

БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ
PhD.03/30.12.2019.К.72.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

НАВОИЙ ДАВЛАТ КОНЧИЛИК ИНСТИТУТИ

АЛИЕВ ТОҒАЙМУРОТ БАРАТОВИЧ

АСПАРАГИН КИСЛОТАСИНИНГ 3d-МЕТАЛЛАРИ БИЛАН
АРАЛАШЛИГАНДЛИ КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРИ
СИНТЕЗИ ВА ТАДҚИҚИ

02.00.01 – Ноорганик кимё

кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси
АВТОРЕФЕРАТИ

Бухоро – 2022

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Contents of dissertation abstract of doctor philosophy (PhD)

Алиев Тоғаймурот Баратович

Аспарагин кислотасининг 3d-металлари билан аралашлигандли
координацион бирикмалари синтези ва тадқиқи 3

Алиев Тоғаймурот Баратович

Синтез и исследование смещеннолигандных координационных
соединений аспарагиновой кислоты с 3d-металлами 21

Aliev Togaumurot Baratovich

Synthesis and study of displacedligand coordination compounds of asparaginic
acid with 3d-metals 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works 42

БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ
PhD.03/30.12.2019.К.72.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

НАВОИЙ ДАВЛАТ КОНЧИЛИК ИНСТИТУТИ

АЛИЕВ ТОҒАЙМУРОТ БАРАТОВИЧ

АСПАРАГИН КИСЛОТАСИНИНГ 3d-МЕТАЛЛАРИ БИЛАН
АРАЛАШЛИГАНДЛИ КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРИ
СИНТЕЗИ ВА ТАДҚИҚИ

02.00.01 – Ноорганик кимё

кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси
АВТОРЕФЕРАТИ

Бухоро – 2022

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2021.1.PhD/К357 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Навоий давлат кончилик институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгашнинг веб-саҳифасида (www.buxdu.uz) ҳамда «ZiyoNet» ахборот-таълим порталида (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:	Ҳусенов Қахрамон Шайимович кимё фанлари номзоди, доцент
Расмий оппонентлар:	Рафиқов Адҳам Салимович кимё фанлари доктори, профессор Мардонов Ўқтам Мардонович кимё фанлари номзоди, доцент
Етакчи ташкилот:	Самарқанд давлат университети

Диссертация ҳимояси Бухоро давлат университети ҳузуридаги PhD.03/30.12.2019.К.72.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2022 йил «12» 03 соат 10⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 200117, Бухоро шаҳри, М.Иқбол кўчаси, 11 уй. Тел.: +99865221-29-14; факс: +99865 221-26-12, e-mail: bsu_info@edu.uz).

Диссертация билан Бухоро давлат университетининг Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (№ 119 рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 200117, Бухоро шаҳри, М.Иқбол кўчаси, 11 уй. Тел.: +99865 221-29-14; факс: +99865 221-26-12.

Диссертация автореферати 2022 йил «23» 02 куни тарқатилди.
(2022 йил «23» 02 даги 3 -рақамли реестр баённомаси).



Б.Б.Умаров
Илмий даража берувчи Илмий кенгаш раиси, к.ф.д., профессор

Қ.Ғ. Аvezов
Илмий даража берувчи Илмий кенгаш илмий котиби, PhD, доцент

М.Р. Амонов
Илмий даража берувчи Илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, т.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Жаҳонда аминокислоталар билан янги аралашлигандли координацион бирикмаларни синтез қилиш, уларни тиббиётда дори-дармон сифатида, биокатализатор ёки биостимулятор ҳолида қўллаш муҳим аҳамиятга эга. Шунинг учун биокатализатор хоссасига эга бўлган таркибида темир ва бошқа биоген металл ионлари бўлган янги моддаларни синтез қилиш ва амалиётга тадбиқ этиш алоҳида аҳамият касб этади.

Дунёда сўнги йилларда бир қатор d-металл ионларининг эритмада аминокислоталар билан гомо- ва гетеролигандли комплекс бирикмалар ҳосил қилиши бўйича илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада, турли усулларни қўллаб беқарорлик константаларини аниқлаш, қаттиқ ҳолда комплексларни синтез қилиш усулларини ишлаб чиқиш, уларни таркиби, тузилиши ва хоссаларини тадқиқ қилиш, донор атомларининг марказий атомга координацияланиш қобилиятини турли омилларга боғлиқлигини тадқиқ қилишга алоҳида эътибор қаратилмоқда.

Республикамизда ишлаб чиқаришнинг барча тармоқларида сувдан фойдаланиш самарадорлигини ҳамда оқова сувларни хавфсиз тарзда қайта ишлатиш ҳажмини ошириш бўйича кенг қамровли чора-тадбирлар амалга оширилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантиришга қаратилган Ҳаракатлар стратегиясининг учинчи йўналишида «маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни жадал ривожлантиришга қаратилган сифат жиҳатидан янги босқичга ўтказиш орқали саноатни янада модернизация ва диверсификация қилиш»га қаратилган муҳим вазифалар белгиланган. Бу борада, жумладан, саноат чиқинди оқова сувлари таркибидаги оғир металллар катионларини потенциометрик титрлаш усулида аниқлаш ва тозалаш усулларини яратиш катта илмий ва амалий аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»¹ги, 2019 йил 30 октябрдаги ПФ-5863-сон «Ўзбекистон Республикасининг 2030 йилгача атроф-муҳитни муҳофаза қилиш концепцияси» тўғрисидаги Фармонлари ва Ўзбекистон Республикаси Вазирлар маҳкамасининг 2018 йил 20 октябрдаги 841-сон «2030 йилгача бўлган даврда барқарор ривожланиш соҳадаги миллий мақсад ва вазифаларни амалга ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги қарори, ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида”ги Фармони., 2017. – 103 б.

Тадқиқотнинг Республика илм-фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мувофиқлиги. Тадқиқот иши Республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёнинг етакчи илмий марказларида оралиқ металл ионларининг аминокислоталар ва уларнинг турли ҳосилалари билан комплекслари синтези, таркиби, тузилиши, хоссалари, спектроскопик (ИК, УБ, ЯГР) тадқиқоти, реакция қобилияти ва биологик фаолликларини аниқлаш бўйича катта ҳажмдаги тадқиқотлар олиб борилган. Ушбу йўналишда дунё илм-фанида координацион бирикмалар кимёси бўйича Stone M.E., Steward I.E., Uno T., Gentile P.S., Weinland R.F., Cannon R.D., Sato T., Lupu D. каби олимлар ишлари салмоқли аҳамият касб этади.

МДХ мамлакатларида координацион бирикмалар ва уларнинг амалиётга тадбиқи бўйича Кукушкин Ю.Н., Савинкина Е.В., Харитонов Ю.А., Сулайманкулов К.С., Иманакунов Б.И., Бакасова З.Б., Гамилтон В.С., Цинцадзе Г.В., Цивадзе А.Ю., Скопенко В.В., Рау Т.Ф., Яцимирский К.Б., Ларин Г.М., Минин В.В., Якубов Ҳ.М. бошчилигидаги олимларнинг илмий гуруҳлари ва мактаблари шуғулланишган.

Республикамизда координацион бирикмалар кимёси соҳасида иш олиб борган Парпиев Н.А., Муфтахов А.Г., Шарипов Х.Т., Хўжаев О.Ф., Юсупов В.Г., Умаров Б.Б., Алявия М.К., Рахимов Ҳ.Р., Қодирова Ш.К., Ҳакимов Ҳ.Ҳ., Азизов М.А. ва бошқалар замонавий координацион кимёнинг ривожланишига ўзларининг муносиб ҳиссаларини қўшганлар ва улар яратган мактабларнинг олимлари ҳозирги вақтда бу соҳадаги тадқиқотларнинг ҳаракатлантирувчи кучи вазифасини бажараяпти. Шу билан бирга илмий манбалар таҳлилининг кўрсатишича, аспарагин кислотаси ва бошқа аминокислоталар иштирокида 3d–металлари ионлари билан аралашлигандли комплекс бирикмаларни синтез қилиш, уларнинг физик–кимёвий хоссалари ва биологик фаоллигини аниқлаш алоҳида илмий қизиқиш касб этади.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация Навоий давлат кончилиқ институти илмий–тадқиқот ишлари режасига мувофиқ «№2-2016–БИОКС реакторларида флотаконцентратларни бактериал оксидлашда кимёвий ва физик-кимёвий жараёнларни тадқиқ қилиш» ва «№3-2018–флотоконцентратни бактериал оксидлашда кимёвий ва физик-кимёвий жараёнларни тадқиқ қилиш» мавзусидаги амалий лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади аспарагин кислотасининг баъзи 3d–металлар ва N, O, S – тутган аминокислоталар иштирокида аралашлигандли комплексларни эритмада ва қаттиқ ҳолда ҳосил бўлишини, таркиби, тузилиши, хоссалари ва каталитик фаоллигини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

аминокислоталар ва 3d–металл ионларининг эритмада комплекс ҳосил қилиш жараёнини ва комплекслар барқарорлик константаларини лигандлар табиатига боғлиқлигини аниқлаш;

3d–оралиқ металл ионларининг аспарагин кислотаси ва N, O, S – тутган бошқа аминокислоталар билан янги аралашлигандли комплекс бирикмаларини синтез усулларини ишлаб чиқиш, замонавий физик–кимёвий тадқиқот усуллари ёрдамида уларнинг таркиби ва тузилишини тадқиқ қилиш;

аспарагин кислотаси тутган координатсион бирикмалар ёрдамида водород пероксиди гомоген каталитик парчалашининг механизми ва тезлигига турли омиллар таъсирини аниқлаш;

организмлардаги водород пероксидининг заҳарли аккумуляциясини бартараф этишда синтез қилинган комплекс бирикмалардан фойдаланиш имкониятларини ва биомоделлаштириш учун зарурий маълумотларни яратиш.

Тадқиқот объекти сифатида кобальт(II), мис(II), никел(II) темир (II) ва темир(III) ионлари тузлари (хлоридлари, карбонатлари) нинг аспарагин ва глутамин кислоталари, глицин, аланин, метионин, цистиен, аргинин билан синтез қилинган комплекс бирикмалари олинган.

Тадқиқотнинг предмети Co(II), Cu(II), Ni(II) Fe(II), Fe(III), ионларининг тузлари, аспарагин кислотаси ва N, O, S – тутган бошқа аминокислоталар асосида аралашлигандли янги координатсион бирикмаларнинг беқарорлик константалари, синтез усуллари, таркиби, тузилиши, реакция қобилиятлари, термик ва каталитик хоссалари, токсик моддалар аккумуляциясини бартараф этишни тадқиқ қилиш ташкил этган.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишида рН–потенциометрия, элемент, дифференциал–термик, рентгенфазавий, рентгенструктура анализлари, УБ–, ИҚ–, Ядро гамма резонанс (ЯГР) – спектроскопия, волюмометрия усулларида фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қўйидагилардан иборат:

3d-металл ионларининг аспарагин кислотаси ва N, O, S – тутган аминокислоталар иштирокида эритмада ҳосил қилган комплексларининг барқарорлик константа қийматлари ва уларни лигандлар табиатига боғлиқлиги аниқланган;

Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(II), Fe(III) ионларининг аспарагин кислотаси ва N, O, S – тутган аминокислоталар, қўшимча сув молекулалари иштирокида янги аралашлигандли комплекслари синтез қилинган;

темир(II) ва темир(III) ионларининг аминокислоталар тутган комплекс бирикмалари таркибида айни бир вақтда Fe(II) ва Fe(III) ионларини тутган би- ва полиядроли полимерсимон тузилишли комплекс бирикмалар ҳосил бўлиши исботланган;

рентгенструктуравий анализ усулида илк бор $[Co(AspH)_2(H_2O)_4]$ таркибли комплекс бирикмада аспарагин кислотаси β -COO⁻ гуруҳининг

битта кислород атомлари орқали монодентат координацияланиши исботланган;

$[M(AspH)_2]$ таркибли комплекс бирикмалар водород пероксидининг парчаланиш жараёнида синергетик каталитик фаолликни намоён қилиши аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

металл ионларининг аминокислоталар билан эритмада ҳосил қилган комплекс бирикмаларини потенциометрик титрлаб барқарорлик константалари аниқланган;

Co(II), Cu(II), Ni(II) Fe(II), Fe(III) ионларининг аспарагин кислотаси ва бошқа аминокислоталар билан комплекс бирикмаларини синтез қилишнинг оптимал шароитлари аниқланган;

ИК-, УБ-, ЯГР спектроскопияси ва термик таҳлил усулларидан фойдаланиб, синтез қилинган янги комплекс бирикмаларнинг марказий ион табиатига кўра лигандларнинг координацион боғланиши ва физик-кимёвий хоссалари исботланган;

аспарагин кислотаси иштирокида оқова ва чиқинди сувлар таркибидаги оғир металл катионларининг концентрацияларини потенциометрик титрлаш билан аниқлаш усули яратилган;

комплекс бирикмаларнинг водород пероксидини парчалашдаги каталитик фаоллигини аниқлаш жараёни учун иккита ЭХМ дастури яратилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги илмий натижалар хулосаларининг асосланганлиги, изланишларнинг замонавий ИК-, ЯГР-, УБ-спектроскопия, элемент, термик, рентгенфазавий ва рентгенструктур анализлари, вальюмометрик усулларидан олинган натижалар билан исботланди.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти 3d-металл ионларининг аминокислотали комплекслари тўғрисидаги илмий адабиётларни мониторинги, янги синтез қилинган комплексларнинг таркиби, тузилиши, донор атомлари координацияланиши, барқарорлик константалари, физик-кимёвий таҳлил усулларда тадқиқ қилиш, $[M(AspH)_2]$ таркибли комплексларнинг синергетик каталитик фаоллиги, механизми ва парчаланиш тезлигига турли омиллар таъсирининг кинетик ва термодинамик параметрларини аниқлаш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти янги комплекс бирикмалар синтези ва қаттиқ ҳолда ажратиб олиш усуллари ишлаб чиқишга, тирик организмларда аккумуляцияланган водород пероксидини бартараф этишга, олинган физик-кимёвий тадқиқот натижаларидан маълумотнома сифатида «Координацион бирикмалар кимёси» ва «Биокимё» фанларини ўқитиш жараёнларида қўллашга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. 3d-металл ионларининг аспарагин кислотаси ва бошқа аминокислоталар билан

комплексларининг синтези, тузилиши ва каталитик фаоллиги бўйича олинган илмий натижалар асосида:

саноат чиқинди сувлари таркибидаги катионлар (Fe^{+3} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2}) концентрациясини рН-метрик титрлаб аниқлаш усули Навоий кон-металлургия комбинатида амалиётга жорий этилган (Навоий кон-металлургия комбинатининг 2021 йил 12 ноябрдаги 02-06-07/10957–сон маълумотномаси). Натижада, саноат чиқинди сувлари таркибидаги мавжуд катионларнинг бир вақтнинг ўзида аниқлаш имконини берган;

оқова сувлар таркибидаги оғир металл ионларини аминокислотали комплекслар ҳолатида ажратиб олиш усули Навоий кон-металлургия комбинатида амалиётга жорий этилган (Навоий кон-металлургия комбинатининг 2021 йил 12 ноябрдаги 02-06-07/10957-сон маълумотномаси). Натижада, саноат чиқинди сувлари таркибида мавжуд металл катионларини комплекс бирикма шаклида ажратиб олиш усулини яратиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари 8 та, жумладан, 6 та республика ва 2 та халқаро анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 17 та илмий иш чоп этилган, шу жумладан, 6 та мақола Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари (PhD) асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда, Республика нашрларида 4 та ва хорижий журналларда 2 та мақола нашр этилган ҳамда 2 та ЭҲМ учун дастур гувоҳномалари олинган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми: Диссертациянинг таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 119 бетни ташкил этади².

