

50. Structural, NMR theoretical study of delocalization in cobaloximes /Lopez C., Alvarers S., Solans X., and Font-Altala M. // Inorg. Chim. Acta. - 1986. -111. №2, 119-121

51. Marzilli L.G., Summers M.F., Zangrando E., Bresciani-Pahor and Randaccio // J.Am.Chem.Soc. -1986. -108. –P.4830

52. Structural, NMR correlations in halo(ligand) bis(dioximato) Co(III) complexes. / Lopez C., Alvarers S., Solans X., and Font-Altala M. // Inorg. Chem. -1986. -25. №17/ -P. 2962-2969.

53. Строение основания дипиридинового диоксимиана кобальта( III) / Аблов А.В., Дворкин А.А., Симонов Ю.А., Болога О.А и Малиновский Т.И. // Журнал Успехи координационной химии. -1984. -21. –С.89

54. Molecular and Crystal Structure of cis  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{3-hydroxymino-2,4-pentanedionato})_2(\text{pyridine})_2\text{ClO}_4]$  /Tamura H., Ogawa K., Ryu r., Tanaka M., Shono T. and masuda J.// inorg. Chim. Acta -1981, 50. –P. 101-109

55. Manajlovic-Muir Lj and Muir K.W. «Molecular Structure by Diffraction» Methods The Chemical Society Vol.III, 1975. –P.328