

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

КИМЁ ФАКУЛЬТЕТИ

УМУМИЙ, НООРГАНИК ВА АНАЛИТИК КИМЁ КАФЕДРАСИ

Қудратов Дилмурод Ёрқул ўғли

БИТИРУВ МАЛАКАВИЙ ИШИ

**МАВЗУ: айрим 3d-металларнинг глицин ва дифенилкарбазид билан
аралаш лигандли комплекс бирикмаларини ўрганиш**

Илмий раҳбар
акад. Парпиев Н.А.

ТОШКЕНТ – 2014

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН НАЦИОНАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА ИМ. М. УЛУГБЕКА**

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ, НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

КУДРАТОВ ДИЛМУРОД

ВЫПУСКНАЯ РАБОТА

**ТЕМА: ИЗУЧЕНИЕ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ГЛИЦИНА И ДИФЕНИЛКАРБАЗИДА С
НЕКОТОРЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ**

Научный руководитель
акад. Парпиев Н.А.

ТАШКЕНТ 2014

МУНДАРИЖА

КИРИШ	4
Мавзунинг долзарблиги.....	5
Тадқиқотнинг мақсади.....	5
Тадқиқот вазифалари.....	5
Тадқиқотнинг илмий ва амалий аҳамияти.....	5
I БОБ. АДАБИЁТЛАР ШАРҲИ	6
1.1 Дифенилкарбазиднинг тузилиши ва металллар билан ҳосил қилган координацион бирикмалари.....	6
1.2 Глицин (Gly) билан металлларнинг координацион бирикмалари.....	10
II БОБ. ТАЖРИБА ҚИСМИ	18
2.1. Реактивлар, тадқиқотнинг методлари ва анализлари.....	18
2.2. Co(II) ва Ni(II) нитрат тузини глицин ва дифенилкарбазид билан аралаш лигандли комплекс бирикмасининг синтези.....	19
2.2. Zn(II) хлорид тузини глицин ва дифенилкарбазид билан аралаш лигандли комплекс бирикмасининг синтези.....	19
III БОБ. ТАДҚИҚОТ НАТИЖАЛАРИ ВА УЛАРНИНГ ТАҲЛИЛИ	21
3.1. Металл тузларини глицин ва дифенилкарбазид билан аралаш лигандли комплекс бирикмаларни ИҚ-спектроскопия натижалари асосида ўрганиш.....	21
3.2. Глицин ва дифенилкарбазид асосида синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг термик анализ усули бўйича тадқиқоти.....	29
ХУЛОСА	37
Фойдаланилган адабиётлар рўйхати	38

КИРИШ

Мавзунинг долзарблиги: Координацион бирикмалар кимёсида “таркиб-тузилиш-хосса” орасидаги қонуниятларни ўрганиш асосий вазифалардан ҳисобланади. Олинган маълумотлар эса олдиндан белгиланган маълум бир хусусиятли, таркиб ва тузилишли, ҳамда бошқа муҳим хоссали янги кимёвий моддаларни мақсадли йўналтирилган ҳолда топиш ва уларни синтез қилиш учун муҳимдир. Айниқса бу тиббиётда қўлланилаётган биологик фаол хусуситга эга моддалар учун зарурдир.

Кейинги йилларда кафедрада аминокислоталарни турли органик бирикмалар асосида айрим d-металлар билан аралаш лигандли комплекс бирикмаларни ўрганиш йўлга қўйилган. Аминокислоталар тирик организм учун муҳим аҳамиятга эга бўлиб, уларнинг оралик металлар билан ҳосил қилган комплекс бирикмалар ҳам турли хил биологик фаолликни намоён этади. Аминокислоталарнинг металлар билан ҳосил қилган комплекс бирикмаларига янги органик бирикмалар таъсир эттириб уларнинг хоссаларини, тузилишини ва биологик фаоллигини ўрганиш мақсадида органик молекулалар билан турли хил лиганд тутган комплекс бирикмалари синтез қилинмоқда. (ДФК) аналитик кимёда индикатор сифатида кенг ишлатилиши маълум. ДФК Cr(VI), Hg, Cd, Os, Rh тузлари билан бинафша рангли бирикмалари эритмада фотометрик усулда аниқланган, аммо уларнинг тузилиши қаттиқ ҳолатда ўрганилмаган.

Шу сабабли малакавий битирув ишида олинган маълумотлар аниқ назарий аҳамиятга эга бўлиб, синтез қилинган координацион бирикмаларнинг электрон, стереокимёвий, кинетик ва термодинамик хусусиятлари ҳамда хоссаларини ўрганиш соҳасини аниқлаб беради.

Тадқиқотнинг мақсади: глицин ва дифенилкарбазид билан Co(II), Ni(II) ва Zn(II) хлорид ва нитрат тузларининг комплекс бирикмаларини синтез қилиш, уларни ўрганиш ҳамда комплекс ҳосил бўлиш қонуниятларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари: малакавий битирув ишида қуйидаги вазифалар қўйилди:

- глицин ва дифенилкарбазид асосидаги аралаш лиганд билан Co(II) , Ni(II) ва Zn(II) хлорид ва нитрат тузлари билан комплекс бирикмалар синтез қилиш;

- тадқиқотнинг физик-кимёвий усуллари биргаликда қўллаш орқали олинган бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ва хоссаларини ўрганиш.

Тадқиқот объекти ва предмети: глицин ва дифенилкарбазидли аралаш лиганд билан оралиқ металллар - Co(II) , Ni(II) ва Zn(II) хлорид ва нитрат тузлари тадқиқотнинг объекти ҳисобланади. Тадқиқотнинг предмети синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг тузилишини ва хоссаларини ўрганишдан иборат.

Тадқиқот методи: ИҚ-спектри ва термик анализ.

Тадқиқотнинг илмий ва амалий аҳамияти: Co(II) , Ni(II) , Zn(II) хлорид ва нитрат тузлари билан дифенилкарбазид билан аралаш лигандли комплекс бирикмаларнинг синтез усули ишлаб чиқилди. Глицин ва дифенилкарбазид билан аралаш лигандли 3 та янги комплекс бирикмалар синтез қилинди. Синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ва хоссалари физик-кимёвий методлар: ИҚ-спектр ва термик анализ усуллари ёрдамида ўрганилди. Глицин ва дифенилкарбазидли аралаш лиганд асосида олинган янги комплекс бирикмаларни синтез қилиш усули ва шароитлари ишлаб чиқилди. Координацион кимёда янги комплекс бирикмалар синтез қилишда ушбу маълумотлардан фойдаланиш мумкин.

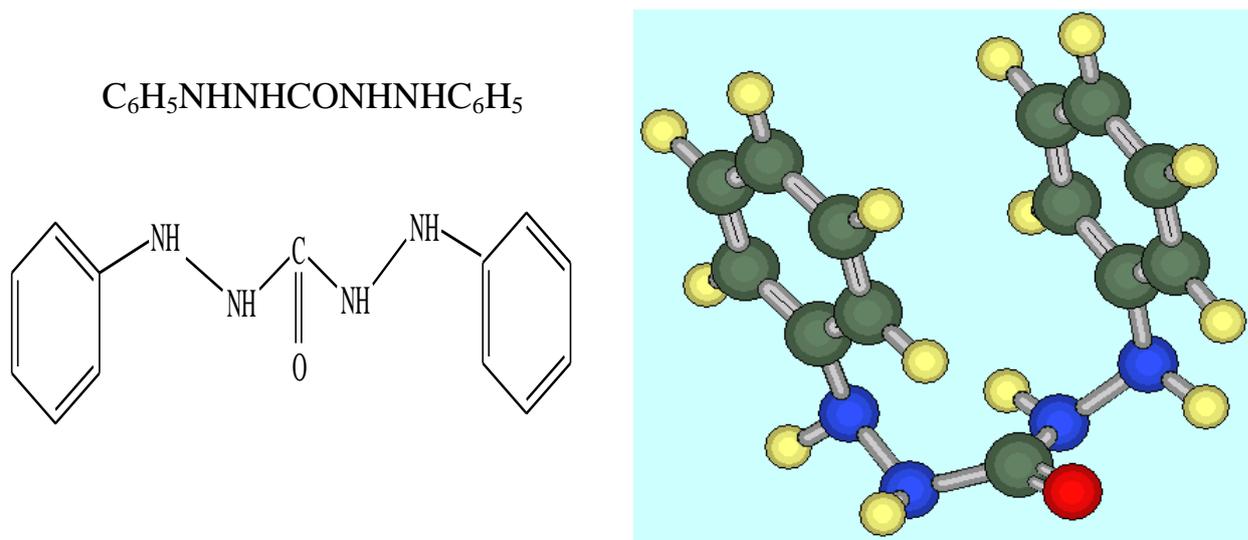
Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми: малакавий битирув иши кириш, адабиётлар таҳлили, тажриба қисми, олинган натижалар ва уларнинг муҳокамаси қисмларидан, хулоса, таркибида 52 та номлардан иборат фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан иборат. Иш 42 компьютер саҳифасида баён қилинган бўлиб, 7 та расм ва 3 та жадвалларни ўз ичига олади.

I БОБ. АДАБИЁТЛАР ШАРХИ

1.1. Дифенилкарбазиднинг тузилиши ва металл тузлари билан координацион бирикмалари

Дифенилкарбазид – (1,5-дифенилкарбогидразид H_4R) оқ кристалл ёки оч қизғиш кристалл модда [1].

Кимёвий формуласи ва тузилиши қуйидагича:



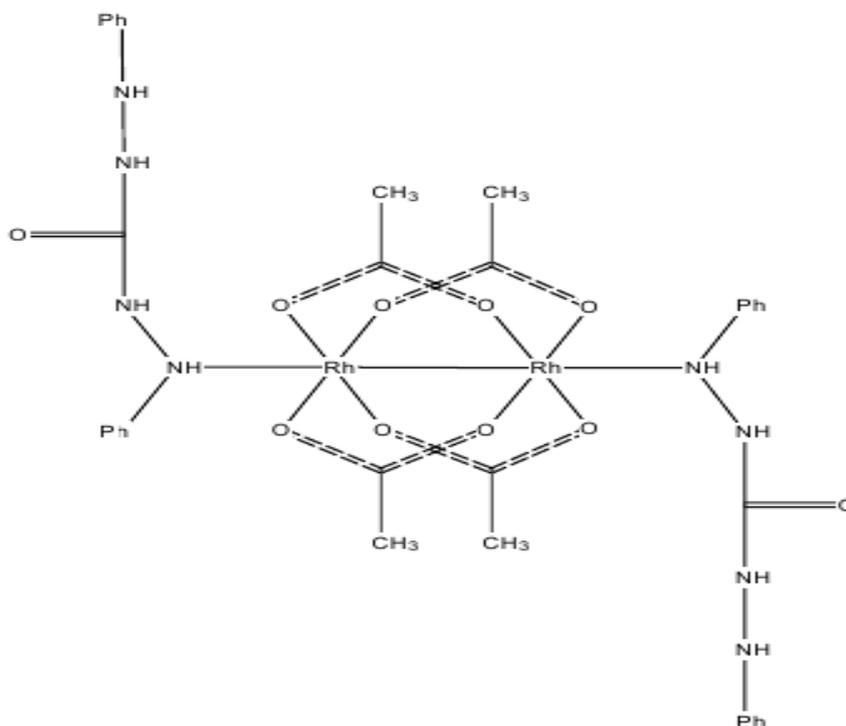
M_r – 242.29, Суюқ.тем. $174^\circ C$, дифенилкарбазид сувда ёмон эрийди. Қиздирилган этанолда, ацетонда, муздай уксус кислотасида яхши эрийди. Ёруғлик ва ҳавода беқарор пушти рангга киради [2-3]. Дифенилкарбазид $Cr(VI)$, Hg , Cd , Os , Rh , Tc ва бошқа ионларни фотометрик аниқлаш учун ишлатилади. Меркурометрияда эса галогенларни ва цианидларни титрлашда индикатор сифатида қўлланилади [4-5].