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида олиб борилган тадқиқотнинг долзарблиги ва унга бўлган талаб, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари асосланган, тадқиқот объектлари ва предметлари тавсифланган, тадқиқотнинг республика фан ва технологияларни ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, унинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларининг амалиётга қўлланилиши бўйича тавсиялар, нашр қилинган ишлар ва диссертация тузилиши келтирилган.

²Ушбу диссертация ишини бажариш даврида ҳар томонлама йўл-йўриқ кўрсатган, илм сирларини ўрганишда ўз маслаҳатларини бериб, раҳнамолик қилган марҳум устозларим академик Н.А.Парпиев ва доцент А.Г.Муфтаховларга ўз хурматим ва миннатдорчилигимни изҳор этаман. Руҳлари шод ва охиратлари обод бўлсин.

«Аминокислоталарни металл ионлари билан координацион бирикмалари тадқиқотлари ҳолати тўғрисида» деб номланган биринчи бобда ушбу мавзудаги хорижий ва маҳаллий илмий адабиётлардаги маълумотлар умумлаштирилган ва уларнинг таҳлили натижасида ишнинг мақсади, вазифалари ва долзарблиги асосланган.

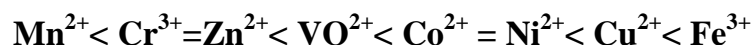
«Аспарагин кислотасининг 3d-металлари билан гомо- ва гетеролигандли координацион бирикмаларини олиниши» деб номланган иккинчи бобда эритмада комплекс бирикмалар ҳосил бўлишини ўрганиш, комплекс бирикмаларнинг синтези ва тузилишини аниқлашнинг элемент анализ, УБ, ИҚ-, ЯГР спектроскопия усуллари баёни келтирилган.

«Аспарагин кислотасининг 3d-металл ионлари ва N-, O-, S- атомлари тутган бошқа аминокислоталар билан комплекс бирикмаларининг физик-кимёвий тадқиқотлари» деб номланган учинчи боб олинган натижалар муҳокамасига бағишланган. Аспарагин кислотасини аминокислоталар иштирокида Co(II), Ni(II) Cu(II), Fe(II) ва Fe(III) ионлари билан комплекс бирикмаларининг синтези, тадқиқот усуллари ёрдамида таҳлили натижалари ва уларнинг қўлланиши келтирилган.

Аспарагин кислотасини аралашлигандли комплекс ҳосил қилиш жараёнларини эритмада потенциометрия усулида ўрганиш

Ишнинг бу қисмида 3d-металл [Ni(II), Cu(II), Fe(III), Fe(II), Co(II)] ионларининг аспарагин кислота билан (бирламчи лиганд сифатида) ва бошқа аминокислоталарнинг сувли эритмада координацион бирикмалари ҳосил қилиш жараёнлари ўрганилган.

Лигандларнинг кислотали диссоциланиш константаси (K_a) ва гомолигандли комплекслари бўлишининг босқичли константалари (K_{ML1} , K_{ML2}) қийматларини Ирвинг ва Рассоти усулини такомиллаштирган ҳолда, Бьеррум усулида ҳисобланган ва уларнинг қийматлари 1-жадвалда келтирилган. Бунда, турғунлик константалари қийматларини солиштирилганда, металл-ионларини лигандлар бўйича кетма-кетлиги аниқланди. 3d-металл ионларини аспарагин кислотаси билан ҳосил қилган комплекслари барқарорлиги қўйидаги қаторда ўзгариб боради:



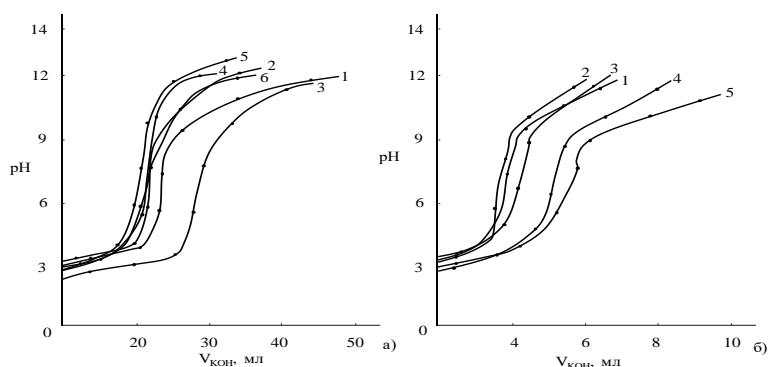
Бу қатордан кўришиб турибдики, Fe(III) иони бошқа металл ионларига нисбатан аспарагин кислотаси билан ҳосил қилган бирикмалари анча барқарор бўлади.

Эритмада гетеролигандли комплекслар ҳосил бўлишини ўрганишда, бирламчи лиганд сифатида аспарагин кислотаси, иккиламчи лиганд сифатида эса бошқа аминокислоталар олинди ва уларнинг рН-метриқ титрлаш эгри чизиқлари 1- расмда кўрсатилган.

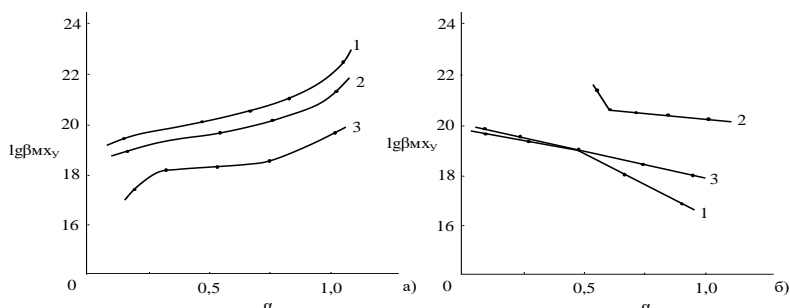
Ҳосил бўлган гетеролигандли комплексларни айрим кўринишлари учун тақсимланиш диаграммалари (2-расм) ҳамда комплекслар ҳосил бўлиши мумкин бўлган оптимал рН оралиғи аниқланган ва уларнинг барқарорлик константалари қийматини ҳисобланган. Бу ерда $\lg\beta_{mxy}$ қийматини α га боғлиқлик диаграммаси тузилди.

Тақсимланиш диаграммалари ўз характери билан бир-биридан фарқ қилади, лекин металл ва лигандлар концентрацияларининг моляр улушларининг камайиши ҳамда гетеролигандли комплекслар концентрацияси моляр улушларининг ортиб бориши гетеролигандли комплекс ҳосил бўлишини муқаррарлигини кўрсатади.

Мисол тариқасида айрим системалар учун шундай боғлиқликни характерловчи эгри чизиқлар 2-расмда келтирилган.

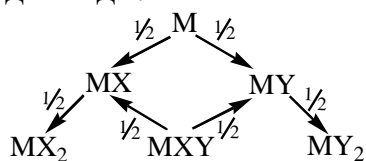


1-расм. Комплекс бирикмаларнинг титрлаш эгри чизиқлари:
 а) 1. Fe^{3+} - Lis; 2. Fe^{3+} -Ala; 3. Fe^{3+} -Gly; 4. Fe^{3+} -Glu; 5. Fe^{3+} -Asp; 6. Fe^{3+} -Arg;
 б) 1. $\text{Fe}(\text{Asp})(\text{Gly})$; 2. $\text{Fe}(\text{Asp})(\text{Ala})$; 3. $\text{Fe}(\text{Asp})(\text{Glu})$; 4. $\text{Fe}(\text{Asp})(\text{Arg})$; 5. $\text{Fe}(\text{Asp})(\text{Lis})$.



2-расм. Тақсимланиш диаграммаси:
 а) 1. $\text{Fe}(\text{Asp})(\text{Arg})$;
 2. $\text{Fe}(\text{Asp})(\text{Glu})$;
 3. $\text{Fe}(\text{Asp})(\text{Cis})$.
 б) 1. $\text{Co}(\text{Asp})(\text{Ala})$;
 2. $\text{Co}(\text{Asp})(\text{Lis})$;
 3. $\text{Co}(\text{Asp})(\text{Gly})$.

Аралашлигандли комплексларнинг кўзда тутилган мустақкамлигини статистик баҳолаш $\text{M} + \text{X} + \text{Y} \leftrightarrow \text{MXY}$ реакциясининг мувозанат константаси катталиги бўйича ҳисобланди. Бунда турли реакциялар бориши эҳтимоллиги қуйидаги схема орқали ифодаланди:



Металл–аспарагин кислотаси системасига иккиламчи лиганд сифатида аминокислоталар киритилганда гетеролигандли комплекслари барқарорлик логарифм қийматлари pK дан кескин фарқи сезилмайди. Бу уларнинг бир хил координацияланишини ва координацион сферада $[\text{M}(\text{N}_2, \text{O}_6)]$ донор атомлари сони бир хил эканлигини кўрсатади.

Аспарагин кислотасининг 3d-металл ионлари билан гомолигандли комплекс бирикмаларини барқарорлик константа қийматлари

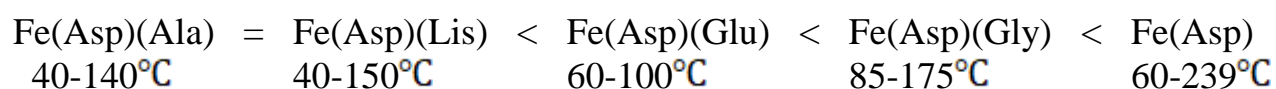
M	L	lgK _{MX}	lgK _{MX2}	lgβ _{MX2}	Lg(K _{MX} /K _{MX2})
VO ²⁺	Asp	6,015	6,76	12,78	-0,745
Cr ³⁺	Asp	4,48	5,78	10,19	-1,37
Mn ²⁺	Asp	2,49	8,50	10,99	-6,01
Fe ³⁺	Asp	11,46	10,94	22,40	0,53
Co ²⁺	Asp	5,90	6,76	12,66	-0,86
Ni ²⁺	Asp	6,45	12,94	19,39	-6,49
Cu ²⁺	Asp	8,45	7,37	15,82	1,08
Zn ²⁺	Asp	4,77	6,28	10,05	-1,51

Ўрганилган системаларда рН=2-5 оралиғида гетеролигандли комплекслар, рН>5 бўлганда эса таркиб ўзгариб (гидроксо) комплекслар ҳосил бўлади. Юқоридагиларга асосан, аспарагин кислотаси ва бошқа аминокислоталар билан Fe(III) ионининг O,N донор атомлари билан беш- ва олти аъзоли хелат ҳалқалар ҳосил қилиб, кучли координацияланиши кўрсатилди.

Аспарагин кислотасининг темир(+2,+3) ионлари билан гомо- ва гетеролигандли комплекс бирикмаларининг термик хусусиятлари ва кинетик параметрлари

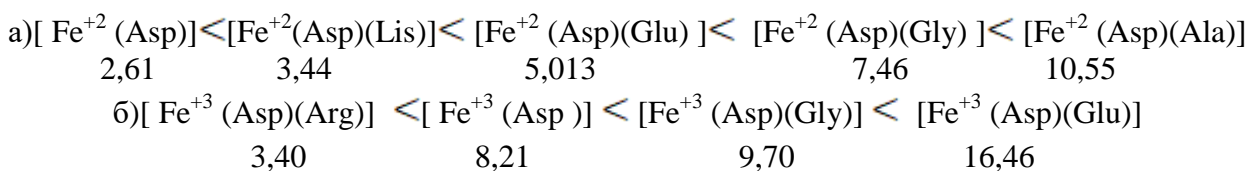
Координацион бирикмалар парчаланишининг 1-босқичи кристалланган ва координацияланган сувнинг ажралиб чиқиш реакцияларидан иборат бўлиб, кейинги босқич парчаланиш реакциялари лигандларнинг аста-секин бирикмадан ажралиши ва реакциянинг охириги маҳсулоти сифатида Fe₂O₃ ҳосил бўлиши тадқиқотлар натижасида маълум бўлди.

Комплекс бирикмаларнинг гидратланиш ва деакватацияланиш жараёнларини лигандлар бўйича термик барқарорлигини солиштириш қўйидаги кетма-кетлик қаторини ташкил этди:



Бундан кўринадики, гидратланиш ва координацион сувларини ажралиб чиқиши ҳароратлари бўйича [Fe(Asp)₂] комплекси барқарор бўлиб, бу барқарорлик иккинчи лиганд таъсирида қўйидагича камайиб боради: **глицин < глутамин < аланин < лизин.**

Комплекс бирикмаларнинг термик хоссаларини ўрганиш натижаларига кўра, уларнинг термик парчаланишлари активлик энергияси аниқланди. Темир ионларининг заряди ва лигандларнинг таркибига боғлиқ ҳолда активланиш энергиялари қийматлари ўзгариб боради. Бу боғланиш Fe(II) ва Fe(III) ионлари учун қўйидаги қаторни ташкил этади:



Бу кетма-кетликлардан кўринадики, активланиш энергияларининг қийматлари марказий ион оксидланиш даражаси, лигандларни табиати ва координацияланган сув молекулалари сонига боғлиқ.

Аспарагин кислотасининг Fe(II) ва Fe(III) ионлари билан ҳосил қилган гомо- ва гетеро- лигандли комплекс бирикмаларининг Мёссбауэр спектроскопик усулида ўрганиш

Темир аспарагинат системасига ҳар хил функционал группали аминокислоталар лиганд сифатида киритилганда мёссбауэр спектри параметрлари Fe(III), Fe(II) ионлари учун ўзгариши исботланди (2-жадвал).

Бундай ўзгаришлар «Fe-Asp» системасига киритиладиган аминокислоталарнинг мусбат ва манфий зарядли функционал гуруҳларининг координацияланиш қобилиятига кўра Fe(II) ионлари миқдорининг тегишлича ортиши ва камайиши кузатилади.

