

**ÓZBEKISTAN RESPUBLIKASI JOQARI HÁM ORTA ARNAWLÍ
BILIMLENDIRIW MINISTRLIGI**

**BERDAQ ATÍNDAĞÍ
QARAQALPAQ MÁMLEKETLIK UNIVERSITETI**

Qoljazba huqıqında

UDK 547.826.1/547.828.3

Allamberganova Farida Ramberganovna

**FIZIOLOGIYALIQ AKTIV BIRIKPELERDİN AYÍRÍM d-METALLAR
MENEN KOMPLEKSLERIN ÚYRENIW**

5A140501 – Ximiya (*Bioorganikalıq ximiya*) qánigeligi boyınsha

Magistr akademiyaıq dárejesin alıw ushın jazılğan

DISSERTACIYA

MAKda jaqlawğa ruxsat etildi

Magistratura bólimi baslıǵı:

_____ Gulimov A.B.

Organikalıq hám organikalıq emes

ximiya kafedrası baslıǵı:

_____ Uteniyazov K.K.

Ilimiy basshı: Organikalıq hám

organikalıq emes ximiya

kafedrası docenti, b.i.k.

Kosimbetov P.G. _____

NÓKIS – 2017

MAZMUNÍ

KIRISIW	4
I BAP. ÁDEBIYATLARDÍ SHOLÍW.....	7
1.1. Kompleks birikpeler haqqında ulıwma túsinik.....	7
1.1.1. Kompleks birikpelerdiń dúzilisi.....	7
1.1.2. Kompleks birikpelerdiń turaqlılıǵı.....	10
1.1.3. Komplekslerdiń termodinamikalıq parametrleri.....	11
1.2. Ayırım fiziologiyalıq aktiv zatlardıń metallı kompleksleri menen biologiyalıq effekti arasındadıǵı baylanıs.....	13
1.2.1. Metallokomplekslerdiń biologiyalıq funkciyaları.....	13
1.2.2. Ayırım fiziologiyalıq aktiv zatlardıń metallı kompleksleri.....	14
1.2.3. Metallokompleksler tiykarında jańa preparatlar jaratıw.....	19
1.3. Kompleks birikpelerdi izertlewdiń zamanagóy usılları.....	21
1.3.1. Gomogen hám geterogen eritpelerde kompleks birikpelerdiń konsentraciýaların anıqlaw.....	21
1.3.2. Difrakciya usılı.....	28
1.3.3. Konduktometriya usılı.....	40
II BAP. TÁJIRIYBE BÓLIMI	45
2.1. Fiziologiyalıq aktiv zatlardıń metallı kompleksleriniń strukturasın anıqlaw usılları.....	45
2.1.1. Kristallar hám amorf zatlar.....	45
2.1.2. Kristall strukturasınıń analizi.....	53
2.1.3. Kristallografiyalıq parametrlerdi anıqlaw hám eksperimental maǵlıwmatlardı jıynaw	57
2.2. Fiziologiyalıq aktiv zatlardıń metallı kompleksleriniń termodinamikalıq parametrlerin anıqlaw usılları	58
2.2.1. Konduktometriyalıq titrlew.....	58
2.2.2. Metallokomplekstiń termodinamikalıq parametrlerin anıqlaw.....	59
2.2.3. Ligand-kation tipindegi kompleks stexiometriyasın anıqlaw	60
III BAP. IZERTLEW NÁTIYJELERI HÁM OLARDÍ DODALAW....	64

3.1. Fiziologiyalıq aktiv zatlardıń metallı kompleksleriniń	
strukturasın anıqlaw.....	64
3.1.1. Qayta islew hám strukturanı anıqlaw.....	64
3.1.2. Kristallografiyalıq parametrlerdı anıqlaw hám eksperimental maǵlıwmatlardı jıynaw	65
3.1.3. Monokristallardıń rentgen-strukturalııq analizi.....	68
3.2. Fiziologiyalıq aktiv zatlardıń metallı kompleksleriniń turaqlılıǵın	
anıqlaw.....	69
3.2.1. Konduktometriyalıq titrlew.....	69
3.2.2. Ligand-kation tipindegi kompleks stexiometriyasın anıqlaw	70
3.2.3. Metallokomplekstiń termodinamikalıq parametrlerin anıqlaw.....	72
JUWMAQ.....	74
PAYDALANÍLGAN ÁDEBIYATLAR DIZIMI.....	77

KIRISIW

Temani'n' tiykarlamasi' ha'm aktualli'g'i'. Kompleks (koordinacion) birikpeler janlı hám jansız tábiyatta keń tarqalğan bolıp, sanaat, awıl xojalıǵı, ilim hám medicinada keń qollanıladı. Dáslep, olar zamanagóy biokoordinacion ximiyanıń izertlew obiektleri esaplanıp olar ústinde hár dayım ilimiy izleniwler alıp barıw, biologik processlerde ómir ushın zárúriy bolğan “ómir metalları” yaǵnıy biometallardıń rólin túsiniw imkanıyatına úles qosadı. Ekinshiden, bul izertlew nátiyjeleri tiykarında biometall menen quramında karboksil gruppası tutıwshı birikpelerdiń komplekslerinen, yaǵnıy bioaktiv zatlardıń anıq maqsetli sintezin ámelge asırıwda paydalanıw múmkin. Bunnan tısqarı, ósimliklerde molekulyar dárejede keshetuǵın júdá kóp ómirlik processlerde biometallar eń aktiv qatnasadı, olar ósimliklerdiń ósiw hám rawajlanıw jedelligin kúsheytiriwi yáki páseyttiriwi múmkin. Biometallardıń diyerli hámmesi organizmde kation kórinisinde bolıp, koordinacion birikpelerge tiyisli boladı. Házirgi kúnde ámeliytta ósimliklerge qaraǵanda keń paydalanılıp atırǵan fiziologik aktiv birikpelerdiń kópshiligin arıl- hám geterilkarbon kislotalar (fenoksisirke, naftilsirke, benzoksazol, benzotiazol, benzimidazol tuwındıları...) payda etedi. Jáne sol nárese belgili sanaatta, awıl xojalıǵında hám medicinada qollanılıp atırǵan ximiyalıq zatlar quramında bir túrdegi zattan kóre eki yáki onnan artıq zatlardıń birgelikte tásir kórsetkendegi dárejesi bir qansha joqarı bolıwı gúzetiledi (sinergizm). Sonıń ushın túrli ligandlar tiykarında aralas ligandlı bioaktiv komplekslerdi alıw nátiyjeli boladı. Qosımsha ligandlar sıpatında aminospirtler mono-, di- hám trietanolaminlerden paydalanıw qızıq esaplanadı. Sebebi olar kóp funkciyalı, biologik aktiv (antimikrob, ósimlikler ósiwin stimullawshı...), dentatlıǵı ózgeriwsheń hám diyerli hámme komplekslerde xelat payda qıladı.

Obiekti ha'm predmeti. Quramında karboksil gruppası – COOH tutıwshı birikpeler yaǵnıy karbon kislotalarınıń biometallar menen kompleksleri.

Bioaktiv aril- hám geterilkarbon kislotalar qatnasındaǵı organik duzlar hám metallokompleksler.

Maqset ha'm wazıypaları. Bioaktiv aril- hám geterilkarbon kislotalar hám aminospirtler qatnasındaǵı organik duzlar hám metallokomplekslerdiń payda bolıw sharayatların, fazalıq dúzilisin anıqlaw hám biologik aktivligin úyreniw, quramalı ximiyalıq dizimlerde “quram-dúzilis-qásiyet” óz-ara baylanıslıq nızamlıqlarınıń ashılıwına imkaniyat jaratadı.

Ilimiy jan'alıǵ'ı. Komplekslerdiń bioximiyalıq hám ximiyalıq dúzilisleri arasındaǵı korrelyaciya, yaǵnıy bioaktivlik-dúzilis korrelyaciyasınıń anıqlanıwın , kerekli fundamental ilimiy nátiyje sıpatında qabıl qılıw múmkin. Qosımsha ligandlar sıpatında aminospirtler mono-, di- hám trietanolaminlerden paydalanıw qızıq esaplanadı. Sebebi olar kóp funkciyalı, biologik aktiv, dentatlıǵı ózgeriwsheń hám diyerli hámme komplekslerde xelat payda qıladı.

Izertlewdiń tiykarg'ı ma'seleleri ha'm boljawları. Zamanagóy biokoordinacion ximiyanıń izertlew obiektleri esaplanıp olar ústinde hár dayım ilimiy izleniwler alıp barıw, biologik processlerde ómir ushın zárúriy bolǵan “ómir metalları” yaǵnıy biometallardıń rólin túsiniw imkaniyatına úles qosadı. Bul izertlew nátiyjeleri tiykarında biometall menen quramında karboksil gruppası tutıwshı birikpelerdiń komplekslerinen, yaǵnıy bioaktiv zatlardıń anıq maqsetli sintezin ámelge asırıwda paydalanıw múmkin. Ósimliklerde molekulyar dárejede keshetuǵın júdá kóp ómirlik processlerde biometallar eń aktiv qatnasadı, olar ósimliklerdiń ósiw hám rawajlanıw jedelligin kúsheytiriwi yáki páseyttiriwi múmkin.

Izertlew teması boyınsha adebiyatlar tu'sindirmesi (analizi). Dissertaciya teması boyınsha 60 atamadag'ı shet el ha'm respublika masshtabındag'ı ilimiy miynetlerge a'debiy sholıw jasalg'an.

Usı temadag'ı ilimiy-izertlew jumısı boyınsha alıng'an nátiyjeler 1 ilimiy maqala hám 5 tezis tu'rinde baspadan shıǵ'arıldı.

Izertlewde qollanılǵ'an metodika. Bioaktiv aril- hám geterilkarbon kislotalar hám aminospirtler qatnasındaǵı organik duzlar hám

metallokomplekslerdin payda bolıw sharayatların, fazalıq dúzilisin anıqlaw hám biologik aktivligin úyreniw, quramalı ximiyalıq dizimlerde “quram-dúzilis-qásiyet” óz-ara baylanıslıq nızamlıqlarının ashılıwına imkaniyat jaratadı, bul bolsa berilgen qásiyet hám dúzilisli ximiyalıq birikpeler klasın aldınnan biliw hám alıw imkaniyatın beredi.

Izertlew na'tiyjelerinin' teoriyalıq ha'm a'meliy a'hmiyeti. Bioaktiv aril- hám geterilkarbon kislotalar hám aminospirtler qatnasındaǵı organik duzlar hám metallokomplekslerdin payda bolıw sharayatların, fazalıq dúzilisin anıqlaw hám biologik aktivligin úyreniw, quramalı ximiyalıq dizimlerde “quram-dúzilis-qásiyet” óz-ara baylanıslıq nızamlıqlarının ashılıwına imkaniyat jaratadı, bul bolsa berilgen qásiyet hám dúzilisli ximiyalıq birikpeler klasın aldınnan biliw hám alıw imkaniyatın beredi.

Jumıstın' dúzilisi ha'm sıpatlaması. Magistrlik dissertaciya kirisiw, tiykarg'ı bo'lim sonnan u'sh bap: a'debiyatlardı sholıw, aling'an na'tiyjeler ha'm olardı dodalaw, ta'jiriybe bo'limi, juwmaqlaw ha'm paydalanılǵ'an a'debiyatlar diziminen ibarat.

Kirisiw bo'liminde jumıstın' aktuallıǵ'ı, maqseti, wazıypaları ha'm a'meliy a'hmiyeti ko'rsetilgen.

Tiykarg'ı bo'limnin' a'debiyatlardı sholıw babında izertlewge tiyisli mag'lıwmatlar keltirilgen.

Tiykarg'ı bo'limnin' ekinshi babı magistrant ta'repinen aling'an natiyjeler ha'm olardı talqılawǵ'a bag'ishlang'an.

Tiykarg'ı bo'limnin' u'shinshi babı ta'jiriybe bo'limi bolıp, onda qollanılǵ'an usıllardıń mazmunı sa'wlelengen.

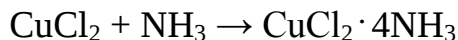
Paydalanılǵ'an a'debiyatlar diziminde temag'a baylanıslı bolǵan 60 atamadag'ı a'debiyat keltirilgen.

I BAP. A'DEBIYATLARDI SHOLIW

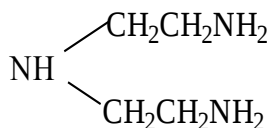
1.1. Kompleks birikpeler haqqında ulıwma túsınık

1.1.1. Kompleks birikpelerdiń dúzilisi

Uzaq waqıt alıp barılǵan izertlewler nátiyjesinde XIX asirdiń aqırlarına kelip, hámme ximiyalıq birikpeler eki gruppaga bólindi: olardıń biri atomlı (yáki ápiwayı) birikpeler hám ekinshisi molekulyar (yáki quramalı) birikpeler atın aldı. Keyinirek birinshi túrdegi birikpeler birinshi tártiptegi birikpeler ekinshisi bolsa joqarı tártiptegi birikpeler dep ataladı. CuCl_2 , BF_3 , NH_3 , FeCl_3 sıyaqlı birikpeler birinshi tártiptegi birikpeler qatarına kiritildi; olardıń payda bolıwı valentlik qaǵıydasına boysınadı. Joqarı tártiptegi birikpeler qanday da bir ápiwayı birikpeniń basqa ápiwayı birikpe menen óz ara birigiwi nátiyjesinde payda boladı. Mısalı, mıs xlorid eritpesine ammiak tásir ettirgende bul eki ápiwayı birikpeden molekulyar birikpe payda boladı:



Waqıt ótiwi menen joqarı tártiptegi birikpelerdiń sanı kóbeyip bardı. Keyinshelik joqarı tártipli birikpelerdiń turaqlılıǵı salıstırılıp kompleks (koordinacion) birikpeler dep ataldı. Tasser 1798-jılda birinshi bolıp kompleks birikpe ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$) tı payda qıldı. Kompleks birikpelerdi úyreniw sonı kórsetedi, kompleks payda bolıw hádiyesi ayırım elementlerdikine uqsamastan, bálkim D.I.Mendeleev dáwirlik sistemasınıń kópshilik elementlerine tán bolǵan hádiyse. Koordinacion birikpe sonday birikpe, onıń molekulası yáki ionı oraylıq ion yáki atomǵa iye bolıp, onı bir neshe ion, molekulalar yáki ligandlar qorshap turadı.



Ligand oraylıq atom bir yáki bir neshe orındı iyelewi múmkin. Mısalı: Cl^- , Br^- , I^- , CO , H_2O , NH_3 sıyaqlı ligandlardıń hár biri birewden orın aladı. Olar

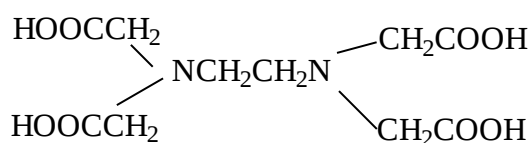
monodentat ligandlar dep ataladı. Oksalat ion $S_2O_4^{2-}$ niń hár biri eki orın aladı, sonıń menen etilendiamin – $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ da eki orın aladı. Olar bidentat ligandlar dep ataladı.

Dietilentriamin úsh dentatlı ligand esaplanadı.

Tórt dentatlı ligand ushın β, β', β'' - triaminotrietilamin



Quramlı zattı kórsetiw múmkin. Polidentat ligandlar quramında ekewden artıq donor atom boladı. Etilendiamin tetraacetat kislota (EDTAK)



Geksadentatlı ligand esaplanadı.

Kompleks birikpe hátteki eritpelerde de bekkemligin saqlap qalıwǵa umtıladı., ionlarǵa da dissociyalanadı. Oraylıq ionnıń oń zaryadı onı qorshap turǵan ligandlar teris zaryadları jıyındısınan artıq bolsa, bunday kompleks – kation kompleks, oraylıq ionnıń zaryadı onı qorshap turǵan ligandlar zaryadları jıyındısınan kishi bolsa, anion kompleks, oraylıq ionnıń zaryadı menen ligandlar zaryadlarınń jıyındısı arasındǵı ayırma nólge teń bolsa, neytral kompleks dep ataladı.

Kompleks birikpeler tábiyatta kóp tarqalǵan. Mısalı, ósimliklerdiń jasıl bóleginde bolatuǵın hám fotosintezdi ámelge asıratuǵın zat-xlorofil magniydiń koordinacion birikpesi, tiri kletkalardı kislorod penen támiyinlep turıwshı zat-qan gemoglobini temirdiń koordinacion birikpesi. Júdá kóp minerallar, alyumosilikatlar, koordinacion birikpeden ibarat.

Koordinacion birikpeler payda qılıw ushın birigiw, orın almasıw, oksidleniw-qaytarılıw reakciyalarınan paydalanıladı.

Payda qılınǵan koordinacion birikpeni reakcion aralaspadan ajıratıp alıw da úlken áhmiyetke iye. Bunıń ushın: 1) eritiwshini puwlatıp koncentrlengen

reakcion aralaspa payda qılıp, onı muz hám duz aralaspası menen suwıtıp yáki oǵan sol zattıń kishi kristalların taslap, koordinacion birikpeni kristallǵa ótkiziwden; 2) reakcion aralaspaǵa koordinacion birikpede erimeytuǵın , biraq koordinacion birikpeniń payda bolıwında qatnasqan eritiwshi menen jaqsı aralasatuǵın basqa bir eritiwshiden az-az qosıp skóktiriwden hám ekstrakciya usılınan paydalanıladı. Bazı bir kompleks birikpeler júdá tez payda boladı. Mısalı, CuSO_4 eritpesine NH_4OH eritpesi qosılıwı menen-aq, qoyıw kók reńli kompleks $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ payda boladı. Reakcion aralaspaǵa etil spirt qosıp, bul koordinacion birikpeni kristall jaǵdayında ajıratıp alıw múmkin. Bul birikpede Cu^{2+} oraylıq ion, NH_3 molekulaları bolsa ligand. Biraq arasında koordinacion birikpe payda qılıw ushın tájiriybeni uzaq waqıt belgili sharayatta alıp barıwǵa tuwrı keledi. Bazıda, bir koordinacion birikpe payda qılıw ushın dáslep sol elementtiń basqa koordinacion birikpesin alıp, soń tiyisli reakciyalardı ótkiziw nátiyjesinde mo'ljellengen birikpe payda qılınadı.

Házirde metallar koordinacion birikpesin tayarlaw ushın suwsız eritpeler kóp isletilmekte. Mısalı, CrCl_3 tiń suwdaǵı eritpesine etilendiamid $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ qosıp $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{En}$ quramlı koordinacion birikpeni payda qılıp bolmaydı, biraq efirdegi eritpede bul kompleksti payda qılıp kristall jaǵdayında ajıratıp alıw múmkin.

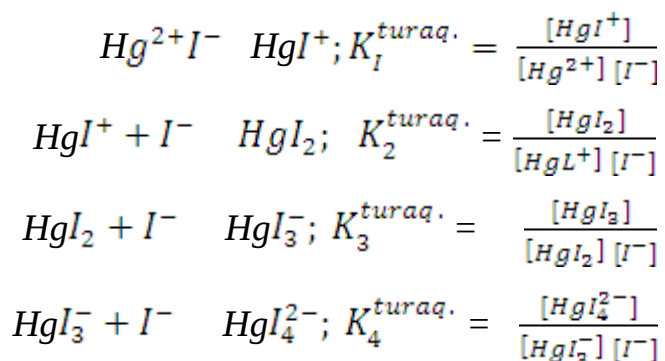
Kompleks birikpeler ózine tán suyıqlanıw yáki qaynaw temperaturasına , hámde belgili eritiwshilerde eriwı ápiwayı zatlardan ajıratıp turadı.

Bulardıń ishinde izertlewshilerdiń itibarın ózine qaratqanı reńi, elektr ótkiziwsheńligi, oksidleniw-qaytarılıw qásiyetleri, reń-bereńligi, magnit hám basqa qásiyetleri kiredi.

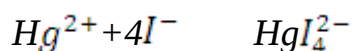
Kompleks payda qılıwshı sistemada reńiniń ózgeriwın tekseriw arqalı kóbinshe birikpe quramın hám onıń turaqlı yáki turaqsız ekenligin anıqlaw múmkin. Komplekslerdiń infraqızıl nur ótiwin úyreniw arqalı birikpe quramındaǵı atomlar ara baylanıs xarakterin bilip alıw múmkin.

1.1.2. Kompleks birikpelerdiń turaqlılıǵı

Ádette kompleks payda bolıw reakciyası basqıshpa-basqısh baradı. Teń-salmaqlılıq waqtında hár qaysı basqısh ózine tiyisli teń-salmaqlılıq konstantası menen kórsetiledi hám bul konstantalar turaqlı konstantalar dep ataladı. Mısalı, sinap (II) hám iod (I) ionları birigip (HgI_4^{2-}) komplekstiń payda bolıwı tórt basqıshpa-basqısh reakciyalar nátiyjesinde júzege keledi



Joqarıda keltirilgen basqıshpa-basqısh reakciyalardıń shep táreplerin hám oń táreplerin qossaq, reakciya ulıwma jaǵdayda tómendegishe jazıladı:



Bul reakciyanıń turaqlılıq konstantası tómendegi formula menen kórsetiledi:

$$K^{\text{turaqlılıq.}} = \frac{[\text{HgI}_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^4}$$

Basqıshpa-basqısh turaqlılıq konstantaların bir-birine kóbeyttirip shıqsaq, tómendegi teńleme payda boladı:

$$K_1^{\text{turaqlılıq.}} \cdot K_2^{\text{turaqlılıq.}} \cdot K_3^{\text{turaqlılıq.}} \cdot K_4^{\text{turaqlılıq.}} = \frac{[\text{HgI}_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^4}$$

Keltirilgen aqırǵı eki teńlemede oń tárepleri bir qıylı bolǵanı ushın ulıwma turaqlılıq konstantası basqıshpa-basqısh turaqlılıq konstantalarınıń kóbeymesine teń boladı:

$$K^{\text{turaqlılıq.}} = K_1^{\text{turaqlılıq.}} \cdot K_2^{\text{turaqlılıq.}} \cdot K_3^{\text{turaqlılıq.}} \cdot K_4^{\text{turaqlılıq.}}$$

Turaqlılıq konstantalarınan tısqarı turaqsızlıq konstantaları da qollanıladı. Turaqsızlıq konstantası komplekstiń bólekleniwin muǵdarlıq jaqtan kórsetedi.

Demek, $K^{\text{turaqlılıq.}} = 1/K^{\text{turaqsızlıq.}}$

Bul jerde $K^{\text{turaqlılıq}}$ –turaqlılıq konstantası, $K^{\text{turaqsızlıq}}$ –turaqsızlıq konstantası.

1.1.3. Komplekslerdiń termodinamikalıq parametrleri

Koordinacion birikpelerdiń tiykargı qásiyetlerinen biri sonnan ibarat, olar qattı jaǵdaydan sırtqı eritpelerde de turaqlı boladı. Kópshilik jaǵdaylarda eritpede bir neshe kompleks birikpeler bolıp, olar arasında dinamik teńsalmaqlılıqlar payda boladı. Kompleks birikpelerdi eritpedegi turaqlılıǵı belgili temperatura hám konsentraciya shegaralarında termodinamika nızamlıları menen belgilenedi.

Standart jaǵdayda kompleks payda bolıw reakciyasına tiyisli Gibss energiyası, entalpiya hám entropiya tómendegi formulalar menen tabıladı:

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ} &= \sum v_i G_i^{\circ} \\ \Delta H^{\circ} &= \sum v_i H_i^{\circ} \\ \Delta S^{\circ} &= \sum v_i S_i^{\circ}\end{aligned}$$

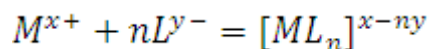
Bul jerde v_i – stexiometrik koefficient, $G_i^{\circ}, H_i^{\circ}, S_i^{\circ}$ – payda bolǵan hám dáslepki zattıń Gibss energiyaları, entalpiyaları hám entropiyaları. $\Delta G^{\circ}, \Delta H^{\circ}, \Delta S^{\circ}$ Bir-biri menen hám reakciyanıń termodinamik teńsalmaqlılıq konstantası K menen tómendegi formula baylanısqa.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = -RT \ln K$$

Demek, teń-salmaqlılıq konstantası K hám Gibss energiyasınıń ózgeriwi ΔG° belgili temperaturada kompleks payda bolıw reakciyasınıń entalpiyasına (ΔH°) hám entropiyasına (ΔS°) baylanıslı boladı.

Kompleks payda bolıw entalpiyasın anıqlaw ushın ádette eki túrli jol qollanıladı. Birinshisinde gaz yáki eritpe jaǵday ushın additiv sxemalardı dúzip olar arasında ΔH° di esaplaw múmkin. Ekinshi baǵdar kompleks payda bolıwdı elektrostatik modellerin jaratıwdan ibarat. Koordinacion birikpedegi baylanıslardıń energiyası kompleks payda bolıwdı ıssılıq effektine ($-\Delta H^{\circ}$) tásin

tabıw ushın koordinacion baylanıstıń orta energiyası (KBE) dep atalǵan túsiniq kiritiledi. Bul kórsetkish belgili túrli baylanıslardı ıssılıq effektine qosqan úlesin kórsetedi. Mısalı, tómendegi gaz jaǵdayda kompleks payda bolıw reakciyası ushın (x- kationnıń zaryadı, y-anionnıń zaryadı, n-ligandlardıń sanı).



KBE tabıw ushın reakciyanıń – ΔH^0 mánisin n ge bóliw kerek

$$KBE = -\Delta H^0/n \quad (1)$$

Ekinshi tárepten KBE mánisin tómendegi formuladan esaplasa boladı:

$$KBE = \bar{D} - (EI)L + 1 \quad (2)$$

Bul jerde D- molekuladaǵı ximiyalıq baylanıslardıń ortasha energiyası; $(E_e)_L$ - neytral ligandtıń elektronǵa beyimliligi, $I-M \rightarrow M^{x+}$ -protcesstıń ionizacion potentsialı. (2) formuladan KBE mánisin tawıp (1) formulaǵa qoyılsa, onda kompleks payda bolıw entalpiyasınıń (ΔH^0) mánisin anıqlaw múmkin.