Дифенилкарбазид диарилкарбонат ва фенилгидразинни ўзаро таъсир эттириб олинади [6].

Муаллифлар [7] томонидан карбамид, формаид, диметилформаид, ацетаид, диметилацетаид ва бензаид ҳосилалари билан икки валентли родий метали кислород атоми орқали координацияга учраб $Rh_2(CH_3COO)_4 \cdot 2L$ тетраацетат димер ҳолатдаги комплекс бирикмалари ўрганилган. Спектр натижаларига кўра $\nu(NH)$ ва $\delta(NH_2)$ гуруҳининг тебранишлар ўзгармаган,

$\nu(\text{C}=\text{O})$ 10-40 cm^{-1} қисқа соҳага камайган, $\nu(\text{CN})$ гуруҳининг валент тебранишлари 20-60 cm^{-1} юқори соҳага кўтарилган.

Карбамид ҳосилалари ўрнига семикарбазид (СК) ва дифенилкарбазидлар (ДФК) билан родий элементи иштирокида комплекс бирикмалар синтез қилинган. $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{DFK}$ таркибли комплекс бирикманинг ИҚ-спектрида $\nu(\text{C}=\text{O})$ гуруҳининг валент тебранишлари 10 cm^{-1} юқори соҳага силжиганлиги кузатилган.

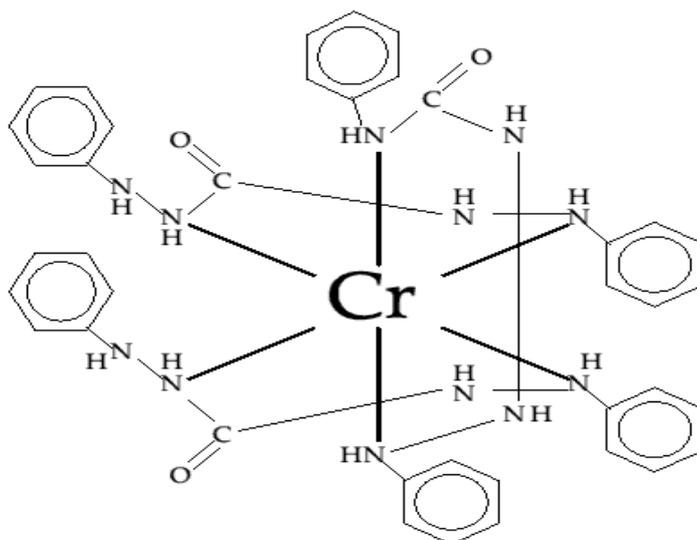


Шу натижалар асосида симекарбазид ва дифенилкарбазид карбамид ҳосилаларидан фарқли равишда родий атоми билан кислород атоми орқали эмас, балки азот атоми орқали координацияга учраганлиги кўрсатилган. $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{DFK}$ комплекс бирикманинг тузилиши рентгеноструктур тақдиқотлар асосида ўрганилган.

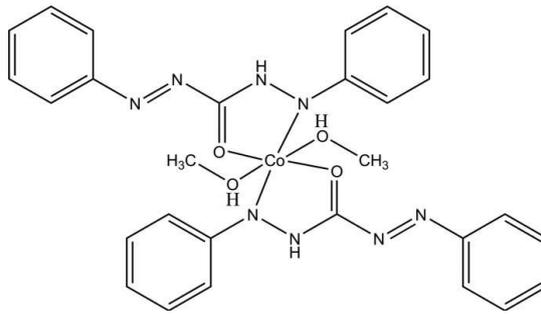
Косплекс бирикманинг тузилиши марказий симметрик димер ҳолатида. Rh – Rh масофаси 2,39 Å. Родий атоми кетма-кет тўртта ацетат гуруҳи билан кўпирик орқали боғланган. Ацетат гуруҳи текис тузилишга эга. Текисликлар орасидаги бурчак 72°. Rh – Rh боғ узунлиги ва Rh – O боғ узунлиги 1,98 – 2,07 Å га тенг. Дифенилкарбазид молекуласи родий атомига карбазид гуруҳидаги азот атоми орқали боғланади. Rh-N боғ узунлиги 2,31 Å га тенг.

ДФК молекуласида фенил халқаси карбазид фрагменти текислигида ётмайди. ИҚ-спектр натижаларини асосидаги хулосани рентгеноструктур анализ натижалари тасдиқлади.

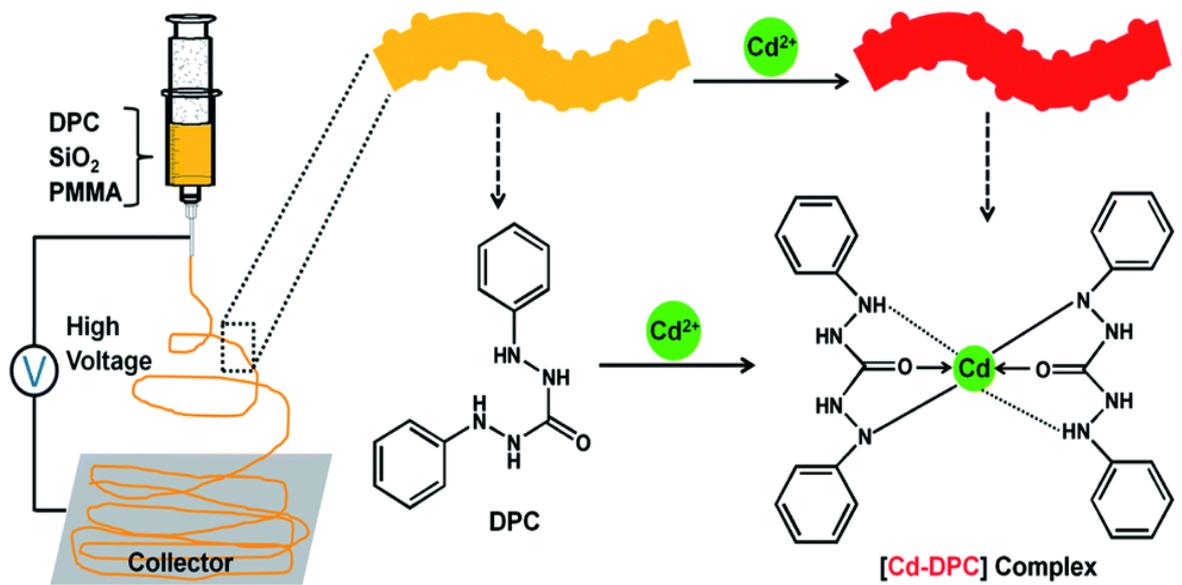
Дифенилкарбазид кўпинча биологик объектларда хромни аниқлаш учун аналитик кимёда ишлатиладиган моддалардан биридир. Дифенилкарбазид кўп дентант лиганд сифатида металлни иккита N атоми билан хелатлайди ёки монодентант сифатида O атомлари орқали металл ионларини координатлайди. Дифенилкарбазид металл ионлари билан битта O атоми ва битта N атоми орқали бидентант сифатида комплекс ҳосил қилган ҳолатлар жуда кам учрайди. Қуйида биз инверсия марказида турган Со билан дифенилкарбазиднинг кобальт металли билан комплекс бирикмасининг кристалл тузилиши келтирилган [8].



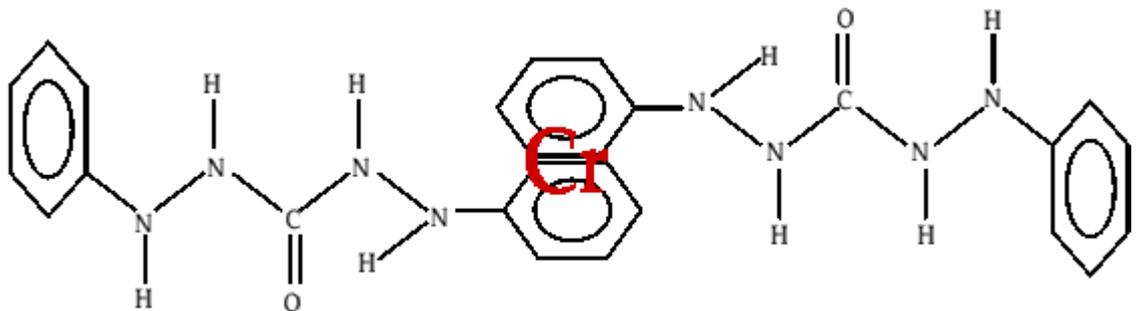
$[Co(C_{13}H_{11}N_4O)_2-(CH_3OH)_2]-C_I$ молекуляр симметрияли бир ядроли координацион сони 6 га тенг бўлган октаэдрик кобальт (II) комплекс бирикмасидир. Co^{2+} иони иккита 1,5-дифенилкарбазид лигандининг иккита N атоми ва иккита O атоми, ҳамда метанол молекулаларининг O атомлари билан координатланган. Иккита дифенилкарбазид молекуласи лигандлари ва марказий Co^{2+} иони (марказий атомда жойлашган)га нисбатан иккита метанол молекуласи аксиал ҳолатда жойлашган. Кристалл иккиланган O-N \cdots N водород боғи ва ички молекуляр N-N \cdots O таъсирлашув ҳисобига вужудга келган [9].



Дифенилкарбазид кучсиз кислотали ёки нейтрал мухитларда кадмий тузи билан бинафша кўк рангли бирикмаси ўрганилган ҳамда олиш схемаси келтирилган [10]:



Дифенилкарбазиднинг хром билан олинган ва ўрганилган комплекс бирикмаси тузилиши билан қизиқарлидир. Иккита дифенилкарбазид молекуласи хром билан бензол халқаси орқали боғланган бўлиб, π -комплекс бирикмани намоён этган [11].

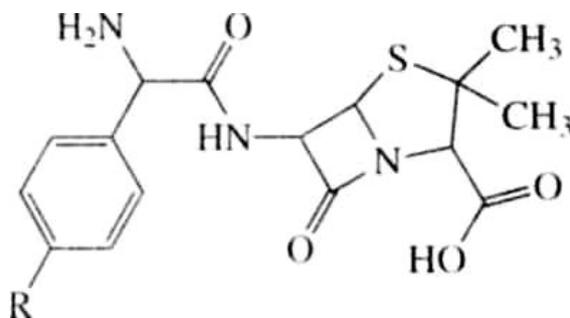


Адабиётлар шарҳидан шу нарса маълум бўлдики, дифенилкарбазид оралиқ металллар билан ҳосил қилган комплекс бирикмалари металл

ионларини аниқлашда, ингибиторлик хусусиятлари коррозияни олдини олишда [12-13] ҳамда кимё саноатининг турли соҳаларида ишлатилади.

1.2. Глицин (Gly) нинг металл тузлари билан координацион бирикмалари

Глицин (аминосирка кислота, гликокол), аргинин ва пролин каби чизиқли гипролин пептидлари – коллаген парчаланиши маҳсулотлари таркибига киради. Шу билан бирга қон таркибида бир қанча коагуляция реакциялари ва биофаолликнинг намоён бўлиши ҳамда тромбоцитлар агрегацияси камайишида муҳим ўрин тутади. Коллагеннинг гепарин боғловчи қисмида юқорида саналган аминокислоталар ва уларнинг ҳосилалари билан гепарин комплекслари ҳосил бўлиши мумкин [14]. Муаллифлар [15] томонидан $M-Gly^-L^-$ типдаги, бу ерда M – катион Co^{2+} ёки Ni^{2+} , Gly^- – аминосирка кислотаси аниони, L^- – ампициллин, амоксициллин ёки цефалексин аниони. Учламчи системадаги комплекс бирикмалар ҳосил қилинган. Gly^- - биосистемаларда модель биолиганд сифатида кўрсатилган антибиотиклар билан учламчи комплекслар ҳосил қилиш учун ишлатилган. L^- нинг $MGly^+$ комплексларига бирикиши туфайли $MGlyL$ типдаги комплекслар ҳосил қилинган.