«Fe-Asp» системасига бошқа лигандларнинг таъсири туфайли Fe(II) ионлари миқдорининг ўзгариши қуйидаги кетма-кетлик асосида амалга ошади:



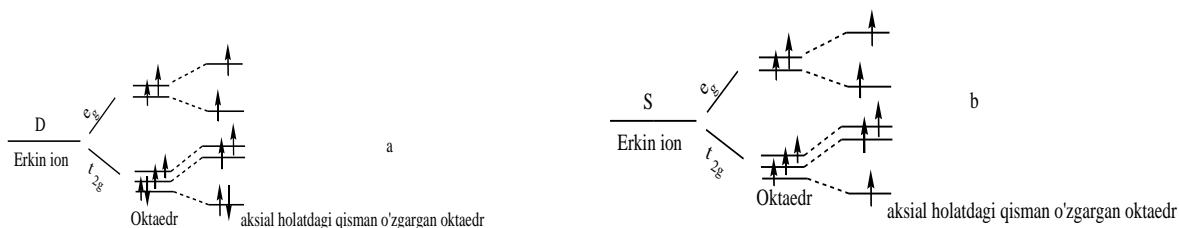
2-жадвал

Аралашлигандли комплекс бирикмаларнинг мёссбауэр спектри параметрлари

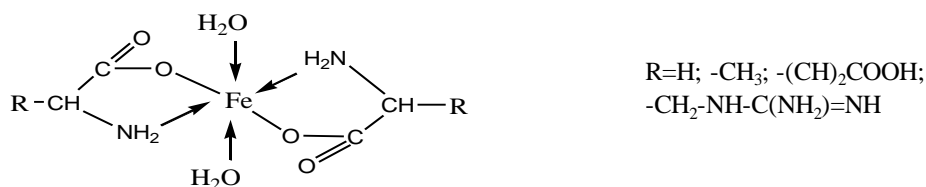
Бирикмалар	Ютувчи харорат ⁰ К	Fe ²⁺		Fe ³⁺	
		б, $\frac{MM}{C}$	$\Delta E_Q, \frac{MM}{C}$	б, $\frac{MM}{C}$	$\Delta E_Q, \frac{MM}{C}$
Fe-Asp-Gly	80/300	0,989/0,92	2,60/2,139	0,207/0,276	1,037/0,805
Fe-Asp-Ala	80/300	1,035/1,104	2,645/2,116	0,382/0,391	0,966/0,92
Fe-Asp-Glu	80/300	0,989/1,01	2,668/1,886	0,253/0,414	0,897/0,828
Fe-Asp-Arg	80/300	0,92/1,058	2,714/2,07	0,395/0,293	0,943/0,035
Fe-Asp-Lis	80/300	1,02/1,081	2,645/1,84	0,368/0,276	0,828/0,920
Fe-Asp-Cys	80/300			0,345/0,345	0,782/0,805
Fe-Asp-Met	80/300			0,437/0,242	0,173/0,77
Fe-Asp-Ask	80/300	1,012/1,081	2,714/2,231	0,253/0,0,575	0,598/0,598

Олинган комплекслар таркибида Fe(III) ва Fe(II) ионлари юқори спинли бўлиб, яқин қуршови қисман ўзгарган октаэдрдан иборатдир. Уларнинг электрон конфигурацияси тегишлича $t_{2g^3}e_{g^2}$ ва $t_{2g^4}e_{g^2}$ бўлиб, электрон энергетик тақсимланиш даражаси диаграммалари қуйидаги кўринишга эга:

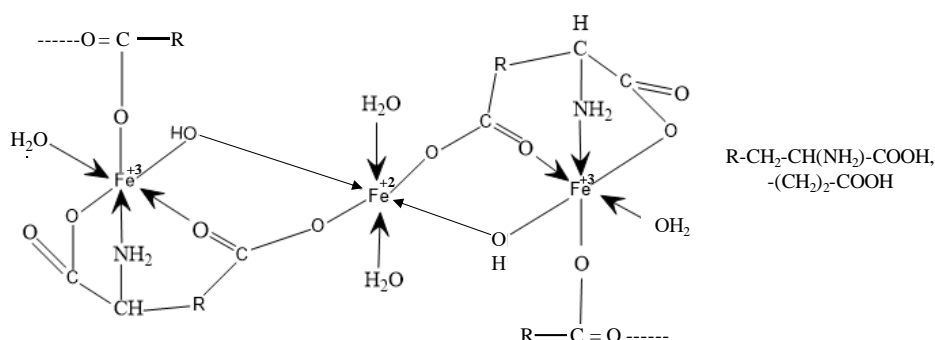
- а) юқори спинли Fe⁺³ иони учун б) юқори спинли Fe⁺² иони учун



Аминокислоталарнинг темир(II) иони билан октаэдр тузилишга эга бўлган комплекслари учун:

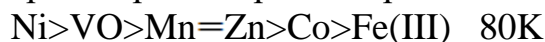


Аспарагин ва глутамин кислотасининг Fe(III)/Fe(II) ионли комплекслари учун:

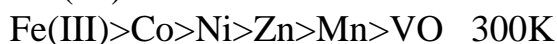


Темир(III) ионининг аспарагин кислотали комплексига бошқа 3d-металл ионларининг киритилишидан ҳосил бўлган бирикмаларда Fe(II)/Fe(III) ларнинг миқдорий улушлари иккинчи 3d-металл ионлари табиатига боғлиқ равишда ўзгариб (3-жадвал, 3-расм), уларнинг d-орбиталларидаги электронлар сони ва спин табиатига боғлиқ изомер силжиши қўйидаги қаторга мос келади:

а) Fe⁺² иони миқдорини ортиб бориши тартибида



б) квадруполь парчаланишининг металл ионларига нисбатан ошиб бориши тартибида:



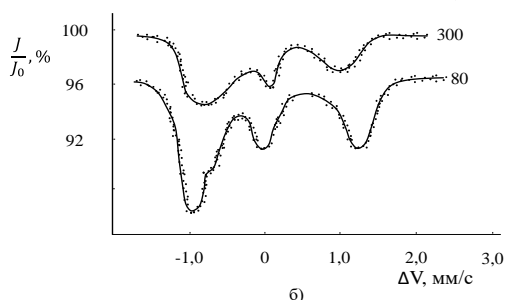
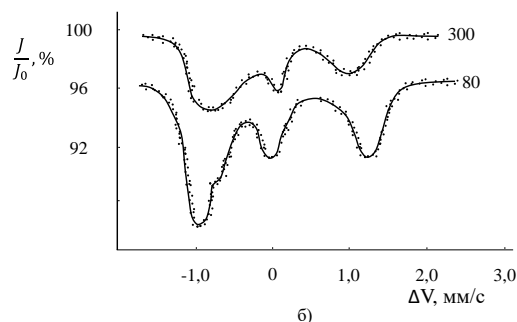
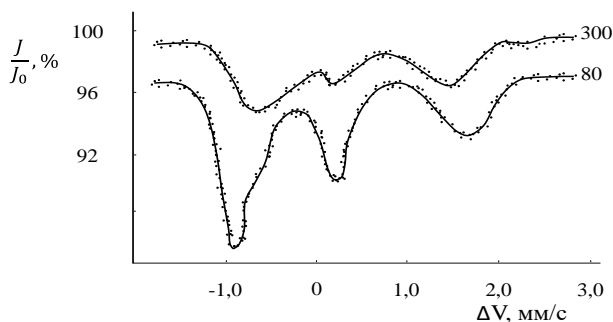
Темир(III) ионининг аспарагин кислотаси ва бошқа аминокислоталар билан комплекс бирикмаларининг ИҚ-спектрларида 3480 см⁻¹ соҳада сув молекуласи, 3200 см⁻¹ ва 3090 см⁻¹ координацион боғланган -NH₂ гуруҳининг ν_{as(NH)}, ν_{s(NH)}, 1500-1600 см⁻¹ ва 1410-1480 см⁻¹ соҳаларда эса

тегишлича карбоксил гуруҳининг асимметрик ва симметрик тебранишларига тўғри келувчи ютилиш чизиқлари намоён бўлган. Шунингдек, спектрлардаги 400, 460, 550 см^{-1} соҳалардаги ютилиш чизиқлари М-О боғи ҳосил бўлганлигидан далолат бериб, М-Н боғларига тегишли ютилиш чизиқлари 650-680 см^{-1} соҳаларда намоён бўлиши аниқланди.

3-жадвал

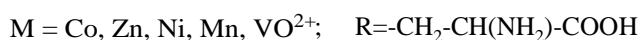
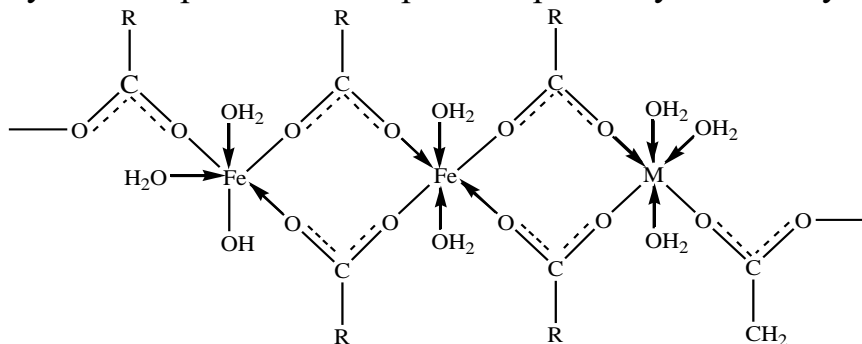
Аспарагин кислотаси гетероядролли координацион бирикмаларининг мёсбауэр спектрлари параметрлари

Бирикмалар	Ютувчи харорат $^{\circ}\text{K}$	Fe^{2+}		Fe^{3+}	
		$\bar{\nu}, \frac{\text{мм}}{\text{с}}$	$\Delta E_Q, \frac{\text{мм}}{\text{с}}$	$\bar{\nu}, \frac{\text{мм}}{\text{с}}$	$\Delta E_Q, \frac{\text{мм}}{\text{с}}$
Fe-Asp-VO	80/300	0,924/1,056	2,398/1,65	0,352/0,374	0,77/0,924
Fe-Asp-Zn	80/300	0,99/1,08	2,552/1,738	0,242/0,33	0,942/0,88
Fe-Asp-Ni	80/300	0,99/0,924	2,53/1,758	0,374/0,374	0,792/0,616
Fe-Asp-Co	80/300	0,966/1,01	2,622/2,047	0,299/0,207	1,03/1,1
Fe-Asp-Mn	80/300	0,924/1,06	2,92/1,77	0,33/0,30	0,814/0,6966



3-расм. Гетероядролли комплекс бирикмаларнинг ГР спектрлари:
 а) Fe+Asp+Zn; б) Fe+Asp+VO²⁺;
 в) Fe+Asp+Co

Ҳосил бўлган координацион бирикмаларнинг тузилиши куйидагича:



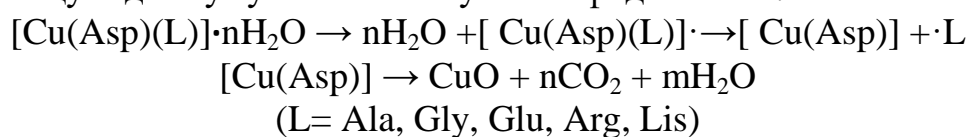
Шундай қилиб, тадқиқотлар натижаларининг таҳлили темир(III) ионлари аминокислоталари билан ҳосил қилган комплексларида қисман

сиқилган октаэдр тузилишга эга бўлиб Мёссбауэр спектри асосида таклиф этилган тузилишни тасдиқлайди.

Cu(II) ионининг аспарагин кислотаси билан гомо-ва гетеролигандли координацион бирикмаларининг ИҚ-, УБ-спектроскопик ва термик анализ тадқиқотлари

Комплекс бирикмаларини термик анализи натижалари таҳлил қилинганда барча Cu(II) ионларини ўрганилган комплексларининг дериватограмма-ларида эндо– ва экзоэффектлар кузатилади. Термолиз жараёни босқичма-босқич амалга ошиб, сув молекулаларини ажралиши ва лигандларни парчаланиши кузатилади.

Умуман [Cu(Asp)(L)]·nH₂O таркибли комплекс бирикмаларининг термик парчаланиши 80-200°Сда бошланиб, 500-600°С оралиғида тугайди. Термолиз жараёнини куйидаги умумий схема бўйича ифодалаймиз:



Термолиз жараёни босқичма-босқич амалга ошиб, сув молекулаларини ажралиши ва лигандларни парчаланиши туфайли CO₂ ва H₂O буғи учиб кетади ва охириги маҳсулот қаттиқ ҳолда CuO қолади.

4-жадвал

Аспарагин кислотасини мис(II) иони билан гомо- ва гетеролигандли комплексларини ИҚ-спектрида аниқланган частоталари ва белгиланган гуруҳлари

Комплекс бирикмалар	$\nu_{as(COO^-)}$	$\nu_{s(COO^-)}$	$\Delta\nu_{(COO^-)}$	Амид I $\delta_{(NH_3^+)}$	Амид II $\delta_{(NH_3^+)}$	Me-N	Me-O
Cu(Asp) ₂ ·H ₂ O	1600	1410	190	1500	1100/1120	640/580	520
Cu(Glu)(Ala)·2H ₂ O	1620/1590	1405/1390	215/200	1540	1190	640/680	520/550
Cu(Asp)(Trp)	1590	1412	178	1600	1510	620/580	540
Cu(Glu) ₂ ·2H ₂ O	1600/1590	1400	200/190	1650/1630	1100/1120	640	550
Cu(Asp)(Glu)·3H ₂ O	1590/1580	1405	185	1640/1620	1200	670	480/540
Cu(Arg)(Lis)·Cl ₂ ·3H ₂ O	1597	1390	207	1670/1650	1150	680/650	510/580

Одатда мис комплексларининг ИҚ- спектрларида Cu–N боғлари учун 510-580 см⁻¹ соҳаларда, Cu–O боғлари учун эса 640-680 см⁻¹ соҳаларда ютилиш чизиқлари кузатилди. 4-жадвалда келтирилган маълумотларни асосида $\Delta\nu = \nu_{as(COO^-)} - \nu_{s(COO^-)}$ фарқи солиштирилганда лигандларга нисбатан куйидаги қаторни олиш мумкин:



Аспарагин кислотасининг Со(II) иони билан гомо- ва гетеролигандли координацион бирикмаларининг ИҚ-, УБ-спектроскопик ва термик анализи тадқиқотлари

Со⁺²-ионининг комплекс бирикмалари ИҚ-спектрида ионланмаган гуруҳларга тегишли бўлган ютилиш чизиқлари йўқолиб, 1680 см⁻¹ ($\nu_{C=O}$) гача силжийди. ν_{asCOO^-} ва ν_{sCOO^-} гуруҳларига тегишли ютилиш чизиқлари қисман ўзгаради. Лигандлар спектридан фарқ қилиб, комплекслар спектрида М–О боғига тегишли ютилиш чизиқлари 540-450 см⁻¹ соҳалар оралиғида ҳосил бўлади (5-жадвал).