Gaz jaǵdayda kompleks payda bolıw reakciyası basqıshpa-basqısh júzege kelse, yaǵnıy $ML_k + L = ML_{k+1}$

reakciya ushın k mánisi artıwı menen (bul artıw metalldıń koordinacion sanınıń artıwına tuwra keledi) ıssılıq effekti ($-\Delta H^0$) kemeyedi. Mısalı, joqarıdaǵı ulıwma jaǵdayda ezilgen basqıshpa-basqısh reakciyada $M=Ag^+$, $L=H_2O$, bolsa, k nıń mánisi artıwı menen hám KBE tómendegishe kemeyedi:

k	0	1	2	3	4	5	
$-\Delta H^\circ$, kDj/mol		139	106	63	62	57	56
KBE , kDj/mol		139	122	103	92	85	80

Biraq bul reakciyalardıń hár qaysısı ushın esaplanǵan KBE mánisi bir-birinen 60 kDj/mól ge parq qıladı. Demek, kompleks payda bolıw reakciyasınıń entalpiyasın ápiwayı additiv sxema arqalı anıqlaw haqıyqattan uzaq nátiyjelerge alıp keledi. Bunıń sebebi oraylıq atom menen baylanısıwı múmkin bolǵan ligandlardıń sanı artıp barıwı menen hár qaysı qosımsha ligandtıń metallǵa baylanısı energetik jaqtan kem payda keltiredi. Bunnan tısqarı metall-metall arasındaǵı baylanıslardıń payda bolıw múmkinligi, bul baylanıslardıń eseligin energiyaǵa qanday tásir qılıwın biliw lazım.

Kompleks payda bolıw reakciyalarında entropiyanıń ózgeriwi (ΔS^0) bóleksheler jıyındısıńnıń erkinlik dárejeleri sanıńnıń ózgeriwine baylanıslı. Mısalı, gaz jaǵdayda $M+iL=ML_i$

1.2. Ayırım fiziologiyalıq aktiv zatlardıń metallı kompleksleri menen biologiyalıq effekti arasındaqı baylanıs

1.2.1. Metallokomplekslerdiń biologiyalıq funkciyaları

Kompleks (koordinacion) birikpeler janlı hám jansız tábiyatta keń tarqalǵan bolıp, sanaat, awıl xojalıǵı, ilim hám medicinada keń qollanıladı. Quramında karboksil gruppası – COOH tutıwshı birikpeler yaǵnıy karbaon kislotalarınıń biometallar menen komplekslerin úyreniw hár tárepleme zárúr esaplanadı. Dáslep, olar zamanagóy biokoordinacion ximiyanıń izertlew obiektleri esaplanıp olar ústinde hár dayım ilimiy izleniwler alıp barıw, biologik processlerde ómir ushın zárúriy bolǵan “ómir metalları” yaǵnıy biometallardıń rólin túsiniw imkanıyatına úles qosadı. Ekinshiden, bul izertlew nátiyjeleri tiykarında biometall menen quramında karboksil gruppası tutıwshı birikpelerdiń komplekslerinen, yaǵnıy bioaktiv zatlardıń anıq maqsetli sintezin ámelge asırıwda paydalanıw múmkin. Bunnan tısqari, belgili, ósimliklerde molekulyar dárejede keshetuǵın júdá kóp ómirlik processlerde biometallar eń aktiv qatnasadı, olar ósimliklerdiń ósiw hám rawajlanıw jedelligin kúsheytiriwi yáki páseyttiriwi múmkin. Biometallardıń diyerli hámmesi organizmde kation kórinisinde bolıp, koordinacion birikpelerge tiyisli boladı. Bul orında komplekslerdiń bioximiyalıq hám ximiyalıq dúzilisleri arasındaqı korrelyaciya, yaǵnıy bioaktivlik-dúzilis korrelyaciyasınıń anıqlanıwın , kerekli fundamental ilimiy nátiyje sıpatında qabıl qılıw múmkin.

Házirgi kúnde ámeliytta ósimliklerge qaraǵanda keń paydalanılıp atırǵan fiziologik aktiv birikpelerdiń kópshiligin aril- hám geterilkarbon kislotalar (fenoksisirke, naftilsirke, benzoksazol, benzotiazol, benzimidazol tuwındıları...) payda etedi. Jáne sol nárese belgili sanaatta, awıl xojalıǵında hám medicinada

qollanılıp atırğan ximiyalıq zatlar quramında bir túrdegi zattankóre eki yáki onnan artıq zatlardıń birgelikte tásir kórsetkendegi dárejesi bir qansha joqarı bolıwı gúzetiledi (sinergizm). Sonıń ushın túrli ligandlar tiykarında aralas ligandlı bioaktiv komplekslerdi alıw nátiyjeli boladı.

Qosımsha ligandlar sıpatında aminospirtler mono-, di- hám trietanolaminlerden paydalanıw qızıq esaplanadı. Sebebi olar kóp funkciyalı, biologik aktiv (antimikrob, ósimlikler ósiwin stimullawshı...), dentatlıǵı ózgeriwsheń hám diyerli hámme komplekslerde xelat payda qıladı.

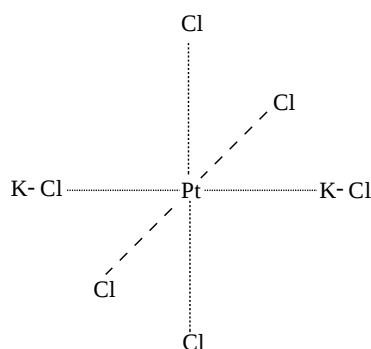
Sonıń ushın bioaktiv arıl- hám geterilkarbon kislotalar hám aminospirtler qatnasındaǵı organik duzlar hám metallokomplekslerdiń payda bolıw sharayatların, fazalıq dúzilisin anıqlaw hám biologik aktivligin úyreniw, quramalı ximiyalıq dizimlerde “quram-dúzilis-qásiyet” óz-ara baylanıslıq nızamlıqlarınıń ashılıwına imkaniyat jaratadı, bul bolsa berilgen qásiyet hám dúzilisli ximiyalıq birikpeler klasın aldınnan biliw hám alıw imkaniyatın beredi.

1.2.2. Ayırım fiziologiyalıq aktiv zatlardıń metallı kompleksleri

1893 jılda A. Verner kompleks birikpelerdiń góneriwi haqqında jańa teoriya jarattı. Bul teoriya tómendegi úsh bólimnen ibarat:

Ayırım elementler óziniń tiykarǵı valentliklerinen tısqarı, jáne qosımsha valentlik kórsete aladı; Hár qaysı element óziniń tiykarǵı hám qosımsha valentligin toyındırıwǵa umtıladı; Oraylıq atomnıń qosımsha valentligi fazada belgili baǵdarǵa iye boladı.

Verner teoriiyası koordinacion teoriya dep ataladı. Vernerdiń pikirinshe birinshi tártiptegi birikpeler tiykarǵı valentlik esabınan boladı. Mısalı, PtCl_4 menen KCl birigip, $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ dı payda qılǵanda Pt hám Cl ionları ózleriniń tiykarǵı valentliginen tısqarı jáne qosımsha valentlik kórsetedi:



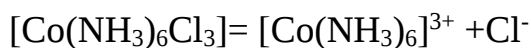
Bul jerde, tutas sızıqlar tiykarǵı valentlikti, úzik-ǵzik sızıqlar qosımsha valentlikti kórdetedi. Házirgi zaman termini menen aytqanda tiykarǵı valentlik elementtiń sol birikpedegi okisleniw dárejesin, qosımsha valentlik bolsa onıń koordinacion sanın kórsetedi. $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ da platinanıń tiykarǵı valentligi 4 ke, qosımsha valentligi 6 ǵa teń.

Koordinacion birikpedegi oraylıq atom menen tuwrıdan-tuwrı birikken ligandlar arasındǵı hámme baylanıslar sanı oraylıq atomnıń koordinacion sanı dep ataladı. Koordinacion birikpede oraylıq atom menen jigandlar arasındǵı hámme baylanıslar bir qıylı kúshke iye boladı:

Oraylıq ionnıń koordinacion sanı 1 den 12 ge shekem bolıwı múmkin. Biraq 8 den úlken koordinacion sanlar kem ushıraydı. Bir valentli elementlerdiń koordinacion sanı kóbinshe 2 ge teń boladı: mısalı: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$; $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Eki valentli elementlerdiń koordinacion sanı kóbinshe 4 ke, bazıda 3 ke hám 6 ǵa teń boladı; $\text{Na}[\text{PbJ}_3]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Cl_2 . Úsh hám tórt valentli elementlerdiń koordinacion sanı tiykarınan altıǵa teń, mısalı, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Bes valentli elementlerdiń koordinacion sanı 7 ge teń boladı, mısalı, $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$.

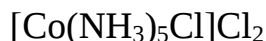
Ulıwma sonı aytıp ótiw kerek, elementtiń koordinacion sanı elementtiń valentligine, ligandlar eritpesiniń konsentraciyası hám oraylıq ion radiusınıń jigand radiusına bolǵan qatnasına baylanıslı boladı.

Oraylıq atom menen ligandlar koordinacion birikpeniń ishki qabatın payda etedi. Mısalı, $[\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3]$ de altı ammiak kobalt penen tuwrıdan-tuwrı birikken bolıp, úsh xlor koordinacion birikpeniń sırtqı qabatına jaylasadı; sırtqı qabattaǵı bóleksheler ishki sfera menen ionlı baylanısqa boladı. Mısalı, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$ suwda eritilse, ol tórt ionǵa ajıraladı:



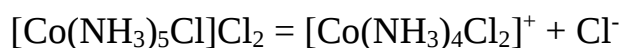
Bul eritpedegi hámme xlordı gúmis nitrat penen AgCl jaǵdayında shóktiriw múmkin..

$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ quramlı koordinacion birikpeniń ishki sferasına bes ammiak molekulası hám bir xlor ionı jaylasadı, eki xlor ionı sırtqı sferada boladı:



Bul zat eritpedegi tek úsh ionǵa tarqaladı. Onıń eritpesine gúmis nitrat qosılǵanında hámme xlordıń úshen eki bólegine AgCl jaǵdayında shókpege túsedı.

$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ quramlı koordinacion birikpe tek eki ionǵa tarqaladı:



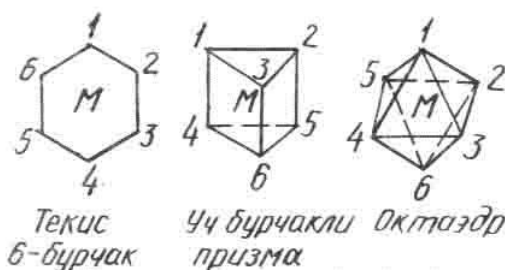
Bul zat eritpesine gúmis nitrat tásir ettirilgende molekula quramındaǵı xlordıń tek úshen bir bólegi shógedi. $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ quramlı koordinacion birikpe bólek orındı iyeleydi. Verner teoriyasına muwapıq onıń formulası $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ boladı. Ol suwda eritilgende ionlarǵa tarqalmaydı, eritpe elektr togın ótkizbeydi.

Verner jáne ligandtıń koordinacion sıyımı degen túsinikti kiritti. Sol ligand komplekstiń ishki qabatında oraylıq ion átirapında neshe jerdi iyelese, bul san sol ligandtıń koordinacion sıyımı dep ataladı. Mısalı, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ da CN^- ionınıń koordinacion sıyımı birge teń, sebebi ionnıń koordinacion sıyımı birge teń, sebebi CN^- ionı temir ionı átirapındaǵı altı orınnan tek birewin iyeleydi. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ da hár qaysı $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ionınıń koordinacion sıyımı ekige teń. Sonıń menen birge, etilendiaminniń koordinacion sıyımı da ekige teń. Koordinacion sıyımları úshke hám tórtke teń bolǵan ligandlar da ushıraydı. (sıyımlılıq-dentatlık dep te júritiliwi joqarıda ayılǵan edi).

Verner teoriyasınıń úshinshi bánti kompleksler dúzilisiniń sterioximiyalıq jaqtan aydınlasıwında. Verner koordinacion birikpeleriniń fazalıq dúzilisin anıqlawda sol koordinacion birikpeniń teoriya tiykarında tabılatuǵın izomerleri sanın onıń bar bolǵan izomerler sanı menen salıstırıw usılınan paydalanıladı, sebebi rentgen nurları ashılmastan aldın molekulanıń fazalıq dúzilisi tek sol jol

menen anıqlanar edi.

Vernerdiń pikirinshe, eger M niń koordinacion sanı 6 ǵa teń bolsa, kompleks ion ishinde 6 ligand oraylıq ionnan birdey uzınlıqta bolǵan 6 noqatta jaylasadı. Bul jaylasıw 1). Tegisliktegi altı múyesh kórinisinde (orayda M, múyeshlerde bolsa ligandlar turadı.) yáki 2). Fazalıq trigonal prizma hám 3). Fazalıq oktaedr kárinisinde bolıwı múmkin. (XI.1-rasm)



Koordinacion sanı 6 ǵa teń bolǵan oraylıq atom ushın ligandlardıń fazalıq jaylasıwı múmkin bolǵan geometrik jaǵdaylar.

A. Verner teoriyasınıń jaratılıwınan aldın ximiya tarawında S.Arrenius elektroximiyalıq teoriyası, YA.Vant-Goff hámde Le Beldiń sterioximiyalıq oylawları, D.I.Mendeleevtiń ximiyalıq elementler dáwirlik sisteması ashılǵan edi. Biraq bularǵa tiykarlanıp koordinacion birikpelerdiń, mısalı, $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_4$ tiń dúzilisin túsindirip bolmaydı, sebebi valentlik haqqındaǵı klassik teoriyaǵa muwapıq CoCl_3 , PtCl_2 va SuCl_2 valentlik jaqtan toyınǵan birikpeler dep qaraytuǵın edi. Sol sebepten A.Verner teoriyasınıń jaratılıwı ximiya páninde úlken jaratılıw sıpatında qabıl qılındı.

Koordinacion birikpelerdi tekseriwde shóktiriw reaksiyaları hám elektr ótkiziwsheńlikten keń paydalanıladı. Bulardan ekinshisin bayan etemiz. Verner koordinacion birikpeler duzları eritpelerdiń molekulyar elektr ótkiziwsheńliginen paydalanıp, koordinacion birikpelerdiń neshe ionǵa tarqalıwın anıqlay aladı.

Quramında 1 mol erigen zat bolǵan eritpeniń elektr ótkiziwsheńligi sol zattıń molekulyar elektr ótkiziwsheńligi dep ataladı..

$$\mu = k \cdot v \cdot 1000$$

bul jerde μ – eritpeniń molekulyar elektr ótkiziwsheńligi, k-salıstırma (yaǵnıy 1sm^3 eritpeniń) elektr ótkiziwsheńligi v-quramında bir mól erigen zat bolǵan eritpe kólemi.

Eger koordinacion birikpe eritpede tek eki ionğa dissotsialansa, $\mu \equiv 100 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{sm}^3$ ke jaqın boladı.

Eger koordinacion birikpe úsh ionğa dissotsiyalansa, μ diń mánisii $240 \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^3$ ke jaqın boladı. Tórt ionğa bóleklenetuǵın koordinacion birikpe ushın $\mu = 430 \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^3$ ge teń. Bes ionğa tarqalatuǵın duzlardıń molekulyar elektr ótkiziwsheńligi $\mu = 550 \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^3$ ke jaqın boladı. Elektrolit emes zatlar ushın μ diń mánisi nólge teń.

Bunday juwmaqlardan paydalanıp, koordinacion birikpelerdiń ishki sferasında qaysı ion turıwın biliw hám onıń zaryadın anıqlaw múmkin. Verner hám Miolati kation koordinacion birikpe quramında izbe-iz anionlar kiritiw jolı menen kation koordinacion birikpeden anion koordinacion birikpelerge ótilgende μ diń mánisi dáslep, nólge shekem páseyip, keyin artıwın júdá kóp mısallarda kóriwimizge boladı.

Mısalı: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ uchun $\mu = 431 \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^2$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ uchun $\mu = 246,4 \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^2$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ uchun $\mu = 98,4 \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^2$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_3]$ uchun $\mu = 0$

$\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_2)_4$ uchun $\mu = 99,3 \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^2$

$\text{K}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]$ uchun $\mu = 430 \text{ om}^{-1} \cdot \text{sm}^2$

1.2.3. Metallokompleksler tiykarında jańa preparatlar jaratıw

Koordinacion birikpeler alıwda tómendegi sintez usıllarınan paydalanıladı: 1).Teń salmaqlılıq hám 2).Geneologik sintezler

Teń salmaqlılıq sintezinde tiykarǵı róldi termodinamik múnásebetler orınladı. Bunda «ónimler» energetik mápi jaǵınan dáslep zatlardıń góneriwinen ulıwma basqasha bolıwı múmkin.

Teń salmaqlılıq sintezin alıp barıw ushın tómendegi sharayatlarǵa ámel qılıw kerek.

1. Koordinacion birikpeni payda qılıwda teń salmaqlılıq protsesin támiyinlew ushın kerekli temperatura hám basqa sharayatlar tańlaw;

2. Teń salmaqlılıqtı ónimler payda qılıw tárepine qaray jılıtıw sharaların

izlew;

3. Zárúrlík bolsa, dáslepki zatlar energiyasın imkanı barınsha asırıw;

4. Eger koordinacion birikpe payda qılıw procesin ónimdi saqlaw múmkin bolmağan sharayatta ámelge asırılğan bolsa, «teń salmaqlılıqtı dóńgeleklew» usılı tańlanadı.

Geneologik sintezde ónimniń góneriwi dáslepki zatlardıń góneriwine uqsas boladı. Bunda reakciya mexanizmi kerekli áhmiyetke iye. Bul jaǵdayda da ónimniń energetik tárepten abzallığı imkanı barınsha óz kúshin saqlap qaladı.

Geneologik sintezlerdi ótkiziw de dáslepki zatlar úlkenirek energiyaǵa iye bolıwına, temperatura tańlawǵa, jaraqılı katalizator isletiwge, reakciya ónimin saqlap qalıw sharayatın tańlawǵa itibar beriledi. Eki usılda da ónimdi tazalaw, onı ajıratıp alıw, ximiyalıq analiz qılıw sıyaqlı jumıslardı tolıq orınlaw talap qılınadı. Sintezi jumısınıń barlıq basqıshların izertlep barıwda fizik-ximiyalıq izleniw usılları, qısqa tolqınlı spektroskopiya, yadromagnit rezonans (YaMR) usılları úlken járdem beredi.

Teń salmaqlılıq sintezinde Gibbs energiyasınıń ózgeriwi

$$\Delta G = -RT \ln K_M + RT \sum n_i \ln C_i$$

Teris mániske iye bolıwı kerek. Bul jerde K_M – Reakciyanıń teń salmaqlılıq turaqlısı, n_i – stexiometrik koeffisientler; C_i – i zattıń konsentraciyası. Le-Shatele qaǵıydasına muwapıq, temperatura kóterilgende endotermik reakciya ónimleriniń massası artadı; basım asırılǵanda kólem kemeyetuǵın tárepke baǵdarlangan reakciya ónimleri massası artadı; dáslepki zattıń konsentraciyası asırılǵanda koordinacion birikpeniń payda bolıwı kúsheydi. Jáne sonı aytıp ótiw kerek, bunday koordinacion birikpeler payda qılıwda berilgen zattıń bir-birinde eriwshenligin tekseriw nátiyjelerinen hám zatlar sistemasınıń jaǵday diagrammasınan keń paydalanıladı. Bunday diagrammalardı tiykarlanıp, koordinacion birikpeniń payda bolıwındaǵı konsentraciylar tarawı anıqlanadı. Mısalı, $ZnCl_2$ - glicin (NH_2CH_2COOH) hám suwdan ibarat sistemaniń 50° daǵı eriwshenlik diagrammasına tiykarlanıp, bul sistemada úsh birikpe:



$3\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COON}$ payda bolıwı anıqlandı.

Koordinacion birikpeler payda qılıwdı belgili bir temperatura sharayatında ámelge asırıwda kóbinshe termogravimetriktekseriw (yaǵnıy sistemada jeńil ushıwshań ligandshıǵıp ketiwi sebepli zat massasınıń waqıt hám temperatura artıwı menen kemeyiwin anıqlaw) nátiyjelerinen de paydalanıladı.

1. Suwsız duzlar (CuSO_4 , NiSO_4 , CoCl_2) suw menen óz ara tásirleskeninde kristallgidratlarǵa (mısalı $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) aylanadı.

Bul duzlardıń suwdaǵı eritpelerinde $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ quramlı kompleks ionlar bar.

2. Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} hám Co^{2+} ionlarınıń duzları eritpesine bólek-bólek probirkalarda azǵanadan NaOH eritpesi qosılǵanda eritpede metallardıń gidroksidleri shókpege túsedi. Probirkalarǵa mol muǵdarda NaOH eritpasi quyıp shókpeleler eritiledi. Nátiyjede hár bir eritpede $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ quramlı gidrokso koordinacion birikpelerdiń ionları payda boladı.

3. Cu^{2+} , Zn^{2+} , va Ni^{2+} duzları eritpesine konsentrlengen ammiak eritpesinen qosıladı. Payda bolǵan metall gidroksidler mol muǵdardaǵı ammiak eritpesinde eritiledi. Nátiyjede $[\text{Cu}(\text{NH}_3)](\text{OH})_2$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ quramlı birikpeler payda boladı.

4. Eki ıdıstaǵı Zn^{2+} hám Cd^{2+} duzlarınıń eritpelerine Na_2SO_3 tıń konsentrlengen eritpesinen bir neshe tamshı salıp ZnSO_3 , hám CdSO_3 lardıń shókpeleleri payda qılınadı. Soń eki probirkaǵa mol muǵdarda Na_2SO_3 eritpesin qossaq, $[\text{Zn}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ hám $[\text{Cd}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ quramlı koordinacion birikpelerdiń ionları payda boladı.

Ádette, koordinacion birikpe payda bolıwın eritpe reńi yáki zatlar eriwshenliginiń ózgeriwi arqalı gúzetiw múmkin.

1.3. Kompleks birikpelerdi izertlewdiń zamanagóy usılları

1.3.1. Gomogen hám geterogen eritpelerde kompleks birikpelerdiń konsentraciýaların anıqlaw

Bólek komplekstiń mol bólegi α_i dep sol ML_i komplekstiń konsentraciýasını eritpede bolǵan ionnıń konsentraciýasına (C_M) bolǵan qatnasına aytıladı:

$$\alpha_i = \frac{[ML_i]}{C_M} \quad (1)$$

Bul jerde i-metallǵa birikken ligandlar sanı. Erkin metall ionınıń mol bólegi o ge teń. Eger eritpede tek bir kompleks bar bolsa,



teń-salmaqlılıqta tómendegi turaqlılıq konstantasına tiyisli boladı:

$$K = \frac{[M][L]}{[ML]} \quad (2)$$

Bunnan tómendegi formula kelish shıǵadı:

$$[M] = \frac{K[ML]}{[L]} \quad (3)$$

Erkin hám kompleks jaǵdayda bolǵan metall ionınıń konsentraciýalarınń jıyındısı metall ionınıń ulıwma konsentraciýasına (C_M) teń boladı:

$$C_M = [M] + [ML] \quad (4)$$

Metall ionınıń mol bólimi $\alpha_0 = \frac{[M]}{C_M}$, ML komplekstiń mol bólimi $\alpha_1 = \frac{[ML]}{C_M}$

. Bul teńlemelerde $[M]$ ornına (3) formuladaǵı mánisti, C_M ornına bolsa (4) formuladaǵı mánisti qoyıp shıqsaq, tómendegi teńlemelerdi keltirip shıǵaramız:

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{[M]}{C_M} = \frac{[M]}{[M] + [ML]} = \frac{K[ML]/[L]}{K[ML]/[L] + [ML]} = \\ &= \frac{K[ML]}{K[ML] + [L][ML]} = \frac{K}{K + [L]} \\ \alpha_1 &= \frac{[ML]}{C_M} = \frac{[ML]}{K[ML]/[L] + [ML]} = \frac{[ML][L]}{K[ML] + [L][ML]} = \frac{[L]}{K + [L]} \end{aligned}$$

Demek, metall ionın hám ML komplekstiń mol bólimleriniń kmplekstiń turaqsızlıq konstantası hám ligandtıń konsentraciýası arqalı tabıw múmkin. Tap sonday, ML_2 , ML_3 hám ML_4 quramlı kompleks birikpeler ushın eritpede aralıq hám eń úlken koordinacion sanǵa iye bolǵan kompleks birikpelerdiń mol

bólimlerin basqışpa-basqış konstantalar hám ligandlardıń konsentraciýaları arqalı kórsetse boladı. Bunday formulalardı keltirip shıǵarıwdı kórsetemiz.