R= H (ампициллин), OH (амоксициллин)

$20^{\circ}C$ да ион кучи 0,1 га тенг бўлганида KNO_3 эритмасида рН-метрик титрлаш орқали Co^{2+} катиони ва (Gly) ва (3 та лактамин антибиотиклари: ампициллин (Аmp), амоксициллин (Ахп) ва цефалексин (Срх)лар ўртасида комплекс ҳосил қилиш жараёни ўрганилган. Кучсиз ишқорий муҳитда

системаларда $[\text{CoGly}]^+$ билан мувозанатда бўлган аралаш лигандли комплекслар $[\text{CoGlyAmp}]$, $[\text{CoGlyAxp}]$ ва $[\text{CoGlyCpx}]$ ҳосил бўлиши кузатилган. Co(II) комплекс шакллариининг рН га боғлиқлиги диаграммалари тузилган. 288.15, 298.15 ва 308.15 К ҳароратда ва 0,25, 0,50 ва 0,75 ион кучида калориметрик усулда рух(II) ионларининг глицил-глицин билан таъсирлашиш иссиқлик эффектлари ўрганилган [16]. Термохимёвий натижалар босқичли мувозанатларни ҳисобга олган ҳолда қайта ҳисобланган. Комплекс ҳосил бўлиш реакциялари билан бир қаторга эътиборга, “ёнаки” протолитик жараёнлар ҳам олинди. Ноль ҳолатдаги ион кучи учун индивидуал параметр тенгламаси орқали экстраполяция ёрдамида кузатилаётган система учун комплекс ҳосил бўлиш жараёнининг стандарт иссиқлик параметрлари топилган. Рух ва глицил-глицин системасида комплекс ҳосил бўлишида фон электролити ва ҳароратнинг таъсири кўриб чиқилган. Сувли эритмаларда қуйидаги ZnGlyGly^+ , $\text{Zn}(\text{GlyGly})_2$ ва $\text{Zn}(\text{GlyGly})_3^-$ заррачаларнинг стандарт ҳосил бўлиш энтальпиялари ҳисобланган.

Комплекс бирикмаларнинг сувли эритмалардаги барқорорлиги турли омиллар билан аниқланади [17] металл ва лиганднинг (ички омиллари) кимёвий хоссалари, бундан ташқари эритма типи, ҳарорат, ион кучи (ташқи омиллар). Бунда реакциянинг мувозанатига кўпроқ эритувчи табиати ва таркибининг таъсири каттадир. Потенциометрик усулда 248 К да кумуш(I) нинг глицинатли комплексларининг барқорорлик константалари турли сувли-спиртли, кадио-изопропанолли эритмаларда ҳисобланган. Гиббс энергиясининг ўзгариши адабиётлардаги натижалар асосида солиштирилган ва асосан мувозанатнинг юқори бўлишида глицил анионининг эритмадаги шакли муҳим ўрин тутиши топилган. Сольватация ва реакция қобилиятни баҳолаш учун $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ эритмасининг учламчи сув-формаид (ФА)- L^- α -аланин системасида иссиқлик эффектлари аниқланган [18]. 298.15 К да калориметрик услубда никел нитратнинг формаид ва α -аланиннинг сувли эритмалари билан амидлар бўйича аралаштириш энтальпиялари топилган.

Олинган натижалардан электролитнинг сувдан учламчи аралашмага утишининг стандарт энталпиялари ҳисоблаб топилган. Олинган изотермаларнинг шакли ва тавсифи муҳокама қилинган, илгари кузатилган индивидуаль ионларнинг утиш энтальпиялари билан солиштирилган. Ионнинг эритувчи билан таъсирлашишида универсал ва кимёвий таъсирлар топилган.

Празеодим(III)нинг координирланган глицин ёки метионин ва вино кислотаси тутган аралаш лигандли ички комплекс бирикмаси синтез қилинган [19]. Уларнинг таркиби ўрганилган, спектроскопик ва термик хоссалари топилган. Олинган натижалар асосида лигандларнинг координация усули тўғрисида хулоса қилинган.

Металларнинг гибрид органик-ноорганик координацион бирикмалари, охирги вақтларда улардаги қимматли физик хоссалари мавжудлиги ва перспектив материаллар сифатида қўлланилиши билан муҳим ўрин тутмоқда. Биринчи марта гибрид органик-ноорганик цирконий фторид комплекс бирикмалари: $(\text{GlyH})\text{ZrF}_5$, $(\text{GlyH})\text{ZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{GlyH})_2\text{ZrF}_5$ синтез қилинган. Уларнинг рентгенографик, ИҚ-, КС ва термогравиметрик тавсифлари топилган. Физик-кимёвий усуллари ёрдамида олинган фтороцирконатларнинг тузилиши тўғрисида хулоса қилинган.

Потенциометрик титрлаш усули [20] ёрдамида мис(II)нинг глицинат ион билан моно- ва бис-комплексларининг кенг интервалдаги таркибда: сув-этанол, сув-ацетон ва сув-диметилсулфоксид эритувчиларида ион кучи 0,1 (NaClO_4) да барқарорлик константалари топилган. $[(\text{CuGly})]^{2+}$ комплекс ионларнинг сувдан этанолнинг сувли эритмаларига ўтишининг Гиббс энергияси ҳисобланган. Эритувчи таркибидаги этанолнинг миқдори ортиши билан комплексларнинг барқарорлигининг ортиши биринчи навбатда сув-этанолли муҳитда лиганднинг дестабилланишига боғлиқлиги билан тушунтирилган.

Маълумки, оралиқ металларнинг кўпчилик координацион бирикмалари оксидланиш-қайтарилиш жараёнларининг катализаторлари ҳисобланади.

Баъзи полиядроли комплекслар кўп электронли қайтарилиш ёки координирланган молекуланинг оксидланиш хоссаларига эгадир. Бу жараёнларнинг тармоқли тадбиқи эса, биокатализатор-ферментларининг фаоллиги ва селективлиги ошириш имконини беради. Шунга мувофиқ би- ва полиядроли катализаторларни кузатиш илмий ва амалий аҳамият касб этади. мис(II)глицинат ва этилендиаминтетраацетат ионлари билан $[(\text{Cu}\Gamma)_2\text{ЭДТА}]^{2-}$ таркибдаги ишқорий муҳитдаги диядроли аралаш лигандли комплекси каталитик фаоллиги ўрганилган [21].

Сурьма(III) фторидининг глицин билан $2\text{SbF}_3(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-)$ (I), $\text{SbF}_3(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-)$ (II), $\text{SbFO}(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-)$ (III) ва $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO})\text{SbF}_4$ (IV) таркибдаги комплекслари синтез қилинган [22]. ИҚ спектроскопия ёрдамида таҳлил натижасида аниқланганки анализ натижасида лиганд глицин, глицин молекуласи сингари кристаллда ва эритма таркибида сурьма атоми билан депротонланган карбоксил гуруҳи кислороди орқали цвиттер-ион тузилишли комплекс ҳосил қилади ва кислород орқали боғланади. Олинган бирикмаларининг кристалл тузилишлари топилган ва бошқа усуллари натижалари билан таққосланган.

Спектрофотометрик ва рН-метрик усулларда [23] қуйидаги кўзғалган кислота-асосли платина(IV) октаэдрик комплексларида транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{NH}_3(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})\Gamma_2]\Gamma_2$ бу ерда $\Gamma = \text{Cl}^-$, Br^- . Ишда глицин халқасининг тузилиши ва мувозанат константалари топилган. Гидроксил ион таъсирида глицин халқасининг узилиш константалари қуйидаги хелатда транс- $[\text{PtA}_2\text{NH}_3(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})\Gamma]^{2+}$, бу ерда $\text{A}_2 = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2(\text{NH}_3)_2$, $\Gamma = \text{Cl}^-$, Br^- . Платина комплекслари ўртасида амин цис-квадратлари ўртасида алмашиниш кетишини тасдиқланган.

Ўзгарувчан токли полярография ва спектрофотометрия услублари [24] ёрдамида Cu(II) нинг глицин ва гистидин билан комплекс бирикмалар ҳосил қилиши текширилган. Аниқланишича ва CuL_n^{2-n} ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) таркибли аралаш лигандли комплекс бирикмалар лимон кислотаси иштирокида ҳосил бўлиши мумкин. Эритма рН- 6,0 бўлганда 200да хоссали координацион

бирикмалар синтез қилинган. Комплексларда максимал лиганд сони билан глицин ва гистидин анионлари монодентантликни намоён қилади, лимон кислотаси аниони эса бидентантдир. Ҳосил бўлган мис(II) комплекслари икки турли қайтарилиш даражасида қайтарилади. Уларнинг ўзгарувчан токли эгрлари чўққилари бир таркибдан бошқасига ўтилганди ўзгаришини кўрсатади. Босқичли ҳосил бўлиш константаси ҳисобланган $\text{Cu}(\text{HCitr})_3^{4-}$ $\beta = (5 \pm 1.6) \times 10^2$ л/моль га тенглиги топилган.

N-O боғланишли бидентант координацияли глицил-глициннинг монохелати транс-диглицилглицинхлоронлатина(II)хлорид синтез қилинган [25]. Сувли эритмаларда pH- ва Ag-потенциометрик титрлаш ёрдамида УФ-спектрофотометрия билан транс-диглицилглицинхлоронлатина(II)хлорид кимёвий тузилиши идентификация қилинган. Натижада битта C1- алмашиши билан иккита монохелат ҳосил бўлиши топилган. Қайсики, пептиднинг битта молекуласи аминогуруҳ билан бидентат ва протонланган пептид гуруҳи билан координирланиши ўрнатилган. Охирги боғланиш кислород иштирокида (C=O)NH ёки азот билан (C=N)OH кўринишида амалга ошади. 0,33 га тенг бўлган мувозанат константаси ҳисобланган. Иккала монохелатнинг 25 °Cда кинетик ва термодинамик тавсифлари аниқланган. Олиб борилган секин реакцияларнинг бориши мос равишдаги N-O ёки N-N пептид халқалари, ва аралаш бисхелатнинг N-O ва N-N халқалари билан таъсирлашиши ҳисобига бориши текширилган.

Ишқорий муҳитда [26] анион ҳолидаги таркибида кислород тутган тантал бирикмаларининг аминосирка кислотаси билан комплекс ҳосил қилиш жараёни ўрганилган. Ўзгарувчан таркибли сувли ва органик эритувчиларда эримайдиган полимер табиатли глицинтанталатлар ҳосил бўлиши кўрсатилган. Глициннинг координацияга киришиши фақат карбоксил гуруҳи иштирокида аминогуруҳ азоти иштирокисиз амалга ошиши аниқланган. Эритмадаги мавжуд дастлабки ион компонентлар ва глицинатотанталатлар билан гетероген мувозанати солиштирилган. Синтез қилинган глицинатотанталатларнинг термик хоссалари текширилган.