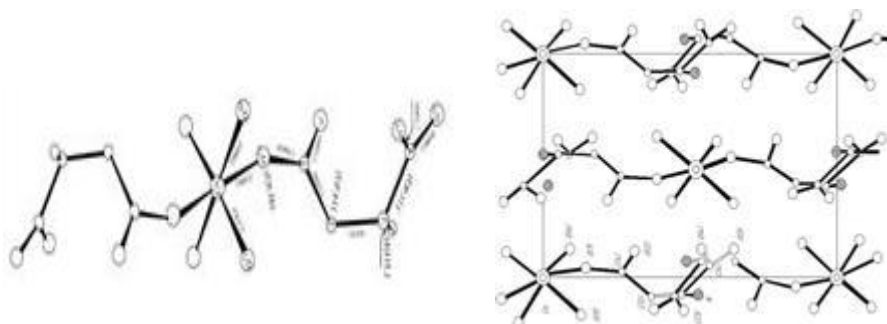
5-жадвал

ИҚ-спектрлари частоталари ва уларга тегишли гуруҳлар

Комплекс бирикмалар	ν_{H_2O}	ν_{NH}	δ_{NH_2}	$\nu_{as(COO^-)}$	$\nu_{s(COO^-)}$	$\Delta\nu$	Me-N	Me-O
Co-Asp-Gly	3550	3430/3130	1570	1600	1410/1390	190/210	590/550	450
Co-Asp-Glu	3500	3400/3100	1550	1610	1420/1400	190/210	600/550	420
Co-Asp-Ala	3450	3420/3100	1570	1640	1420/1370	220/270	560/550	440
Co-Asp-Lis	3480	3200/3000	1500	1620	1410/1390	210/230	560/540	460

Кобальт(II) ионини аспарагин кислотаси билан комплекс бирикмасининг кристалл структураси

Со⁺²-ионининг аспарагин кислотаси билан М:L=1:2 нисбатдаги [Co(AspH)₂(H₂O)₄] таркибли эритмани буғланиши натижасида ҳосил бўлган кристаллар ажратиб олинди ва рентгеноструктура анализи усулида тадқиқ этилди. Ушбу кристаллар C_i симметрияга эга бўлиб, [Co(O₂CCH₂CH(NH₂))₂·4H₂O] таркибга эга. Кобальт атоми иккита аспартат анионининг Со атомига нисбатан транс жойлашган иккита О атомлари билан (Со–О 2,092(3) Å) ва тўртта сув молекулаларини тўртта О атомлари билан (Со–О 2,090(3) ва 2,112(3) Å^o). Унда аспарагин кислотаси Со атоми билан жуда кам учрайдиган монодентат усулида қисман ўзгарган октаэдрик координацияланган (4-расм).



4-расм.
[Co(AspH)₂(H₂O)₄]
комплексининг
структураси.

Шундай қилиб, рентгеноструктура анализи ИҚ- ва УБ-спектроскопия усуллари билан ўрганилган натижаларидан хулоса қилинган аспарагин

кислотасининг β -COOH гуруҳининг реакцияга биринчи бўлиб киришини тасдиқлади.

Ni(II) ионининг аспарагин кислотаси билан гомо- ва гетеролигандли координацион бирикмаларини ИҚ, УБ спектроскопик тадқиқотлари

Ni(II) ионинг қатор аминокислоталар билан гомо- ва гетеролигандли комплексларини таркиби, тузилишини ўрганиш бўйича маълумотлар келтирилган (6-жадвал).

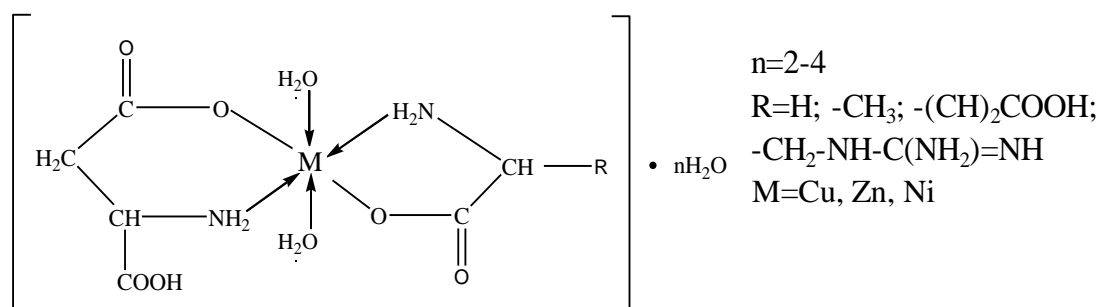
Олинган маълумотларга кўра октаэдрик координацияланиш ҳолатида никель (II) ионининг асосий ҳолати ${}^3A_{2g}(t_{2g})^6(e_g)^2$ га тўғри келади.

6-жадвал

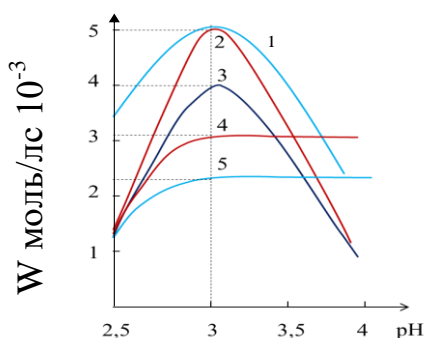
Никель(II) ионининг аминокислотали координацион бирикмаларини электрон ютилиш спектрлари натижалари

Координацион бирикмалар	Сатхлар энергияси, см^{-1}	Тегишли электрон кўчишлар
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	25000; 15152	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{4g}$; ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{4g}(F)$
$\text{Ni}(\text{Asp})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	25000; 15267	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{4g}$; ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{4g}(F)$
$\text{Ni}(\text{Asp} \cdot \text{Gly})$	25000; 15873	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{4g}(P)$; ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{4g}(F)$
$\text{Ni}(\text{Asp} \cdot \text{Arg})$	25000; 16260	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{4g}(P)$; ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{4g}(F)$
$\text{Ni}(\text{Asp} \cdot \text{Glu})$	25000; 16260	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{4g}(P)$

Шу маълумотларга асосланиб, синтез қилинган комплекслар учун ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{4g}(F)$ ва ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{4g}(P)$ электрон ўтишлари тўғри келади. Олинган натижалар асосида ўрганилган комплекс бирикмалар учун қўйидаги тузилиш формулалари таклиф этилди:



«Водород пероксидини 3d-металл ионларининг аминокислотали комплекс бирикмалари иштирокида парчаланишини ўрганиш» деб номланган тўртинчи бобда водород пероксидини каталитик парчаланиш механизмига, тезлигига координацион бирикмалар таркибининг ва турли омилларнинг таъсири ўрганилган. Реакция тезлигини рНнинг маълум бир қийматида максимумга эга бўлган «кўнғироқсимон» кўринишдаги эгри чизик сувли муҳитда H_3O^+ ва OH^- ионлари таъсири остида комплексларнинг актив марказларини ионланиш жараёни билан изоҳланади (5-расм). Дастлаб системада HO_2^- тутган оралиқ-актив комплекс ҳосил бўлиши ҳисобига водород пероксиди парчаланиш тезлиги ортади.

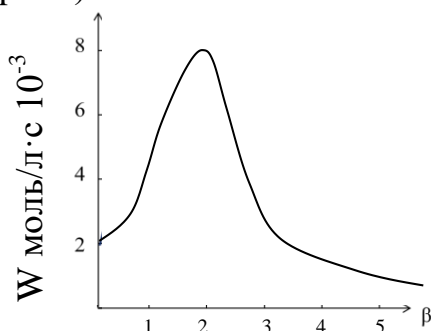


5-расм. Водород перексидини парчаланиш тезлигини мухит рН ига

боғлиқлиги:

1. $\text{Fe}^{+3} - \text{Asp} - \text{H}_2\text{O}_2$; 2. $\text{Fe}^{+3} - \text{Gly} - \text{H}_2\text{O}_2$;
3. $\text{Fe}^{+3} - \text{Ala} - \text{H}_2\text{O}_2$; 4. $\text{Fe}^{+3} - \text{Lis} - \text{H}_2\text{O}_2$;
5. $\text{Fe}^{+3} - \text{Arg} - \text{H}_2\text{O}_2$.

Комплексларнинг каталитик активлиги $\beta = L:M=2$ учун максимал эканлиги аниқланди. Лиганд концентрацияларини кейинги оширилиши водород пероксиднинг парчаланиш тезлигини камайишига олиб келди (6-расм).



6-расм. Водород перексидини парчаланиш тезлигини [лиганд]/[метал]

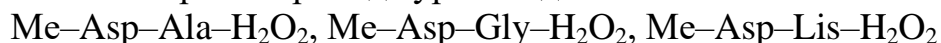
нисбатга боғлиқлиги

$$[\text{Fe}^{+3}] = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ м/л} \quad [\text{Lig}] = 2,48 \cdot 10^{-3}; 1,24 \cdot 10^{-2}$$

$\text{pH} = 3$.

Каталитик жараёнларнинг бориш механизми радикал ва ион-молекуляр механизмларда бориши аллил спирти ва гидрохинон иштирокида ўрганилиб, аниқланди.

Водород перексид парчаланишини температурага боғлиқлигини учламчи комплекслар иштирокида ўрганилди:



бунда: Me - Fe(III), Co(II).

$\text{Fe(III)-Asp-H}_2\text{O}_2$ энг кичик активланиш энергияси қийматига эга бўлади. Унга энг кичик ΔG^* ва ΔH^* қийматлари ҳамда ΔS^* нинг энг катта қийматлари мос келади, яъни активланган ҳолатда юқори тартибли тузилмасига эга бўлади.

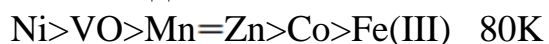
ХУЛОСА

1. Илк бор 3d-металл ионларининг аспарагин ва бошқа аминокислоталар иштирокида 40 та янги гомо- ва гетеролигандли координацион бирикмалари синтез қилинди. Уларнинг таркиби, тузилиши, аминокислоталардаги O ва N донор атомлари орқали координацияланиши, марказий атомларнинг электрон конфигурацияси ўзгарган октаэдрдан иборат эканлиги ИҚ-, УБ- ва ЯГР спектрлари ёрдамида аниқланди.

2. Янги синтез қилинган комплекс бирикмалардан 30 тасининг эритмада ҳосил бўлиши исботланди. Уларнинг барқарорлик константалари, лигандлар табиатига боғлиқлиги ва константа қийматлари ортиши бўйича металл ионлари қатори аниқланди: $\text{Mn}^{2+} < \text{Cr}^{3+} = \text{Zn}^{2+} < \text{VO}^{2+} < \text{Co}^{2+} = \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$.

3. Барча синтез қилинган бирикмаларнинг термик жиҳатдан барқарорлиги аспарагин кислота гетеролигандли комплексларида иккинчи лиганд таъсири натижасида қуйидагича ортиб бориши исботланди: $[\text{Fe}^{+2}(\text{Asp})] < [\text{Fe}^{+2}(\text{Asp})(\text{Lis})] < [\text{Fe}^{+2}(\text{Asp})(\text{Glu})] < [\text{Fe}^{+2}(\text{Asp})(\text{Gly})] < [\text{Fe}^{+2}(\text{Asp})(\text{Ala})]$.

4. Гомо- ва гетеролигандли Fe(II) ва Fe(III) ионлари, аралаш оксидланиш даражали биядроли комплексларининг Мёссбауэр спектрлари натижаларига кўра таркибида айни бир пайтда бу ионларнинг би– ва полиядроли «полимерсимон» тузилишли координацион бирикмалар ҳосил қилиши аниқланди. Ядролар ўртасида «кўприк» вазифасини октаэдрик қуршовли Fe(II) иони бажариши ва аралаш оксидланиш даражали комплексларда Fe(II) ионининг миқдори лигандлар ва 3d–металлар табиатига боғлиқ ҳолда ўзгариб бориш кетма-кетлиги исботланди:



5. Кобальт(II) ионининг аспарагин кислотаси билан ҳосил қилган $[\text{Co}(\text{AspH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ таркибли координацион бирикмасининг фазовий тузилиши аниқланди. Бу комплекс бирикмада марказий атом билан аспарагин кислотасининг $\beta\text{-COO}^-$ гуруҳи кислороди орқали жуда кам учрайдиган монодентат координацияланиши кўрсатилди. Аспарагин кислотаси α -ҳолатидаги амина- ва карбоксил гуруҳлари ўзаро водород боғланишини ва марказий ионнинг октаэдрик координацион қуршовга эгаллиги исботланди.

6. Синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг каталитик фаоллиги водород пероксидининг парчаланиш жараёнида аниқланди. Бунда $[\text{Fe}(\text{AspH})_2]^+$ катиони билан HO_2^- аниони оралиқ фаол комплекс ҳосил қилади. Ушбу комплекс бирикма тирик организмларда захарли H_2O_2 моддаси йиғилиб қолиши (аккумуляцияси)ни бартараф этувчи модда сифатида амалиётга тадбиқ қилиш учун тавсия этилди.

7. Олиб борилган назарий ва амалий тадқиқотлар натижаларига кўра, саноат оқова сувлари таркибидаги Fe^{+3} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} ионларини концентрациясини аспарагин кислотаси иштирокида потенциометрик титрлаб аниқлаш ва уларни комплекс бирикмалар шаклида ажратиб олиш усуллари яратилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.03/30.12.2019.К.72.01
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ
БУХАРСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
НАВОИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ**

АЛИЕВ ТОГАЙМУРОТ БАРАТОВИЧ

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ АСПАРАГИНОВОЙ
КИСЛОТЫ С 3d-МЕТАЛЛАМИ**

02.00.01 - Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам**

Бухара – 2022

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2021.1.PhD/К357.

Докторская диссертация выполнена в Навоийском государственном горном институте.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета www.buxdu.uz. на информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу www.ziyo.net.

Научный руководитель

Хусенов Кахрамон Шайимович
кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Рафиков Адхам Салимович
доктор химических наук, профессор

Мардонов Уктам Мардонович
кандидат химических наук, доцент

Ведущая организация:

Самаркандский государственный университет

Защита диссертации состоится « 12 » 03 2022 г. в 10⁰⁰ часов на заседании Научного совета PhD.03/30.12.2019.К.72.01 при Бухарском государственном университете. (Адрес: 200117, Бухара, ул. М Икбол 11, БухГУ, Тел.: +99865 221-29-14, факс: +99865 221-26-12, e-mail: bsu_info@edu.uz).