Eger eritpede ML_2 kompleks eń joqarı koordinacion sanǵa iye bolsa, eritpede eki teń salmaqlılıq boladı:



Demek, eritpede M, ML, ML_2 hám L bóleksheler boladı. (5) teń salmaqlılıq ushın

$$K_2 = \frac{[ML][L]}{[ML_2]}$$

bunnan

$$[ML] = \frac{K[ML_2]}{[L]} \quad (7)$$

(6) teń salmaqlılıq ushın

$$K_1 = \frac{[M][L]}{[ML]}$$

bunnan

$$[M] = \frac{K_1[ML]}{[L]} \quad (8)$$

(7) teńlemeden $[ML]$ mánisin (8) teńlemege qoysaq, tómendegi teńleme payda boladı:

$$[M] = \frac{K_1 K_2 [ML_2]}{L^2} \quad (9)$$

Metall ionınıń ulıwma konsentraciyası tómendegi formuladan tabıladı:

$$C_M = [M][ML][ML_2] \quad (10)$$

(7), (9) hám (10) formulalarından paydalını, metall ionı , ML di hám ML_2 ni α_0 , α_1 hám α_2 mol bólimlerin basqışpa-basqış turaqsızlıq konstantalar hám ligandlardıń konsentraciyası arqalı tabıw múmkin:

$$\alpha_0 = \frac{[M]}{C_M} = \frac{[M]}{[M][ML][ML_2]} =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{K_1 K_2 [ML_2] / L^2}{K_1 K_2 [ML] / L^2 + \frac{K_2 [ML_2]}{[L]} + [ML_2]} = \frac{K_1 K_2}{K_1 K_2 + K_2 [L] + L^2} \\
&\alpha_1 = \frac{[ML]}{C_M} = \frac{[ML]}{[M][ML][ML_2]} = \\
&= \frac{K_2 [ML_2] / [L]}{K_1 K_2 [ML_2] / L^2 + \frac{K_2 [ML_2]}{[L]} + [ML_2]} = \frac{[L] K_2}{K_1 K_2 + K_2 [L] + L^2} \\
&\alpha_2 = \frac{[ML_2]}{C_M} = \frac{[ML_2]}{[M][ML][ML_2]} = \\
&= \frac{[ML_2]}{K_1 K_2 [ML_2] / L^2 + \frac{K_2 [ML_2]}{[L]} + [ML_2]} = \frac{L^2}{K_1 K_2 + K_2 [L] + L^2}
\end{aligned}$$

α_0 , α_1 , hám α_2 mánislerdi $[L]$ hám basqısh turaqsızlıq konstantalar arqalı kórsetkishlerinen kórinip turıptı, hámme teńlemelerde maxraj bir qıylı, súwret bolsa α_0 ushın basqısh konstantalardıń kóbeymesine teń; α_1 , α_2 ushın keyingi kelip atırǵan turaqsızlıq konstantasınıń ornına $[L]$ diń belgili dárejesine teń. Demek, ML_3 , ML_4 hám basqa kompleksler ushın metall ionın hám eritpede bolǵan komplekslerdi mol bólimlerin (α_i , $i=1,2,3,4$ h.t.b) esaplap otırmay tuwrıdan-tuwrı $[L]$ hám K_i ($i=1,2,3,4$ h.t.b) arqalı kórsetpelerin jazsa boladı. Mısalı, eritpede ligand sını eń kóp bolǵan ML_3 kompleks bolsa, onda α_0 , α_1 , α_2 , hám α_3 tómendegi formulalardan tabılıwı múmkin:

$$\begin{aligned}
\alpha_0 &= \frac{K_1 K_2 K_3}{K_1 K_2 K_3 + [L] K_2 K_3 + L^2 K_3 + L^3}; \\
\alpha_1 &= \frac{[L] K_2 K_3}{K_1 K_2 K_3 + [L] K_2 K_3 + L^2 K_3 + L^3}; \\
\alpha_2 &= \frac{L^2 K_3}{K_1 K_2 K_3 + [L] K_2 K_3 + L^2 K_3 + L^3};
\end{aligned}$$

Eritpede ligand sanı eń kóp bolǵan ML_4 kompleks bolsa, onda α_0 , α_1 , α_2 , α_3 , α_4 tómendegi formulalardan tabılıwı múmkin:

$$\alpha_0 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{K_1 K_2 K_3 K_4 + [L] K_2 K_3 K_4 + L^2 K_3 K_4 + L^3 K_4 + L^4};$$

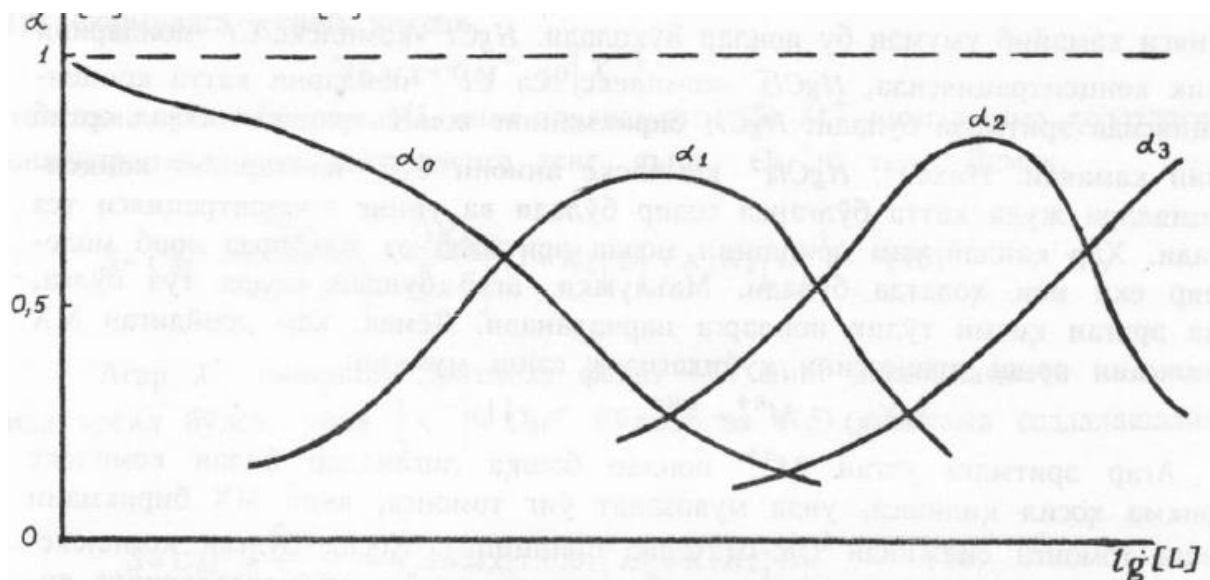
$$\alpha_1 = \frac{[L]K_2K_3K_4}{K_1K_2K_3K_4 + [L]K_2k_3K_4 + L^2K_3K_4 + L^3K_4 + L^4};$$

$$\alpha_2 = \frac{L^2K_3K_4}{K_1K_2K_3K_4 + [L]K_2k_3K_4 + L^2K_3K_4 + L^3K_4 + L^4};$$

$$\alpha_3 = \frac{L^3K_4}{K_1K_2K_3K_4 + [L]K_2k_3K_4 + L^2K_3K_4 + L^3K_4 + L^4};$$

$$\alpha_5 = \frac{L^4}{K_1K_2K_3K_4 + [L]K_2k_3K_4 + L^2K_3K_4 + L^3K_4 + L^4}$$

Eger basqışlı turaqsızlıq konstantalar belgili bolsa, onda ligandtıń konsentraciyasın ózǵertirip turıp eritpede teń salmaqlılıq jaǵdayda bolǵan hár qıylı komplekslerdiń bólistiriliw qıysıq sıızıqların dúziw múmkin. Belgili, $0 \leq \alpha_i \leq 1$ hám eritpede kompleks birikpelerdiń ónimleriniń jıyındısı 1 ge teń, α_i tek $[L]$ den baylanıslı bolǵanlıǵı ushın $\alpha_i - [L]$ yáki $\alpha_i - e_g[L]$ baylanıs grafiklerin dúziw múmkin.



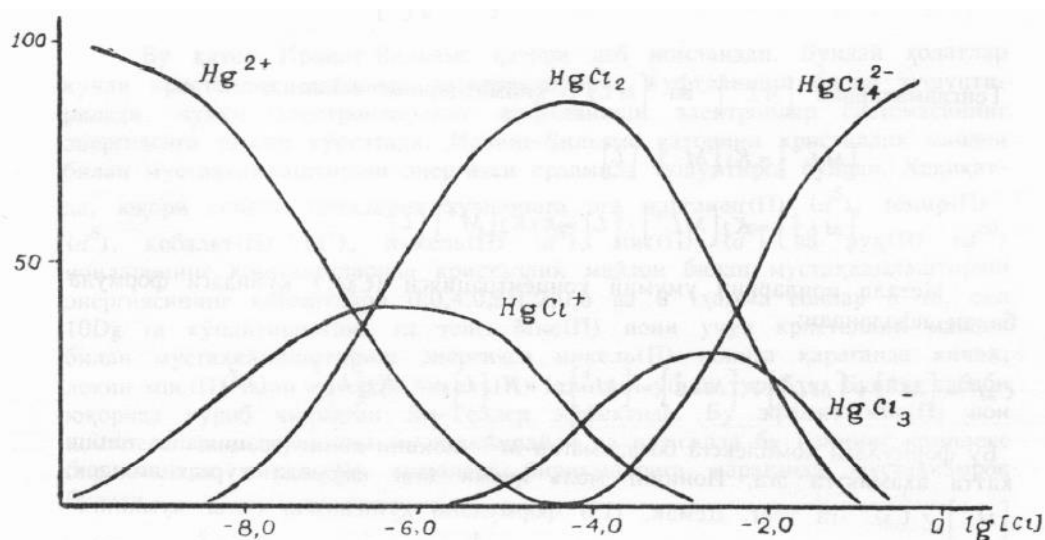
1-súwret. α_i mánislerin $e_g L$ artıwı menen ózǵertiriwi.

Bunday grafiklerde α_0 –bos metall ionınıń shıǵıwı $[L]$ dıń kóbeyiwi menen 1 den 0 ge shekem kemeyedi, α_n bolsa, (maksimal ligand sanın biriktirgen komplekstiń shıǵıwı) $[L] \rightarrow \infty$ bolǵanda 0 den 1 ge shekem artadı.

Ligand haqıyqıy konsentraciyası júdá kóp bolǵanda da α_n mánisi 1 ge jete almaslıǵı múmkin. Qalǵan komplekslerdiń ónimi $[L]$ diń kóbeyiwi menen

dáslep artıp keyin 0 ge shekem túsedı. Ulıwma jaǵdayda $[L]$ dıń kóbeyıwı menen $[ML_i]$ kompleks $[ML_{i+1}]$ komplekske ornın beredi. Bunda aralıq komplekslerdın ónımı belgili $[L]$ da júdá úlken bolıp 1 ge jetiwi múmkin. Bunday jaǵday kompleks payda bolıw tolıq ketiwin kórsetedi hám analitik maqsetlerde qollanıladı.

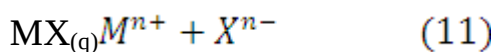
Grafik dúziwdın basqasha usılıda eritpedegi hámme komplekslerdi hám metall ionınıń konsentraciýalarınıń jıyındısı 100% ge teń dep qabıl qılınadı. Nátiyjede ligandtıń belgili konsentraciýasında eritpede bolǵan belgili kompleks birikpelerdın mánisi % esabında anıqlansa boladı. Mısal ushın 94-súwrette Hg^{+2} – Cl^- sistemada ushın bunday grafik kórsetilgen.



2-súwrette Hg^{+2} – Cl^- sistemada hár qıylı bólekshelerdın shıǵıwı

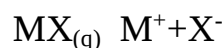
Cl^- ionlarınıń konsentraciýaları artıwı menen Hg^{+2} ionlarınıń konsentraciýası kemeyip ulıwma bul ionlar joǵaladı. $HgCl^+$ kompleks Cl^- ionlarınıń kishi konsentraciýasında, $HgCl_3^-$ kompleks bolsa Cl^- ionların úlken konsentraciýasında eritpede boladı. $HgCl_2$ birikpenin konsentraciýası dáslep artıp keyin kemeyedi. Aqırında, $HgCl_4^{2-}$ kompleks anionı Cl^- ionlarınıń konsentraciýaları júdá úlken bolǵanda júz beredi hám onın konsentraciýası tez artadı. Hár qanday kem eriytuǵın zat eritpede az muǵdarda erip molekulyar eki ion jaǵdayda boladı. Belgili, eger bunday zat duz bolsa, onda erigen bólegi tolıq

ionlarga tarqaladı. Demek, kem eriytuǵın MX birikpeniń eriw procesin tómendegishe jazıw múmkin:



Eger eritpege ótken M^{n+} ionlar basqa ligandlar menen kompleks birikpe payda qılsa, onda teń salmaqlılıq oń tárepke, yaǵnıy MX birikpeniń eriwı tárepke jılıydı (Le-Shatele principi). Payda bolǵan komplekslerdiń turaqlılıq konstantaların biliw kem eriytuǵın zatlardıń ligandlar barlıǵında eriwshenligin tabıwǵa imkan jaratıp beredi.

Eritpedegi kation hám aniondı bir zaryadlı ($n=1$) hám ligandtın (L) metall ionı menen eritpede eki kompleks birikpeni (ML^+ , ML_2^+) payda qıladı degen oy menen zattıń eriwshenligin esaplaw ushın formulanı shıǵaramız. Suw eritpesinde



teń salmaqlılıq MX tıń eriwshenlik kóbeytpesi (EK_{MX}) menen muǵdarlıq tárepinen kórsetiledi:

$$EK_{MX} = [M^+][X^-] \quad (12)$$

ML^+ hám ML_2^+ komplekslerdiń payda bolıwı basqıshpa-basqısh baradı:

$$M^+ + L \rightleftharpoons ML^+ K_1 = \frac{[ML^+]}{[M^+][L]}$$

$$ML^+ + L \rightleftharpoons ML_2^+ K_2 = \frac{[ML_2^+]}{[ML^+][L]}$$

Teńlemelerden $[ML^+]$ hám $[ML_2^+]$ mánislerin tabamız:

$$[ML^+] = K_1 M^+ \cdot L$$

$$[ML_2^+] = K_2 ML^+ \cdot L = K_1 K_2 [M^+] L^2$$

Metall ionlarınıń ulıwma konsentraciyası C_M^+ tómendegi formula menen kórsetiledi:

$$C_M^+ = M^+ + [ML^+] + [ML_2^+] = M^+ (1 + K_1 [L] + K_1 K_2 L^2) \quad (13)$$

Bul formulada komplekske baylanıspaǵan M^+ -ionınıń konsentraciyasını tabıw úlken áhmiyetke iye. Ionınıń mól bólegi (α_0) joqarıda kórsetilgenindey, $[M^+]/C_M^+$ ge teń. Demek, (13) formulanı tómendegishe jazıw múmkin:

$$\frac{1}{\alpha_0} = 1 + K_1[L] + K_1K_2L^2 \quad (14)$$

$M^+/C_M^+ = \alpha_0$ teńlemeden $M^+ = C_M^+ \cdot \alpha_0$ kelip shıǵadı. Bul mánisti (12)

formulaǵa qoyıp shıqsaq,

$EK_{MX} = C_M^+ \cdot \alpha_0 [X^-]$ teńlemesi payda boladı. ML diń eriwshenligi (S) M^+ diń hámme jaǵdaydaǵı konsentraciyalarınń jıyındısına teń, yaǵnıy C_M^+ ge teń.

Demek,

$$S = C_M^+ = \frac{EK_{MX}}{\alpha_0 [X^-]} = \frac{EK_{MX}}{[X^-]} = (1 + K_1[L] + K_1K_2L^2) \quad (15)$$

Eger X^- anionlar eritpede tek MX tiń dissociyasiyası nátiyjesinde payda bolsa,

onda $[X^-] = C_M^+$ boladı hám (15) teńleme ápiwayılastırıladı:

$$S = C_M^+ = \frac{EK_{MX}}{\alpha_0} = \sqrt{EK_{MX}(1 + K_1[L] + K_1K_2L^2)} \quad (16)$$

Nátiyjede (15) yaki (16) formulalardan metall diń ligand penen ML hám ML_2 quramlı birikpeleri payda qılınǵanda kem eriytuǵın zattıń eriwshenligin anıqlaw múmkin, sebebi EK_{MX} , K_1 , K_2 , hám $[L]$ mánislerin tájiriyybede tapsaq boladı. Metall ionı geterogen eritpege qosılsa ligandtıń ekewden artıǵın biriktire alsa, kórsetilgen usıldan paydalanıp bunday sistemalar ushın da az eriytuǵın zatlardıń eriwshenliklerin esaplaw ushın tiyisli formulalardan keltirilip shıǵarıladı.

1.3.2. Difrakciya usılı

Kristall strukturasınıń rentgenografik analizi ádette Bregg teńlemesi hám rentgen nurınıń kristall pánjeresi tegisliklerinen tarqalıwı menen baslanadı. Biraq Bregg teńlemesiniń kerek bolıwına qaramastan, ol difrakciya hádiyesesiniń fizikalıq mánisin hesh qashan túsindire almaydı.

Kópshilik haywanlar hám insannıń kózi bul kúshli optik sistema bolıp ol obiekt kórinisin qayta tiklew ushın xızmet qıladı, yaǵnıy obiektten tarqalǵan optik nurdı qayta jıynaydı. Tábiyatta júdá kóp predmetler ápiwayı kózge

kórinbeydi, biraq olardı mikroskop arqalı úlkeyttiriw hám kóriw múmkin. Mikroskop ushın kóriniwshi ápiwayı (aq) nur isletiledi, onıń tolqın uzınlıǵı ($6 \cdot 10^{-5}$ sm) úlkeyttirilip atırǵan obiekti ólshemleri menen salıstırsa boladı yaki onnan kishirek boladı. Jáne de kishirek predmetler ushın joqarı energiyalı (kishirek tolqın uzınlıqtaǵı) elektronlar- elekton mikroskoplar isletiledi. Ólshemleri 10^{-5} - 10^{-7} mm bolǵan molekulyar sistemanıń názik strukturasın kóriw ushın tolqın uzınlıǵın atom ólshemleri menen salıstırıw múmkin bolǵan yaki onnan kishirek tolqın uzınlıqtaǵı elektomagnit tolqın kerek boladı. Bunday nur rentgen nurları, olar Mendeleev dáwirlik sistemasındaǵı Cr hám Mo arasında bolǵan metallardan jasalǵan anodtı elektron menen bombardirovkasınan payda boladı. Rentgen nurı «ıssı» neytonlar (yadro reaktorlarında) hám elektrondı 10-50 kV kúshleniw menen aydalǵanında da payda boladı (sinxrotron nurlar). Keyingi waqıtta populyar bolıp atırǵan sinxrotron tezletgishinen shıǵıp atırǵan nurlar rentgen trubkasınan shıǵıp atırǵan nurdan parqlı ráwishte tómendegi xarakteristikalarǵa iye: tolqın uzınlıqları keń úzliksiz (tek 0,2-2,0 Å uzınlıqlarda ǵana isletiledi), kúshli polyarlasqan, qısqa impulslı, kúshli kollimaciyalasqan (projektor sıyaqlı), jaqtılıq quwatı 10^{20} márte joqarı.

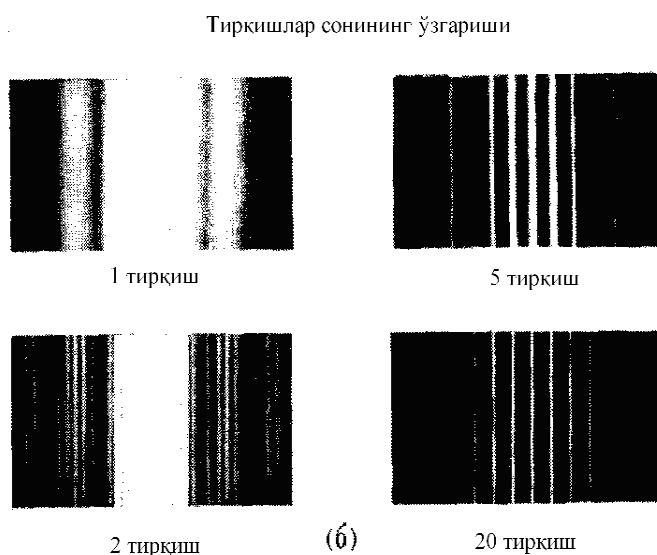
Rentgen nurları atomlardáǵı elektronlarda , neytron nurları yadroda hám juplaspaǵan elektronlarda , elektronlar bolsa atomnıń elektron maydanında tarqaladı. Bul nurlar zattıń atomlarında ápiwayı nur sıyaqlı tarqaladı. Eger biz olardan ápiwayı aq nur sıyaqlı jıynay alsaq, bul jaǵdayda tarqalıp atırǵan materiyanıń kórinisi kelip shıǵadı.

Biraq rentgen nurların da neytronlardı da házirgi zaman linzalar sisteması menen fokusqa jıynap bolmaydı. Joqarı energiyalı elektronlardı da fokuslaw qıyın hám sonıń ushın atomlardı bólek-bólek kóriwdiń ilajı joq. Demek rentgen nurları, neytron hám joqarı energiyalı elektronlar járdeminde tuwrıdan-tuwrı obiekti (atomdı) optik mikroskoplarǵa uqsap kóriwdiń ilajı joq.

Nurdıń tarqalıwınan payda bolǵan kórinisti difrakcion kórinis dep ataydı. Ádette optik nurdıń tuwrı sıızqlı tarqalıwınan anıq kórinisli saya payda boladı,

bul kúndelikli ómirde ushıraytuǵın waqıya obıektlerdiń ólshemleri nurdıń tolqın uzınlıǵınan bir qansha úlkenligi ushın gúzetiledi. Eger noqatlıq derekten shıǵıp atırǵan nurdı júdá tar jarıqtan yaki kishkene iyne tesiginen ótkizsek bul jaǵdayda saya túsip atırǵan jerde kerisi- nurdı kóremiz. Bul hádiyseni túsindiriwde jarıqtıń sheti (yaki iyne tesigi) nurdıń ekilemshi deregi dep qaraladı.

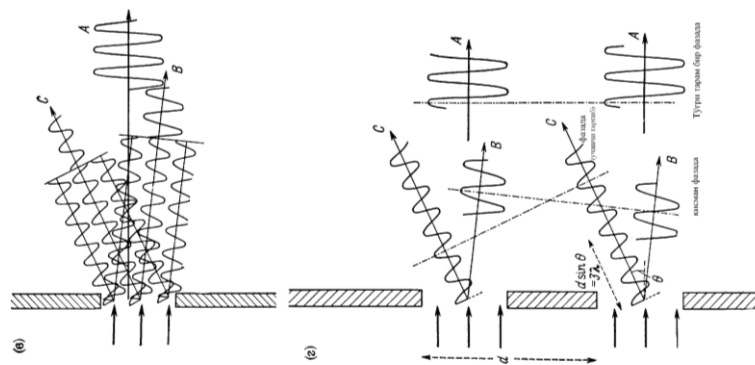
Tarqalıw múyeshi menen tarqalıwshı obıekt ólshemleri arasında kerı baylanıs bar. Tarqalıwshı obıekt qanshelli kishkene bolsa tarqalıp atırǵan difrakciya múyeshi de sonshelli úlken boladı. Tarqalǵan nurdıń tolqın uzınlıǵınıń (λ) tarqalıwshı obıekttiń ólshemlerine (a) (mısalı, tesiksheniń keńligine) qatnası (yaǵnıy λ/a - qatnas) qanshelli úlken bolsa, difrakcion tarqalıw múyeshi sonshelli úlken boladı.



1-Súwret . Bir tar tesikshening difrakcion kórinisi

Hár qıylı keńliktegi bir tesiksheniń bir qıylı tolqın uzınlıqtaǵı nurlardan payda bolǵan difrakcion kórinisleri. Sonı aytıw múmkin keń tesiksheden tar difrakcion kórinis payda boladı. Tar tesiksheniń difrakcion kórinisi. 2.2 márte keńitek tesiksheniń payda bolǵan difrakcion kórinisi.

Eki kórinisti salıstırsaq kórinip turǵanıday difrakcion kórinis tómendegidey tar boladı.



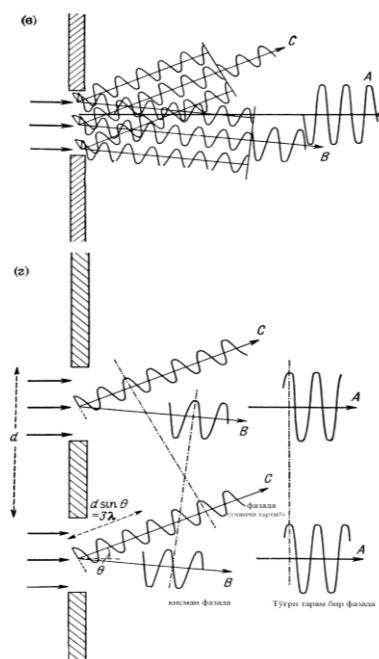
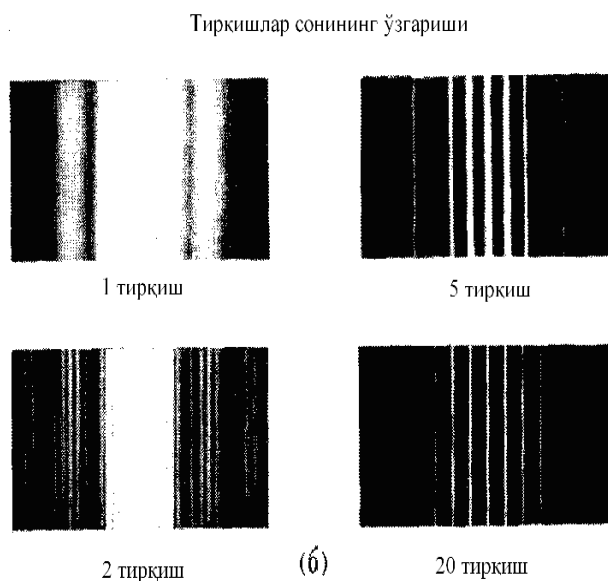
2-Сұwрет . Eki tolqın interferenciyası

Bir qıylı uzınlıq hám amplitudalı eki tolqın qosılıwınıń úsh jaǵdayı. Hár bir jaǵdayda shep tárepte bólek tolqınlar kórsetilgen hám oń tárepte olardıń summası yaǵnıy juwmaqlawshı tolqın kórsetilgen. Hár bir jaǵdayda fazalar parqı hár qıylı. Tolqın fazaları waqıt dawamında ózgeriwine qaramastan bir qıylı tolqın uzınlıqtaǵı hám bir qıylı tezliktegi tolqınlar ushın fazanıń parqı waqıtqa baylanıslı emes. Bul tolqınlar óz-ara tásirlesedi hám interferenciyaǵa ushıraydı, olardıń tolqın uzınlıǵı ózgermeydi.