GlyH комплексларини [27] нисбатан кўп ўрганилган α -аминокислоталар синфига тегишли дейиш мумкин. Синтез шароитига боғлиқ равишда GlyH билан турли геометрик шаклдаги комплекс бирикмалар ҳосил қилади. 1941 йилда А.А.Гринбирг шогирдлари билан игнасимон ва пластинкасимон мис глицинати модификацияларини ажратиб олган. ИҚ – спектроскопия ва рентгенструктур анализни қўллаган ҳолда мис глицинатларининг икки хил глицинат ионнинг ва функционал гуруҳларнинг жойлашишлари билан фарқланадиган модификациялари тузилишини ўрганилган [28, 29].

Ванадийнинг глицин ва витаминлар билан аралаш лигандли комплекс бирикмалари потенциометрик усулда ўрганилган. Ушбу жараёнга концентрация, рН, ҳарорат ва компонентлар нисбатининг таъсири ўрганилган [29]. FeSO_4 GlyH билан 95 % ли этил спирти муҳитида таъсирлашиши ва реакцион муҳитни 0°C гача совутиш натижасида $\text{Fe}(\text{Gly})_2$ типдаги комплекс олинган [30]. Бундан ташқари $\text{P}(\text{L})_3$ ва $\text{Nd}(\text{L})_3$, где L-глицин, аланин, метионин ва бошқа каби ички комплекс бирикмалари мавжуд. Улар кимёвий анализ натижалари асосида тавсифланган. Уларнинг Слейттер-Кодон F_2 , B_4 , F_6 ва Ланде спин-орбитал таъсирлашиш ва электронлараро итарилиш параметрлари олинган электрон спектрлари асосида ҳисобланган [31].

Потенциометрик услубни қўллаш орқали $\text{Au}(\text{I})$ нинг баъзи α -аминокислоталар билан комплекс ҳосил қилиши ўрганилган. Ушбу кислоталар металл-ионга нисбатан қуйидаги: гистидин > аспарагин > метионин > глицин > аланин > фенилаланин > валин тартибда юқори реакцион қобилиятга эга. Ҳосил қилинган комплекслар барқарорлигига лигандларнинг донор атомлари таъсири ўрганилган [32]. Кучсиз кислотали муҳитда глицин металл тузлари билан бирикиш маҳсулотлари ҳосил қилади, муаллифларнинг фикрича лиганднинг металлга координацияси карбоксилат гуруҳининг кислороди ҳисобига амалга ошади (монодентат координация).

рН – метрик титрлаш усули ёрдамида $\text{Cu}(\text{II}) - \text{L} - \text{норадреналин} - \alpha$ -аминокислота (глицин, аланин, аргинин, аспарагин ва глютамин кислота ва бошқ.) системаларида комплекс ҳосил қилиш жараёни тадқиқ қилинган [33].

Металлга нисбатан лигандларнинг координирланиш (хелат ҳосил қилиш) шакли ўрганилган [34]. Миснинг аралаш лигандли комплексларининг электрокимёвий хоссалари полярографик усулда ўрганилган. Аниқланишича комплекслар икки босқичли қайтмас қайтарилишга учрайди. Натижаларга кўра аланин глицинга нисбатан юқори комплекс ҳосил қилиш хоссасини намоён қилади.

Оксидланиш потенциомерияси ёрдамида Fe(II) ва Fe(III) ионларини глицин эритмаси билан комплекс ҳосил қилиш жараёни турли рН 0-10,5 оралиғида 30,8 °Сда ўрганилган. Аниқланишича глицинат комплекслари рН 5,0-8,0 да каталитик фаолликка эга [35].

Миснинг турли тузлари ёрдамида GlyНнинг қуйидаги $[Cu(Gly)_2 \cdot 2H_2O]$ умумий таркибли комплекси ҳосил қилинган. Миснинг глицин билан КСI иштирокида $[Cu(GlyX \cdot GlyH) \cdot Cl \cdot H_2O]$. Олинган комплекс бирикмалар ИҚ-, ЭСП ва ЭПР -спектроскопия ёрдамида магнит моментлари эффективликлари ҳисоблаб топилган [36]. Gly молекулалари NH_2 - ва COO - орқали координацияга учраши аниқланган.

Бундан ташқари Pt(II) $[Pt(L)(L')]$ таркибли комплекс бирикмалар олинган [37]. ИҚ – ва ПМР – спектроскопия ёрдамида олинган комплекс бирикмалар таҳлили олиб борилган. Комплекс бирикмалар юқори тери касалликларига қарши фаолликка эгаллиги аниқланган. Натижалар шуни кўрсатадики, аланин ва глицин асосидаги аралаш лигандли комплекс бирикмалар катализ фаолликни намоён қилади [38-41].

Адабиётлар таҳлили шуни кўрсатадики, деярли кўпчилик аминокислоталар асосидаги мис, рух ва никелнинг координацион бирикмалари етарлича биологик фаоллик ва барқарорликни намоён қилади. Уларнинг анионларни *p*- ва *d*-элементлар билан комплекс бирикмалари кам ва ўртача барқарорликка эга. Пенициллин ҳосилаларининг ион типдаги *s*- ва *f*-элементлар билан координацион бирикмалар карбоксилат гуруҳи билан бета-лактамин типдаги бўлиб, бунда координация комплекс ҳосил қилувчи ион табиатига боғлиқ бўлади. Hg(II), Cu(II) каби электронга мойил комплекс

ҳосил қилувчилар билан лигандлар таркибидаги C–N боғи азотлари ҳисобига координация кетиши аниқланган. Муаллифлар томонидан олиб борилган катор тадқиқотлар формаид, унинг ҳосилалари ва бошқа аминокислоталар билан аралаш лигандли координацион бирикмаларида карбоксил гуруҳидаги кислород боғ ҳосил қилишда иштирок этиши исботланган. Бу эса боғнинг мустаҳлигини ИҚ-, ПМР-спекроскопияси ва бошқа физик-кимёвий усуллар билан текшириш орқали тасдиқланган. Бундан ташқари аминокислота типдаги антибиотиклар ҳам мустаҳкам табиатли комплекс бирикмалар ҳосил қилиши аниқланган.

II БОБ. ТАЖРИБА ҚИСМИ

2.1. Реактивлар, тадқиқотнинг методлари ва анализлари

Комплекс бирикмалар синтез қилиш учун металлларнинг кристаллогидрат кўринишидаги тузларидан: кобальт(II), никель (II) ва рух (II) – хлоридлар ва нитратлар «ч.д.а.» маркасидан фойдаланилди.

Фойдаланилган органик эритувчилар маълум методика [42] бўйича тозаланди ва қурилди.

Бирикмаларнинг ютилиш ИҚ-спектрлари $400-4000\text{ см}^{-1}$ соҳа оралиғида Avatar System 360 FT- IR ва Protege 460 Magna-IR technology фирма "Nicolet Instrument Corporation" (АҚШ) спектрофотометрда KBr таблетка кўринишидаги диаметри 7 мм бўлган намунасидан ва 4 см^{-1} аниқликда фойдаланиб ўрганилди.

Термик анализ дериватограммалари Паулик-Паулик-Эрдей системасида тезлиги 10 град/мин ва оғирлиги 0.10 г, Т-900 °С, ТГ-200, ДТА-1/80, ЦТГ-1/10 сезгирликда бўлган гальванометрда аниқланди. Атмосфера шароитида доимий насосдан фойдаланилган ҳолда ёзув қайд этилди. Қисқич сифатида қопқоқсиз диаметри 10 мм бўлган корундли тигелдан фойдаланилди. Al_2O_3 эталон сифатида ишлатилди.

2.2. Co(II) va Ni(II) нитрат тузини глицин ва дифенилкарбазид билан аралаш лигандли комплекс бирикмасининг синтези

$[CoGly \cdot ДФК \cdot H_2O]Cl_2$ ва $[NiGly \cdot ДФК \cdot H_2O]NO_3$ комплекс бирикмасининг синтези учун глициннинг сувли эритмаси устига дифенилкарбазиднинг этанолдаги эритмаси билан аралашмага Co(II) нитратли тузининг сувли эритмаси (L : M : L - 1:1:1 моляр нисбатда) қўшилди. Реакция 20 минут давомида сув ҳаммомида қиздириш билан олиб борилди, сўнг кристаллизация учун олиб қуйилди. Орадан 3-4 кун ўтгандан сўнг аморф ҳолдаги чўкма тушди, улар филтрланиб, бир неча бор этанолда ювилди ва ҳавода қуритилди.

Унуми, суюқланиш температураси ва эритувчиларда эрувчанлик натижалари 1-жадвалда келтирилган.

2.3. Zn(II) хлорид тузини глицин ва дифенилкарбазид билан аралаш лигандли комплекс бирикмасининг синтези

$[ZnCl_2 \cdot Gly \cdot ДФК] \cdot H_2O$ комплекс бирикмасининг синтези учун глициннинг сувли эритмаси устига дифенилкарбазиднинг этанолдаги эритмаси билан аралашмага Zn (II) хлоридли тузининг сувли эритмаси (L:M:L - 1:1:1 моляр нисбатда) қўшилди. Реакция 20 минут давомида сув ҳаммомида қиздириш билан олиб борилди, сўнг кристаллизация учун олиб қуйилди. Орадан 3-4 кун ўтгандан сўнг аморф ҳолдаги чўкма тушди, улар филтрланиб, бир неча бор этанолда ювилди ва ҳавода қуритилди.

Унуми, суюқланиш температураси ва эритувчиларда эрувчанлик натижалари 1-жадвалда келтирилган.

Синтез қилинган аралаш лигандли комплекс бирикмаларнинг характеристикаси

Бирикмалар	Унум %	Суюқ. тем. °С	Сув	Метанол	Этанол	Гексан	Ацетон	ДМСО
[CoGly·ДФК·H ₂ O]Cl ₂	56	286	Оз эрийди	Эрийди	Эрийди	Эрийди	Эрийди	Эрийди
[NiGly ДФК·H ₂ O]NO ₃	61	243	Оз эрийди	Эрийди	Эрийди	Эрийди	Эрийди	Эрийди
[ZnCl ₂ ·Gly ДФК]·H ₂ O	73	249	Оз эрийди	Эрийди	Эрийди	Эрийди	Эрийди	Эрийди