Диссертация зарегистрирована в информационно-ресурсном центре Бухарского государственного университета за № 119, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (200117, Бухара, Библиотека БухГУ Тел.: +99865 221-29-14).

Автореферат диссертации разослан « 23 » 02 2022 г.
(реестр протокола рассылки № 3 от « 23 » 02 2022 г.)



Б.Б. Умаров
Председатель Научного совета по
присуждению ученой степени, д.х.н.,
профессор

К.Г. Авезов
Учебный секретарь Научного совета по
присуждению ученой степени, PhD,
доцент

М.Р. Амонов
Председатель Научного семинара при
Научном совете по присуждению
ученой степени, д.т.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире большое значение имеет синтез новых смешаннолигандных координационных соединений с аминокислотами, использование которых в медицине в качестве лекарств, биокатализаторов или биостимуляторов, имеет важное практическое значение. Поэтому, представляется важным синтез и практическое применение новых веществ, содержащих в своем составе железо и другие биогенные ионы металлов, которые обладают биокаталитическими свойствами.

В последние годы во всем мире ведутся исследования по образованию гомо- и гетеролигандных комплексных соединений с аминокислотами в растворе с ряд ионами d-металлов. В этой связи большое научное и практическое значение имеет определение констант нестабильности с применением различных способов, разработка методов синтеза комплексов в твердом виде, исследование состава, строения и свойств полученных твердых комплексов, изучение координационных способностей донорных атомов к центральному иону и их зависимостей от различных факторов.

В нашей Республике ведутся обширные мероприятия по повышению эффективности использования воды во всех отраслях производства и объемов безопасного повторного использования сточных вод. Третье направление Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан определяют важные задачи, направленные на «дальнейшую модернизацию и диверсификацию промышленности через качественно новый этап, направленный на ускоренное развитие производства готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на основе глубокой переработки из местного сырья». В связи с этим разработка методов обнаружения и очистки катионов тяжелых металлов в промышленных стоках методом потенциометрического титрования имеет большое научное и практическое значение.

Данное диссертационное исследование, в определенной степени, служит выполнению задач, предусмотренных в Указах Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года за №УП-4947 «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»¹, №УП-5863 от 30 октября 2019 года «Концепция охраны окружающей среды Республики Узбекистан до 2030 года», в Постановлении Кабинета Министров Респубблики Узбекистан от 20 октября 2018 года № ПП-841 «О мерах по реализации национальных целей и задач в области устойчивого развития до 2030 г.», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики. Данное исследование

¹ Указ Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № УП-4947 “О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан”. Т., 2017. – 103 с.

выполнено в соответствии с приоритетным направлением VII. «Химическая технология и нанотехнология» развития науки и технологий республики.

Степень изученности проблемы. Ведущие мировые исследовательские центры провели обширные исследования по синтезу, составу, структуре, термическим свойствам, спектроскопическим (ИК, УФ, ЯГР), реакционным способностям биологическим свойствам переходных металлов с аминокислотами и их различными производными. В этом направлении в мировую науку по координационной химии внесли значительный вклад такие ученые, как Stone M.E., Steward I.E., Uno T., Gentile P.S., Weinland R.F., Cannon R.D., Sato T., Lupu D..

В странах СНГ координационными соединениями и внедрениями их в практику занимались научные группы и школы таких ученых, как Кукушкин Ю.Н., Савинкина Е.В., Харитонов Ю.А., Сулайманкулов К.С., Иманакунов Б.И., Бакасова З.Б., Гамильтон В.С., Цинцадзе Г.В., Цивадзе А.Ю., Скопенко В.В., Рау Т.Ф., Яцимирский К.Б., Ларин Г.М., Минин В.В., Якубов Х.М.

Такие видные ученые, работающие в области химии координационных соединений нашей Республики, как Парпиев Н.А., Муфтахов А.Г., Шарипов Х.Т., Ходжаев О.Ф., Юсупов В.Г., Умаров Б.Б., Алявия М.К., Рахимов Х.Р., Кадырова Ш.К., Хакимов Х.Х., Азизов М.А. внесли достойный вклад в развитие современной координационной химии, а ученые, последователи их школы, в настоящее время выступают в качестве движущей силы исследований в этой области. В то же время анализ научных источников показывает, что в присутствии аспарагиновой кислоты и других аминокислот особый научный интерес представляет синтез органических соединений, смешанных с ионами 3d-металлов, определение их физико-химических свойств и биологической активности.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертация выполнена в рамках плана научно-исследовательских работ Навоийского государственного горного института «Изучение химических и физико-химических процессов при бактериальном окислении флотоконцентратов в реакторах №2-2016-ВЮХ», «Исследование химических и физико-химических процессов в бактериальном окислении флотационного концентрата №3-2018».

Целью исследования является определение состава, структуры, свойств и каталитической активности смешанно-лигандных координационных соединений аспарагиновой кислоты с ионами группы 3d-металлов в присутствии N, O, S – содержащих аминокислот в растворе и в твердом виде.

Задачи исследования:

определение процесса комплексообразования в растворе аминокислот и ионов 3d-металлов и зависимости констант устойчивости комплекса от природы лигандов;

разработка методов синтеза новых смешанно-лигандных комплексных соединений 3d – ионов переходных металлов с аспарагиновой кислотой и

другими N, O, S – содержащими аминокислотами, изучение состава, структуры и свойств полученных соединений, с использованием современных методов физико-химических исследований;

исследование механизма гомогенно-каталитического разложения перекиси водорода, изучение влияния различных факторов на скорость его разложения с помощью координационных соединений, содержащих аспарагиновую кислоту;

создание возможностей использования синтезированных комплексных соединений для устранения токсичных скоплений перекиси водорода в организмах и получения необходимой информации для биомоделирования.

Объектами исследования являются комплексные соединения, синтезированные солями (хлоридов, карбонатов) ионов кобальта(II), меди(II), никеля(II), железа (II) и железа(III) с аспарагиновой и глутаминовой кислотами, глицином, аланином, метионином, цистеином, аргинином.

Предметом исследований является исследование констант устойчивости, методов синтеза, состава, структуры, реакционных способностей, термических и каталитических свойств, устранение скоплений токсичных веществ новых координационных соединений на основе смешенно-лигандных солей ионов Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III) с аспарагиновой кислотой и другими N, O, S- содержащими аминокислотами.

Методы исследования. В диссертационной работе использованы методы рН–потенциометрии, элементный, дифференциально–термический, рентгенофазовый, рентгеноструктурный анализы, УФ–, ИК–, ядерно – гамма – резонансная (ЯГР) спектроскопии, волюмометрия.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

определены константы устойчивости и зависимости от природы лигандов комплексов ионов 3d – металлов, образующихся в растворе с аспарагиновой кислотой и N, O, S- содержащими аминокислотами;

синтезированы новые смешаннолигандные комплексы на основе ионов Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(II), Fe(III) с аспарагиновой кислотой и N, O, S – содержащими аминокислотами, дополнительными молекулами воды;

доказано, что комплексные соединения ионов железа (II) и железа (III), содержащие аминокислоты, образуют би- и полиядерные полимероподобные комплексы, содержащие одновременно ионы Fe(II) и Fe(III);

впервые методом рентгеноструктурного анализа комплексного соединения, содержащего $[\text{Co}(\text{AspH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4]$ было доказано монодентатная координация $\beta\text{-COO}^-$ группы аспарагиновой кислоты с одним атомом кислорода;

установлено, что комплексные соединения, содержащие $[\text{M}(\text{AspH})_2]$, проявляют синергетическую каталитическую активность при разложении пероксида водорода.

Практические результаты исследования заключается в следующем:

потенциометрическим титрованием определены константы устойчивости в растворе комплексных соединений ионов металлов с аминокислотами;

определены оптимальные условия синтеза комплексных соединений с аспарагиновой кислотой и другими аминокислотами ионов Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(II), Fe(III);

с использованием ИК-, УФ- и ЯГР спектроскопии и методов термического анализа были доказаны координационные связи и физико-химические свойства лигандов в соответствии с природой центрального иона синтезированных новых комплексных соединений;

разработан метод определения концентрации катионов тяжелых металлов в составе сточных вод в присутствии аспарагиновой кислоты потенциометрическим титрованием;

разработаны две программы ЭВМ для определения каталитической активности комплексных соединений в процессе разложения пероксида водорода.

Достоверность результатов исследования доказана обоснованностью выводов научного исследования, результатами исследования полученных с помощью современных ИК-, ЯГР-, УФ-спектроскопии, элементного, термического, рентгенофазового и рентгено – структурного, волнометрического анализа.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования обосновывается мониторингом научной литературы по аминокислотным комплексам ионов 3d-металлов, составу, структуре вновь синтезированных комплексов, координации донорных атомов, константам устойчивости, исследованиям методов физико-химического анализа, определению кинетических и термодинамических параметров синергетической каталитической активности, механизма и скорости реакции разложения с помощью комплекса $[M(AspH)_2]$.

Практическая значимость результатов исследования характеризуется в разработке методов синтеза и выделения в твердом виде новых комплексов, устранения аккумуляции перекиси водорода в живых организмах, применении результатов полученных физико-химических исследований в учебных процессах по предметам «Химия координационных соединений» и «Биохимия» в качестве справочника.

Внедрение результатов исследования. На основании научных результатов, полученных по синтезу, определению строения и активности комплексных соединений 3d-металлов с аспарагиновой и другими аминокислотами:

определение концентрации катионов (Fe^{+3} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2}) в промышленных сточных водах методом рН-метрического титрования внедрено в практику на Навоийском горно-металлургическом комбинате (справка Навоийского горно-металлургического комбината №02-06-07/10957

от 12 ноября 2021 г.). В результате, появилась возможность одновременного определения существующих катионов в составе промышленных сточных вод;

метод выделения в виде аминокислотных комплексов ионов тяжёлых металлов в сточных водах внедрен в практику на Навоийском горно-металлургическом комбинате (справка Навоийского горно-металлургического комбината №02-06-07/10957 от 12 ноября 2021 г.). В результате появилась возможность выделения, содержащихся катионов металлов в промышленных сточных водах, в виде комплексного соединения.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были доложены и обсуждены на 8 конференциях, в том числе на 6 республиканских и 2 международных научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования: По теме диссертации опубликовано всего 17 научных работ, из них в научных изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций (PhD), изданы 6 научных статей, в том числе 4 в республиканских журналах и 2 в зарубежных, а также получены 2 сертификата программы для ЭВМ.

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации 119 страниц².

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуются объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**О состоянии изучения координационных соединений аминокислот с металлами**» рассмотрены материалы, представленные в зарубежной и отечественной литературе по данной тематике, обобщены полученные данные и сделаны научные выводы. Анализ обзора позволил обосновать цель, задачи и выбор объектов исследования настоящей работы и её актуальность.

Во второй главе диссертации «**Получение гомо - и гетеролигандных координационных соединений аспарагиновой кислоты с 3d-металлами**»

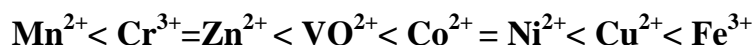
² Автор выражает глубокую благодарность покойным учителям: академику Н.А.Парпиеву и доценту А.Г.Муфтахову за всестороннюю помощь при работе над диссертацией, за советы и руководство в изучении секретов науки. Пусть их души возрадуются, пусть земля им будет пухом.

приведены методы синтеза и установление строения и структуры полученных соединений, их идентификация методами элементного анализа, УФ-, ЭСП-, ИК-, ЯГР спектроскопии.

В третьей главе диссертации «Физико-химические исследования комплексных соединений аспарагиновой кислоты с 3d-металлами и другими N-, O- и S-содержащими аминокислотами» посвящена обсуждению полученных результатов. Приведены синтез комплексных соединений аспарагиновой кислоты с ионами Co(II), Ni(II), Cu(II), Fe(II) и Fe(III) в присутствии аминокислот, результаты анализа, методов исследования и их применение.

«Исследование процессов смешаннолигандного комплексообразования аспарагиновой кислоты в растворе методом потенциометрии» В этой части работы изучены процессы образования координационные соединения ионов 3d-металлов (Co(II), Ni(II), Cu(II), Fe(II) и Fe(III)) с аспарагиновой кислотой (в качестве первичного лиганда) и других аминокислот в водном растворе. Рассчитано значение константы кислотной диссоциации (K_a) лигандов и ступенчатых констант присоединения гомолигандных комплексов (K_{mx1} , K_{mx2}) по методу Беррума, усовершенствовав метод Ирвинга и Рассоти (таблица 1).

При сравнении значений констант устойчивости можно наблюдать последовательность ионов металлов по лигандам. При образовании комплексов с аспарагиновой кислотой наблюдается следующая последовательность 3d-металлов:



Из этого ряда видно, что трехвалентное железо образует гораздо более устойчивое соединение, чем соединения других металлов с аспарагиновой кислотой.

Таблица-1

Значения констант устойчивости гомолигандных комплексных соединений аспарагиновой кислоты с ионами 3d-металлов

M	L	lgK _{MX}	lgK _{MX2}	lgβ _{MX2}	Lg(K _{MX} /K _{MX2})
VO ²⁺	Asp	6.015	6.76	12.78	-0.745
Cr ³⁺	Asp	4.48	5.78	10.19	-1.37
Mn ²⁺	Asp	2.49	8.50	10.99	-6.01
Fe ³⁺	Asp	11.46	10.94	22.40	0.53
Co ²⁺	Asp	5.90	6.76	12.66	-0.86
Ni ²⁺	Asp	6.45	12.94	19.39	-6.49
Cu ²⁺	Asp	8.45	7.37	15.82	1.08
Zn ²⁺	Asp	4.77	6.28	10.05	-1.51

При изучении образования гетеролигандных комплексов в растворе аспарагиновая кислота была взята в качестве первичного лиганда, а другие

аминокислоты в качестве вторичного лиганда, и их кривые рН-метрического титрования показаны на рис. 1.

Определены диаграммы распределения некоторых видов, образующихся гетеролигандных комплексов (рис. 2), а также оптимальный диапазон рН, в котором могут образовываться комплексные соединения, и рассчитаны значения их констант устойчивости. Здесь построена диаграмма зависимости величины $\lg\beta_{mxy}$ от α .