(a) Fazalar parqı nólge teń. Bul jaǵdayda tolqınlardıń maksimal kóbeyiwi gúzetiledi, tolqınlar fazalar sáykesliginde hám interferenciya olardıń intensivliginiń kúsheyiwine alıp keledi. Eger dáslepki tolqınlar amplitudası 1 bolsa juwmaqlawshı tolqın amplitudası 2 ge teń hám intensivligi 4 ke teń.

(b) Faza parqı $\pi/4$. Bul jaǵdayda juwmaqlawshı tolqınnıń az ǵana kúsheyiwine alıp keledi, aqırǵı amplitudu 1,4 hám intensivlik 2 ge teń.

(c) Fazalar parqı $\pi/2$. Tolqınlar bul jaǵdayda qarama-qarsı fazada boladı hám olardıń interferenciyası tolqındı sóndiriwge alıp keledi. Aqırǵı tolqın amplitudası nól, demek intensivligide nólge teń.



3-Сúwret . Эквидистант параллел тесикшелердин дифракцион кóринислери

(a) Тесикше кең (a) тuraqlılıғında еки тесикше арасındaғı аралық (d) нıń óзgeriw эффекти. Тесикше комбинациясы ushın дифракцион кóринис úзликсиз сızıқ penen кórsetilgen. Bir тесикshenıń кóринис «qabıғı» punktir menen кórsetilgen. Ishki qabıқ aймағı kóbeytirilgen, qısqa vertikal сızıқлар sonı kórsetedi. Qashan тесикshelar арасındaғı аралық kishi bolsa ($d=2a$), joқarıдағı diagrammadan кóринip turıptı kóbeytirilgen аймақлар арасındaғı аралық úлкен. Тесикshelar арасındaғı аралық úлкен болғанда ($d=6a$), kóbeytirilgen аймақлар арасındaғı аралық кемeyedi, yaғnıy тесикshelar арасındaғı аралық hám kóbeytirilgen аймақлар ortasında kerı baylanıs bar. Onıń «qabıғı», yaғnıy bir тесикshe дифракцион кóриниси ózgermes bolıp qaladı.

(b) Параллел нurlar menen jarıtılıp atırған 1,2,5 hám 20 дана эквидистант тесикshelerden payda болған дифракцион кóринислер. Эквидистант тесикshelar sanın asırғанда nur tar аймақларда jıynala baslaydı. Аймақлар арасındaғı maksimumлар 5 тесикshede anıқ bilinedi. 20 lıq дифракцион пánjereden payda болған кóринис anıқ tar кóринисlerden ibarat hám аралық maximumлар joғala baslaydı, tap sonday дифракцион кóринис elementar yasheykadan dúzilgen kristallda da gúzetiledi.

(c) Bir tesiksheden difrakciya tesikshe shetlerinen generaciyalangan tolqınlar superpozitsiyası dep qaraladı. Intensivlikti múyeshke baylanıslı ózgerisin aqırǵı tolqın amplitudalarına qarap aytıw múmkin. 4-súwrette kórsetilgen «qabıq» sonday payda boladı hám hesh qanday kóbeyiwshi aymaq gúzetilmeydi. Bunda gúzetiwshten tesikshege shekem bolǵan aralıq tesikshe keńliginen bir qansha úlken dep qaraw múmkin.

(d) Eki tesiksheden difrakciya waqtında eki effektı esapqa alıw kerek: 1) interferenciya nátiyjesinde intensivliktiń múyesh ózgeriwine qarap ózgeriwı; 2) belgili múyeshten tesiksheden tarqalǵan nurdı qońsı tesiksheden sol múyeshtegi tarqalǵan nur menen interferenciyası. «Qabıqtıń kóbeyiwı» payda boladı, eger interferenciya nátiyjesinde eki aqırǵı tolqın bir fazada bolsa.

Diagrammada joqarıda tek aqırǵı tolqın kórsetilgen. A menen belgilengen tolqın qıysaymaydı hám jaqtılıq kórinisi oraydan beriledi. C menen belgilengeninde bir tolqın ekinshisi menen bir fazada hám sáykes múyeshte maksimumǵa iye boladı. B menen belgilengen tolqınlar fazada 90° jılıǵın, demek olar az ǵana tásirlesedi. Eger júdá kóp ekvidistant tesiksheler bar bolsa, bul jaǵdayda B baǵdarda tolıq sınıw gúzetiledi.

1. «Qabıq» forması hám ólshemleri bir tesikshe difrakcion kórinisi menen belgilenedi.

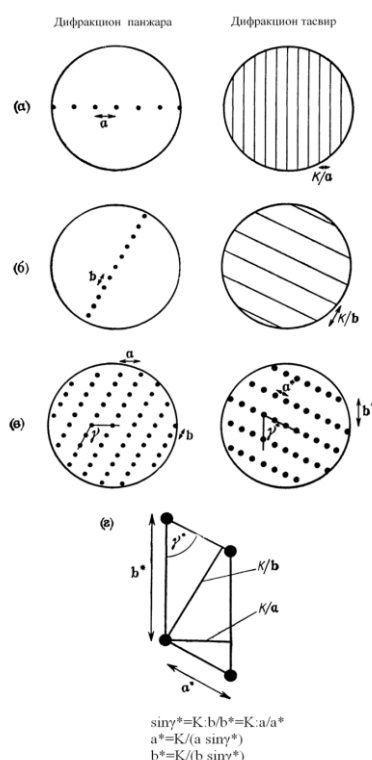
2. «Qabıq» ishindegi kóbeygen ayaqlardıń jaylasıwı tesiksheler arasındaǵı aralıq penen belgilenedi.

3. Tesiksheler sanı asıwı menen difrakcion kórinis anıq kórine baslaydı.

Regulyar qaytarılıwshı massivler difrakciyası. 4-súwrette bir neshe tesikshelerdi bir-birine jaqın qoyıp bir ólshemli pánjereden interferenciya nátiyjesinde payda bolǵan difrakcion kórinis kórsetilgen. Sonı aytıw kerek, tesikshelerden dúzilgen pánjere difrakcion kórinisi bir tesiksheniń difrakcion kórinisin tarayttırıp kóbeytirilgenine sáykes keledi. Tek tesikshelar 20 ǵa jetkende maksimumlar joǵaladı hám difrakcion kórinis ótkir piklerden ibarat boladı. Sonday qılıp, difrakcion kórinis «qabıqtan» hám «qatar kóbeytirilgen» ayaqlardan ibarat. «Qabıq» bólek alınǵan tesikshelerdiń shetinen tarqalǵan

nurdiń interferenciyasınan payda boladı, hám bir tesikshening difrakcion kórinisine ekvivalent. «Kóbeyttirilgen» aymaqlar bolsa hár qıylı tesikshelerdiń ekvivalent noqatlarınan tarqalğan nurlardıń interferenciyasınan payda boladı. Kóbeyttirilgen aymaqlardıń arasındagı aralıq tesiksheler arasındagı aralıqqa kerı proporcional (6-súwret). Eger bir tesikshetan payda bolğan kórinis qaysı bir noqatta qandayda bir intensivlikke iye bolsa, bul jaǵdayda kóp tesiksheden payda bolğan kórinis te usı noqatta tap sonday intensivlikke iye boladı, á sirese ol jaqtılandırılıp atırğan aymaq bolsa.

Eki ólshemli pánjereden payda bolatuǵın difrakciya hádiysesin ápiwayı bet oramalı járdeminde kórsetiw múmkin, eger onı jaqtılıq deregi (jaqtı juldız, kóshe shıraǵı hám t.b) hám kóz ortasına jaylastırısaq. Bul jaǵdayda bir jaqtılıq deregi ornına jalpaq toplamdı kóriw múmkin. Bul hádiyseni kishkene tesikli elek járdeminde de kóriw múmkin. Elek sımları arasındagı aralıq qanshelli úlken bolsa kórinistiń daǵı sonshelli orayǵa jaqın boladı. Difrakciya hádiyesi bul jaǵdayda jaqın jaylasqan elek sımlarında tarqalıwınan kelip shıǵadı. Difrakcion kórinis tesiklerdiń shetinen payda bolğanı ushın elektiń negativ fotografiyası tap sonday difrakcion kórinisti beredi. 7- súwrette qanday jaǵdayda 2 ólshemli dáwirlik jaylasqan tarqalıwshı tesikler eki ólshemli difrakcion kórinis payda qılıwı kórsetilgen.



4-Súwret . Bir ólshemli hám eki ólshemli massivlerden payda bolatuǵın difrakcion kórinisler. Kristall hám kerı pánjereleler arasındaǵı baylanıs

Bir ólshemli pánjere (**4a** hám **4b** súwrette kórsetilgen) sıızıqtan ibarat difrakcion kórinis payda boladı. Bul sıızıqlar pánjere payda qılıwshılardı qaraǵanda perpendikulyar, sebebi nurdıń interferenciyası usı baǵdarda payda boladı. Tesikshelerge perpendikulyar baǵdarda interferenciya hádiysesi júz bermeydi. Sonıń ushın difrakciyalasqan nur sıızıq payda boladı. **4b** súwrette eki túrli bir ólshemli pánjere keltirilgen. **4a** hám **4b** daǵı hár bir sıızıqlı pánjere bir-birinen ǵárezsiz jaǵdayda tásirlesedi hám **7b** súwrette kórsetilgen jıynalǵan kóriniste regulyar massiv payda boladı. Bul jaǵdayda difrakcion kórinis tarqalıwshı obiektlerden dúzilgen pánjerege salıstırǵanda «kerı» boladı, bul bolsa **4g** súwrette kórsetilgen. Real bar bolǵan pánjereden tısqarı jáne bir pánjere bar bolıp ol birinshi pánjere menen baylanıslı hám difrakciya hádiysesin, qattı zatlar fizikasın túsiniwde kerekli ról oynaydı. Bul «kerı pánjere» túsiniǵi. Bul eki pánjere arasındaǵı baylanıs ápiwayı ǵana. Eger kristall pánjeredegi fundamental translyaciýalar bir-birine perpendikulyar bolsa, bul jaǵdayda kerı

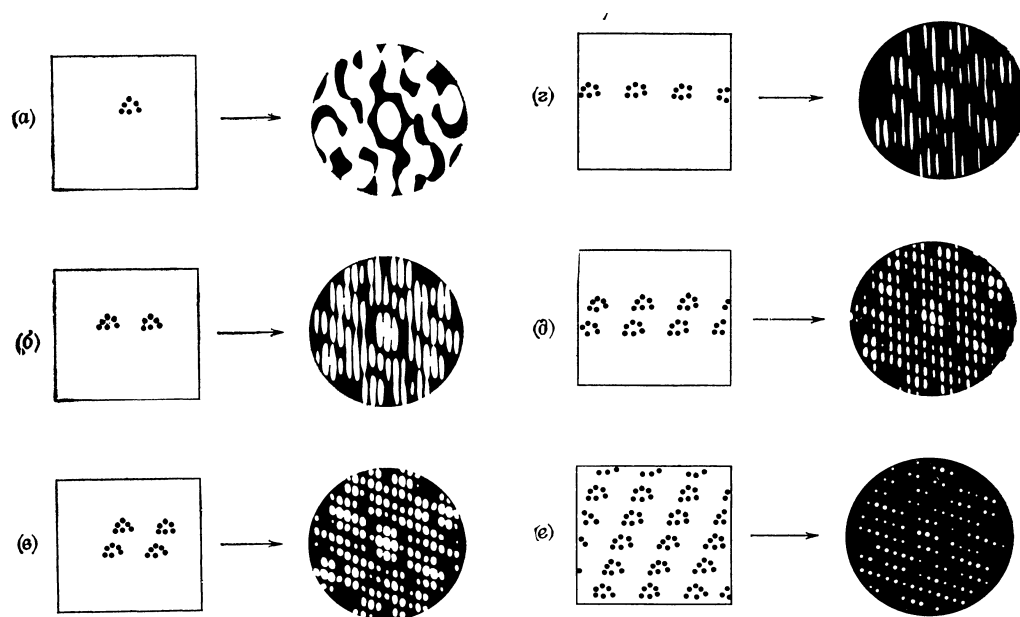
pánjereni fundamental translyatciyaları tiykargı pánjereniń translyaciyalarına parallel. Biraq translyaciya uzınlıqları sáykes ráwishte kristall pánjeredegi translyaciyalarına kerı proporcional. Eger oqlar noortogonal bolsa, bul jaǵdayda joqarıdaǵı qatnaslardı geometrik tiykarda túsintiriw qıyınraq. Eki bir-birine baylanıslı pánjerelerdi simmetriyası hámme waqıt bir qıylı.

(a-b) Shep tárepte difrakcion pánjere hám oń tárepte olargá sáykes difrakcion kórinis keltirilgen (pánjerelerdi jaqtılıq nurı menen jarıtsaq tap sonday kórinislerdi kóremiz). **a** hám **b** kristall pánjere vektorları (difrakciya pánjere vektorları), **a*** hám **b*** difrakcion kórinis vektorları. Pánjere **a**, **b** vektorları hám difrakcion kórinis vektorları arasındaǵı baylanıs kórsetilgen. **4b** súwrettegi gipotetik ekspeorimentte noqatlar intensivligi bir qıylıǵı, hámme waqıt sonday boladı degeni emes, bul jerde sebep tarqalıwshı noqatlar pánjeresi ápiwayı izotropik bir qıylı tesikshelerden ibarat bolǵanında hám tesiksheler nur tolqın uzınlıǵınan bir qansha kishkene. Sonıń ushın difrakcion maksimumlar intensivligi hámme baǵdarlarda hám múyeshlerde bir qıylı.

(g) **a** hám **b** lardıń **a*** hám **b*** qatnası kórsetilgen. Parametrler **a*** hám **b*** eki ólshemli mısalda kerı pánjereni xarakterleydi hám hám difrakcion eksperimentlerde kerekli rol oynaydı. Konkret difrakcion kórinis ushın masshtab faktori isletilip atırǵan nur tolqın uzınlıǵı hám úskene geometriyası menen belgilenedi.

Optikadan belgili, júdá kishi tesiksheli maskanıń difrakcion kórinisi birinshi jaqınlasıwda onıń «negativ» kórinisine ekvivalent, basqasha qılıp aytqanda, kishi noqatlar massivi tap sonday jaylasqan tesikler menen ekvivalent. Kristalldaǵı atomlar hám ekilemshi tarqalǵan nurlardıń deregi bolıwı múmkin, tap optik nurlardaǵı regulyar qaytarılıwshı tesikshelerdiń shetleri sıyaqlı. Kristalldan difrakciya waqtında difrakcion maksimumlar hár qıylı baǵdarlarda ózgeriwi múmkin. (**4b** súwrette kórsetilgendey ápiwayı kóriniste emes). Kópshilik elementar yasheykalarda quramalı atomlar ansambli bar, hár bir atom tarqalıp atırǵan nur tolqın uzınlıǵındaǵı ólshemlerge iye. «Qabıq» bul tarqalıwshı materiyanı (atomdaǵı elektronlar) bir elementar yasheykadaǵısı.

«Kóbeyttirilgen» aymaqlar keri kristall pánjeresindegiler, tap **4g** súwrette ayılǵanıday.



5-Súwret . Kóbeyttirilgen pánjereleardıń difrakcion kóriniske tásirı

- (a) Bir molekula kórinisi.
- (b) Eki molekula birgelikte gorizontál baǵdarda jaylasqan. Eger (a) hám (b) súwretler bir hám eki tesikshelar kórinisi 6b súwret penen salıstırsaq olar sáykes keledi.
- (c) Tórt molekula parallelogram joqarısında jaylasqan.
- (d) Kóp molekular gorizontál sıızıq boyınsha jaylasqan (bir ólshemli kristall)
- (e) Eki qatar jaylasqan molekular, (g) hám (d) nı óz-ara salıstırǵanda 6b súwrettegi kórinis penen analogiya barlıǵın kóriw múmkin.
- (f) Eki ólshemli kristalldıń bir bólegi kórsetilgen.

Bólek tegis emes betten tayarlanǵan optik qollanba arqalı kóbeyttirilgen tesiklerden payda bolǵan difrakcion kórinis 5-súwrette kórsetilgen, súwret bul hádiyseni jaqsı túsiniwge járdem beredi. Nátiyjede optik tolqın uzınlıǵın tesik ólshemlerine qaraǵanda effektiv muǵdarın tabıw múmkin. Tap sonday sol qatnastı rentgen nurları ushın da qollaw múmkin. Tegis bolmaǵan qaǵazda tesiklerdi ózgerttirip kristall rentgenogrammasın modellew múmkin. Parqı tek masshtabında: bir jaǵdayda difrakcion kórinis tesikler arasındaqı aralıqtı belgilese, basqa jaǵdayda kristalldaǵı atomlar arasındaqı aralıqtı belgileydi.

5-súwret bizge bir molekuladan alınğan difrakcion kórinis (**5a** súwret) penen onıń regulyar qayta jaylasıwınan payda bolğan kórinis arasındaqı baylanıstı kórsetedi. Súwrettiń shep tárepi molekulanıń hár qıylı jaylasıwın kórsetse, oń tárepi bolsa olardıń sáykes ráwishtegi difrakcion kórinisi. **5b** súwrette eki jaqın turğan molekulanıń difrakcion kórinisi kórsetilgen, hám eki molekuladan tarqalğan nurdıń interferenciyası eki tesikten tarqalğan nurdıń tolqın interferenciyasına sáykes (**5a** súwret). **5b** súwret bul 4 parallelogram tóbelerine jaylasqan molekulanıń difrakcion kórinisi, bul jerde modellestirilgen kristalldıń hár eki oğı boyınsha interferenciya gúzetiledi. **5g** súwret bir oqta jaylasqan molekulalar difrakcion kórinisi yaki bir ólshemli kristall difrakciyası, bul jerde difrakcion effektler tártiplilik baǵdarında kúsheyedi. Basqa baǵdarlarda interferenciya gúzetilmeydi. **5d** súwret bul eki ólshemli kristalldan alınğan kórinis. Precession rentgenogramma menen uqsaslıǵın kóriw qıyın emes. Difrakcion kórinis pánjeresi kristall pánjerege keri. **5e** súwretti **5a** arqalı alıw múmkin, eger **8a** súwretti keri pánjere noqatlarında kóbeyttirsek **5e** súwretti alıw múmkin.

Difrakciya hám Bregg teńlemesi. Laue rentgen nurlarınıń kristalldaǵı difrakciyasın ápiwayı difrakcion pánjereden payda bolatuǵın kórinis penen salıstırdı hám úshimshi ólshemdi kiritti. Basqa tárepten, (as dúziniń kristall dúzilisi anıqlanǵan) Bregg hám onıń ákesi (1913-jılı) difrakciyaǵa ushıraǵan nurlardı kristall pánjerelerdiń tegisliklerinen qaytıp atırǵan nurlar dep qaraw múmkin ekenligin dálilledi. Bul qaytıw aynadan qaytqan nurǵa uqsan, yaǵnıy túsiw múyeshi qaytıw múyeshine teń. Bregg hámmege belgili teńlemenı keltirip shıǵardı:

g -tolqın uzınlıǵı, n -pútin san (difrakciya tártibi), d -kristall pánjeresitegislikleri arasındaqı aralıq hám θ -rentgen nurınıń túsiw múyeshi (tarqalıw yaki qaytıw múyeshi).

Qaytıw nátiyjesinde tuwrı nur taramı óz baǵdarında 2θ múyeshke qıysayadı, difrakciyalanǵan nur taramın ádette qaytarmalar, yaki **refleksler** dep ataladı. Bregg teńlemesiniń apiwayılıǵı ushın júdá kóp elementar oqıtıwlarda

isletiledi. Demek nur monoxromatik bolsa, kristall anıq bir zat bolıp tegislikler arasında aralıq ózgermese bul jaǵdayda difrakcion maksimumlar tek belgili túsiw múyeshlerinde ǵana gúzetiledi. Eger kristalldı nur toplamında aylandırısaq difrakciya belgili múyeshte ǵana payda boladı, yaǵnıy sonday múyeshlerde ǵana 1 teńleme (anıq bir tegislikler toplamı ushın ǵana) orınlanadı. Basqasha qılıp aytqanda g , d hám θ sonday tańlaw kerek Bregg teńlemesi islesin, bul shárttıń orınlanıwınıń itimallılıǵı júdá kishi. Biraq real monokristallar mozaik dúziliske iye, rentgen nurları ádette kúshli monoxromatik bolmaydı hám nátiyjede biz nurdıń qaytıwın belgili intervalda kóremiz, hám bazı refleksler monokristalldıń baǵdarlarında keńeyip kórinedi. Eger alǵan zatımız kristallanǵan untaqtan ibarat bolsa, bul jaǵdayda untaqtıń mayda kristalları hár qıylı baǵdarda jaylasadı hám 1 teńleme hárqanday kristallshada orınlanıwı múmkin, demek bunda tolıq difrakcion kórinis alǵan zattıń nurǵa salıstırǵanda ıqtıyariy baǵdarında gúzetiledi. Difrakcion kórinisti qozǵalmay jaylastırılǵan monokristalldan da alıw múmkin, eger bir waqıtta tolqın uzınlılıǵınıń keń diapazonı isletilse. Ózleriniń eksperimentlerin ótkiziwde Laue, Fridrix hám Knipping tap sonday jol tuttı, bul texnika Laue usılı dep ataladı. Biraq házir RSA da bul usıl isletilmeydi, sebebi refleksiń qatnas intensivligin bahalawda belgili dárejede qıyınshılıqlar payda boladı.

Bregg teńlemesi difrakcion maksimumlar intensivligi haqqında hesh nárese demeydi. Biraq bazı jaǵdaylarda pánjereniń belgili tegisliklerinde tarqalıwshılar tıǵız jaylasıwı múmkin (mısalı tegis atomlar kompleksi qandayda bir tegislikte jatadı hám olar arasındaǵı tegislikler bos bolıp qaladı), bul jaǵdayda sáykes difrakcion maksimum kúshli intensivlikke iye bolıwı kerek, sebebi atomlardan tarqalǵan nurlar bir fazada boladı. Bunday tegislikler barlıǵı itimaldan uzaq emes. 8 bólimde keltirilgen organik molekulaǵa tiyisli mısasında $h=2$, $k=0$ hám $l=1$ (201) indeksli refleksler júdá intensiv, sebebi molekulalar pánjereniń 201 tegisligine parallel jaǵdayda jatadı hám tegislikler arasındaǵı aralıq pánjereniń tegislikleri arasındaǵı aralıqqa jaqın.

Rentgen nurlarının difrakciyasın túsiniw ushın dáslep optik analogları tesiksheler menen soń eki ólshemli kristalldı esletiwshi plastinkalar menen kórip shıǵılǵan. Birde bir obiektten tarqalǵan nurdın kórinisi sol obiektiń difrakcion kórinisi dep ataladı. Belgili tolqın uzınlıǵındaǵı nurdın tesiksheden tarqalıwındaǵı difrakcion kórinis sonshellı keń boladı, eger tesikshe qansHELLI tar bolsa. Belgili tolqın uzınlıǵında:

- 1) bir tesikshe ushın difrakcion kórinistiń intensivligi ózgeriwın qabıqtıń ólshemi hám kórinisi sheshedi;
- 2) qabıq ishindegi ajıralǵan sıızıqlardıń arasındaǵı aralıq tesiksheler arasındaǵı aralıqqa kerı proporcional;
- 3) tesikshe sanın asırsaq difrakcion kórinis anıǵıraq kórinedi

Usı qaǵıydalardı úsh ólshemge hám kristallarǵa tarqatıw múmkin, sebebi rentgen nurları atomnıń elektornlarında tarqaladı, tap optik nurlar tesiksheniń shetinde tarqalǵanday. Kristalldıń difrakcion kórinisi sonday pánjerede jaylasadı ol kristall pánjerege kerı boladı. Optik analogiya hámme waqıt bar: rentgenogramma bul elementar yasheykadaǵı atomlar elektronlarınıń kóbeytirilgeninen payda bolǵan difrakcion kórinis, kóbeytiriw aymaǵı kristall pánjeresine kerı pánjerede jatadı.

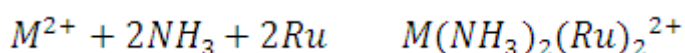
Rentgen nurlarının difrakciya hádiysesin difrakcion pánjereler teoriyası terminlerinde qaraw múmkin soń onı úsh ólshemge ótkiziw (Laue) yáki kristall pánjereleri tegisliklerinen nurdın qaytıwı arqalı kóriw múmkin (Bragg). Bul analiz eki usılda da ekvivalent.

1.3.3. Konduktometriya usılı

Eger kompleks birikpeniń ishki koordinacion sferasında bir qıylı ligandlar bolsa, bunday kompleksler bir jınıslı dep ataladı. Eger kompleks birikpeniń ishki koordinacion sferasında hár qıylı ligandlar jaylassa, bunday birikpeler aralas ligandlı kompleksler dep ataladı. Aralas ligandlı kompleksler kóp tarqalǵan. Ásirese bunday komplekslerdi payda qılıwda inert koordinacion birikpeler payda qılatuǵın platina (II), platina (IV), xrom (III) hám kobalt (III) ionlar kóp

qatnasadı. Mısalı, platina (IV) ionı hátteki altı túrli ligand penen aralas ligandlı komplekslerdi payda qıladı.