III БОБ. ТАДҚИҚОТ НАТИЖАЛАРИ ВА УЛАРНИНГ ТАҲЛИЛИ

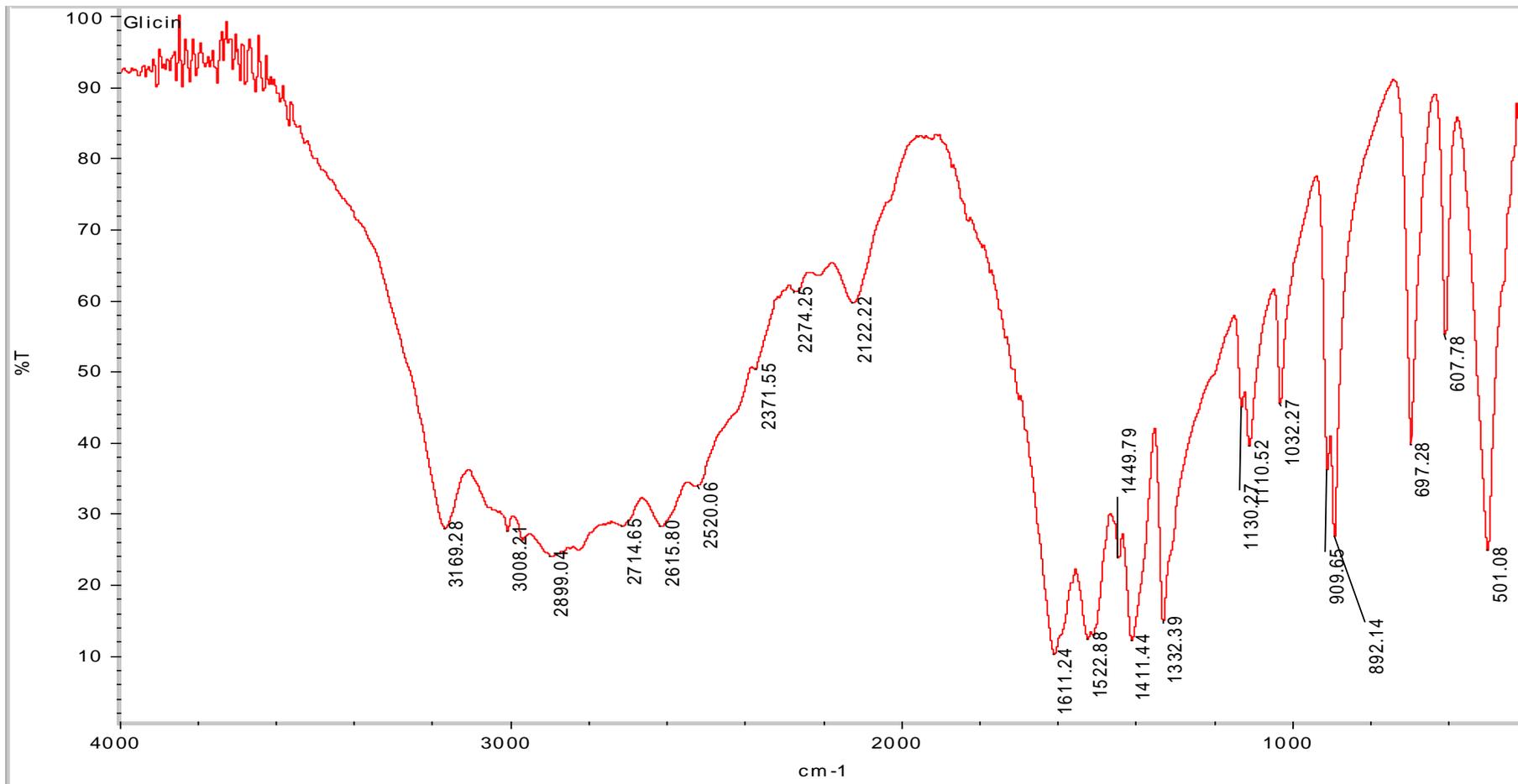
3.1. Металл тузларини глицин ва дифенилкарбазид билан аралаш лигандли комплекс бирикмаларни ИҚ-спектроскопия натижалари асосида ўрганиш

Глицин ва дифенилкарбазид асосида оралиқ металллардан Co(II), Ni(II) ва Zn(II) ларнинг хлорид ва нитрат тузлари билан комплекс бирикмалари синтез қилинди. Синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг тузилиши ИҚ-спектроскопияси билан ўрганилди. ИҚ-спектроскопия таҳлил натижалари 2-жадвал ва 1-5 расмларда келтирилган.

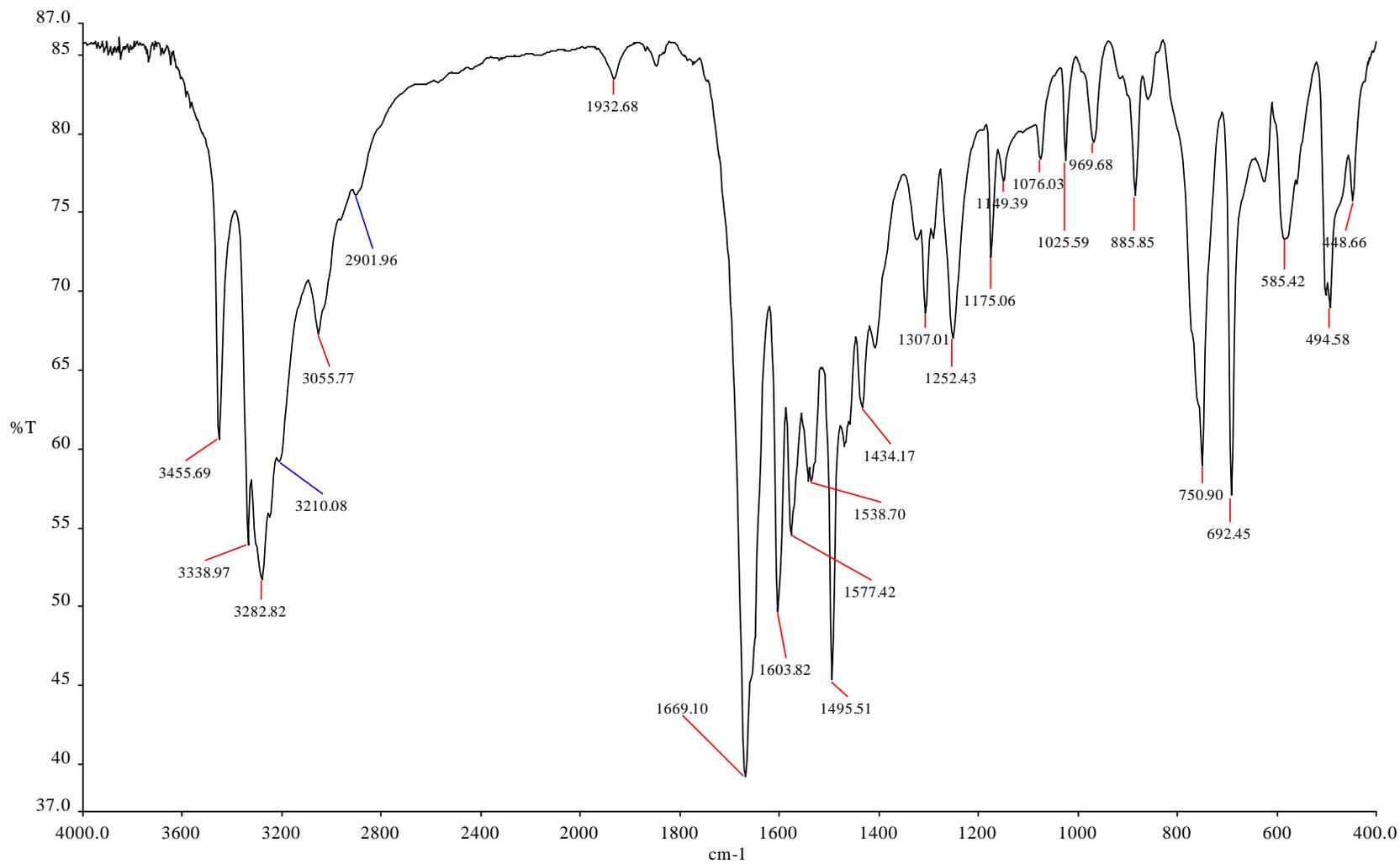
Глицин (Gly), дифенилкарбазид (ДФК) ва улар асосида синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг ИҚ-спектрлари солиштирилганда ютилиш чизиқларида маълум ўзгаришлар кузатилди. Глицин молекуласидаги амино (NH_2) гуруҳининг валент тебранишлари 3169 см^{-1} частотада намоён бўлса, боғланмаган карбонил гуруҳининг $1700\text{-}1605 \text{ см}^{-1}$ частотада валент тебранишларни намоён этиши адабиётлардан маълум [43-45].

Дифенилкарбазид молекуласи таркибидаги NH гуруҳининг валент тебранишлари $3282\text{-}3210 \text{ см}^{-1}$ соҳада кузатилди, NH гуруҳининг деформацион валент тебранишлари $1538\text{-}1495 \text{ см}^{-1}$ кичик интенсив ютилиш чизиқлари намоён бўлди. Шунингдек C=O боғининг симметрик ва ассиметрик тебранишлари 1669 см^{-1} частотада кўрилди. C-N боғининг валент тебранишлари 1252 см^{-1} соҳада кузатилди [46-47].

Глицин ва дифенилкарбазид молекуласи таркибида бир нечта донор атомлар мавжуд бўлиб, таркибидаги функционал гуруҳларни синтез қилинган комплекс бирикмалар таркибида қандай ўзгаришларга учраганлигини, координацион марказни аниқлашда ва синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг тузилишини аниқлашда ИҚ- спектр натижалари муҳим аҳамият касб этади.



1- расм. Глициннинг ИҚ-спектри



2- расм. Дифенилкарбазиднинг ИҚ-спектри

$[\text{CoGly}\cdot\text{ДФК}\cdot\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ комплекс бирикмасини ИҚ-спектрида $\text{C}=\text{O}$ боғини симметрик ва ассиметрик валент тебранишларининг ютилиш чизиқлари 1661 см^{-1} соҳада кузатилди. Дифенилкарбазид таркибидаги имино гуруҳнинг валент тебранишлари 3271 см^{-1} , деформацион тебранишлари эса 1553 см^{-1} соҳада кузатилди. Бундан ташқари қисқа соҳада 504 см^{-1} янги ютилиш чизиқлари намоён бўлди ва бу $\nu\text{N}\rightarrow\text{Me}$ валент тебранишларига тегишли бўлиб имино гуруҳдаги азот атоми орқали координацияга учраганлиги адабиётлар билан мос келади. Комплекс бирикмаларда 446 см^{-1} соҳада $\text{Me}-\text{O}$ боғининг валент тебранишлари кузатилди. Глицин молекуласи цвитер ион шаклда монодентат ҳолда амина гуруҳдаги азот атоми орқали координацияда учраганлиги кузатилди. Комплекслар бирикмалар ИҚ-спектрида 3444 см^{-1} соҳаларда $\nu(\text{OH})$ га тегишли ютилиш чизиқлари учрайди, бу эса комплекс бирикма таркибида сув молекулалари мавжуд эканлигидан далолат беради [48].

$[\text{NiGly ДФК}\cdot\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$ ИҚ-спектр натижалари асосида комплекс бирикма таркибида қисқа соҳада 428 см^{-1} $\text{M}-\text{O}$ боғининг валент тебранишларига тегишли чизиқлар намоён бўлди., комплекс бирикманинг ички сферасиди жойлашган деб хулоса қилинди. ИҚ-спектр натижалари асосида нитрат ацидолиганди ташқи сферада эканлиги кузатилди, чунки координацияга боғланмаган нитрат ацидолиганднинг тебранишлари $1347\text{--}1360\text{ см}^{-1}$ соҳада намоён бўлади. Бу $685\text{--}730\text{ см}^{-1}$ соҳада $\text{Me}-\text{O}$ боғининг валент тебранишлари йўқлиги билан ҳам характерлидир.