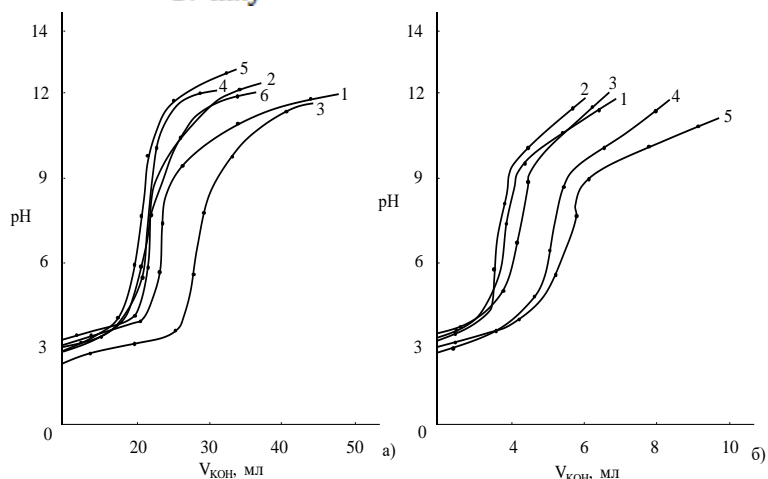


Рис. 1. Кривые титрования комплексных соединений: а) 1. Fe^{3+} -Lis, 2. Fe^{3+} -Ala, 3. Fe^{3+} -Gly; 4. Fe^{3+} -Glu; 5. Fe^{3+} -Asp; 6. Fe^{3+} -Arg. б) 1. Fe(Asp)(Gly); 2. Fe(Asp)(Ala); 3. Fe(Asp)(Glu); 4. Fe(Asp)(Arg); 5. Fe(Asp)(Lis).

В качестве примера на рис. 2, показаны характеризующие такой зависимости для отдельных систем.

Диаграммы распределения различаются по своей природе, но уменьшение мольной доли концентрации металла и лиганда и увеличение мольной доли концентрации гетеролигандных комплексов указывают на неизбежность образования гетеролигандного комплекса.

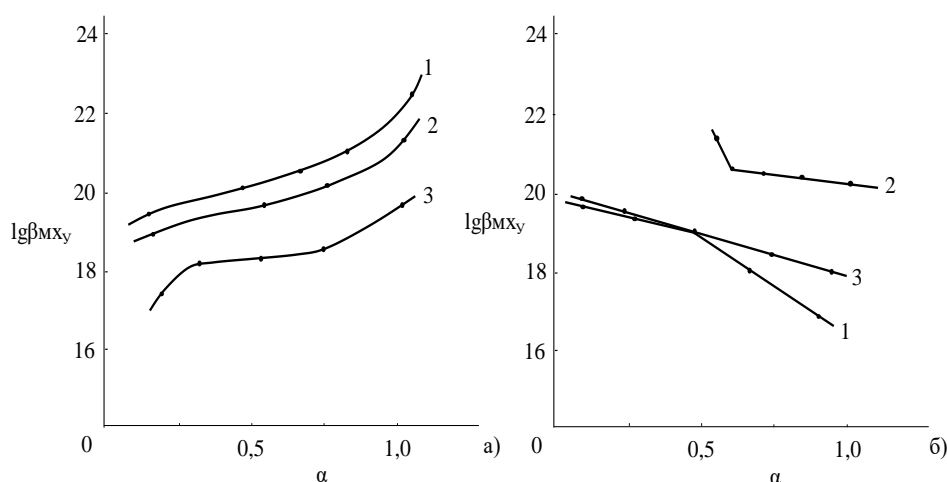
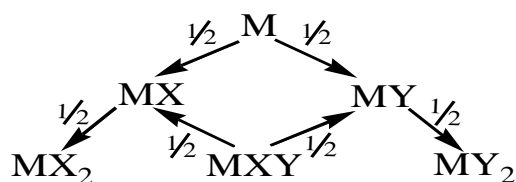


Рис. 2. Диаграмма распределения: а) 1. Fe(Asp)(Arg); 2. Fe(Asp)(Glu); 3. Fe(Asp)(Cis). б) 1. Co(Asp)(Ala); 2. Co(Asp)(Lis); 3. Co(Asp)(Gly).

Статистическая оценка предполагаемой устойчивости смешанных комплексов может быть найдена по величине константы равновесия реакции

$$\text{M} + \text{X} + \text{Y} \leftrightarrow \text{MXY}.$$

Вероятность протекания различных реакций выражается следующей схемой:



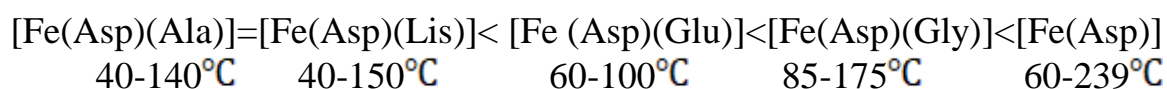
Когда аминокислоты вводятся в систему «металл-аспарагиновая кислота» в качестве вторичного лиганда, логарифмическое значение устойчивости гетеролигандных комплексов существенно не отличаются от рК. Это указывает на то, что они имеют одинаковую координацию и что количество донорных атомов $[\text{M}(\text{N}_2, \text{O}_6)]$ в координационной сфере одинаковое.

Во всех изученных системах гетеролигандные комплексы образуются в диапазоне рН=2-5, при рН>5 наблюдается образование других комплексов (гидроксо-). На основании вышеизложенного указаны координация иона Fe(III) с аспарагиновой кислотой и других аминокислот с донорными атомами O и N, а также образование пяти- и шестичленных хелатных систем.

Термические свойства и кинетические параметры гомо – и гетеролигандных комплексных соединений аспарагиновой кислоты с ионами Fe (II) и Fe(III)

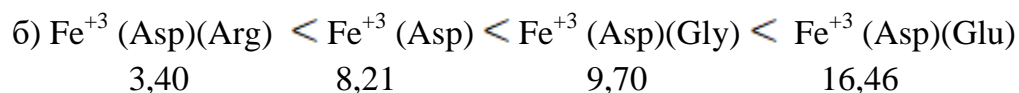
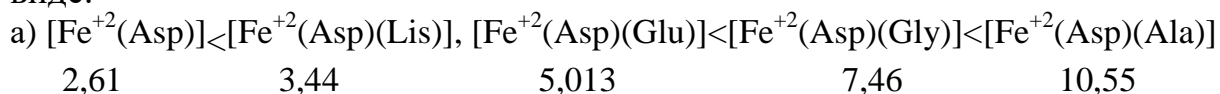
Первая стадия разложения рассматриваемых координационных соединений характеризует реакции разделения кристаллизационной и координированной воды, следующая стадия реакций разложения выявила постепенное отделение лигандов от соединения и образование Fe_2O_3 в виде конечного продукта.

При сравнении термостойкости комплексных соединений по лигандам с точки зрения процессов гидратации и дезактивации состоит из следующего ряда последовательности:



Видно, что комплекс $[\text{Fe}(\text{Asp})_2]$ устойчив с точки зрения температуры гидратации и выделения координационной воды, и эта стабильность снижается под влиянием второго лиганда следующим образом: **глицин < глутамин. кисл. < аланин < лизин.**

По результатам изучения термических свойств комплексных соединений определена энергия активности их термического разложения, значения энергий активации варьируются в зависимости от заряда ионов железа и состава лигандов. Для ионов Fe(II) и Fe(III) такая зависимость проявляется в виде:



Из этих последовательностей видно, что значения энергий активации зависят от степени окисления центрального иона, природы лигандов и количества координированных молекул воды.

Исследование гомо – и гетеролигандных комплексных соединений аспарагиновой кислоты с ионами Fe(II), Fe(III) спектроскопическим методом Мёссбауэра

Исследовали изменение параметров мёссбауэровского спектра для ионов Fe³⁺ и Fe²⁺ при введении аминокислотных лигандов с разными функциональными группами в систему аспарагинат – железа (табл.2).

Такие изменения сопровождаются увеличением и уменьшением количества ионов Fe(II) со способностью координировать положительно и отрицательно заряженные функциональные группы аминокислот, введенных в систему Fe-Asp. Изменение количества ионов Fe(II) за счет воздействия вторичных лигандов на систему Fe-Asp происходит в следующей последовательности:



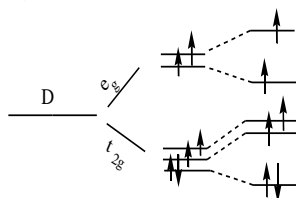
Таблица 2

Мёссбауэровские спектральные параметры смешанных комплексных соединений

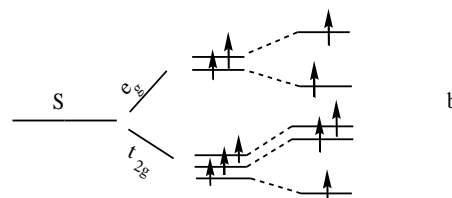
Соединение	Температуры поглощения °К	Fe ²⁺		Fe ³⁺	
		$b, \frac{\text{мм}}{\text{с}}$	$\Delta E_Q, \frac{\text{мм}}{\text{с}}$	$b, \frac{\text{мм}}{\text{с}}$	$\Delta E_Q, \frac{\text{мм}}{\text{с}}$
Fe-Asp-Gly	80/300	0,989/0,92	2,60/2,139	0,207/0,276	1,037/0,805
Fe-Asp-Ala	80/300	1,035/1,104	2,645/2,116	0,382/0,391	0,966/0,92
Fe-Asp-Glu	80/300	0,989/1,01	2,668/1,886	0,253/0,414	0,897/0,828
Fe-Asp-Arg	80/300	0,92/1,058	2,714/2,07	0,395/0,293	0,943/0,035
Fe-Asp-Lis	80/300	1,02/1,081	2,645/1,84	0,368/0,276	0,828/0,920
Fe-Asp-Cys	80/300			0,345/0,345	0,782/0,805
Fe-Asp-Met	80/300			0,437/0,242	0,173/0,77
Fe-Asp-Ask	80/300	1,012/1,081	2,714/2,231	0,253/0,0,575	0,598/0,598

Полученные комплексы содержат ионы Fe(III) и Fe(II) с высоким спином и частично искаженным октаэдром. Их электронные конфигурации $t_{2g}^3 e_g^2$ и $t_{2g}^4 e_g^2$ соответственно, а диаграммы распределения электронов по энергиям могут быть следующими:

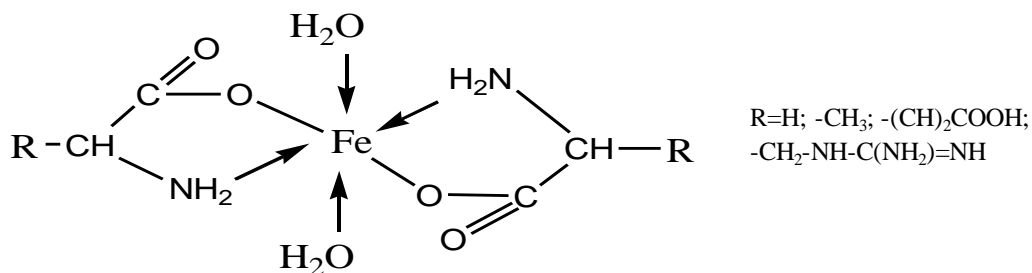
а) для высокоспинового иона Fe(III)



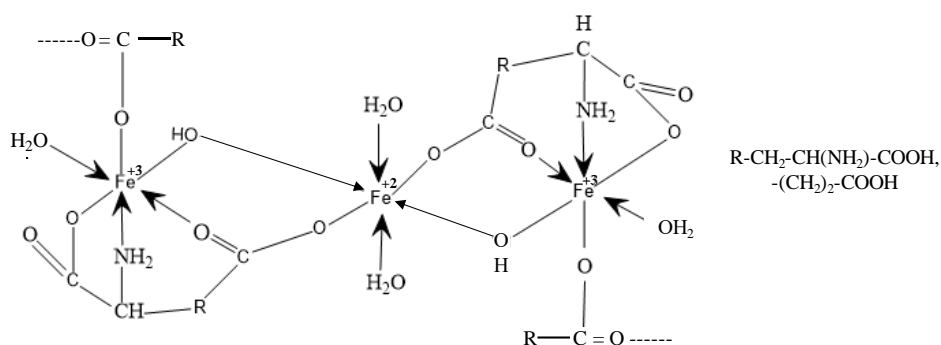
б) для высокоспинового иона Fe(II)



а) для комплексов аминокислот, таких как глицин и аланин, с октаэдрической структурой с железом.

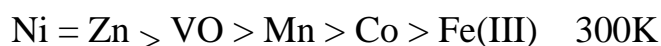
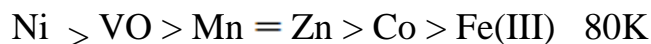


б) для комплексов железа аспарагиновой и глутаминовой кислот.

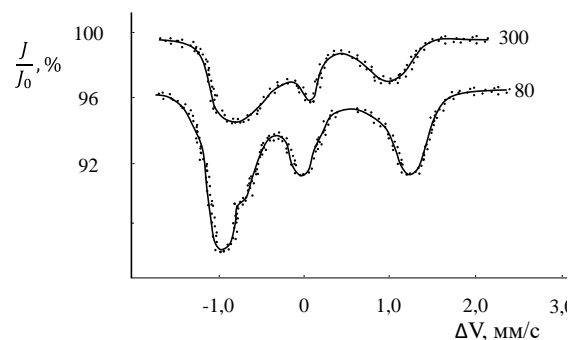
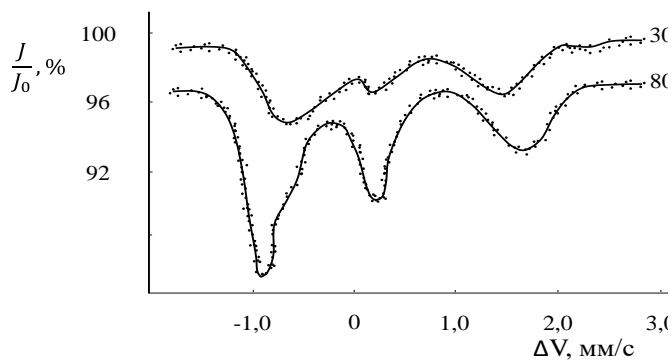
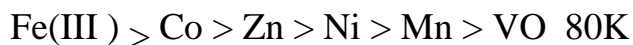


Количественные доли Fe(II)/Fe(III) в соединениях, образованных введением других 3d-металлов на аспарагиновый кислотный комплекс иона железа (III), варьируется в зависимости от природы ионов второго 3d-металла (табл.3)

а) в порядке увеличения количества ионов Fe(II)



б) в порядке увеличения квадрупольного расщепления относительно по металлам:



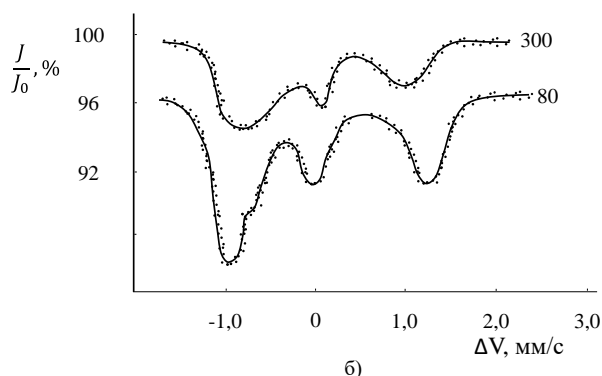
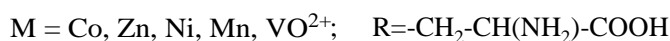
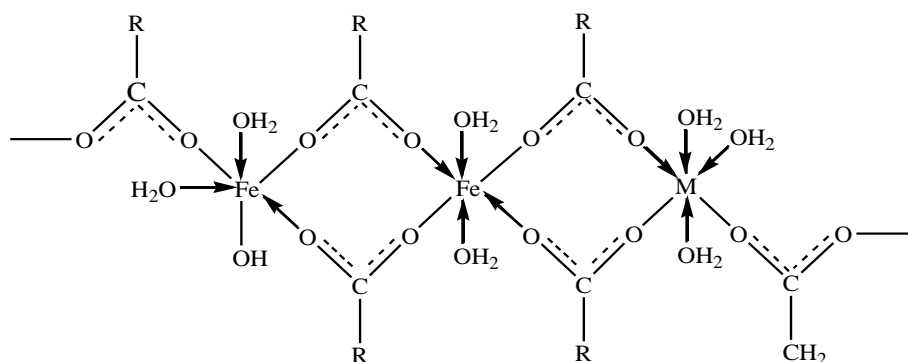


Рис. 3. ГР спектры гетерогенных комплексных соединений:
 а) Fe+Asp+Zn; б) Fe+Asp+VO²⁺;
 в) Fe+Asp+Co

Строение образующихся координационных соединений можно описать следующим образом:



В ИК-спектрах комплексных соединений ионов железа(III) с аспарагиновой кислотой и другими аминокислотами наблюдается полосы поглощения в области 3480 см⁻¹ для молекулы воды, 3200 см⁻¹ и 3090 см⁻¹ координационно связанных ν_{as}(NH), ν_s(NH) группы NH₂. В областях 1500-1600 см⁻¹ и 1410-1480 см⁻¹ также показаны линии поглощения, соответствующие асимметричным и симметричным колебаниям карбоксильной группы соответственно. Полосы принадлежащие M-N-связям обнаружены в областях 650-680 см⁻¹. Таким образом, результаты спектроскопических исследований подтверждают предложенную структуру на основе спектра Мёссбауэра.

Таблица 3

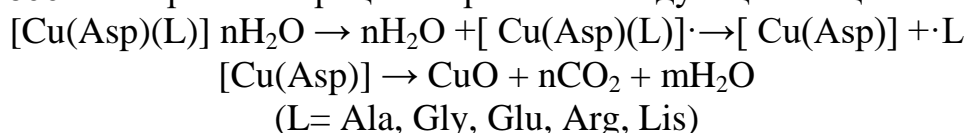
Величины параметров мёссбауэровских спектров смешаннометаллических координационных соединений аспарагиновой кислоты

Соединение	Температура поглощения °К	Fe ²⁺		Fe ³⁺	
		б, $\frac{\text{мм}}{\text{с}}$	ΔE _Q , $\frac{\text{мм}}{\text{с}}$	б, $\frac{\text{мм}}{\text{с}}$	ΔE _Q , $\frac{\text{мм}}{\text{с}}$
Fe-Asp-VO	80/300	0,924/1,056	2,398/1,65	0,352/0,374	0,77/0,924
Fe-Asp-Zn	80/300	0,99/1,08	2,552/1,738	0,242/0,33	0,942/0,88
Fe-Asp-Ni	80/300	0,99/0,924	2,53/1,758	0,374/0,374	0,792/0,616
Fe-Asp-Co	80/300	0,966/1,01	2,622/2,047	0,299/0,207	1,03/1,1
Fe-Asp-Mn	80/300	0,924/1,06	2,92/1,77	0,33/0,30	0,814/0,6966

Исследование ИК-, УФ- спектроскопии и термического анализа гомо- и гетеролигандных координационных соединений ионов Cu(II) с аспарагиновой кислотой

При анализе результатов термического анализа комплексных соединений на дериватограммах всех исследуемых комплексов ионов Cu(II) наблюдаются эндо- и экзоэффекты. На дериватограммах всех изученных комплексов эндо- и экзоэффектов. Процесс термолита происходит поэтапно, с разделением молекул воды и разложением лигандов.

Как правило, термическое разложение комплексных соединений, содержащих $[Cu(Asp)(L)] \cdot nH_2O$, начинается при 80–200°C и заканчивается при 500–600°C. Выражаем процесс термолита следующей общей схемой:



Процесс термолита происходит поэтапно, из-за разделения молекул воды и разложения лигандов, газ CO₂ и H₂O (пар) улетучиваются, а конечный продукт остается в виде твердого остатка CuO.

Таблица 4

Частоты и группы, определенные в ИК-спектре гомо- и гетеролигандных комплексов аспарагиновой кислоты с медью (II)

Комплексные соединения	$\nu_{as(COO^-)}$	$\nu_{s(COO^-)}$	$\Delta\nu_{(COO^-)}$	Амид I $\delta_{(NH_3^+)}$	Амид II $\delta_{(NH_3^+)}$	Me-N	Me-O
Cu(Asp) ₂ ·H ₂ O	1600	1410	190	1500	1100/1120	640/580	520
Cu(Glu)(Ala)·2H ₂ O	1620/1590	1405/1390	215/200	1540	1190	640/680	520/550
Cu(Asp)(Trp)	1590	1412	178	1600	1510	620/580	540
Cu(Glu) ₂ ·2H ₂ O	1600/1590	1400	200/190	1650/1630	1100/1120	640	550
Cu(Asp)(Glu)·3H ₂ O	1590/1580	1405	185	1640/1620	1200	670	480/540
Cu(Arg)(Lis)·Cl ₂ ·3H ₂ O	1597	1390	207	1670/1650	1150	680/650	510/580

В целом, в спектрах комплексов меди полосы поглощения наблюдались в областях 510 – 580 см⁻¹ для связей М–N и в областях 640–680 см⁻¹ для связей М–О. Основываясь на данных в табл. 4, сравнивая разность $\Delta\nu = \nu_{as(COO^-)} - \nu_{s(COO^-)}$, можем получить следующую ряд относительно лигандов:



Исследование ИК-, УФ- спектроскопии и термического анализа гомо- и гетеро – лигандных координационных соединений аспарагиновой кислоты с ионами Co(II)

В ИК спектре комплексного соединения ионов Co(II) полоса поглощения, принадлежащие неионизированным группам, исчезают и сдвигаются до 1680 см⁻¹ $\nu_{(C=O)}$ (табл. 5).

Таблица 5

Частоты ИК-спектров и их соответствующие группы

Комплексные соединения	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$	ν_{NH}	δ_{NH_2}	$\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$	$\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$	$\Delta\nu$	Me-N	Me-O
Co-Asp-Gly	3550	3430/3130	1570	1600	1410/1390	190/210	590/550	450
Co-Asp-Glu	3500	3400/3100	1550	1610	1420/1400	190/210	600/550	420
Co-Asp-Ala	3450	3420/3100	1570	1640	1420/1370	220/270	560/550	440
Co-Asp-Lis	3480	3200/3000	1500	1620	1410/1390	210/230	560/540	460

Частично изменены полосы поглощения, принадлежащие группам $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$ и $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$. В отличие от спектра лигандов в спектре комплексов полосы поглощения, соответствующие связи М–О, образуются в интервале 540–450 cm^{-1} .

Кристаллическая структура комплексного соединения иона Co(II) с аспарагиновой кислотой

Кристаллы, образовавшиеся при испарении раствора иона Co(II) с аспарагиновой кислотой в соотношении $\text{M:L}=1:2$ $[\text{Co}(\text{Asp})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, были выделены и исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Эти кристаллы имеют симметрию C_i и содержат $[\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. Атом кобальта искаженно октаэдрически координирован с двумя атомами О (Co-O 2,092(3)Å (рис. 4) транс расположенного аспарагиновыми лигандами (относительно атома Co) и с четырьмя атомами О (Co-O 2,090 (3) и 2,112 (3) Å) четырьмя молекулы воды. В нем аспарагиновая кислота координирована с атомом Co монодентатно и частично искажена от октаэдрического строения.

Таким образом, рентгеноструктурный анализ подтвердил, что группа β - COOH аспарагиновой кислоты первым вступает в реакцию, что было выявлено по результатам методов ИК- и УФ-спектроскопии.

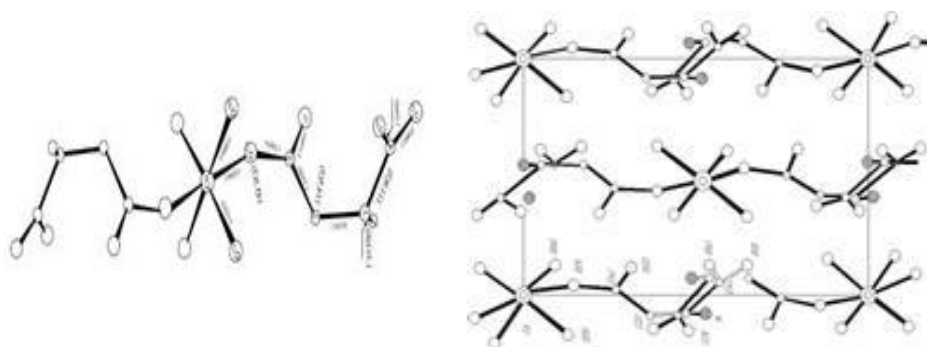


Рис. 4. Структура комплекса $[\text{Co}(\text{AspH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$

ИК-, УФ- спектроскопические исследования гомо- и гетеролигандных координационных соединений ионов Ni(II) с аспарагиновой кислотой

Имеются данные по изучению состава и структуры гомо- и гетеролигандных комплексов ионов Ni(II) с рядом аминокислот (табл. 6).

В случае октаэдрической координации основное состояние иона Ni(II) соответствует ${}^3A_{2g} (t_{2g})^6 (e_g)^2$. Ион Ni(II) всегда имеет два неспаренных электронных спина в октаэдрической координации.

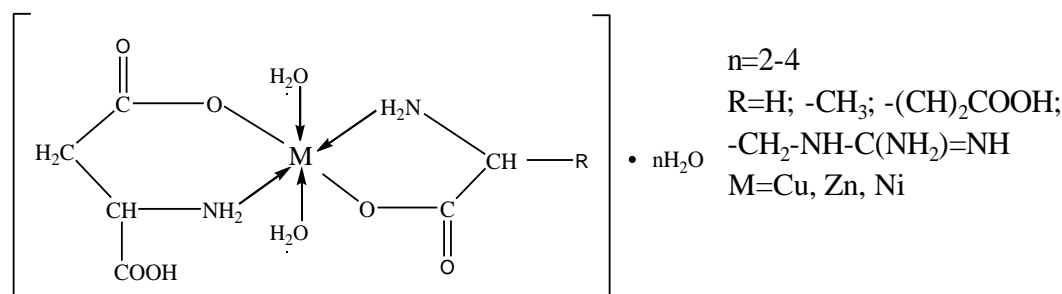
Исходя из этих данных, синтезированным комплексам соответствуют следующие электронные переходы ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{4g} (F)$ и ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{4g} (P)$.

Таблица 6

Результаты электронных спектров поглощения аминокислотных координационных соединений иона никеля (II)

Координационные соединения	Энергия уровней, см ⁻¹	Электронные переходы
NiSO ₄ ·7H ₂ O	25000; 15152	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{4g}$; ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{4g}(F)$
Ni(Asp) ₂ ·4H ₂ O	25000; 15267	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{4g}$; ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{4g}(F)$
Ni(Asp·Gly)	25000; 15873	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{4g}(P)$; ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{4g}(F)$
Ni(Asp·Arg)	25000; 16260	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{4g}(P)$; ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{4g}(F)$
Ni(Asp·Glu)	25000; 16260	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{4g}(P)$; ---

На основании полученных результатов для исследуемых комплексных соединений предложена следующая структурная формула:

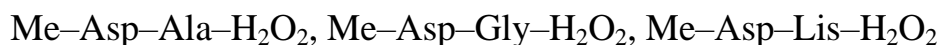


В четвертой главе диссертации «Исследование разложения пероксида водорода в присутствии аминокислотных комплексов ионов 3d- металлов» изучается влияние координационных соединений и различных факторов на скорость каталитического разложения пероксида водорода. «Колоколообразная» кривая с максимальной скоростью реакции при определенном значении pH объясняется тем, что происходит ионизация активных центров комплексов под действием ионов H_3O^+ и OH^- в водной среде (рис. 5).

Каталитическая активность комплексов максимальна при $\beta=L:M=2$. Последующее увеличение концентрации лиганда привело к снижению скорости разложения пероксида водорода (рис. 6).

Механизм каталитических процессов в радикальном и ионно-молекулярном механизмах изучен и определен в присутствии аллилового

спирта и гидрохинона. Мы исследовали температурную зависимость разложения пероксида водорода в присутствии третичных комплексов:



где: Me-Fe (III), Co (II).

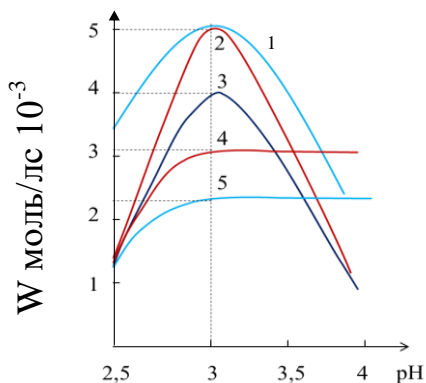


Рис. 5. Зависимость скорости разложения H_2O_2 от pH среды для следующих систем:

1. $\text{Fe}^{+3}\text{-Asp-H}_2\text{O}_2$; 2. $\text{Fe}^{+3}\text{-Gly-H}_2\text{O}_2$; 3. $\text{Fe}^{+3}\text{-Ala-H}_2\text{O}_2$; 4. $\text{Fe}^{+3}\text{-Lis-H}_2\text{O}_2$; 5. $\text{Fe}^{+3}\text{-Arg-H}_2\text{O}_2$

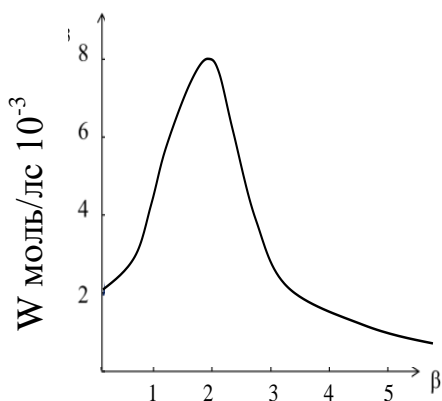


Рис. 6. Зависимость скорости разложения пероксида водорода от соотношения концентраций лиганд/металл:

$[\text{Fe}^{+3}] = 1,24 \cdot 10^{-3}$ м/л; $[\text{Lig}] = 2,48 \cdot 10^{-3}$; $1,24 \cdot 10^{-2}$
pH=3

$\text{Fe(III)-Asp-H}_2\text{O}_2$ имеет наименьшее значение энергии активации. Он соответствует наименьшим значениям ΔG^* и ΔH^* и наибольшим отрицательным значениям ΔS^* , т.е. имеет наиболее упорядоченную структуру в активированном состоянии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые синтезировано 40 новых гомо- и гетеролигандных координационных соединений ионов 3d-металлов в присутствии аспарагиновой и других аминокислот. Методами ИК-, УФ- и ЯГР спектроскопии установлено состав, строение, координация аминокислот к центральному иону через O и N атомы, образуя электронную конфигурацию искаженного октаэдра.