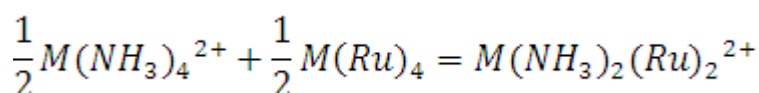
Aralas ligandlı kompleks birikpelerdi eritpedegi turaqlılıǵına tiyisli teoriya jaratılǵan. Bul teoriyanıń tiykarǵı bólimlerin kórip shıǵamız. Ápiwayıraq jaǵdayda túsindiriw ushın eritpeniń rólin esapqa almaymız. Teoriyanıń tiykarǵı maqseti- bir jınıslı hám aralas ligandlı komplekslerdiń turaqlılıq konstantalar arasındǵı baylanıstı shıǵarıw. Bul baylanıstı shıǵarıw ushın eki valentli metalldı ammiak hám piridin menen payda qılǵan aralasligandlı kompleksti $M(NH_3)_2(Ru)_2^{2+}$ kórip shıǵamız. Eger bul kompleks tómendegi reakciya tiykarında alınsa



Onda teń-salmaqlılıq waqtında reakciyanıń turaqlılıq konstantası tómendegi formula menen kórsetiledi:

$$K = \frac{[M(NH_3)_2(Ru)_2^{2+}]}{[M^{2+}][NH_3]^2[Ru]^2} \quad (1)$$

Ekinshi tárepten bul aralaspa ligandlı kompleks $[M(NH_3)_2]^{2+}$ hám $[M(Ru)_4]^{2+}$ bir jınıslı komplekslerdi bir-biri menen reakciyası nátiyjesinde de alıw múmkin:



Bul reakciyanıń turaqlılıq konstantası tómendegi formula menen kórsetiledi:

$$K_{sopr} = \frac{[M(NH_3)_2(Ru)_2^{2+}]}{[M(NH_3)_4]^{2+\frac{1}{2}}[M(Ru)_4]^{2+1/2}}$$

Bul jerde K_{sopr} -soproporciyalanıw reakciyasınıń turaqlılıq konstantası, sebebi joqarıdaǵı reakciya soproporciyalanıw reakciya klasına kiredi. Demek bul formuladan tómendegi kórinis kelip shıǵadı:

$$[M(NH_3)_2(Ru)_2] = K_{sopr} [M(NH_3)_4]^{2+\frac{1}{2}} \cdot [M(Ru)_4]^{2+1/2} \quad (2)$$

Ekinshi teńlemeden oń tárepi (1) teńlemedegi $M(NH_3)_2(Ru)_2^{2+}$ ornına qoyıp shıǵılsa, tómendegi teńleme kelip shıǵadı:

$$K = \frac{K_{sopr} M(NH_3)_4^{2+} \cdot \frac{1}{2} \cdot M(Ru)_4^{2+1/2}}{M^{2+} N H_3^2 Ru^2} = K_{sopr} \cdot \sqrt{KM(NH_3)_4^{2+} KM(Ru)_4^{2+}}$$

Demek, aralaspa ligandlı $[M(NH_3)_2(Ru)_2]^{2+}$ komplekstin turaqlılıq konstantası bir jınıslı $[M(NH_3)_4]^{2+}$ hám $[M(Ru)_4]^{2+}$ komplekslerdin turaqlılıq konstantaların orta geometrik mánisine tuwra proporcional boladı.

Eger aralaspa ligandlı kompleksti ulıwma jaǵdayda $MX_j \cdot Y_i$ dep jazsaq, onda komplekstin turaqlılıq konstantası tómendegi formula menen kórsetiledi:

$$K_{MX_jY_i} = K_{sopr} \cdot K_{MX_m}^{j/m} \cdot K_{MY_m}^{i/m}$$

Bul jerde $m=j+i$

K_{sopr} -ishki sferalı hár qıylı ligandlardı statistik bólistiriliwin hám bir-birine tuwra keliwin muǵdarlıq jaqtan kórsetedi. Eger ishki koordinacion sferada jaylasqan hár qıylı ligandlar bir-birine tásir qılmasa, onda K_{sopr} -tek olardı statistik bólistiriliwine baylanıslı boladı. Bólekshelerdi tártipsiz háreket qılǵanları ushın kompleks payda bolıw reakciyası aralas ligandlı kompleks birikpege alıp keledi. Aralas ligandlı kompleksler turǵınlıǵı bir jınıslı komplekslerdin turaqlılıǵına qaraǵanda joqarı boladı. Statistik analizden



reakciya ushın

$$K_{comp.} = \frac{m!}{j! \cdot i!}$$

teńleme shıǵarılǵan. Bul teńlemenin mánisi barqulla birden úlken boladı.

Tájiriybeden tabılǵan aralaspa hám bir jınıslı komplekslerdin turaqlılıq konstantaların salıstırsaq 30-keste, haqıyqattan aralas ligandlı komplekstin turaqlılıq konstantalarınan hámme kompleksler ushın úlken bolıwı kórinedi.

Demek, aralas ligandlı komplekslerdin turaqlılıǵı ishki sferadaǵı hár qıylı ligandlardın óz-ara tásirine de baylanıslı. Ligandlar hár qıylı tábiyatqa iye bolǵanları ushın MXU ulıwma quramlı aralaspa kompleksler simmetrik emes boladı. Nátiyjede kompleksti payda qılǵan bóleksheler arasında ion-ion, ion-dipol hám dipol-dipol óz-ara tásir kúshleri júzege keledi. Oraylıq atom hám ligandlardın zaryadları, olar arasındaǵı aralıq, dipol momentleri hám

polyarlanıwshañlıqları anıq bolsa, aralas ligandlı kompleks birikpeniń payda bolıw energiyasın tawsa boladı. Bunday esaplawlarda solvatatsiya hádiyseleride itibarǵa alınıwı kerek. Eger aralas ligandlı komplekstiń (MXU) solvatatsiya entalpiyası ekewi bir jınıslı kompleksti (MX₂,MY₂) solvatatsiya entalpiyalarınıń yarımı;nan kóp bolsa, onda bunday solvatatsiya effekti ushın aralas ligandlı komplekstiń turaqlılıǵı jánede artıwı kerek.

-keste

Metall ionların ammiak hám piridin menen payda qılǵan bir jınıslı hám aralaspa ligandlı komplekslerdiń turaqlılıq konstantalarınıń onlıq logarifmleri (t=20±0,05⁰C, μ=1)

Kompleks	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
[M(NH ₃) ₆] ²⁺	3,98	5,18	7,65	4,81	4,60
M(NH ₃) ₆ (Ru) ²⁺	3,22	4,54	6,60	4,07	3,25
[M(Ru) ₂] ²⁺	1,98	3,02	4,30	2,01	2,46
M(NH ₃) ₃ ²⁺	5,08	6,82	10,54	6,78	6,0
M(NH ₃) ₂ (Ru) ²⁺	4,20	6,65	9,85	6,05	5,60
M(NH ₃)(Ru) ₂ ²⁺	3,50	5,40	8,10	4,07	4,04
M(Ru) ₃ ²⁺	2,25	3,42	5,68	2,08	-
M(NH ₃) ₄ ²⁺	5,98	7,98	12,67	9,55	7,03
M(NH ₃) ₂ (Ru) ₂ ²⁺	4,50	6,30	10,83	6,27	5,90
M(Ru) ₄ ²⁺	2,35	3,44	6,58	2,12	2,50

Aralas ligandlı komplekslerdiń turaqlılıq konstantaları bir jınıslı komplekslerdiń turaqlılıq konstantalarına qaraǵanda matematik statik esaplar boyınsha úlken.

Komplekslerdiń turaqlılıǵına tásir etiwshi faktorlar. Irving-Vilyams qatarı. Bir qıylı quramlı azot yáki kislorod atomı arqalı koordinaciyaǵa ushraǵan eki zaryadlı metall ionların kompleks birikpeleriniń turaqlılıq konstantaları tómendegi qatarda ózgeredi:



Bul qatar Irving-Vilyams qatarı dep ataladı. Bunday jaǵdaylar kúshli kristallıq maydanda elektronlardıń juplasıwı menen túsindiriledi, sebebi elektronlardıń juplasıwı elektronlar sistemasınıń energiyasına tásir kórsetedi. Irving-Vilyams qatarın kristallıq maydan menen bekkemlestiriw energiyası járdeminde túsindirse boladı. Haqıyqattan, joqarı spinli oktaedrik dúziliske iye marganec (II) (d^5), temir (II) (d^6), kobalt (II) (d^7), nikel (II) (d^8), mıs (II) (d^9) hám cink (II) (d^{10}) ionlarınıń komplekslerinde kristallıq maydan menen bekkemlestiriw energiyasınıń mánisleri 0;0,4;0,8;1,2;0,6 hám 0 (hámme sanlar Δ_g , yáki $10Dg$ ge kóbeytirilgen) ge teń. Mıs (II) ionı ushın kristallıq maydan menen bekkemlestiriw energiyası nikel (II) ionına qaraǵanda kishi, biraq mıs (II) ionı qatarda nikel (II) ionınan ońda turıptı. Bunıń sebebi joqarıda kórip shıǵılǵan Yan-Teller effektinde. Bul effekt mıs (II) ion komplekslerin qosımsha bekkemleydi hám nátiyjede bul ionnıń kompleks birikpeleri nikel (II) kompleks birikpelerine qaraǵanda bekkemirek boladı.

II BAP. TA'JIRIYBE BO'LIMI

2.1. Fiziologiyalıq aktiv zatlardıń metallı kompleksleriniń strukturasını anıqlaw usılları

2.1.1. *Kristallar hám amorf zatlar*

Ádette strukturalıq ximiyada fizikalıq metodlardan biri rentgenostrukturalıq analiz (RSA) úlken kólemdegi matematikalıq esaplawlar hám joqarı kilovoltlıq quramalı apparaturalar arqalı isleytuǵın, ximikler ushın túsiniw qıyın bolǵan usıllardan biri bolıp esaplanadı. Tiykarınan bul metod quramalı emes, tolqınlar interferenciyasındaǵı (difrakciyadaǵı) fazalar problemesın ańlaw hám kristall dúzilisli principlerdi biliwdiń ózi bul metodtıń qanday islewin túsiniw ushın jeterli dep esaplaw múmkin.

RSA metodı menen shuǵıllanıwshılar (studentler, doktorantlar hám basqa jas kristalloximik alımlar ushın) ushın júdá kóp sabaqlıqlar, monografiyalar hám qollanbalar bar.

RSA menen tanıspaqsı bolǵan student fizik hám ximikler ushın Dj. Glasker hám K.Trubladtıń hámme ushın túsinikli tilde jazılǵan «Определение кристаллической структуры» kitabın usınǵan bolar edim, bul kitaptıń jazılǵanına hátteki 40 jıldan asqan bolsa da (J.P.Glusker, K.N. Trueblood, Crystal structure analysis: a Primer, Oxford University Press. Sebebi kitapta RSA metodınıń principial máseleleri júdá apiwayı, tereńlestirmesten beriledi.

Strukturalıq ximiyada zat dúzilisi haqqında juwmaq shıǵarıwǵa tiykarǵı jandasıw bul elektromagnit tolqınıń izlenip atırǵan zat penen tásirlesiw (shashılıw, qaytıw, akslanish, jutılıw, polyaricion buralıw hám taǵı basqa) nátiyjesinde payda bolatuǵın informaciyadan paydalana alıw. Spektroskopiya (IK-, UF-, YaMR-, mass- hám t.b) metodları zat dúzilisini tuwrıdan-tuwrı anıqlaw túrkimine kirse, difrakcion metod (golografiya, elektronografiya, neytronografiya hám rentgenografiya) interferenciya hádiyesine tiykarlangan bolıp, zat dúzilisini tuwrıdan-tuwrı emes anıqlaw túrkimiga kiredi.

Spektroskopiya metodlarında zatqa tásir qılıp alınğan signal birlespesi, strukturası aldınnan anıq bolğan zattıń spektri (yaki basqa metodlardan alınğan informaciya) menen salıstırıw nátiyjesinde struktura tabılsa (yáki taxmin qılınsa) difrakcion metodlarda zattan shashılğan hám óz-ara kogerent bolğan nurlardıń interferenciyası waqtındaǵı intensivliklerdi ólshew hám fazalardı anıqlaw arqalı zattıń dúzilisi anıqlanadı. Máselen, optik (kogerent) lazer nurlarınıń interferencion kórinisin qayta jıynap kózge kóriniwshi golografik kórinisti payda qılıw múmkin.

Sol eki klass metodlarınıń principial parqın ajratqannan soń elektromagnit tolqınlar shkalasına názer salamız (bul jerde joqarı energiyalı elementar bólekshelerge de tolqın sıpatında qaraladı). Tórende kórsetilip atırğan tolqınlar shkalasında joqarı energiyalı nurlarınan uzın radio tolqınlarına shekem keltiriledi. Bul shkalada kózge kóriniwshi optik nurlar ajratıp kórsetilgen kishi bir bóleksheni payda etedi. Strukturalıq ximiya mashqalaların sheshiwde qatnasıwshı hám basqa metodlar ushın isletiletuǵın tolqınlar (частоталар) shkalada bólek-bólek keltirilgen. Rentgen nurlarınıń spektr aymaǵı bolsa keńirek hám RSA ushın tolqın uzınlıǵı 10^{-10} m átirapındaǵı nurlar isletiledi.

← Nur shastotası (ν) hám kvant energiyasınıń ($E=h \nu$) ósiwi



Tolqın uzınlıǵı λ niń ósiwi ($\lambda=c/\nu$) →

Elektromagnit tolqınıń zat penen tásirlesiwi jarıtıwǵa, yaǵnıy shashırawı, jutılıwı, polarizaciyası hám taǵı basqalarǵa, baǵıshlangan kóplep ádebiyatlardı (sabaqlıqlar, monografiyalar hám t.b) usınıs etiw múmkin. Biz bolsa rentgen nurınıń zat penen tásirlesiwi (shashılıwı) ústinde qısqasha toqtap ótemiz.

Adebiyatlardan belgili rentgen nurlarının zat penen tásirlesiw nátiyjesinde tómendegi hádiyseler júz beriwi múmkin.

1.Elastik tarqalıw:

2.Elastik emes tarqalıw:

3.Elastik kogerent tarqalıw:

Demek nurdın difrakciyasında elastik kogerent tarqalıw hádiyesi júz beredi, tarqalıw waqtında túsip atırǵan hám tarqalıp atırǵan nurdın uzınlıǵı hám fazaları ózgermeydi. Bul bolsa difrakciya hádiyesi júz beriwi ushın kerek bolǵan tiykargı shártlerden biri.

Zattuń kristallıq jaǵdayın xarakterleytuǵın kerekli kriteriya onıń ishki tártiplilik dárejesi, basqasha qılıp aytqanda, zattuń kristall payda etiwshi bóleksheleri (atom, molekula yaki ionlar) tártipli jaylasadı, yaǵnıy hámme baǵdarda bir qıylı qaytarıladı. Kristalldıń dáslepki vizual belgileri tegis júzelerdın hám tuwrı qirlarınıń barlıǵı, biraq bul jaǵday kristall bolıwı ushın hámme waqıt jeterli emes. Mısalı shiyshe bólekshesin (yaki plastmassa zattı) harqancha sayqalab tegisliklerin hám qirların shıǵarsaq ol da kristall bola almaydı, sebebi onıń ishki dúzilisi tártipsiz. Kristall dúzilisinde dáwirlik barlıǵı haqqında Kepler (1611) hám Guk (1665) boljaǵan, Bergman (1773) hám Ayun (1782) bolsa sol dáwirlikke logikalıq baha bergen (túsinekler kiritken). Kristallda ishki tártip barlıǵın dálillew ushın onı úsh ólshemli difrakcion pánjere dep qarasaq boladı, biraq pánjereden ótip atırǵan nurdın tolqın uzınlıǵı kristalldaǵı atomlar arasındagı aralıq penen bir ólshemli bolıwı shárt. Bul pikir Laue (1912 jılda) tárepinen ayılǵan, Fridlix hám Knipping bolsa rentgen nurlarınıń tolqın uzınlıǵı $1 \text{ \AA}$ (10^{-8} sm) dep boljaw qılıp kristallda difrakciya hádiyesin gúzetiwge háreket qılǵan. Eksperiment nátiyjeli bolǵan hám aradan bir jıl ótpey Bregg birinshi márte rentgenografik jol menen as duzı (NaCl) nıń kristalldaǵı dúzilisini anıqlaǵan. Kristalldaǵı quramalılıq hám shıraylılıq hámme waqıt izleniwshilerdi hayran qaldırǵan. Robert Guk 1664 jılda hár qıylı kristallardıń kórinis dáwirililigin tapqan hám onı sferik bólekshelerdın taqlanıwı menen baylanıslı dep boljaǵan. Bes jıldan soń Daniyalı fizik Steno bir zattuń

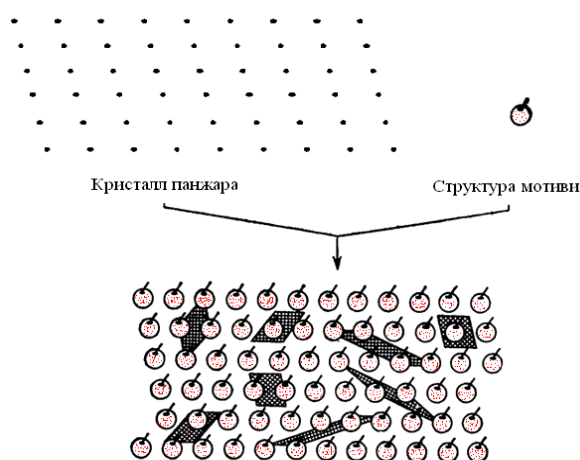
hámme kristallarında belgili tegislikler arasındaqı múyesh hámme waqıt bir qıylı ekenligin anıqlağan. Bul múyeshlerdi transportir járdeminde shama menen yaqi optik goniometr járdeminde anıgıraq ólshew múmkin bolğan. Keyingi 300 jıl dawamında sonday ólshewler júdá kóp ótkizilgen hám nátiyjeler qirlar arasındaqı múyeshtiń turaqlılıgı ishki dúzilis tártibiniń (molekulyar yaqi ionlardıń taqlanıw tártibiniń) ózgermesligin kórsetken.

Zamanagóy RSA (difrakcion hádiysege tiykarlangan) izleniwleri ushın kishi ólshemli kristallar kerek boladı. Ádette bul izleniwler ushın tir tárepiniń ólshemleri 0,2-0,4 mm bolğan kristall kerek boladı. Bunday kristall massası milligramnıń úlesin payda etedi hám rentgen nurı tásirinde bólekleniw de múmkin. Neytronografiya ushın bir neshe úlkenirek ólshemli kristall kerek boladı. Kristall ósiriw (suyıtırılğan zattan bolsın, eritpeden bolsın) bazıda uzaq waqıt dawam etetuğın process bolıp, sabır etip kútiwge tuwrı keledi. Bazı jağdaylarda kristall turaqsız bolğanı ushın apiwayı jağdayda ósiriwge shaqqanlıq talap qılınadı. Misalı, kristall hawadan kislorodtı jutıwğa mayıl bolıwı, yaqi suw puwınan, yaqi atmosferadan suwdı tartıp alıp ósiw barısında-aq bólekleniw hám poroshokqa aylanıwı múmkin, demek ósiriw ortalıgın tańlaw da talap etiledi. Molekulyar biologiyağa tiyisli kristallar (belok, ferment hám t.b) bolsa ádette (kerisi) kúshli ıgallıqta gána stabil saqlanadı.

Kristall ósiriwdegi qıyınshılıqlardı jeńiw ushın arnawlı usıllar bar (satiwda bolsa kristallizatorlar- arnawlı qurılmalar da bar). Mısalı, kristalldı arnawlı kápillyarda saqlaw (izolyaciya qılıw) múmkin, kerek bolsa suwıtıw da múmkin.

Hár qanday kristalldı tiykarğı struktura birligi (atom, molekula yaqi molekulalar jıyındısı) arqalı úsh ólshem boyınsha translyaciya tiykarında qurıw múmkin. 2-súwrette eki ólshemli mısál sxematik kóriniste kórsetilgen (onı bólme diywalına japıstırılatuğın «oboy» larda da kóriw múmkin). Regulyar qaytarılıwshı strukturalıq birlikti noqatqa almasırısaq , bul jağdayda kristall pánjere túsinigine iye bolamız. Kristall pánjeresi sol noqatlardıń tártipli jaylasıwı, hám bul jaylasıw kórinisi baslanğısh noqattı tańlawğa baylanıslı emes.

Solay etip, pánjere bul sheksiz dawamlı noqatlar kompleksinen ibarat bolıp, baslanǵısh noqattıń sheksiz translacion qaytarılıwınan payda boladı. Bul fundamental translacion qaytarıwlar kóp jaǵdaylarda pánjereniń tárepín belgileydi. Biraq bir nársege itibar beriw kerek kristall pánjeresi bul ele struktura emes. Solay etip pánjere bul fazalıq noqatlar kompleksi bolıp onıń ústine (ornına) qaytarılıwshı birlikti (atom, molekula hám basqalar) qoyıw múmkin, nátiyjede dáwirlik qaytarılıwshı kristall strukturası payda boladı. Eń ulıwma jaǵdayda eger kristall pánjeresi ushı tárepi hám múyeshleri teń bolmaǵan yasheykadan payda bolsa triklinik dep ataladı.



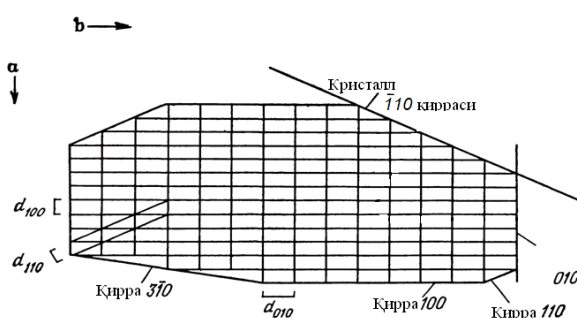
6-Сúwret. *Elementar yasheyka tańlawdıń bir neshe usıllar*

Eki ólshemli kristall strukturasın pánjereden hám struktura motivinen dúziw, yaǵnıy noqatlardı almalarǵa almastırıw eki ólshemli strukturanı payda etedi. Qaytarılıwshı súwrette elementar yasheykanı tańlawda júdá kóp usıllar bar. Súwrette hár túrli alternativ yasheykalar keltirilgen, formaları hár túrli bolıwına qaramastan júzelari bir qıylı. Sebebi tańlangan yasheykalarda bir alma jaylasadı. Tańlangan yasheykalardıń sheksiz qaytarılıwınan tolıq kórinis payda boladı. Úsh ólshemli elementar yasheykanı tańlaw da soǵan uqsas boladı.

6-súwrette kórinip turıptı, elementar yasheykanı bir neshe túrli qılıp tańlaw múmkin. Eger sonday bolsa nege bul jaǵdayda real kristall ushın anıq bir elementar yasheyka ayıladı? Eń tuwrı tańlangan elementar yasheyka ádette pánjerede bar bolǵan hámme simmetriya elementlerin ózinde tolıq sáwlelendiren bolıwı kerek. Demek elementar yasheykanı tańlaǵanda álbette

burılıw simmetriyası bar bar yaki joqlıǵına itibar beriw kerek. Kristallda N-tartipli (n- pútin san) burılıw simmetriyası barlıǵı sonı kórsetedi, yasheyka $360/n$ gradusqa buralǵanda payda bolǵan jańa yasheyka aldınǵısınan parq qılmaydı. Mısalı, Triklin yasheykada buralıw simmetriyası bolmaydı hám úsh (a, b hám c) oq uzınlıǵı hám olar arasındaqı múyeshler (A, B hám G) bir-birlerinen parq qıladı. Monoklin yasheykada ($a \neq b \neq c$) ekinshi tártipli buralıw oǵı bar hám ol b oǵına parallel jaylasqan. Bul bolsa b oǵı boylap 180° buralıw tap sonday yasheykaǵa alıp keledi. Rombik yasheykada hámme oqlar arasındaqı múyesh 90° . Demek eger obiektlerdiń úsh ólshemli jaylasıwında rombik yasheykanı tańlawdıń ilajı bolsa, álbette sol yasheykanı tańlaw kerek, sebebi monoklinik yasheyka hámme simmetriyanı óz ishine ala almaydı. Eń joqarı simmetriya álbette kub yasheykada bar boladı (ádette apiwayı dúziliske hám óz simmetriyasına iye bolǵan organik emes zatlar sonday yasheykada kristallanıw múmkin).

Kóp atomlı organik zatlar ádette quramalı dúziliske hám hár qiyılı «geometriyalıq kórinis» lerge iye boladı (bunday molekulalar kóbinese «óz» simmetriyalarına iye bolmaydı). Sol sebepli júdá kóp jaǵdaylarda organik molekulalar pás simmetriyalı yasheykalar payda qıladı.



7-Súwret. Elementar yasheykanıń shamalıq formaların kristall qirralaridagi múyeshlerden anıqlaw

Kristall qirları diogonal yaki táreplari boyınsha jaylasadı. Qir tegisligin Miller indeksleri (hkl) menen belgilenedi. Tegislikler elementar yasheyka tárepleri a, b hám c nı a/h, b/k hám c/l noqatta kesip ótedi. Ádette kópshilik

jaǵdaylarda indeksler úlken bolmaǵan pútin sanlardan ibarat boladı. Eger qir indeksleri optik goniometrden anıqlay alsaq olar arasındaqı múyeshti tabıw múmkin. Súwrette keltirilgen mısalda c baǵdarına perpendikulyar kristall keltirilgen. Shegaradaǵı sıızıqlar c ǵa parallel kristall qırralari tegisliklerdi belgileydi. Demek $l=0$ hámme waqıt, d tegislikler arasındaqı aralıq.