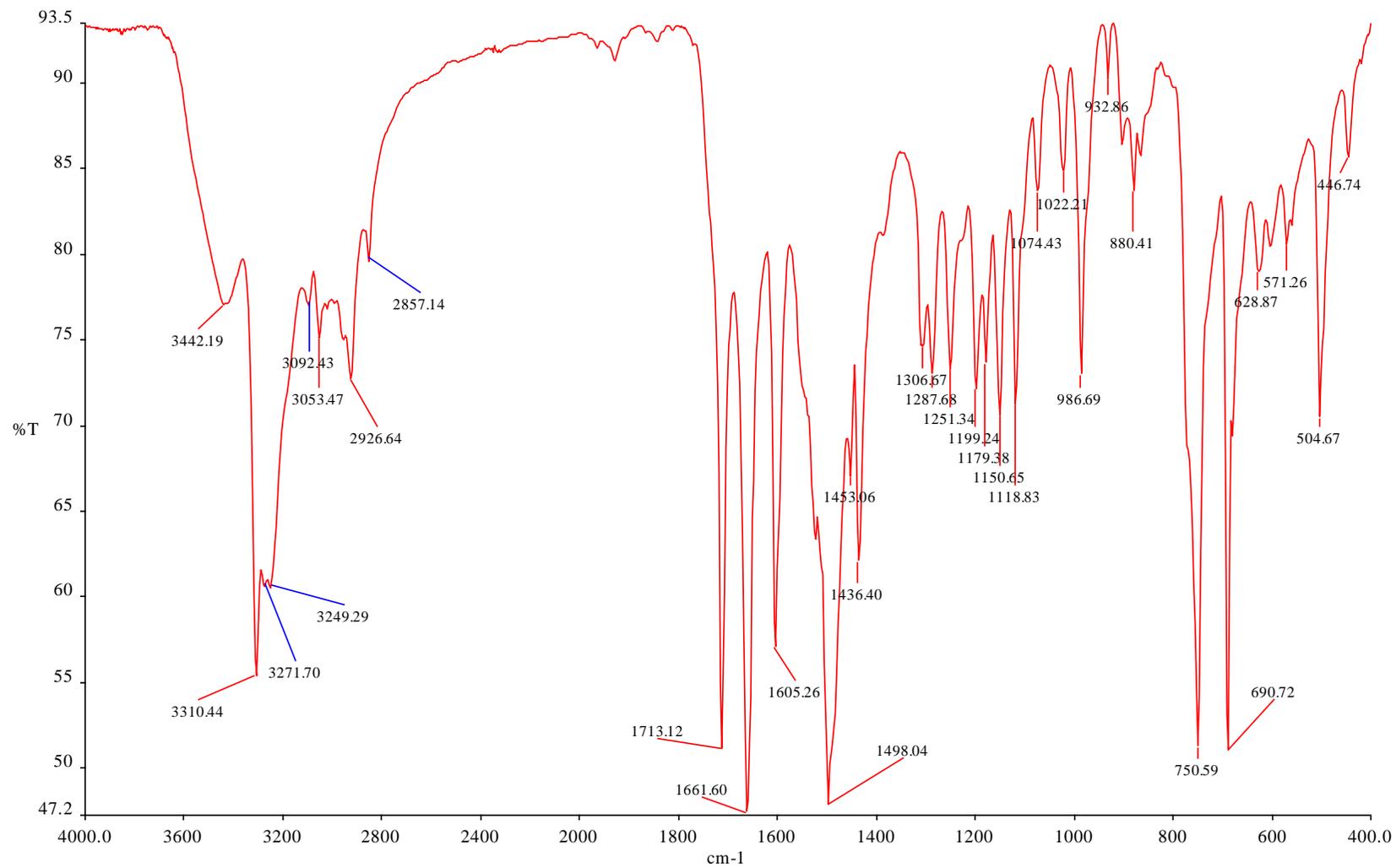
$[\text{ZnCl}_2\cdot\text{Gly ДФК}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ комплекс бирикмаси юқоридаги комплекс бирикмалардан фарқли равишда $\text{C}=\text{O}$ боғини симметрик ва ассиметрик валент тебранишларининг ютилиш чизиқлари юқори соҳага силжиганлиги кузатилди. ИҚ-спектрининг хлоридли комплекс бирикмаларида лиганддан фарқли равишда 750 см^{-1} соҳада янги тебранишлар кузатилди ҳамда бу $\text{Me}-\text{Cl}$ валент тебранишларига тегишли эканлиги адабиётлардан маълум [48]. Хлорид ацидолиганди комплекс ҳосил қилишда иштирок этиб, комплекс бирикманинг ички сферасида ўрин эгалайди.

Глицин ва дифенилкарбазид асосидаги комплекс бирикмаларнинг ИҚ -
спектрларининг асосий тебраниш частоталари (см⁻¹)

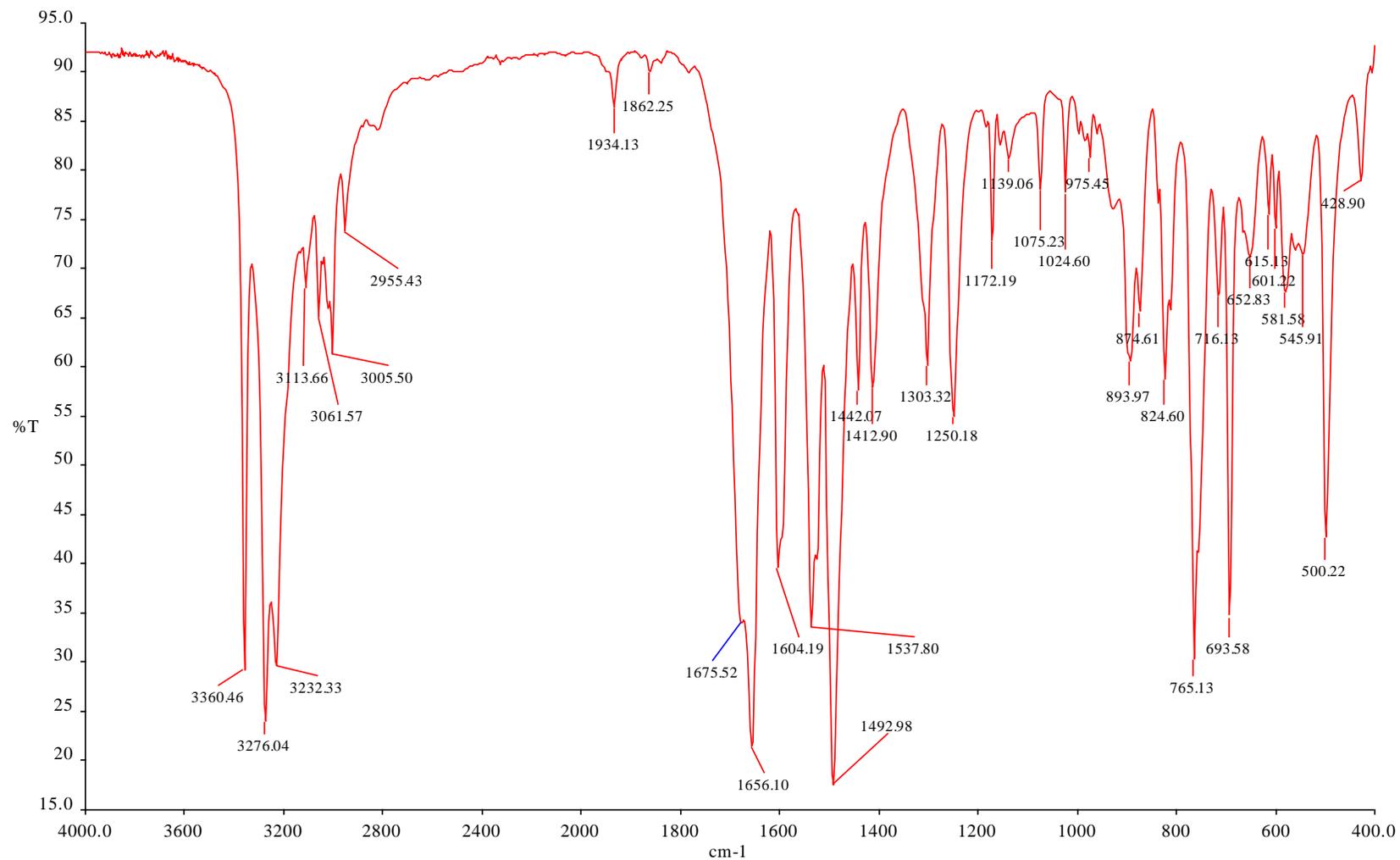
Бирикма	ν_{as} (COO) ν (CO)	ν_s (COO)	ν (NH) δ (NH)	$\delta_a(\text{NH}_3^+)$ $\nu(\kappa)$ $\delta_s(\text{NH}_3^+)$	ν (O-M)	ν (N-M)
1	2	3	4	5	6	7
Глицин	1611	1332	3169	1518 1442	-	-
Дифенилкарбазид	1669	1434	3282 1577	-	-	-
[CoGly·ДФК·H ₂ O]Cl ₂	1661 1713	1436	3271 1553	1498 1453	446	504
[NiGly ДФК·H ₂ O]NO ₃	1656 1675	1442	3276 1537	1537 1492	428	500
[ZnCl ₂ ·Gly ДФК]·H ₂ O	1670	1438	3248 1541	1541 1438	-	497

Синтез қилинган [CoGly·ДФК·H₂O]Cl₂ ва [NiGly ДФК·H₂O]NO₃ таркибли комплекс бирикмаларнинг тузилишини ИҚ-спектроскопи натижалари асосида глицин цвитерион ҳолда аминок гуруҳдаги азот атоми орқали координацияда иштирок этса, дифенилкарбазид молекуласи таркибидаги фенил халқасига яқин бўлган имино гуруҳдаги азот атоми ва карбонил гуруҳдаги кислород атоми орқали металл атомига бидентат тарзда боғланади. Бундан ташқари комплекс бирикманинг ички бир молекула сув молекуласи ҳам координацияда иштирок этганлиги хулоса қилинди.

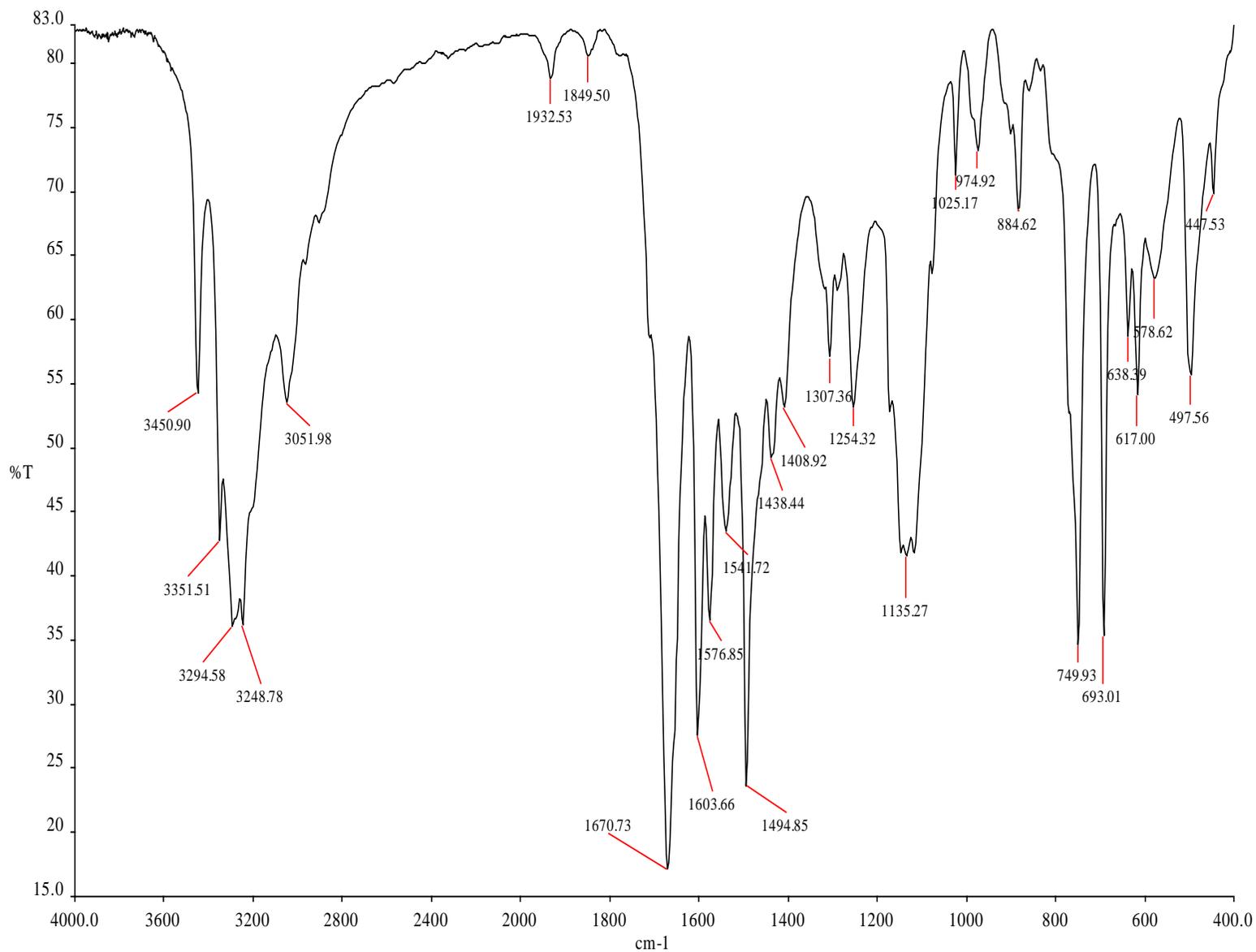
[ZnCl₂·Gly ДФК]·H₂O комплекс бирикмада эса ДФКмолекуласидан фақат фенил халқага яқин аминок гуруҳдаги азот атоми билан монодентат координацияга боғланган. Глицин молекуласи эса цвитерион ҳолда аминок гуруҳдаги азот атоми орқали координацияда иштирок этган. Комплекснинг ички сферасида хлор ацидолиганди иштирок этганлиги ИҚ-спектр натижалари асосида хулосага келинди [48]. Бу натижалар асосида глицин ва дифенилкарбазид металл иони билан барқарор металлохелатли комплекс ҳосил қилиши ўз тасдиғини топди.