2. Установлено, что константы устойчивости 30 соединений среди вновь синтезированных комплексов в зависимости от природы лигандов и его увлечение в ряду ионов: $\text{Mn}^{2+} < \text{Cr}^{3+} = \text{Zn}^{2+} < \text{VO}^{2+} < \text{Co}^{2+} = \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$.

3. Доказано, что термический устойчивости всех синтезированных соединений повышается в результате влияние второго лиганда в гетеролигандных комплексах аспарагиновой кислоты в следующем образом:

$[Fe^{+2}(Asp)] < [Fe^{+2}(Asp)(Lis)] < [Fe^{+2}(Asp)(Glu)] < [Fe^{+2}(Asp)(Gly)] < [Fe^{+2}(Asp)(Ala)]$.

4. По результатам исследований Мёссбауэровской спектроскопией установлено, что в биядерных комплексов смешанной степени окисления ионов Fe(II) и Fe(III) образуется координационное соединение би- и полиядерные «полимерное» строение. Доказано между хелатами ион Fe(II) с октаэдрической окружением выполняет роль «мостика» и последовательно меняя количества ионов Fe(II) в комплексных соединениях со смешанной степенью окисления в зависимости от природы лигандов и 3d-металлов:

Ni > VO > Mn = Zn > Co > Fe(III) 80K

Ni = Zn > VO > Mn > Co > Fe(III) 300K

5. Доказано, структурное строение координационного соединения $[Co(AspH)_2(H_2O)_4]$, образованного ионом кобальта (II) с аспарагиновой кислотой, и очень редкая монодентатная координация β -COOH группы аспарагиновой кислоты к центральному иону посредством атома кислорода, и что amino- и карбоксильные группы в α -состоянии образуют водородную связь между собой. Также доказано, что координационное окружение иона металла является октаэдрическим.

6. Определена каталитическая активность синтезированных комплексных соединений, при разложении пероксида водорода. При этом с катионом $[Fe(AspH)_2]^+$ анион HO_2^- образует промежуточный активный комплекс. Это комплексное соединение рекомендовано к практическому применению в качестве устраняющего вещества в процессе накопления токсичного H_2O_2 в живых организмах.

7. По результатам теоретических и практических исследований разработаны методы определения концентрации ионов Fe^{+3} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} в промышленных сточных водах на основе потенциометрического титрования в присутствии аспарагиновой кислоты и разработан метод их выделения в виде комплексных соединений.

**SCIENTIFIC COUNCIL AWARDING SCIENTIFIC DEGREE
PhD.03/30.12.2019.K.72.01 AT BUKHARA STATE UNIVERSITY**

NAVOI STATE MINING INSTITUTE

ALIEV TOGAYMUROT

**SYNTHESIS AND STUDY OF DISPLACED LIGAND COORDINATION
COMPOUNDS OF ASPARAGINIC ACID WITH 3d-METALS**

02.00.01 - Inorganic chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)
ON CHEMICAL SCIENCES**

Bukhara - 2022

The title of the doctoral dissertation (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2021.1.PhD/K357.

The dissertation has been prepared at the Navoi State Mining Institute.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) has been on the website (www.buxdu.uz) of the Scientific Council of Bukhara State University and on the website of «ZiyoNet» information-educational portal (www.ziynet.uz).

Scientific leader: **Husenov Qakhramon**
Candidate of chemical sciences, docent

Official opponents: **Rafikov Adham**
Doctor of chemical sciences, professor

Mardonov Uktam
Candidate of chemical sciences, docent

Leading organization: **Samarkand State University**

The defense of the dissertation will take place on « 12 » 03 2022 in « 10⁰⁰ » at the meeting of Scientific council PhD.03/30.12.2019.K.72.01 at the Bukhara State University (Address: 200117, Bukhara city, M.Ikbal street 11. Ph.: +99865 221-29-14, Fax: +99865 221-26-12, e-mail: bsu_info@edu.uz).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of Bukhara State University under № 119 (Address: 200117, Bukhara city, M.Ikbal street 11. Ph.: +99865 221-29-14, Fax: +99865 221-26-12; e-mail: bsu_info@edu.uz).

The abstract of the dissertation has been distributed on « 23 » 02 2022 year
Protocol at the register № 3 dated « 23 » 02 2022 year



B. Umarov
Chairman of the Scientific Council for awarding of the scientific degree, Doctor of Chemical Sciences, Professor

K. Avezov
Scientific Secretary of the Scientific Council for awarding the scientific degree, PhD, docent

M. Amonov
Chairman of the Scientific Seminar under Scientific Council for awarding the scientific degree, Doctor of technical Sciences, Professor

INTRODUCTION (abstract of doctor of philosophy (PhD) thesis)

The aim of the research work is the determination of the composition, structure, properties and catalytic activity of mixed-ligand coordination compounds of aspartic acid with ions of the 3d-metal group in the presence of N, O, S - containing amino acids in solution and in solid form.

The objects of the research work are complex compounds synthesized by salts (chlorides, carbonates) of cobalt (II), copper (II), nickel (II), iron (II) and iron(III) ions with aspartic and glutamic acids, glycine, alanine, methionine, cysteine, arginine.

The scientific novelty of the research work is as follows:

stability constants and dependences on the nature of ligands for complexes of 3d-metal ions formed in solution by aspartic acid and N, O, S-containing amino acids were determined;

new mixed-ligand complexes based on Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(II), Fe(III) ions with aspartic acid and N, O, S-containing amino acids, additional water molecules were synthesized;

it has been proven that complex compounds of iron (II) and iron (III) ions containing amino acids form bi- and polynuclear polymer-like complexes containing both Fe(II) and Fe(III) ions;

for the first time, by X-ray diffraction analysis of a complex compound containing $[\text{Co}(\text{AspH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4]$, monodentate coordination of the $\beta\text{-COO}^-$ group of aspartic acid with one oxygen atom was proved;

it was found that complex compounds containing $[\text{M}(\text{AspH})_2]$ exhibit synergistic catalytic activity in the decomposition of hydrogen peroxide.

Implementation of research results. Based on the scientific results obtained on the synthesis, determination of the structure and activity of complex compounds of 3d-metals with aspartic and other amino acids:

determination of the concentration of cations (Fe^{+3} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2}) in industrial wastewater by pH-metric titration has been put into practice at the Navoi Mining and Metallurgical Plant (certificate of the Navoi Mining and Metallurgical Plant № 02-06-07/10957 of November 12, 2021). As a result, it became possible to simultaneously determine the existing cations in the composition of industrial wastewater;

the method of isolation in the form of amino acid complexes of heavy metal ions in wastewater has been put into practice at the Navoi Mining and Metallurgical Plant (certificate of the Navoi Mining and Metallurgical Plant No. 02-06-07/10957 dated November 12, 2021). As a result, it became possible to isolate the metal cations contained in industrial wastewater in the form of a complex compound.

The structure and volume of the thesis. The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, references and appendix. The volume of the dissertation is 119 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; I part)

1. Алиев Т.Б., Тохирова Н.Б., Хусенов К.Ш., Умаров Х.Ш., Эргашова Ш.А. Исследование разнолигандные комплексообразование 3d-металлов в растворе // Композиционные материалы.- Ташкент.- 2019, №1/2019 (74).- С. 101–103.- (02.00.00, №4)

2. Алиев Т.Б., Хусенов К.Ш., Мухиддинов Б.Ф., Ибодуллаева Д.И. Аспарагин кислотасининг темир(III) ионлари билан ҳосил қилган комплексларини термик ўзгаришлари ва кинетик параметрларининг тадқиқоти // Фан ва технологиялар тараққиёти.- Бухоро.- 2021, №1.- С. 101-110.- (02.00.00, № 14)

3. Алиев Т.Б., Хусенов К.Ш., Мухиддинов Б.Ф., Бегманов С.Н. Получение и исследование комплексов железа(III) с L-глутамином // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.- Москва.- 2021.- № 4(82).- С. 57-63.- (02.00.00, № 2)

4. Алиев Т.Б., Хусенов К.Ш., Мухиддинов Б.Ф., Бегманов С.Н. Темир (II) ва (III) ионларининг аралашлигандли комплекслари тузилишини ядро гамма-резонанс спектроскопик усулида ўрганиш // Наманган давлат университети илмий ахборотномаси.- Наманган.- 2021, №4.- С. 33-38.- (02.00.00, № 18)

II бўлим (II часть; II part)

5. Алиев Т.Б., Хусенов К.Ш., Жураев Ш.Т., Худойбердиев Ф.И. Исследование смешанолигандные комплексообразование аспарагиновой кислоты // Интернаука.- Москва.- 2017, №25 (29).- С. 37-39.

6. Алиев Т.Б., Хусенов К.Ш., Исроилов О.И. Гамма-резонансные спектры комплексов Fe(III) с аминокислотами // ТерДУ Академик А.Ғ.Ғаниевнинг 85 йиллигига бағишланган “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” V республика илмий-амалий анжумани материаллари тўплами.- Термиз.- 2017.- С. 515-516.

7. Алиев Т.Б., Хусенов К.Ш., Нурмуродов Т.И., Холмуродов А.А. Термический анализ аминокислотных комплексов железа(III) // ТерДУ Академик А.Ғ.Ғаниевнинг 85 йиллигига бағишланган “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” V республика илмий-амалий анжумани материаллари тўплами.- Термиз.- 2017.- С.516-518.

8. Тахирова Н.Б., Алиев Т.Б., Тилавова Л., Ибрагимов А.Д. Изучения процесса каталитического разложения перекиси водорода комплексными

соединениями железа (III) с аминокислотами // Сборник статей XV Международной научно-практической конференции.- Пенза.- 2018.- С. 45-49.

9. Жўраев И.И., Сманова З.А., Алиев Т.Б., Хусенов К.Ш., Тахирова Н.Б. Темирнинг аминокислотали комплексларини термик анализи // “Ўзбекистонда аналитик кимёни ривожлантириш истиқболлари” республика илмий-амалий анжумани, тезислар тўплами.- Тошкент.- ЎЗМУ.- 2018.- С. 125-127.

10. Алиев Т.Б., Хусенов К.Ш., Жўраев И.И. Темир(III) ионларини аминокислоталар билан эритмада комплекс ҳосил қилишини рН-потенциометрия усулида ўрганиш // “Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари” мавзусидаги республика миқёсидаги хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжумани тўплами.- Бухоро.- БухДУ.- 2020.- С.107-109.

11. Алиев Т.Б., Хусенов К.Ш., Ахтамов Д.Т., Қодиров С.М. Мис(II) ионининг аминокислоталар билан координацион бирикмалари синтези ва тадқиқоти // “Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари” мавзусидаги республика миқёсидаги хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжумани тўплами.- Бухоро.- БухДУ.- 2020.- С. 386-388.

12. Алиев Т.Б., Хусенов К.Ш., Мухиддинов Б.Ф., Абдурашидова Г.Ё. Никель(II) ионининг аспарагин кислотаси ва дикарбон кислоталари билан аралашлигандли комплексларини синтези ва тадқиқоти // “Кимё-технология фанларининг долзарб муаммолари” мавзусидаги халқаро олимлар иштирокидаги республика илмий-амалий анжумани тўплами.- Тошкент.- ТКТИ.- 2021.- С. 623-624.

13. Алиев Т.Б., Хусенов К.Ш., Ибодуллаева Д.И., Шодиев А.Ф., Сатторов Ё.С. Мис(II) ионини аралашлигандли координацион бирикмаларининг физик-кимёвий тадқиқоти // Материалы Международной научно-технической конференции “Роль современной химии и инноваций в развитии национальной экономики”.- Фергана.- 2021.- Часть 2.- С. 147-149.

14. Хусенов К.Ш., Алиев Т.Б., Жалилов Р.С., Жўраев Ш.Т., Бахронова О.Ж., Ибодуллаева Д.И. Темир(III)нинг аминокислотали комплексларини водород перексидини каталитик парчаланишида металл/лиганд концентрацияларини таъсирини ҳисоблаш // Ўзбекистон Республикаси адлия вазирлиги ҳузуридаги интеллектуал мулк агентлиги. №DGU11299. 07.06.2021.

15. Алиев Т.Б., Хусенов К.Ш., Жалилов Р.С., Жўраев Ш.Т., Ибодуллаева Д.И., Бахронова О.Ж. Темир(III)нинг аминокислотали комплексларини водород перексидини каталитик парчаланишида эритма

муҳити (рН)га боғлиқлигини ҳисоблаш // Ўзбекистон Республикаси адлия вазирлиги ҳузуридаги интеллектуал мулк агентлиги. №DGU11778. 07.07.2021.

16. Тошев М.Т., Дустов Х.Б., Саидов С.О., Раджабов Ш.Л., Алиев Т.Б., Парпиев Н.А. Синтез и кристаллическая структура комплексного соединения Кобальта(II) с аспарагиновой кислотой // Доклады АН Республики Узбекистан.- Ташкент.- 1995, №4.- С. 36-38.

17. Тошев М.Т., Саидов С.О., Раджабов Ш.Л., Дустов Х.Б., Алиев Т.Б., Юсупов В.Г., Ашуров З.Р. Синтез и кристаллическая структура $Fe_2(H_2O)_2(HCOO)_2$ бидентатно циклический способ координации формиатной группы с ионом железа(III) // Координационная химия.- Москва.- 1997.- Т.23.- №8.- С. 601-603.

Автореферат “Дурдона” нашриётида таҳрирдан ўтказилди ҳамда ўзбек,
рус ва инглиз тилларидаги матнларнинг мослиги текширилди.

Босишга рухсат этилди: 22.02.2022 йил. Бичими 60x84 1/16 ,
«Times New Roman» гарнитурда рақамли босма усулида босилди.
Шартли босма табағи 3. Адади: 100 нусха. Буюртма № 47.

Гувоҳнома АИ №178. 08.12.2010.
“Садриддин Салим Бухорий” МЧЖ босмаҳонасида чоп этилди.
Бухоро шаҳри, М.Иқбол кўчаси, 11-уй. Тел.: 65 221-26-45