Rentgen nurlarınıń ashılǵanına shekem ótkizilgen optik qir múyeshlerin ólshewler oqlardıń salıstırmalı uzınlıqların hám olar arasındaqı múyeshlerdi tabıwǵa imkan jarattı. Rentgen nurları difrakciyası bolsa hár qanday kristall ushın bul parametrlardıń haqıyqıy ólshemlerin tabıwǵa imkan berdi. Tabiyatta 14 hár qıylı kristall pánjere bar. Olar Frankengeymer hám Brabe tárepinen XIX ásirde tabılǵan hám **Brave pánjereleri** dep ataladı. Birinshi ilovada 9 dana elementar yasheyka hám eki dana kóp tarqalǵan primitiv bolmaǵan (noprimitiv) elementar yasheykalar kórsetilgen, bul jerde hár bir yasheykanı xarakterlewshi tiykarǵı simmetriya elementleri kórsetilgen. Pánjereniń hámme noqatları kishi dóngelekler menen belgilengen hám olar translacion hám buralıw simmetriyası esabınan ekvivalent. Hámme pánjerelerde (triklinik pánjereden basqa) inversiya orayı hám keminde bir sáwleleniw tegisligi bar.

Biraq bul pánjerelerde jaylasqan strukturalar hámme waqıt múmkin bolǵan simmetriya elementlerin qabıl qıla bermeydi. Eger hár qıylı simmetriya elementleriniń **14 Brave pánjeresine** sáykesligine hám kristall pánjeredegi strukturanıń múmkin bolǵan simmetriya elementleriniń kombinaciyasına qarap shıqsaq tek 230 hár qıylı simmetriyalı kombinaciyalar kelip shıǵadı. Bul kombinaciyalar 230 hár qıylı kristallografik fazalıq gruppalarǵa tiyisli. Júdá kóp jaǵdaylarda elementar yasheykada atomlar gruppası (molekula) bul yasheykanıń basqa atomlar gruppası menen qandayda bir simmetriya operaciyası arqalı (translacion parqlı) baylanısqa boladı. Máselen elementar yasheykanıń bir bólegi basqa bólegi menen buralıw simmetriyası arqalı yaqi sáwleleniw simmetriyası arqalı baylanısıwı múmkin. Elementar yasheykanıń qayta-qayta kóbiyetuǵın bólegi **asimetrik birlik** dep ataladı.

Kristall bir-birine japsqan bir qıylı elementar yasheykalardan ibarat bolǵanı ushın , kristall strukturasını anıqlaw máselesi atomlardıń elementar yasheykada yaki assimetrik birlik ishinde (eger elementar yasheyka qandayda bir simmetriyaǵa iye bolsa) jaylasıwın tabıwǵa aylanadı.Eger strukturada atomlar jaylasıwında qanday da bir tártipsizlik bar bolsa , bul jaǵdayda elementar yasheykalardaǵı atomlardıń jaylasıwı simmetriya menen baylanısqa bólekshelerde bir qıylı bolmay qaladı hám nátiyjede tabılǵan struktura hámme elementar yasheykalar boyınsha (kristallda) ortalastırılǵan bolıp shıǵadı.Bizge belgili atomlardıń terbeniw shastotası ádette 10^{13} sekund átirapında boladı, biraq tarqalǵan rentgen nurınıń intensivligin esapqa alıw waqtı bolsa salıstırıp bolmaytuǵın dárejede uzaq dawam etedi, sonıń ushın biz waqt boyınsha ortalastırılǵan atomnıń jaylasıwın kóremiz. Kópshilik kristallardıń elementar yasheykası kishi boladı, sebebi atomlardıń óz-ara aralıǵı bir neshe angstrommen ibarat boladı. Mısalı, almaz 1,54 Å aralıqta baylanısqa tetraedrik uglerod atomlarınıń úsh ólshemli túrinen dúziledi. Bul jaylasıwdıń tárepi 3,56 Å bolǵan kubik elementar yasheykası menen belgilew múmkin. Bir karat almazda (tárepi shama menen 4 mm) 10^{21} dana elementar yasheyka bar. RSA da isletiletuǵın tipik kristall shama menen 10^{15} - 10^{18} dana elementar yasheykadan ibarat.

2.1.2. Kristall strukturasınıń analizi

Kristall strukturasınıń analizin izbe-iz keletuǵın úsh etapqa bóliw múmkin:

1. Kristalldan difrakciyalanıp atırǵan nur arqalı elementar yasheykanıń ólshemlerin anıqlaw hám tarqalıp atırǵan nur intensivliklerin ólshew. Difrakcion nur intensivligi tarqatıp atırǵan atomlardıń tábiyatına hám olardıń elementar yasheykada jaylasıwına baylanıslı.

2. Birde bir usıl menen atomlardıń kristalldaǵı jaylasıwın tabıw (dáslepki struktura). Difrakcion maksimumlardı struktura arqalı sáykes ráwishte esaplap shıǵıw múmkin hám eksperimentte gúzetilip atırǵanları menen salıstırıw múmkin.

3. Tabılǵan dáslepki strukturanı jánede anıqlastırıw, tap esaplanǵan intensivlikler gúzetilip atırǵanları menen eksperiment qátelikleri sheńberine mas kelsin.

Difrakcion kórinistiń analizinen eki túrli eksperiment nátiyjelerin alıw múmkin:

1) Tarqalıw múyeshi yáki baǵdarı (20-rentgen nurlarınıń aǵıw múyeshi) menen elementar yasheykanıń ólshemlerin hám formasın anıqlaw

2) Difrakciyalanǵan rentgen nurlarınıń intensivligi, olardıń analizi nátiyjesinde elementar yasheykada jaylasqan atomlardıń jaylasıwın anıqlaw múmkin. Olar elementar yasheykanıń táreplerine qaray tabıladı.

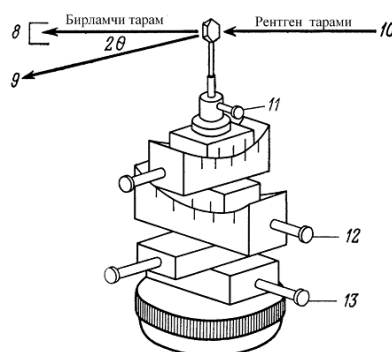
Molekulanıń yáki onıń payda qılıwshılarınıń geometriyasın anıqlaw ushın joqarıda ayılǵan eki eksperiment nátiyjeleri kerek. Kristalldıń tıǵızlıǵı hám ólshemlerin hámde ximiyalıq formulasın biliwbizge elementar yasheykada neshe hám qanday tip atomları barlıǵın anıqlawǵa járdem beredi.

Strukturası anıqlanıp atırǵan kristall álbette monokristall bolıwı kerek, aralas bolıwı múmkin emes. Gúmanlardı joǵaltıw ushın birinshi náwbette ápiwayı mikroskoptan paydalanıladı. Kristall ólshemleri berilgen kólemnen úlken bolsa ol tiǵ eritpe ishinde kesiledi. Anıqıraǵı RSA ushın qolay formadaǵı kristalldı tańlaw kerek, eger onıń ilajı bolmasa onı sferik qılıp qırın shıǵarıw múmkin.

Kristalldı shiyshe talshıqqa kley menen jabıstırıw kerek. Eger kristall ulıwma stabil bolmasa, onı kapillyarǵa jaylastırıw yáki atmosferadan qorǵaw kerek (mısalı, epoksid smolası menen orap). Jáne bir usıl, kristalldıń buzılmawı ushın kapillyarda kerekli ortalıqtı payda qılıw kerek, bul ásirese belok kristalların úyrenip atırǵanda kerek. Kristalldı goniometrik úskenege 9-súwrette kórsetilgenindey jabıstırıladı.

Goniometrik úskene kristalldı rentgen nurına qraǵanda belgili baǵdarda ornalıwǵa hám oraydı tabıwǵa járdem beredi. Onda eki dóń (bir-birine 90^0 jaylasqan) bolıp olar járdeminde kristall baǵdarın ózgartiriw múmkin, hámde kristalldı kóterip túsiriwshi úskeneler bar.

Yasheykanıń ólshemleri hám tıǵızlıq. Elementar yasheykanıń ólshemleri (a, b, c, a, b, g) difraksiya nurlarınıń aǵıw múyeshi 20 mánislerin anıqlaw menen belgilenedi, sebebi hár bir 20 da gúzetilip atırǵan difrakcion maksimum yasheykanıń ólshemleri hám tolqın uzınıǵınıń funkciyası. Yasheykanıń ólshemlerin ólshewdiń eń ápiwayı usılı precession rentgenogrammaların alıwdan ibarat. Bul rentgenogrammalarda keri pánjereni deformaciyanı baǵan jaǵdayda kóriw múmkin. Masshabtı esapqa alıp kórinisten ólshemlerdi esaplap shıǵıw qıyın emes, egerde kameranıń geometriyası hám kristall ornı anıq bolsa.



Kristalldıń tıǵızlıǵın kristall erimeytuǵın, biriniń tıǵızlıǵı kristalldikinen úlkenirek, ekinshisi bolsa azıraq bolǵan suyıqlıqlardıń aralaspasınan anıqlaw múmkin. Sonday eritpe tayarlaw kerek onda kristall súzip de shıqpawı shógipte ketpewi kerek. Keyin bul suyıqlıqtıń tıǵızlıǵın anıqlaw kerek. Endi yasheyka ólshemlerin anıqlasaq bul jaǵdayda 4-mısalda kórsetilgenindey kristall yasheykanıń sostavın anıqlaw múmkin, yaǵnıy qaysı atomnan qansha ekenligin biliw múmkin. Ádette organik zatlar kristallınıń tıǵızlıǵı 1.0-1.5 gr/sm³ atırasında boladı.

1-kristall; 2-jabıstırıwshı kley; 3-shiyshe talshıq; 4-metallıq iyne; 5-kristall ósken suyıqlıq; 6-vosklı probka; 7-shiyshe kapillyar; 8-birlemshi taramdı uslap qalıwshı; 9-detektor; 10-rentgen nırı deregi; 12-oq jay sıyaqlı yustirovka (zamanagóy difraktometrlerde oq jay sıyaqlı yustirovkanıń keregi joq); 13-gorizontál yustirovka.

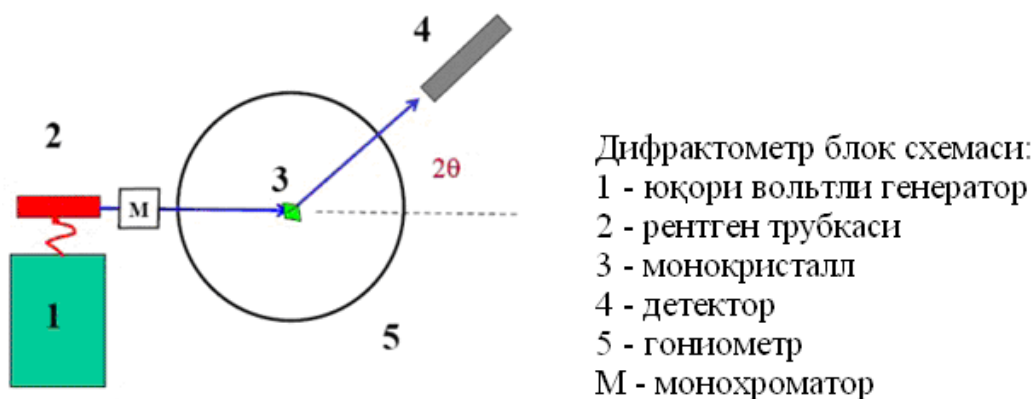
Intensivlikti ólshew usılları. Dáslep birlemshi monoxromatik (kerekli tolqın uzınıǵındaǵı) nurdı alıw difrakciya hádiyyesi ushın kerek, onı alıw ushın ádette standart kristall qollanıladı (ádette grafit kristallı) hám onnan «tolıq»

qaytqan nurdı kollimatorlardan ótkizip úyreniletuǵın kristallǵa baǵdarlanadı (aldın filtrlar hám basqa úskeler fotokameralar ushın isletilgen, házirde isletilmeydi).

Difrakciyalanǵan nurlardıń intensivliklerin ólshew ushın rentgen nurın seziwsheń úskeler isletiw múmkin. Bul ólshemlerdi fotometod (rentgen nurınıń plyonkasında qaraywlardı bahalaw jolı) menen yáki scintillyacion esaplaǵıstı detektor sıpatında isletiw jolı menen ótkiziw múmkin.

Fotometodta kameradaǵı plyonkanı sonday jaylastırıw kerek kameradan birlemshi rentgen nurı óte alsın. Kameranı sonday jasaw kerek plyonkadaǵı reflekslerdi indekslewde qátelesiwler bolmawı kerek, misalı precession kamera, kerı pánjereni deformaciyalanbaǵan jaǵdayda kirgiziledi. Aldın (1950-70-jıllar) kóp hám hár qıylı kameralar bar bolıp sáykes rawishte syomka metodikaları bar edi. Intensivliklerdi bahalaw principi plyonkadaǵı qarayıw tártibin refleks intensivligi menen baylanıstırıdan ibarat. Baylanıs tuwrı sızıqlı bolmaǵanı ushın hár qıylı úskeler isletilgen. Biraq sońǵı waqıtta difrakciya intensivliklerin ólshewde tek avtomatik difraktometrler qollanıla baslandı hám nátiyjade fotometodtaǵı kameralar umıtıp jiberildi.

Intensivlikti ólshewde ekinshi usıl difraktometriya. Bul jaǵdayda difrakciyalanǵan nur detektor menen uslanadı (ádette scintillyacion esaplaǵıshlar arqalı) hám intensivlik elektron apparatura menen jazıp alınadı. Bul ásbapta difrakcion piklardı detallarǵa bólip(skanlap) úyreniw múmkin yáki piktiń oraylarınıń intensivliklerin anıqlaw múmkin yáki onıń integral intensivliklerin anıqlaw múmkin. Intensivlikti tabıwda anıqlawlar kiritiw ushın ádette fon intensivlikleri esapqa alınadı.



8-Сúwret. Дифрактометрдің (4 оқ бойынша айланыш) схематик кóриниси

Hámme qılınıp atırǵan processlerdi EEM ǵa jalǵap basqarıwdı oǵan tapsırsaq bul jaǵdayda avtomatik rentgen difraktometrди alamız. Házirgi eksperimentlerde tek avtomatik difraktometrler isletiledi. 8-súwrette difraktometrди схематик kóриниси keltirilgen.

Rentgen difraktometrde kristalldı birlemshi rentgen nurına oraylastırıladı, детектор bolsa ekvatorial tegislikte (gorizontal) háreket qıladı, sol tegislikte kristall da birlemshi nur da jatadı. 20 múyeshin детектор jaǵdayın difrakciyalanǵan nur maksimumına qarap belgilenedi. Difraktometrde kristall ǵarezsiz 4 оқ бойынша aylanadı. Bir neshe refleksler anıqlanıp indeksleskennen keyin hámme múmkin bolǵan refleksler ushın 4 múyeshti avtomatik tárizde esaplap tabıw múmkin. Hár bir reflekstıń intensivligin детектор járdeminde ólshew múmkin boladı.

2.1.3. Kristallografiyalıq parametrlerdі anıqlaw hám eksperimental maǵlıwmatlardı jıynaw

Kristall dúzilisin rentgen nurınıń difrakciyası arqalı úyreniwden tiykarǵı maqset onıń strukturasın atomlardıń fazada jaylasıwı dárejesinde anıqlawdan ibarat (obrazlı qılıp aytqanda onıń dúzilisin júdá úlkeyttiriwshi mikroskop arqalı kóriw). Eger biz fazada molekula atomlarınıń jaylasıwın anıq bilsek, bul jaǵdayda olar arasındaǵı aralıq, válent múyeshleri hám molekula

geometriyasınıń basqa detalların esaplap shıǵıwımız múmkin, máselen atomlardıń qanday da bir tekislikte jatıwı, atomlar gruppasınıń tekislikten burılıwı, cikller bar bolsa konformacion jaǵdaylar hám t.b. Bazı jaǵdaylarda alınǵan fazalıq dúzilis haqqındaǵı nátiyjeler belgisiz bolǵan jańa zattıń dúzilisinen xabar beriwı múmkin. Bul nátiyjeler zat dúzilisini onıń ximiyalıq qásiyetleri menen baylanıstırıw ushın ximiklerge (biofizikler, bioximikler) hawaday zárúr. Ximiyalıq dúzilisi (formulası) anıq bolǵan zatlar ushın bolsa bul izleniw molekulanıń nazik geometriyasın biliwde járdem beredi, bul bolsa óz nábwetinde zattıń ximiyalıq qásiyetlerin túsiniwde járdem beredi hám teoriyalıq izleniwler alıp barıwshılar (elektron struktura qásiyetlerin anıqlaw) ushın kerekli nátiyje bolıp xızmet qıladı.

Qalay rentgen nurınıń monokristalldaǵı difrakciyası arqalı zattıń molekulyar dúzilisini anıqlaw múmkin, bunı túsiniw ushın tómendegi sorawlarǵa anıqlıq kiritilip barıladı:

1. Nege zat suyıqlıq yaki gaz jaǵdayda emes, kristall jaǵdayda bolıwı kerek,
2. Nege rentgen nuri isletiledi basqa optik nur emes,
3. Strukturanı anıqlawshı apiwayı eksperiment etapları nelerden ibarat,
4. Ne ushın bazı jaǵdaylarda strukturanı anıqlaw protsesleri awır keshedi,
5. Tabılǵan strukturanıń anıqlıq dárejesi ne menen belgilenedi.

Rentgen difrakciyasına tiykarlanǵan metod zattıń tek kristall jaǵdayında ǵana isleydi, biraq zat hár qanday temperaturada, basımda hám basqa fizikalıq jaǵdaylarda bolıwı múmkin. Bul metod hár qıylı zatlardıń (ápiwayı vodorod atomınan belok (ferment) molekulalarına shekem) dúzilisini hám kristalldaǵı taqlanıwın anıqlaydı. Bul metodtıń organik hám bioorganik zatlardıń dúzilisini anıqlawdan tısqarı, organik emes zatlar dúzilisini anıqlawda da ornı úlken. Mısalı, silikatlar, minerallar ximiyasında hám basqa organik emes zatlar dúzilisiniń sırların tabıwda kerekli usıl bolıp xızmet qıladı.

2.2. Fiziologiyalıq aktiv zatların metallı kompleksleriniń termodinamikalıq parametrlerin anıqlaw usılları

2.2.1. Konduktometriyalıq titrlew

Eritpelerdiń elektr ótkiziwshiligi FEP30 (Mettler Toledo, USA) konduktometri járdeminde $25 \pm 1^\circ\text{C}$ temperaturada duzlı eritpelerdiń turaqlı koncentratsiyasına geterociklli aminler eritpesin qosıp barıw arqalı alıp barıldı. Tájiriybe barısında geterociklli aminler úlgileri 20 ml etanolda yamasa acetonda eritildi, sońınan duzlı eritpelerdiń turaqlı (10^{-3}M) koncentratsiyasın belgili izbeizlikte 0,01 M koncentratsiyalı alkaloid eritpesi menen suyıltırıp barıldı.

Alınğan nátiyjeler styudent kriteriyasın esaplawdıń ayırmashılıǵı tuwrıdan-tuwrı bolmaǵan usılı arqalı statistikalıq qayta islendi. Statistikalıq isenimli ayırmashılıqlar sıpatında $P < 0,05$ ke teń bolǵandaǵı mánisleri alındı. Barlıq anıqlanǵan kórsetkishlerdiń ólshem birlikleri SI birlikler sistemasında berilgen.

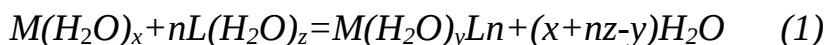
2.2.2. Metallokomplekstiń termodinamikalıq parametrlerin anıqlaw

Kompleks paydsa bolıw reakciyası payda bolsa, ΔS^0 nıń ózgeriwi sistemada ligandlardıń sanı (i) kemeyiwi nátiyjesinde translyacion entropiyasınıń (ΔS_{trans}) , yaǵnıy háreket entropiyasınıń ózgeriwi menen baylanıslı boladı. Esaplawlarǵa kóre $\Delta S_{\text{trans}} = -94i \text{ Dj/mól K}$. Anıǵıraq esaplaw waqtında aylanıw, terbelis hám basqa háreketlerdiń ózgeriwin esapqa alıw kerek. Polidentat ligandlar menen koordinaciya qılıw waqtında sistemaniń tártipleniwi kóbeyedi, sebebi ligand koordinaciya ushın eń maqul konfiguraciyanı iyeleydi. Nátiyjede ΔS^0 dıń mánisi teris belgige iye bolıp qaladı. Demek, gaz sıyaqlı jaǵdayda kompleks payda bolıw entropiyasınıń mánisi teris boladı. Entropiyanıń bunday ózgeriwi kompleks payda qılıwǵa tosqınlıq qıladı, sebebi bunda ΔG^0 artadı hám turaqlılıq konstantası kemeyedi. Bunday jaǵdayda kompleks payda bolıw reakciyası ketiwi ushın ($\Delta G^0 < 0$) entalpiyanıń ózgeriwi

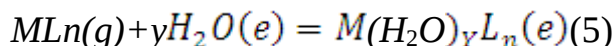
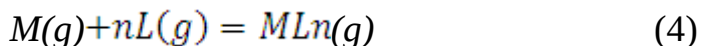
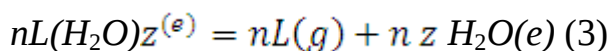
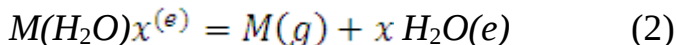
teris bolıwı shárt ($\Delta H^0 < 0$). Yaǵnıy, kompleks payda bolıwı ushın reakciya ekzotermik bolıwı kerek.

Eger kompleks payda bolıw reakciyası inert eritpelerde júz berse, onda bunday reakciyalar gaz jaǵdayındaǵı reakciyalarǵa uqsaydı, sebebi metall ionı hám ligandlar inert eritpeniń molekulaları menen bir-birine tásir qılmaıdı. Sonıń ushın bunday reakciyalar ushın da $\Delta S^0 < 0$.

Endi entropiyanıń ózgeriwın kúshli σ -donorlı qásiyetke iye bolǵan suwda kórip shıǵamız. Metall ionı suw eritpesinde gidratlanǵan jaǵdayda bolǵanı ushın kompleks payda bolıw reakciyası sol gidratlanǵan suw molekulaların ligand L ǵa almasıw reakciyası dep qabıl qılsa boladı (bólekshelerdiń zaryadları kórsetilmegen):



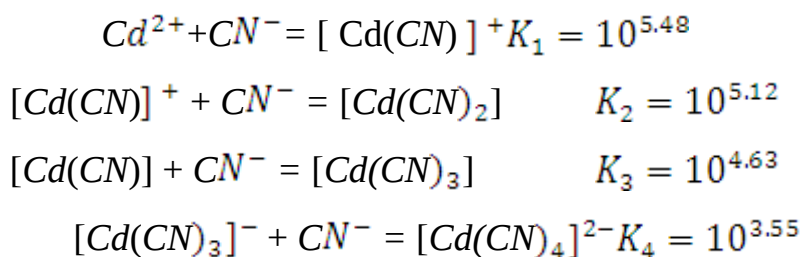
Bul ulıwma jaǵdayda jazılǵan kompleks payda bolıw reakciyasın tómendegi bir neshe basqıshqa iye reakciyalardan ibarat dep qabıl qılsa boladı (e-eritpe, g- gaz tárizli jaǵday belgisi):



Entropiya xarakteristikası boyınsha (1) reakciyalardı eki túrge bóliw múmkin. Jumsaq donor hám akceptorlardan gidrataciyanıń róli kem, sonıń ushın $\Delta S^0 < 0$. Qattı donorlar hám akceptorlardıń elektro statik xarakteristikaları joqarı, olar suw dipolların gidratation strukturalarǵa aylandırıp tártiplestiredi. Kompleks payda boılıw waqtında bul strukturalar buzıladı hám sistemanıń entropiyası artadı. Biraq bul effekt nátiyjesinde ΔS^0 dıń artıwı, bári-bir M hám L dıń birigiwi nátiyjesinde ΔS^0 dıń kemeyiwinen kishi. $\Delta S^0 > 0$ bolıwı kompleks payda bolıw reakciyasınıń ketiwine imkaniyat jaratadı. Kóbinshe “elektrostatik” komplekslerdi suw eritpelerinde turaqlı bolıwı entropiya faktori menen baylanısqan. Bunday komplekslerdiń payda bolıw reakciyası endotermik bolsa da, entropiya faktori olardıń turaqlılıǵın saqlap qaladı.

2.2.3. Ligand-kation tipindeki kompleks stexiometriyasını anıqlaw

Ádette turaqsızlıq konstantalarının mánisleri kompleks bólekshede ligandlardın sanı artıp barıwı menen kemeyedi. Mısalı:



Demek, eger ligand (L) metall ionınıń (M) eritpesine qosılsa, baslanğısh kompleks ML bóleksheleri tez payda boladı. Ligandtıń konsentraciyası artıwı menen ML₂ konsentraciyası tez kóbeyip, ML konsentraciyası kemeyedi. Keyin ML₃ tiń konsentraciyası kóbeyip, ML₂ hám ML konsentraciyaları kemeyedi h.t.b. Bul qubılıs quramında eń kóp ligand (N) bar kompleks ML_N payda bolǵansha dawam etedi. Bunda ligandtıń konsentraciyası úlken bolıp basqa túrli kompleks payda bolmawı kerek.

Ligandlardın sanınıń kóbeyip barıwı menen basqıshpa-basqısh konstantalardıń kemeyiwine sebep tómendegilerden ibarat: 1) statistik faktorlar; 2) ligandlardın sanı artıp barıwı menen fazalıq qıyınshılıqları artıp barıwı (eger ligandtıń ólshemleri eritiwshi molekulalardıń ólshemlerinen úlken bolsa); 3) zaryadlangan ligandlar ushın elektrostatik óz-ara tásir etiw faktorları.