3- расм. [CoGly·ДФК·Н₂О]Cl₂ нинг ИҚ-спектри



4- расм. [NiGly ДФК·H₂O]NO₃ нинг ИҚ-спектри



5- расм. [ZnCl₂·Gly ДФК]·H₂O нинг ИҚ-спектри

3.2. Глицин ва дифенилкарбазид асосида синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг термик анализ усули бўйича тадқиқоти

Комплекс бирикмаларнинг термик барқарорлигини ва таркибида сув молекулалари мавжудлигини аниқлаш мақсадида дериватография натижалари таҳлил қилинди. Co(II), Ni(II) ва Zn(II) тузларининг комплекс бирикмаларни таркиби ва тузилишини термик анализ ёрдамида ўрганилди [49-52].

Термик анализ термодинамик асбоб - Паулик – Паулик – Эрдей дериватографида олиб борилган. Бир вақтнинг ўзида намунанинг массаси, комплексларнинг парчаланиш массаси ва термик барқарорлиги температура ортиб бориши билан ўзгариши аниқланади. Термик анализ натижасида комплексларнинг парчаланишини ва суюқланишини, лигандларнинг координацияланиш сифати комплексларнинг охириги маҳсулотлари аниқланади [51].

Термик анализ натижалари: иссиқлик эффектлари табиати, бирикмаларнинг термик парчаланишини кузатилиши, эффектларнинг температура интервали ва унинг табиати, худди шундай эффект интервалидаги процентлардаги масса йўқотилиши 3-жадвал ва 6-7 расмларда келтирилган.

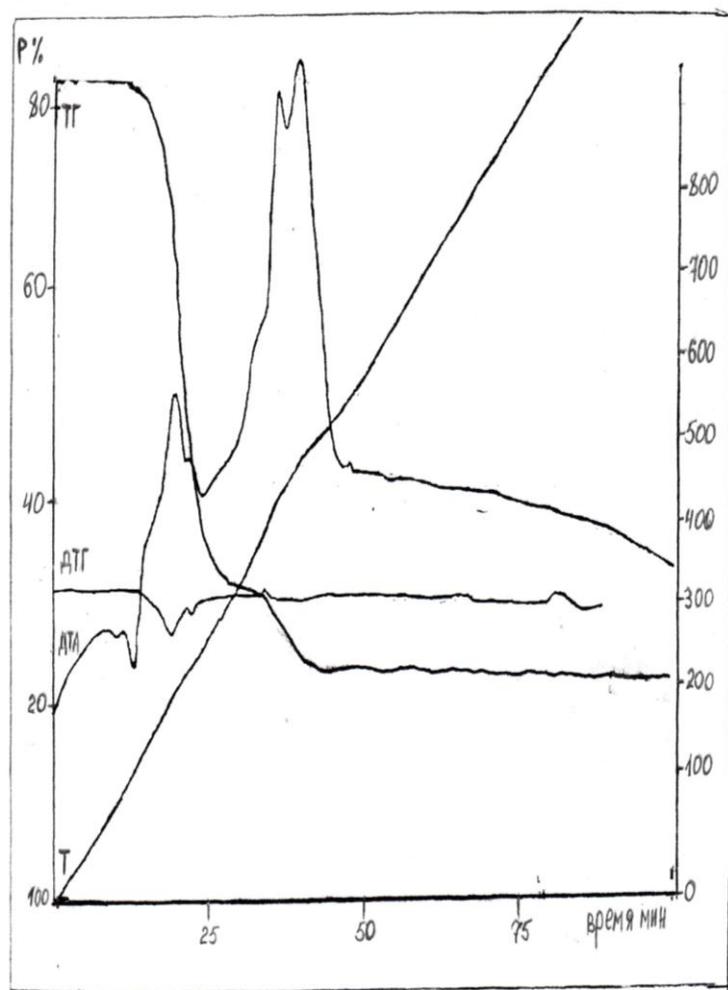
Дегитратация жараёни деакватацияга қараганда бирмунча юқори ҳароратда боради деб тахмин қилинади. Чунки Ван-дер-ваальс кучига қарши иш координацион боғ узилишига қараганда кам энергия сарфлашни талаб қилади. Ички сферадаги сувнинг ажралиши бир оз кенг ҳарорат оралиғида боради. Шунинг учун амалий жиҳатдан сув ажралиб чиқа бошлаш ҳароратини аниқлаб бўлмайди. Ўрганилган комплекслар учун парчаланиш жараёнининг бориши 160-210 °С оралиғида намоён бўлди. Бу эса комплекс бирикманинг ички сферасидаги сув молекуласига тўғри келади [52].

[CoGly·ДФК·Н₂О]Cl₂ комплексининг ДТА эгрисида ва парчаланишга тегишли бўлган 154-190 °С даги экзоэффект кузатилди. 220⁰С соҳада 4 мг ёки

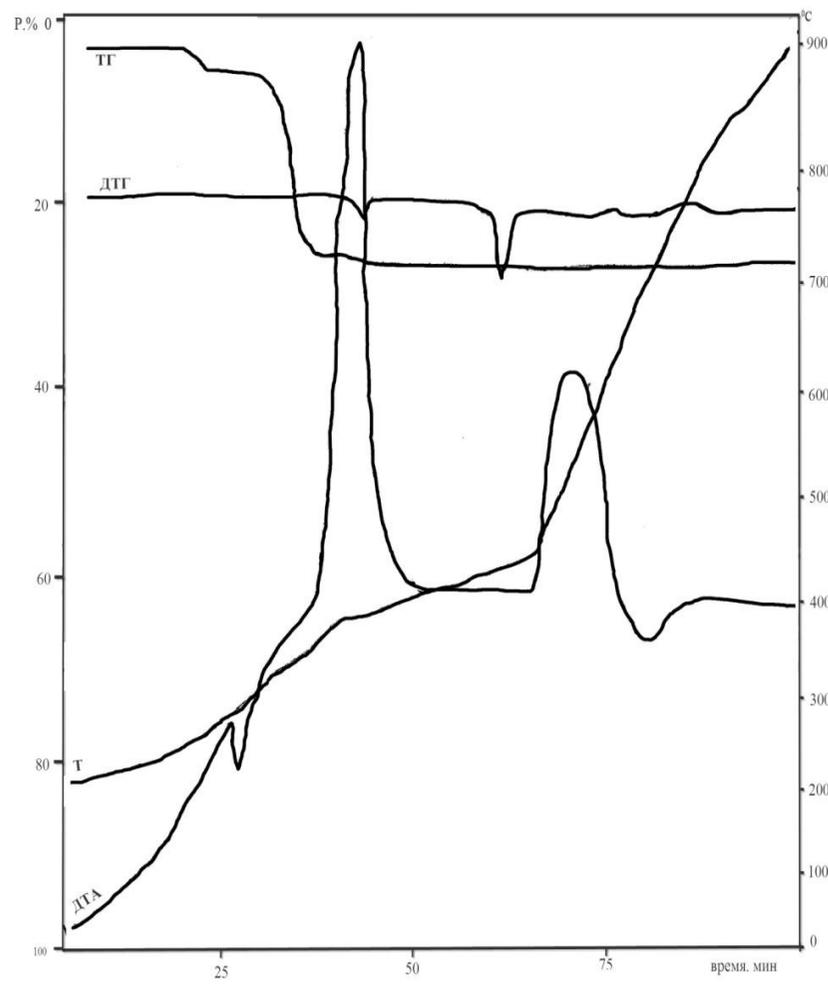
6,6% га массанинг камайиши кузатилди. ДТА эгрисида 400-475 °C да экзоэффект кузатилди, бу интервалдаги массанинг камайиши 50 мг ёки 83,3 % ни ташкил қилди. 628°C соҳасида массанинг умумий камайиши 54 мг ёки 93 %ни ташкил қилди. Комплекс бирикманинг парчаланишидаги охириги маҳсулот металл оксиди қолганлиги хулоса қилинди.

[NiGly ДФК·Н₂О]NO₃ комплексининг ДТА эгрисида учта 163, 190, 343°C эндотермик эффектлар кузатилди ва олтига 269, 295, 396, 440, 468, 700 °C даги экзоэффект кузатилди. Биринчи эндотермик эффектда массанинг камайиши кузатилди. Иккинчи интенсив эндотермик эффект массанинг камайиши билан борди. Кейинги қиздириш натижасида иккита экзотермик эффект парчаланишнинг интенсив кўринишига эга бўлди. 210-305°C ҳарорат интервалида массанинг камайиши термогравиметрия эгриси 75,17 % ташкил этади. Эндоэффект табиати 343°Cда массанинг камайиши билан боғлиқдир. Кейинги иккита эндотермик эффект ҳам массанинг камайиши билан кузатилди. 305-500 °Cда ТГ эгрисида массанинг камайиши 21,48 % ташкил этади. Умумий массанинг камайиши 160-850°C ҳарорат оралиғида 99,33% ташкил этади.

Термик анализ натижасида эндотермик ва экзотермик эффектлар ўрганилди ва комплекс бирикманинг парчаланишидаги охириги маҳсулот металл оксиди қолганлиги хулоса қилинди.