Statistik faktorlarǵa basqıshpa-basqısh turaqlılıq konstantalar hám komplekslerde bolǵan ligandlardın sanı (n) hám eń úlken sanı (N) arasındaqı baylanıslar kiredi. Bunday baylanıstı tabıw ushın metall ionınıń koordinacion sanı tómendegi kompleksler ishinde ózgermeydi dep oylaymız. $[M(\text{H}_2\text{O})_N] \dots [M(\text{H}_2\text{O})_{N-n}L_n] \dots [M L_N]$. $[M(\text{H}_2\text{O})_{N-n}L_n]$ bóleksheden ligand ajıralıp shıǵıp ketiwi ushın n jaǵday bar, $[M(\text{H}_2\text{O})_{N-n+1}L_{n-1}]$ bólekshege bolsa ligand $N-n+1$ jaǵday bar. Demek, $[M(\text{H}_2\text{O})_{N-n+1}L_{n-1}]$ den $[M(\text{H}_2\text{O})_{N-n}L_n]$ ge ótiwin qantas itimallıǵı $(N-n+1)$ ge tuwrı proporcional. Soǵan uqsap $[M(\text{H}_2\text{O})_{N-n}L_n]$ dan $[M(\text{H}_2\text{O})_{N-n+1}L_{n+1}]$ ǵa ótiwdiń qatnas itimallıǵı $(N-n)/(n+1)$ ǵa tuwrı

proporcional. Joqarda keltirgen statistik pikirlerge tiykarlanıp tómendegi teńlemenı jazsaq boladı .

$$\frac{K_{n+1}}{K_n} = \frac{(N-n)}{(n+1)} \cdot \frac{(N-n+1)}{n} = \frac{n(N-n)}{(n+1)(N-n+1)}$$

29-kestede Ni^{2+} - NH_3 sistema ushın ($N=6$) tájiriybede tabılǵan hám esaplangan K_{n+1}/K_n mánisleri keltirilgen. Bul kesteden kórinip turıptı, hár qaysı tájiriybede anıqlanǵan K_{n+1}/K_n qatnastan kishi. Bunday nızam basqa sistemalar ushın da tákirarlanadı. Demek statistik faktorlardan tısqarı kompleks payda bolıwda basqa faktorlarda úlken áhmiyetke iye.

Bazı jaǵdaylarda tájiriybede tabılǵan K_{n+1}/K_n mánisler júdá úlken, yáki júdá kishi. Buǵan bir neshe sebep bolıwı múmkin: 1) kompleks payda bolıwdıń bazı basqıshlarında metall ionınıń koordinacion sanı yáki gıbridizaciyası keskin ózgeredi; 2) koordinaciyanıń belgili basqıshında ózine tán fazalıq tásir payda bolıwı; 3) kompleks payda bolıwdıń belgili basqıshında metall ionınıń elektron strukturasınıń keskin ózgeriwi. Keltirilgen sebeplerge mısallar keltiremiz. Sınap (II) niń galogenli kompleksleri ushın K_3/K_2 mánisleri anomal kishi. HgX_2 molekulalarda atomlar bir sızıqta jaylasqan. $[\text{HgX}_4]^{2-}$ ionlar bolsa tetraedrikdúziliske iye. HgX_2 den $[\text{HgX}_3]^-$ ke ótkende oraylıq ion sp-gıbridizaciya dan sp^2 -gıbridizaciyaǵa ótiwi kerek. Sonıń ushın da K_3/K_2 mánisi júdá kishi boladı. K_3/K_2 mánisi cink (II) ni sp^3 - gıbridizaciya jaǵdayınan sp^3d^2 -gıbridizaciya jaǵdayına ótiw menen túsindirsek boladı. Ag^+ - NH_3 sistema ushın K_2/K_1 , sebebi sp-gıbrid struktura $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ komplekske tiyisli.

Ni^{+2} - NH_3 sistema ushın tájiriybeden hám statistik formuladan tabılǵan K_{n+1}/K_n mánisleri.

K_{n+1}/K_n	Tájiriybe	Statistik formula
K_2/K_1	0,28	0,417
K_3/K_2	0,31	0,533
K_4/K_3	0,29	0,562
K_5/K_4	0,36	0,533
K_6/K_5	0,2	0,417

Kóp metall ionları 2,2-ekipiridil menen tris-komplekslerdi, yaǵnıy bir metallǵa úsh bidentat ligand birikken komplekslerdi payda qıladı, biraq 6,6-ekimetil-2,2ekipiridil menen tek bis yáki monokomplekslerdi payda qıladı. Bunıń sebebi ligandtaǵı metil gruppalarda. Bul gruppalar kompleks payda bolıwǵa kúshli fazalıq qıyınshılıqlardı júzege keltiredi (sterik faktorlar). Endi metall ionınıń elektron strukturasınıń kompleks payda bolıwın belgili basqısha keskin ózgeriw kiritiwine mısal keltiremiz. Temir (II) niń 1,10-fenantrolin yáki 2,2-ekipiridil menen kompleks payda qılıwda K_3 mánisi K_2 mánisten úlken. Bunıń sebebi sonnan ibarat, temir (II) nıń tris kompleksleri diamagnet boladı (elektron konfiguraciya d^6 , yaǵnıy kishi spin jaǵday), mono- hám bis-komplekslerde bolsa tórt juplaspagan elektron bar (joqarı spinli d^6 jaǵday). Úshinshi ligand qosılǵan waqıtta temir (II) niń elektron jaǵdayı d^6 dan d^5 ǵa ótedi hám entalpiya keskin ózgeredi, sebebi e_g -elektronlar bosastırıwshı orbitallarda jaylasqan boladı. Nátiyjede K_3 mánisi K_2 mánisten úlken boladı.

III BAP. IZERTLEW NA'TIYJELERI HA'M WOLARDI' DODALAW

3.1. Fiziologiyalıq aktiv zatlardıń metallı kompleksleriniń strukturasını ańıqlaw

3.1.1. Qayta islew hám strukturanı ańıqlaw

Kristall strukturasını ańıqlawdıń etapların sxematik tárizde kórsetiw múmkin, biraq biz bul etaplarǵa qısqasha taqtap ótemiz.

1.RSA ushın sáykes kristallardı alıw (ósiriw) bir qansha qıyın (uzaq) procedura. Ideal kristall ólshemleri 0.2-0.4 mm (neytronografiya ushın úlkenirek kristallar kerek boladı). Kerekli ólshemdegi úlgiardi ósiriw ushın hár qıylı eritiwshilerdi (hám kombinaciýaların) tekserip kóriw kerek. Ósiriwde anıq bir metodika joq temperaturanı, basımdı ózǵertiriw, ultradawıslı hám joqarı elektromagnit shastotalı vannalardan da paydalanıw múmkin.

2.Birinshi náwbette elementar yasheyka ólshemlerin hám fazalıq grúppa ańıqlanadı. Fazalıq grúppa difrakcion kórinistiń sóngen reflekslerin qıdırıp tabadı. Házirgi zaman eksperimentlerinde joqarıda ayılǵanlar eksperimenttiń dáslepki etaplarında difraktometrlerde avtomatik ráwishte analiz qılıp tabıladı yáki usınıs etiledi.

3.Kristalldıń tıǵızlıǵı (d_{obs}) flotacion metod penen tabılǵannan soń (anıqlıq 0.2%) elementar yasheykada jaylasqan molekulanıń Brutto formulasın joqarı anıqlıqta tabıw múmkin. Eger elementar yasheykada neshe eritiwshiniń molekulasını tapsaq (eger ol kristallda bolsa), ol jaǵdayda kristallda hámmesi qosılıp ne barlıǵın tawıp alamız (d_{cal}). Eger molekulyar awırılıǵı (sostavı) belgisiz bolsa bul jaǵdayda struktura tolıq sheshilgennen soń anıq boladı. Házirgi waqıtta kristallografik eksperiment avtomatik tárizde orınlanıp, júdá tezlesip ketkennen soń bul etap orınlanbay qaldı.

4.Strukturanı aqırına shekem alıp barıw kerekpe yáki kerek emespe usı etapta sheshiledi. Hámme faktorlardan tısqarı tómendegilerdi tárezige salıp qoyıw kerek: a) difrakcion kórinis tazama, reflekslerdiń ekileniwi joqpa, mozaik

kristall emespe yáki soǵan uqsas struktura analizin quramalastırıwshı basqa faktorlar gúzetilip atırǵan joqpa? b) KBSD da struktura analogı barma yáki joqpa, eger bar bolsa strukturanı anıqlaw qanshelli zárúr? Hámmesi ornında bolsa ǵana izleniwler dawam ettiriledi.

5. Keyingi etap difrakcion maksimumlardı difraktometrde dizimge alıw. Registraciya ápiwayı 4 aylanalı difraktometrlerde yáki koordinatalı (kóp kanallı) difraktometrlerde orınlanadı. Ápiwayı molekulyar kristall ushın 500 den 5000, eger molekula úlkenirek bolsa onnan da kóp difrakcion maksimumlar gúzetiledi. Integral intensivlikti anıqlaw, geometrik hám basqa dúzetiwler kiritiw hám zárúr bolsa bir shkalaǵa keltiriw kerek boladı ($I(F(hkl))$ yáki $I(F(hkl))^2$ massivi dúziledi).

6. Shamalap struktura yáki fazalardı tabıw. Ádette «tuwrıdan-tuwrı» usılın qollap fazalar qıdırıladı. Patterson kartasın dúzip soń awır atomdı tawıp (eger ol strukturada bolsa) modeldi qıdırıw da múmkin. Qıdırılıp zattıń modeli basqa fiziko-ximik qásiyetleri izleniwshiniń oyında turıwı kerek.

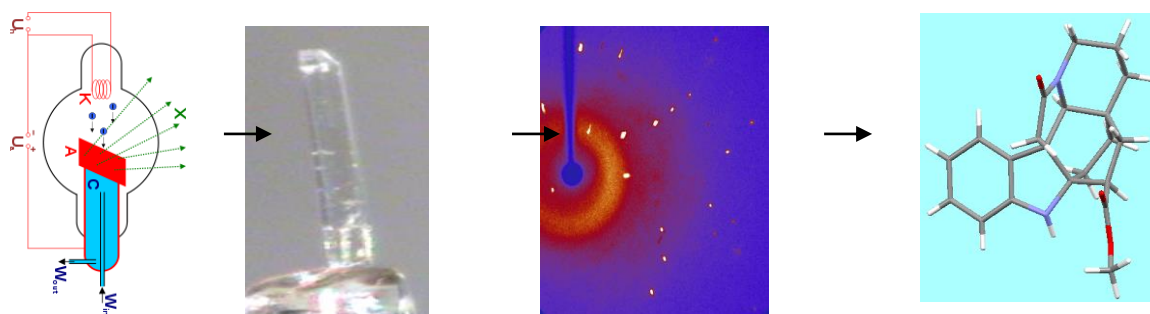
7. Qanıǵarlı shamalıq struktura ximiyalıq kóz qarastan aqılǵa sıyatuǵın bolıwı, gúzetilip atırǵan hám esaplanǵan struktura faktorları óz-ara sáykes keliwi kerek. Strukturanı anıqlastırıw processleri ótkizilgen bolıwı hám joqarıda ayılǵan kriteriyalardı qanıqtırıwı shárt.

8. RSA nıń jáne bir jeńisi, eger molekulada xiral orayı bolsa, onıń absolyut konfiguraciyasın tabıw múmkinligindedur. Biraq molekulada rentgen nurların kúshli jutıwshı atom barlıǵı kórinedi. Bul metod júdá kóp tábiyiy organik hám sintetik zatlar absolyut konfiguratsiyasın anıqlawda qollanıladı.

3.1.2. Kristallografiyalıq parametrlerdi anıqlaw hám eksperimental maǵlıwmatlardı jıynaw

Ádette optik (yaki elektron) mikroskopta obiektten tarqalǵan nur kerekli linzalar arqalı qayta jıynalıp (fokuslanıp) kerekli ólshemde úlkenlestiriledi. Rentgen nurları atomlardagı elektronlardan tarqaladı, biraq olardan tarqalǵan rentgen nurların qayta fokuslawdıń ilajı joq, sonıń ushın atomlardı joqarıda

aytılğan principe qayta kóriwdiń ilajı joq. Biraq qayta fokuslaw protsesin quramalı matematik jol menen modellew múmkin. Bul matematikalıq jol- zattan tarqalğan nurdıń Fure sintezi- kristalldıń molekulyar dúzilisini difrakcion jol menen anıqlawda tiykarǵı jol bolıp esaplanandı. Tómendegi súwrette optik mikroskopta apiwayı úlkeyttiriw hám rentgen nurınıń difrakciyasına tiykarlanǵan metodlardan uqsaslúqlar salıstırılǵan.



9-Súwret. rentgen nurınıń difrakciyası

Rentgen nurları difrakciyası. Rentgen nurları difrakciyadan paydalanılǵanda difrakcion kórinis difraktometr járdeminde jazıp alınadı. Kristallda ishki tártip kúshli bolǵanınan anıq rawshan difrakcion kórinis payda qıladı, biraq tarqalǵan nur kórinisti zamanagóy linzalar sisteması arqalı qayta fokuslawdıń ilajı joq. Sonıń ushın kristallograf objekt kórinisiniń matematikalıq modelin EHM nen paydalanıp qaytadan payda qıladı. 1 - Nur deregi- rentgen trubkesi(sxematik kóriniste keltirilgen): qızdırılǵan katodtan (K) shıǵıp atırǵan erkin elektronlar katod hám anod (A) aralıǵında úlken potenciallar parqı ($U_a=40-60$ Kvolt) esabınan tezlestirilip (Cu yaki Mo tiykarlı) anodtı bombardirovka qılıp rentgen nurı payda qılınadı. Anod barqulla suw (C) menen suwıtılıp turıladı. 2 - Monokristall (ólshemleri ádette 0,1-0,5 mm) 3 - Difrakcion kórinisler toplamı (kristall qandayda bir stacionar jaǵdaydaǵı difrakcion kórinisi) 4 – Tarqatıwshı obekt modeli matematikalıq esaplawlar arqalı payda qılınǵan

Strukturanıń tuwrılıǵın tekseriw programmaları. Keyingi waqıtta IUCr (International Union of Crystallography (<http://www.iucr.org>)) ilimiy jámiyeti tabılǵan strukturanıń qanshelli tuwrılıǵın anıqlawshı kriteriyaların kiritti hám olardı «Platon» programması arqalı avtonom tárizde yáki internetten online rejiminde tekserip kóriw múmkin bolıp qaldı. Tekseriw sonday quramalı onda

anıqlanğan strukturaniń hámme «qaweterli jay» (alart) ları mayda-shúyde detallarına shekem analiz qılınadı. RSA anıqlastırıwdıń aqırǵı etaplarında tawılğan struktura haqqındaǵı informaciya «sif» (crystall information file) fayl kórinisinde jıynaladı hám onı aqırına shekem analiz qılınadı. Strukturadaǵı hámme «qaweterli jaylar» kerek dárejesine qarap **A,B,C,D,E** hám taǵı basqa alart larǵa bólinedi hám olar bar bolsa álbette diagnostika qılınadı, sebebi kórsetiledi. Eger tawılğan strukturada baslanǵısh háriplerdegi (**A,B**) alart lar bar bolsa struktura jiddiy qáteler menen tawılğan bolıp shıǵadı. Demek usı qátelerdi anıqlap, joq qılıw jolların qıdırıw kerek boladı. Eger qáteler tawılıp olardıń joq qılıw ilajı bolmasa, payda bolıw sebeplerin qıdırıp hám onı túsindiriw kerek boladı. Bolmasa struktura haqqındaǵı material shala hám jiddiy ilimiy jurnallarda basılıp shıǵıw ushın jeterli emes dep esaplanadı (mısalı: Acta Cryst. hám basqalar).

Kembridj kristall strukturalar informacion orayı. Ótken ásirdeń 60-70- jıllardan baslap RSA metodınıń keskin ósiwi (apparatura hám programmalastırıwdıń quramalı) natiyjesinde molekulyar struktura haqqındaǵı dúnya boyınsha úlken muǵdardaǵı informacion materiallar toplana basladı. Olar basılıp shıqqan hár qıylı ilimiy jurnallarda tarqalıp ketken edi. Strukturalıq materiallardı bir jerge jıynaw nátiyjesinde bolsa Kembridj kristall strukturalar informacion bankı payda boldı. Házirde oǵan analog rawishte organik emes zatlar hám belok zatlardı strukturaları bankı bar.

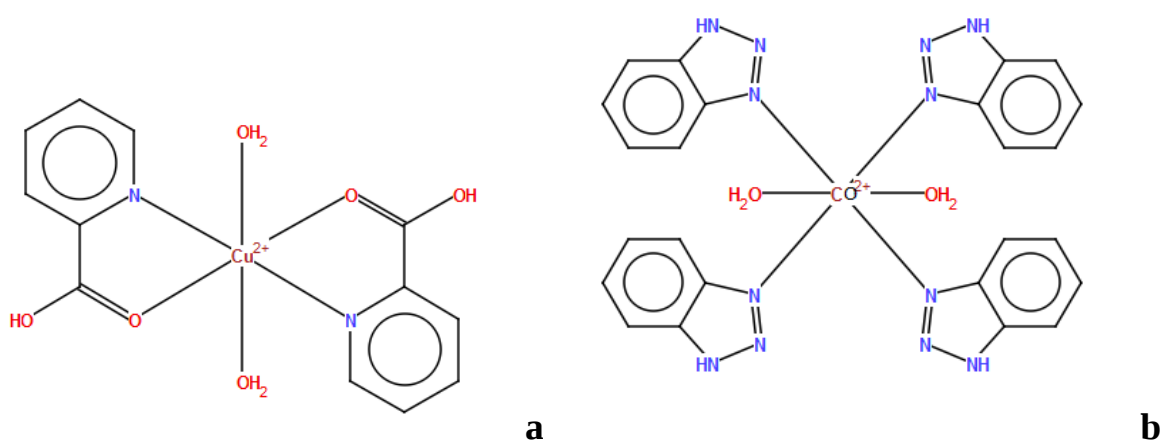
Kembridj kristall strukturalar informacion bankı (KSIB) millionnan artıq organik (metalloorganik, tabiiy, sintetik) zatlar kristall strukturaları haqqındaǵı informacion materiallarǵa iye. Bul informaciya dúnya boyınsha basıp shıǵarılǵan ilimiy jurnallardan toplanǵan.

3.1.3. Monokristallardıń rentgen-strukturalıq analizi

Házirde jiddiy ilimiy jurnallar redakciyası avtorlar tárepinen anıqlanğan strukturanı álbette SSDS (Cambridge Crystal Data Centre) da depozit qılınıwın talap etedi hám strukturalar bankde avtomatik tárizde jıynaladı.

Bank óziniń programmallasqan qıdırıw qabıǵına iye bolıp hár qıylı ilimiy izleniwler alıp barıw imkaniyatlarına iye hám qıdırıw isleri álbette qabıqtıń instrukciyalarında keltiriledi. Joqarı oqıw hám Akademik ilmiy orınlar ushın onshellı qımbat bolmaǵan Bank licenziyalanǵan bolıp SSDS tárepinen hár jılı jańalanıp turıladı.

Teoriyalıq jaqtan pikolin kislotası Cu^{2+} ionı menen 2:1 qatnasta (ligand:kation) baylanıswı RSA usılı menen tastıyıqlap berilgen, bul komplekstiń stexiometriyasın anıqlawda keń imkaniyat jaratadı.

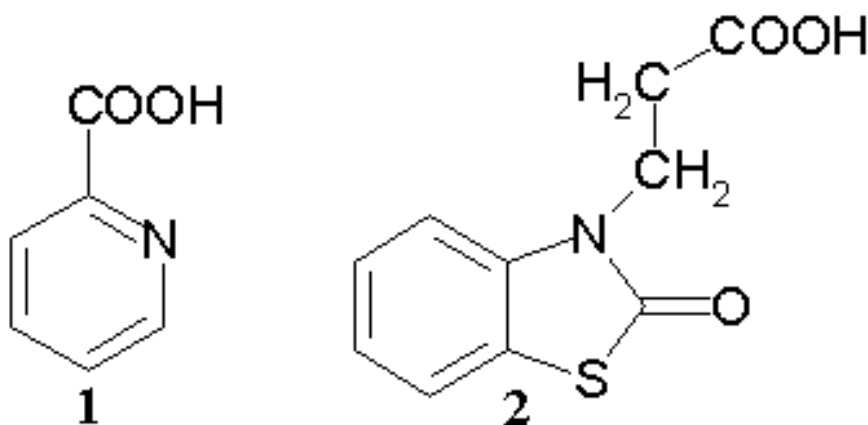


Sxema. Cu^{2+} ionınıń pikolin kislotası menen turaqlı xelatlı yaǵnıy bidentantlı kompleks koordinaciyalıq birikpesiniń (a) hámde Co^{2+} ionınıń benzotriazol menen turaqlılıǵı kem bolǵan monodellant kompleks koordinaciyalıq birikpesiniń (b) itimallıǵı eń joqarı bolǵan strukturaları.

3.2. Fiziologiyalıq aktiv zatlardıń metallı kompleksleriniń turaqlılıǵın anıqlaw

3.2.1. Konduktometriyalıq titrlew

Pikolin kislotası hám benzotriazol sıyaqlı geterociklli aminlerdi obiekt sıpatında izertlewdown maqset – olardıń strukturasındaǵı elektronoakceptorlıq funkciyalardı támiyinlewshi gruppalardıń bar bolıwı menen baylanıslı.



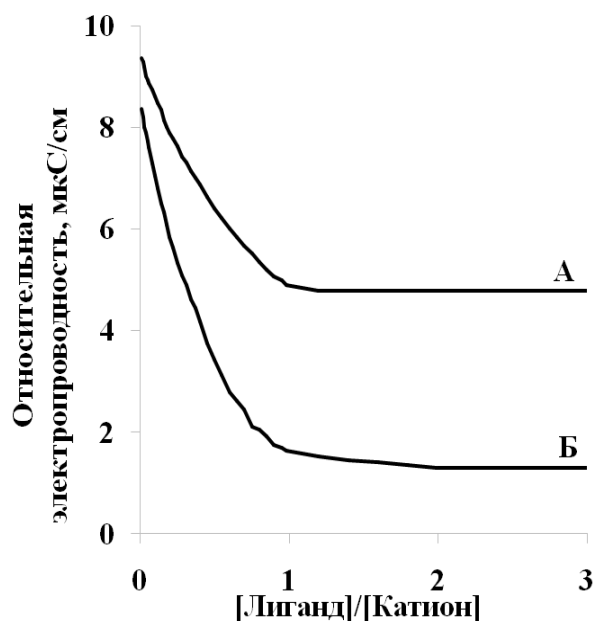
10-Súwret. Pikolin kislotası (1) hám benztriazol (2).

Házirgi kúnde ámeliytta ósimliklerge qaraǵanda keń paydalanılıp atırǵan fiziologik aktiv birikpelerdiń kópshiligin aril- hám geterilkarbon kislotalar (fenoksisirke, naftilsirke, benzoksazol, benzotiazol, benzimidazol tuwındıları...) payda etedi. Jáne sol nárese belgili sanaatta, awıl xojalıǵında hám medicinada qollanılıp atırǵan ximiyalıq zatlar quramında bir túrdegi zattankóre eki yáki onnan artıq zatlardıń birgelikte tásir kórsetkendeǵi dárejesi bir qansha joqarı bolıwı gúzetiledi (sinergizm). Sonıń ushın túrli ligandlar tiykarında aralas ligandlı bioaktiv komplekslerdi alıw nátiyjeli boladı.

Pikolin kislotasın hám benztriazoldı rentgen-strukturalıq analiz járdeminde úyreniw arqalı alınǵan maǵlıwmatlar yaǵnıy Cu^{2+} ionınıń pikolin kislotası menen turaqlı xelatlı yaǵnıy bidentantlı kompleks koordinaciyalıq birikpesiniń hámde Co^{2+} ionınıń benztriazol menen turaqlılıǵı kem bolǵan monodenant kompleks koordinaciyalıq birikpesiniń itimallıǵı eń joqarı bolǵan strukturaları konduktometriyalıq usıl menen tekserilip kórildi.

3.2.2. Ligand-kation tipindegi kompleks stexiometriyasın anıqlaw

Pikolin kislotası hám benztriazol qatnasında Cu^{2+} ionınıń ha'm Co^{2+} ionınıń duzlarının' spirtli yamasa atsetonli' eritpelerindegi elektr o'tkiziwshiligin u'yreniw arqalı bul diterpenoidlar izertlengen kationlar menen kompleks birikpeler payda etetug'ınlıǵ'ı da'liyillep berildi (-súwret).



11-Súwret. Pikolin kislotası hám benztriazol qatnası'nda Cu^{2+} ionınıń (A) ha'm Co^{2+} ionınıń (B) duzlarınıń etanoldag'ı ha'm atsetondag'ı eritpelerin konduktometriyalıq titrlew iymek sıızıqları ko'rsetilgen. Ortalıq: 10^{-3}M CuSO_4 suwlı eritpesi ($V=20\text{ ml}$, $t=25^\circ\text{C}$), pikolin kislotası hám benztriazoldıń dáslepki koncentraciyası $0,02\text{ M}$.

Ta'jiriybeden alıng'an mag'lıwmatlardı analizley otırıp, lagoxilin tuwındılarının' kontsentratsiyasınıń artıwı menen eritpenin' elektr o'tkiziwshiligi o'zgerip barıwı ha'm son'ınan bir tegislikke shıg'atug'ınılıg'ı ko'rsetip berildi.

Bul koncsentratsiyalarda berilgen birikpenin' cink ha'm silitili-jer metalları kationları menen maksimal baylanısıwı a'melge asırıladı. Titrlew iymek sıızıg'ındag'ı maksimal baylanısıw noqatında lagoxilin tuwındılarının' eki valentli kationlar menen etanolda ha'm atsetonda kompleks payda etiw processinin' mug'darlıq xarakteristikaları esaplap shıg'ıldı.

Cu^{2+} ionınıń pikolin kislotası menen turaqlı xelatlı yaǵnıy bidentantlı kompleks koordinaciyalıq birikpesiniń 2:1 qatnasta hámde Co^{2+} ionınıń benztriazol menen turaqlılıǵı kem bolǵan monodenant kompleks

koordinatsiyalıq birikpesiniń 4:1 qatnasta bolǵan strukturaları konduktometriyalıq usıl menen kórsetip berildi

3.2.3. Metallokomplekstiń termodinamikalıq parametrlerin anıqlaw

Lagoxilin tuwındılarının' eki valentli kationlar menen etanolda ha'm atsetonda kompleks payda etiw processinin' termodinamikalıq xarakteristikaları: $K \times 10^4$ – kompleks payda etiw konstantası; r –payda bolg'an komplekslerdin' Stoks boyınsha radiusları (Å); ΔG – kompleks payda etiwdegi Gibbs erkin energiyası (kJ) bolıp esaplanadı.

1-Tablica

Pikolin kislotası (PK) hám benztriazol (B) qatnasında Cu^{2+} ionı hám Co^{2+} ionı menen kompleks payda boli'wınıń termodinamikalıq xarakteristikaları

Kompleks	$K \times 10^4$	ΔG (kJ)	ΔH (kJ)	ΔS (kJ)	r (nm)
PK: Cu^{2+}	0,11	-17,17	+3,51	0,083	5,45
B: Co^{2+}	0,28	-22,65	+4,77	0,092	7,39

Kompleks payda bolıwdın' termodinamikalıq xarakteristikasınıń analizi, tiykarınan Gibbs erkin energiyasınıń (ΔG) o'zgeriw ko'rsetkishi, lagoxilin tuwındılarının' izertlew ushın aling'an eki valentli kationlar menen kompleks payda etiw processi energiya sarıplamastan, yag'nıy o'z-o'zinen ju'retug'inlig'in ko'rsetti.

Solay etip, bioaktiv aril- hám geterilkarbon kislotalar hám aminospirtler qatnasındaǵı organik duzlar hám metallokomplekslerdiń payda bolıw sharayatların, fazalıq dúzilisin anıqlaw hám biologik aktivligin úyreniw, quramalı ximiyalıq dizimlerde “quram-dúzilis-qásiyet” óz-ara baylanıslıq nızamlıqlarınıń ashılıwına imkaniyat jaratadı, bul bolsa berilgen qásiyet hám dúzilisli ximiyalıq birikpeler klasın aldınnan biliw hám alıw imkaniyatın beredi.

Entalpiya ózgeriwiniń on mánisi ($\Delta H > 0$) haqqında derek beredi, CuSO_4 hám $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ duzlarınıń 10^{-3}M koncentraciyada suwda eyiwinde ($V=20 \text{ ml}$) eritpe tutqan ıdıds temperaturası tómeydi. Degen menen, process óz-ózinen

baradı ($\Delta G < 0$), sebebi sistemanın tartiplilik därejesi kemeyedi. Dáslepki halatta Cu^{2+} hám SO_4^{2-} ionları, sonday-aq Co^{2+} hám NO_3^- ionları kristallıq pánjerede belgili bir jaǵdaylardı iyelep turǵan edi. Eritpede olar bir-birinen gárezsiz qálegen baǵıtta qozgalıp turadı. Tartipliliktiń yaǵniy process entropiyasınıń ($\Delta S > 0$) kemeyiwi Gibbs-Gelmgolc teńlemesiniń $T \times \Delta S$ bolǵan aǵzası teris belgige iye ekenligin ańlatadı. Eki valentli metallardıń duzlarınıń eritpelerin (0,001 M) geterociklli aminlerdin 0,02 M koncentraciyadaǵı eritpeleriniń belgili därejedegi kólemleri menen áste-aqırın suıltırıw arqalı ΔH mánisleri kompensaciyalanadı hám ulıwma ΔG – erkin energiyanıń ózgeriw mánisi $t=25^\circ\text{C}$ (298 K) jaǵdayında ters boladı. Kompleks payda bolıwınıń konstantalarınıń hár qıylı mánisleri bul kationlardıń selektivligi haqqında belgi beredi.

JUWMAQ

Kristall óziniń anıqlanıwı boyınsha qattı zat bolıp regulyar qaytarılıwshı tártipli ishki strukturaǵa iye. Kristall rentgen nurları ushın úsh ólshemli difrakcion pánjere sıpatında isletiledi. Rentgen nurlarınıń tolqın uzınlıǵı kristalldaǵı atomlar arasındaǵı aralıq penen bir ólshemde boladı.

Kristalldı qurıwshı tiykarǵı birlik elementar yasheyka. Kristall pánjere úsh ólshemli noqatlar toplamı bolıp, olar tiykarında kristallǵa belgili baǵdar boyınsha sheksiz qaytarıw jolı menen elementar yasheykalardı jaylastırıw múmkin. Pánjere túsiniǵı rentgen nurlarınıń difrakciyası ushın kerek. Tanlangan shártlerge tiykarlanıp 14 hár qıylı kórinistegi (tıptegi) pánjere jasaw múmkin-Brave pánjereleri. Bul pánjereler tiykarında 7 túrli kristall strukturaǵa sáykes elementar yasheyka dúziw múmkin.

Rentgen nurlarınıń difrakciyasın túsiniw ushın dáslep optik analogları tesiksheler menen soń eki ólshemli kristalldı esletiwshı plastinkalar menen kórip shıǵılǵan. Birde bir obiektten tarqalǵan nurdıń kórinisi sol obiekttiń difrakcion kórinisi dep ataladı. Belgili tolqın uzınlıǵındaǵı nurdıń tesiksheden tarqalıwındaǵı difrakcion kórinis sonshellı keń boladı, eger tesikshe qanshelli tar bolsa. Belgili tolqın uzınlıǵında:

bir tesikshe ushın difrakcion kórinistiń intensivligi ózgeriwın qabıqtıń ólshemi hám kórinisi sheshedi;

qabıq ishindegi ajralǵan sızıqlardıń arasındaǵı aralıq tesiksheler arasındaǵı aralıqqa kerı proporcional;

tesikshe sanın asırısaq difrakcion kórinis anıǵıraq kórinedi

Difrakcion kórinisti fotoplyonkaǵa jazıw múmkin yáki scintillyacion esaplaǵısh penen dizimge alıw múmkin. Házirde ekinshi usıl-avtomatik tárizde basqarılıp atırǵan zamanagóy tórt aylanalı yáki kóp kanallı (koordinatlı) difraktometrler isletiledi.

RSA ushın sáykes kristallardı alıw (ósiriw) bir qansha qıyın (uzaq) procedura. Ideal kristall ólshemleri 0.2-0.4 mm (neytronografiya ushın úlkenirek kristallar

kerek boladı). Kerekli ólshemdegi úlgilerdi ósiriw ushın hár qıylı eritiwshilerdi (hám kombinaciyların) tekserip kóriw kerek. Ósiriwde anıq bir metodika joq temperaturanı, basımdı ózgartiriw, ultradawıslı hám joqarı elektromagnit shastotalı vannalardan da paydalanıw múmkin.

Birinshi náwbette elementar yasheyka ólshemlerin hám fazalıq gruppası anıqlanadı. Fazalıq gruppası difrakcion kórinistiń sóngen reflekslerin qıdırıp tabadı. Házirgi zaman eksperimentlerinde joqarıda ayılǵanlar eksperimenttiń dáslepki etaplarında difraktometrlerde avtomatik ráwishte analiz qılıp tabıladı yáki usınıs etiledi. Kristalldıń tıǵızlıǵı (d_{obs}) flotacion metod penen tabılǵannan soń (anıqlıq 0.2%) elementar yasheykada jaylasqan molekulanıń Brutto formulasın joqarı anıqlıqta tabıw múmkin. Eger elementar yasheykada neshe eritiwshiniń molekulasını tapsaq (eger ol kristallda bolsa), ol jaǵdayda kristallda hámmesi qosılıp ne barlıǵın tawıp alamız (d_{cal}). Eger molekulyar awırılıǵı (sostavı) belgisiz bolsa bul jaǵdayda struktura tolıq sheshilgennen soń anıq boladı. Házirgi waqıtta kristallografik eksperiment avtomatik tárizde orınlanıp, júdá tezlesip ketkennen soń bul etap orınlanbay qaldı. Strukturanı aqırına shekem alıp barıw kerekpe yáki kerek emespe usı etapta sheshiledi. Hámme faktorlardan tısqarı tómendegilerdi tárezige salıp qoyıw kerek: a) difrakcion kórinis tazama, reflekslerdiń ekileniwi joqpa, mozaik kristall emespe yáki soǵan uqsas struktura analizin quramlastırıwshı basqa faktorlar gúzetilip atırǵan joqpa? b) KBSD da struktura analogı barma yáki joqpa, eger bar bolsa strukturanı anıqlaw qanshelli zárúr? Hámmesi ornında bolsa ǵana izleniwler dawam ettiriledi. Keyingi etap difrakcion maksimumlardı difraktometrde dizimge alıw. Registraciya ápiwayı 4 aylanalı difraktometrlerde yáki koordinatalı (kóp kanallı) difraktometrlerde orınlanadı. Ápiwayı molekulyar kristall ushın 500 den 5000, eger molekula úlkenirek bolsa onnan da kóp difrakcion maksimumlar gúzatiledi. Integral intensivlikti anıqlaw, geometrik hám basqa dúzetiwler kiritiw hám zárúr bolsa bir shkalaǵa keltiriw kerek boladı ($/F(hkl)/$ yáki $/F(hkl)^2$ massivi dúziledi). Shamalap struktura yáki fazalardı tabıw. Ádette «tuwrıdan-tuwrı» usılın qollap fazalar qıdırıladı. Patterson kartasın

dúzip soń awır atomdı tawıp (eger ol strukturada bolsa) modeldi qıdırıw da múmkin. Qıdırılıp zattıń modeli basqa fiziko-ximik qásiyetleri izleniwshiniń oyında turıwı kerek.

Qanıǵarlı shamalıq struktura ximiyalıq kóz qarastan aqılǵa sıyatuǵın bolıwı, gúzetilip atırǵan hám esaplangan struktura faktorları óz-ara sáykes keliwi kerek. Strukturanı anıqlastırıw processleri ótkizilgen bolıwı hám joqarıda ayılǵan kriteriyalardı qanıqtırıwı shárt. RSA nıń jáne bir jeńisi, eger molekulada xiral orayı bolsa, onıń absolyut konfiguraciyasın tabıw múmkinligindedur. Biraq molekulada rentgen nurların kúshli jutıwshı atom barlıǵı kórinedi. Bul metod júdá kóp tábiyiy organik hám sintetik zatlar absolyut konfiguratsiyasın anıqlawda qollanıladı.

Entalpiya ózgeriwiniń on mánisi ($\Delta H > 0$) haqqında derek beredi, CuSO_4 hám $\text{Co(NO}_3)_2$ duzlarınıń 10^{-3}M koncentraciyada suwda eyiwinde ($V=20 \text{ ml}$) eritpe tutqan ıdıds temperaturası tómendeydi. Degen menen, process óz-ózinen baradı ($\Delta G < 0$), sebebi sistemanıń tártiplilik dárejesi kemeyedi. Dáslepki halatta Cu^{2+} hám SO_4^{2-} ionları, sonday-aq Co^{2+} hám NO_3^- ionları kristallıq pánjerede belgili bir jaǵdaylardı iyelep turǵan edi. Eritpede olar bir-birinen gárezsiz qálegen baǵıtta qozgalıp turadı. Tártipliliktiń yaǵniy process entropiyasınıń ($\Delta S > 0$) kemeyiwi Gibbs-Gelmgolc teńlemesiniń $T \times \Delta S$ bolǵan aǵzası teris belgige iye ekenligin ańlatadı. Eki valentli metallardıń duzlarınıń eritpelerin ($0,001 \text{ M}$) geterociklli aminlerdin $0,02 \text{ M}$ koncentraciyadaǵı eritpeleriniń belgili dárejedegi kólemleri menen áste-aqırın suyıltırıw arqalı ΔH mánisleri kompensaciyalanadı hám ulıwma ΔG – erkin energiyanıń ózgeriw mánisi $t=25^\circ\text{C}$ (298 K) jaǵdayında ters boladı. Kompleks payda bolıwınıń konstantalarınıń hár qıylı mánisleri bul kationlardıń selektivligi haqqında belgi beredi.

PAYDALANÍLG'AN A'DEBÍYATLAR DIZIMI

I. Normativ hu'jjetler:

1. Ўзбекистон Республикаси Конституцияси. – Т.: Ўзбекистон, 2014.
2. O'zbekistan Respublikasi'ni'n' "Bilimlendiriw haqqi'ndag'i" ni'zami'. Т., 1998 j.
3. O'zbekistan Respublikasi'ni'n' "Kadrlar tayarlaw milliy da'stu'ri". Т. 1998 j.
4. "Магистратура тўғрисидаги" низоми. Т. 2015.

II. O'zbekistan Respublikasi birinshi Prezidenti I.A.Karimovtin'

shig'armalari:

1. Karimov I.A. O'zbekistan keleshegi ulli ma'mleket. Т.: "O'zbekistan", 1992 j.
2. Каримов И.А. Юксак маънавият – енгилмас куч. –Т.: «Маънавият», 2008.
3. Каримов И.А. Ўзбекистон мустақилликка эришиш остонасида. – Т.: Ўзбекистон, 2011
4. Каримов И.А. Ўзбекистон халқига тинчлик ва омонлик керак. Т.21. – Т.: Ўзбекистон, 2013.
5. Каримов И.А. Ўзбекистон эришган ютуқ ва марралар – биз танлаган ислохотлар йўлининг тасдиғидир. Т.22. – Т.: Ўзбекистон, 2014.
6. Каримов И.А. Она юртимиз бахту иқболи ва буюк келажаги йўлида хизмат қилиш – энг олий саодатдир. – Т.: Ўзбекистон, 2015

III. Tiykarg'ı a'debiyatlar

1. О.Файзуллаев "Аналитик кимё асослари", Тошкент-2003 йил, 196-208 бетлар
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Кн. 2. – М.: Высшая школа. 2003. – 345 с.
3. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. – М.: Химия, 1988. – 239 с.

4. Электрохимические методы в контроле окружающей среды. – М.: Химия, 1990. – 238 с.
5. Сурова Н.А. Использование вольтамперометрической компьютеризированной системы для анализа экологических объектов // Ученые записки Симферопольского государственного университета. Математика, физика, химия. – 1997. – №4 (43). – С. 112–119.
6. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярграфии. – М.: Мир, 1965. – 295 с.
7. Ройзенблат Е.М., Веретина Г.И. О чувствительности определения ртути методом инверсионной вольтамперометрии на графитовом электроде // Журн. аналит. химии. – 1974. – Т. 29, №12. – С. 2376–2380.
8. Будников Г.К. Определение следовых количеств веществ как проблема современной аналитической химии // Соросовский Образовательный Журнал. 2000. Т. 6, №3. С. 45–51.
10. Эйхлер В. Яды в нашей пище. М.: Мир, 1993. – 189 с.
11. Золотов Ю.А., Кимстач В.А., Кузьмин Н.М. и др. // Рос. хим. журн. 1993. Т. 37, №4. С. 20–27.
12. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксиантов. М.: Химия, 1996. – 319 с.
13. Будников Г.К. Диоксины и родственные соединения как экотоксиканты // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. №8. С. 38–44.
14. Пурмаль А.П. Антропогенная токсикация планеты // Там же. №9. С. 39–51.
15. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов / Под ред. Х. Зигеля, А. Зигель. М.: Мир, 1993. 368 с.
16. Шведене Н.В. Ионоселективные электроды // Соросовский Образовательный Журнал. 1999. №5. С. 60–65.
17. Yusupov V.G., Toshev M.T., Parpiyev N.A., Koordinatsiyey birikmalar kimyosi, T., 1996;
18. Davronov M.D., Sulaymankulov K. i dr., Kompleksnie soyedineniya metallov s nekotorigi organicheskimi osnovaniyami, T., 2000.

19. O'zME. Birinchi jild. Toshkent, 2000-yil
20. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия. 2000. 672 с.
21. Van Berkum J.G.M., Delhez R., Keijser Th.H., Mittemeijer E.J. Diffraction-Line broadening due to strain fields in materials: fundamental aspects and methods of analysis //Acta Cryst.- 1996.-V.A52.-P.730-747.
22. Ustinov A.I., in Defect and Microstructure Analysis by Diffraction, edited by R.Snyder, J.Fiala and H.J.Bunge. Oxford Science Publication, New Yourk, 1999.264-317.
23. Scardi P., Leoni M., Dong Y.H. Whole powder pattern modelling //Comission on powder diffraction. Newsletter. 2000.-V.24.-P.23-24.
24. Planson A. Modelling x-ray diffraction by lamellar structures composed of electrically charged layers //Appl. Crystallogr.-2003.-V.36.-P.146-153.
25. Solovyov L. A correction for anisotropic line broadening due to structural defects in powder diffraction structure analysis //J.Appl.Cryst.-2000.-V.33.-P.338-343.
26. Устинов А.И., Олиховская Л.А., Шмытько И.М. Дифракция рентгеновских лучей в полидоменных кристаллах, модулированных поперечными волнами атомных смещений. 2. Двухволновая модуляция кристалла//Кристаллография.-2000.-Т.45,№3.-С.417-422.
27. Balic Zunic T., Dohrup J. Use of an ellipsoid model for the determination of avarege crystallite shape and size in paracrystalline samples //Powder Diffraction.-1999.-V.14.-P.203-206.
28. Popa N.C. The (hkl) dependence of diffraction-line broadening caused by strain anf size for all Laue groups in Rietveld Refinement //J.Appl.Cryst. 31 (1998) 176-180.
29. Stephens P. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction //J.Appl.Cryst.-1999.-V.32.-P.281-289.
30. Berliner R., Gooding R. J. The Diffraction Patterns of Crystals with Layer Defects //Acta Cryst.-1994.-V.A50.-P.98-106.

31. Рушиц С.В., Мирзаев Д.А., Ильичев В.П. О возможности рентгенографического изучения характера распределения дефектов упаковки в гцк кристаллах//Известия вузов, Физика.-1983.-Т. 1.-С.69-73.
32. Diffraction analysis of the microstructure of materials (Mittemejer E.J., Scardi P. Eds.), Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg. 2004.-P.93-123.
33. Tsybulya S. V., Cherepanova S. V., Kryukova G. N., Grigorieva T. F. //Abstracts of the 18th European Crystallographic Meeting, Praha, Czech Republic.-1998.-P. 195.
34. Шмаков А.Н., Мытниченко С.В., Цыбуля С.В., Соловьева Л.П., Толочко Б.П. Дифрактометр высокого разрешения для структурных исследований поликристаллических материалов //Журн. структ. химии.- Т.35, N2. -1994.- С. 85-91.
35. Wolverton C., K.C.Hass. Phase stability and structure of spinel-based transition aluminas //Phys. Rev.B.-2000.-V.63.-024102.
36. Tsyulnikov P.G., Tsybulya S.V., Kryukova G.N., Boronin A.I., Starostina T.G., Bubnov A.V., Kudrya E.N. Dynamics of phase transformations in thermoactivated catalytic system $MnO_x-Al_2O_3$ //J.Molec.Catal.- 2002. V.179. P.213.
37. Krieger T.A., Tsybulya S.V., P.G. Tsyulnikov. High-temperature XRD studies of the phase transformations in MnO_x/Al_2O_3 catalyst for deep oxidation of hydrocarbons//React. Kinet. Catal. Lett.- 2002.-V.75, №1.-P.141-146.
38. Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В., Майзель С.Г. Манганиты: равновесные и нестабильные состояния. Екатеринбург. Институт металлургии. 2000. 396 с.
39. Brown G. Associated minerals /Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification. Ed.G.W.Brindley, G.Brown. London: Mineralogical society, 1984.-P.361-407.
40. Isupova L.A., Sadykov V.A., Tsybulya S.V., Litvak G.S., Kryukova G.N., Burgina E.B. Development of Fe_2O_3 -Based Catalysts of Different Geometries

- for Environmental Catalysis //Chemistry for Sustainable Development.-2003.-V.1 1.-P.89-99.
41. Изюмов Ю.А., Скрыбин Ю.Н. Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов //Успехи физических наук.-2001.-Т.171, №2.-С. 121148.
42. Малахов В. В. Стехиографические методы в анализе веществ неизвестного состава. //Журн. аналит. химии.-2002.-Т. 51.-С. 1029-1035.
229. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Новосибирск: Наука. 1998. 334 с.
43. Конева Н.А., Козлов Э.В. Упорядочение в дислокационной структуре. Фазовые переходы //Изв. АН. Сер. физ.-2002.-Т.66, №6.-С.824-829.
44. Веснин Ю.И. Вторичная структура и свойства кристаллов. Новосибирск 1997.-102 с.
45. Киселёв Ю.М., Добрынина Н.А. Химия координационных соединений. Москва, «Академкнига», 2007 г., 352 с.
46. Wen-Tong Chen. trans-Diaqua-bis(pyridine-2-carboxylic acid)-copper(II) dichloride //J.Chem.Res., 2011, V.35, P.405.
47. Wen-Tong Chen, Long Hu. trans-Diaqua-bis(pyridine-2-carboxylic acid-N,O)-zinc(II) dichloride //Acta Chim. Slov., 2011, V.58, P.167.
48. S.Enthaler, Xiao-Feng Wu, M.Weidauer, E.Irran, P.Dohlert //Bromo-(pyridine-2-carboxylato)-(pyridine-2-carboxylic acid)-zinc //Inorg. Chem. Commun., 2014, V.46, P.320
49. Yi Ma, Yin-Xin Zhang, Gui-Mei Tang .Tetraaqua-bis((1H-benzotriazol-1-yl)acetato)-cobalt(II) hexahydrate//J. Chem. Res., 2015, N.39, P.233
50. A.N.Chebotarev, M.V.Shestakova, E.B.Rusanov. Diaqua-tetrakis(benzotriazole)-copper(ii) bis(tetrafluoroborate) //Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.), 2002, N.28, P.639
51. Jin-Hua Wang, Gui-Mei Tang, Yong-Tao Wang, Ting-Xiao Qin, Seik Weng Ng. Tetraaqua-bis((1H-benzotriazol-1-yl)acetato)-cobalt(ii) hexahydrate //CrystEngComm, 2014, N.16, P.2660

52. Чепульский С.А., Кадырова З.Ч., Парпиев Н.А. Изучение конкурентной реакционной способности гармина и гармалина при комплексообразовании с переходными металлами // *Узбекский химический журнал*, 2006. №6. С.3-7.
53. Комиссаренков А.А., Пругло Г.Ф. Кондуктометрия и высокочастотное титрование. Санкт-Петербург, ГОУ ВПО СПб, 2009 г., 42 с.
54. В.Г.Юсупов, М.Т.Тошев, Н.А.Парпиев. Координацион бирикмалар кимёси. Тошкент, «Университет», 1996, 298 б.
55. Кудиярова А.Д., Косымбетов П.Г., Торамбетов Б.С., Алламбергенова Ф.Р. Сравнительное исследование комплексообразования бензимидазола и алкалоидов растительного происхождения с 2-оксимино-3-фенилпропионатом кобальта (III). „Табийй бирикмалар асосидаги ресурс тежамкор усуллар” (хорижий мутахассислар иштирокида) Республика илмий-амалий анжумани материаллари, Гулистон, 2016 йил 13-14 май, 130-131 б.
56. Алламбергенова Ф.Р., Косымбетов П.Г., Кудиярова А.Д., Торамбетов Б.С. Тэбийий бирикпелер комплекслерин ҳам олардың структуралық аналогларының дүзилисин үйрениў. Магистрантлардың илимий мийнетлериниң топламы, Нөкис, ҚМУ, 2016 жыл, 40-43 б.
57. Кудиярова А.Д., Косымбетов П.Г., Алламбергенова Ф.Р. Тэбийий микроэлементлер комплекслериниң дүзилисин үйрениў. Материалы республиканской научно-теоретической конференции «Вопросы сохранения, восстановления и охраны биологического разнообразия», Нукус, 2016, стр. 103.
58. Алламбергенова Ф.Р., Косымбетов П.Г., Кудиярова А.Д. Изучение комплексообразования алкалоидов, выделенных из лекарственных растений Каракалпакстана, с переходными металлами. *«Вестник Южно-Казахстанской государственной фармацевтической академии»*, Республиканский научный журнал, 2016 г., №4(77), том IV, стр. 65.

59. Кудиярова А.Д., Косымбетов П.Г., Алламбергенова Ф.Р. Координационные соединения d-металлов с алкалоидами растений Каракалпакстана. Материалы республиканской научно-теоретической и практической конференции «Наука, образование и воспитание – интеллектуальное зеркало общества», Нукус, 22-23 декабря, 2016 г., стр.
60. Алламбергенова Ф.Р., Косымбетов П.Г., Кудиярова А.Д. Айырым органикалык лигандлардың d-металлар менен пайда еткен комплекслерин үйрениў усыллары. Магистрантлардың илимий мийнетлериниң топламы, Нөкис, ҚМУ, 2017 жыл.

Internet mag'li'wmatlari':

1. <http://www.gov.uz//>
2. <http://www.uz//>
3. <http://www.infocom.uz//>
4. <http://www.ziyonet.uz//>
5. <http://www.edu.uz//>
6. <http://www.nuu.uz//>
7. <http://www.karsu.uz//>