6- расм. $[\text{NiGly ДФК} \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$ комплекс бирикмасининг дериватограммаси

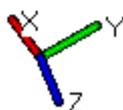
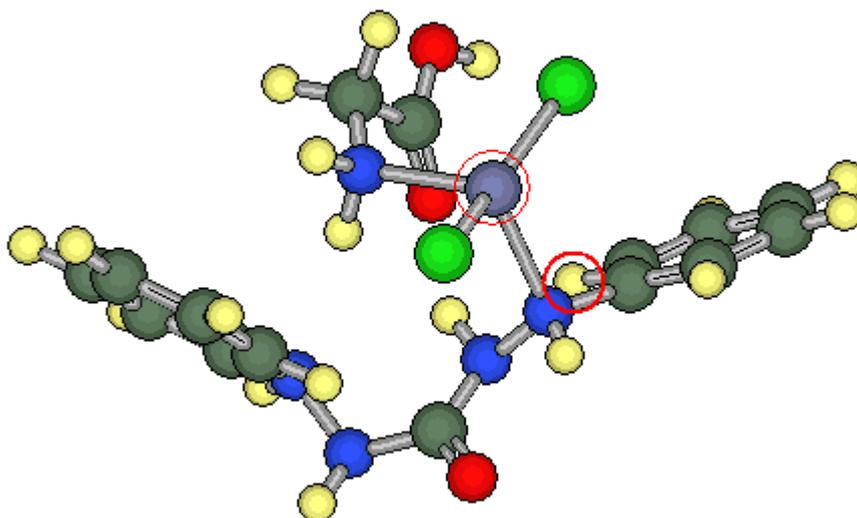


7- расм. $[\text{CoGly} \cdot \text{ДФК} \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ комплекс бирикмасининг дериватограммаси

Синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг термик анализ натижалари

Бирикмалар	Чўққи эффекти, °С	Термоэффект табиати	Йўқотилган масса, мг	Термолиз маҳсулот таркиби
1	3	4	5	
[CoGly·ДФК·Н ₂ О]Cl ₂	154	Эндотермик	12	Н ₂ О
	190	Эндотермик.	34	
	210	Эндотермик	38	Термолиз маҳсулоти СоО
	243	Эндотермик	66	
	330	Эндотермик.	78	
	400	Экзотермик.	75	
	475	Экзотермик.	83	
	628	Экзотермик	93	
[NiGly ДФК·Н ₂ О]NO ₃	163	Эндотермик	4	Н ₂ О
	190	Эндотермик.	8	Термолиз маҳсулоти NiO
	343	Эндотермик	14	
	269	Экзотермик	23	
	295	Экзотермик.	32	
	396	Экзотермик.	42	
	440	Экзотермик.	58	
	468	Экзотермик.	79	
	700	Экзотермик.	93	

D:\AN\Ca6oxar\DFK-Glisin-ZnCL2.arc
MOPAC file created on 27/5 10:23:47 2014 by HYPERCHEM 45 453.65 0 0.813
16-32-45-1 Leng=3.9561 Ang=48.2 Dihed=30.403 Lper=2.013 H



PM7 CALCULATION

MOPAC2012 (Version: 13.064W)

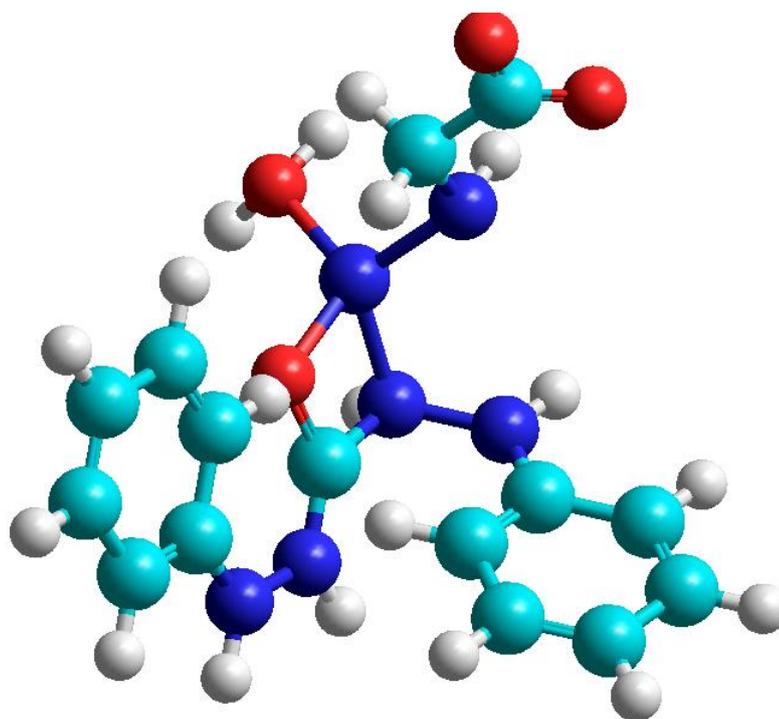
Mon Apr 29 16:49:42 2013

No. of days left = 310

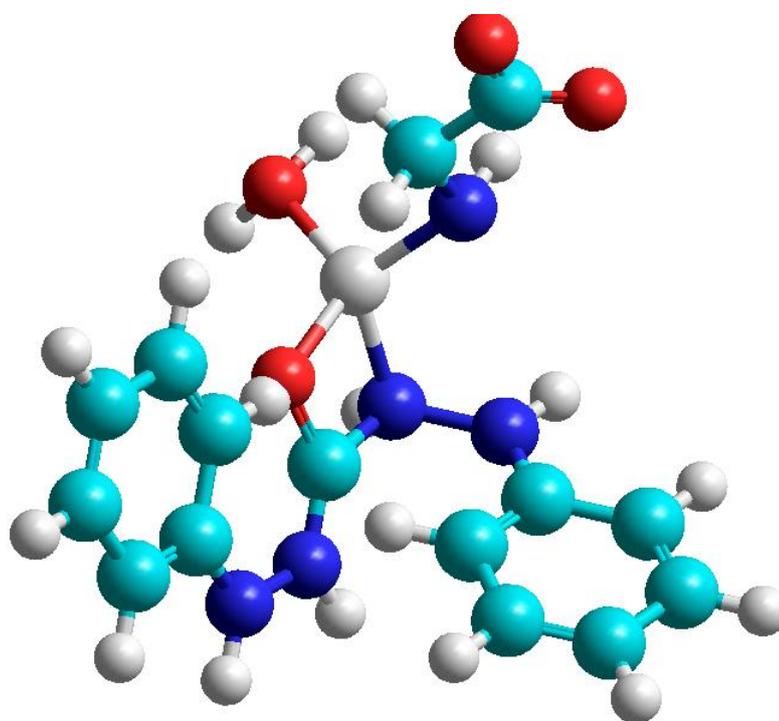
FINAL HEAT OF FORMATION = -148.57508 KCAL/MOL = -621.63814 KJ/MOL

TOTAL ENERGY = -4479.93623 EV
ELECTRONIC ENERGY = -36595.33130 EV POINT GROUP: C1
CORE-CORE REPULSION = 32115.39507 EV
COSMO AREA = 342.47 SQUARE ANGSTROMS
COSMO VOLUME = 448.52 CUBIC ANGSTROMS

GRADIENT NORM = 0.02470
IONIZATION POTENTIAL = 9.301826 EV
HOMO LUMO ENERGIES (EV) = -9.302 -0.666
NO. OF FILLED LEVELS = 69



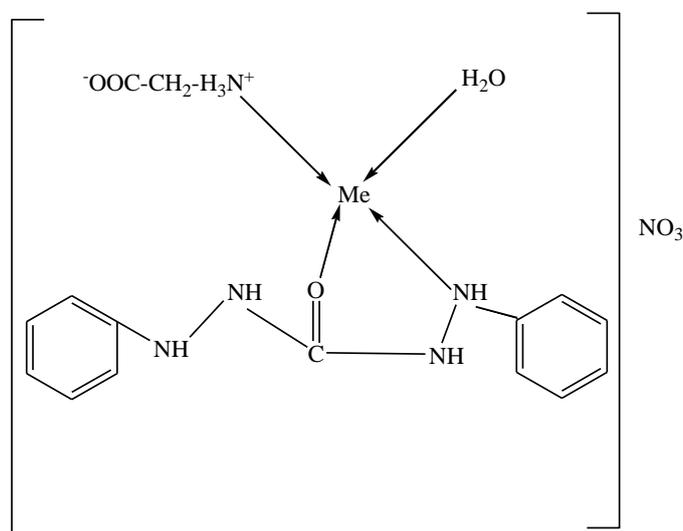
[CoGly·ДФК·H₂O]Cl₂ комплекс бирикманинг электрон тузилиши



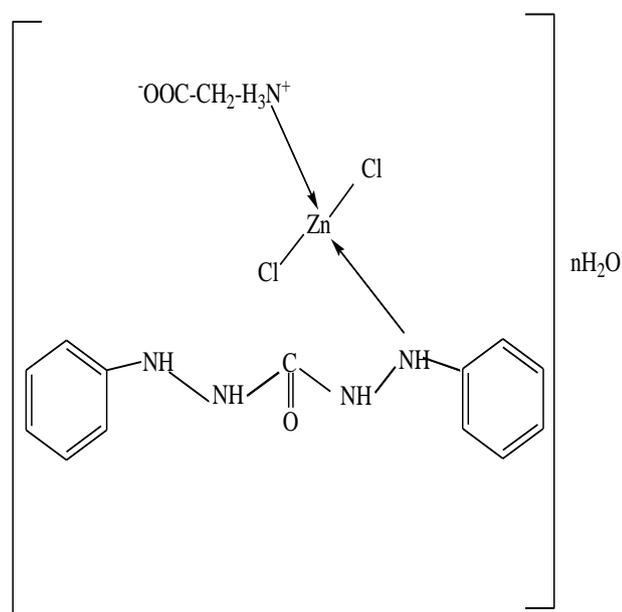
[NiGly ДФК·H₂O]NO₃ комплекс бирикманинг электрон тузилиши

$[\text{CoGly}\cdot\text{ДФК}\cdot\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$, $[\text{NiGly ДФК}\cdot\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$ ва $[\text{ZnCl}_2\cdot\text{Gly ДФК}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ синтез қилинган комплекс бирикманинг таркиби, тузилиши ва хоссалари замонавий физик-кимёвий тадқиқотлар билан ўрганилди. Комплекс бирикмалар таркибида металл ва ацидолигандлар табиатининг таъсири кузатилди. Синтез қилинган $[\text{CoGly}\cdot\text{ДФК}\cdot\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ ва $[\text{NiGly ДФК}\cdot\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$ комплекс бирикмалар таркибида глицин ва дифенилкарбазид молекуласи бидентат бирикиб, ички сферада бир молекула сув иштирок этган барқорор металлохелатли комплекс бирикма ҳосил қилганлиги кўрсатилди.

$\text{ZnCl}_2\cdot\text{Gly ДФК}\cdot\text{H}_2\text{O}$ таркибли комплекс бирикмада эса глицин ва дифенилкарбазид молекуласи монодентат бирикиб, ички сферада ацидолиганд иштирок этган барқорор металлохелатли комплекс бирикма ҳосил қилганлиги кўрсатилди. Физик - кимёвий тадқиқотлар асосида комплекс бирикманинг тузилиши глицин – металл - дифенилкарбазид 1:1:1 нисбатда бирикканлиги хулоса қилинди ва синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг тузилиши қуйидагича тавсия қилинди:



Me-ўрнига Co(II) ва Ni(II)



ХУЛОСА

1. Кобальт(II), никель(II) ва рух(II) тузларини глицин ва дифенилкарбазид билан аралаш лигандли комплекс бирикмаларининг синтез усули ишлаб чиқилди. Глицин ва дифенилкарбазид билан аралаш лигандли 3 та янги комплекс бирикмалар синтез қилинди.

2. Синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ва хоссалари физик-кимёвий методлар: ИҚ-спектр ва термик анализ усуллари ёрдамида ҳамда комплекс бирикмаларнинг эрувчанлиги ўрганилди. Глицин ва дифенилкарбазид молекулалари кобальт(II) ва никель(II) тузлари билан бидентат, рух (II) тузи билан эса монодентат ҳолда координацияга учраши кўрсатилди.

3. ИҚ-спектр ва термик анализ ёрдамида глицин-металл-дифенилкарбазид L:M:L 1:1:1 нисбатда бирикиши аниқланди.

4. ИҚ-спектри ва термик анализ методлари билан синтез қилинган комплекс бирикмалар металл ва ацидолиганд табиатига боғлиқ эканлиги аниқланди. Кобальт(II) ва никель(II) тузлари билан ҳосил қилган комплекс бирикмалар таркибида ички сферада сув молекуласи борлиги, рух(II) тузи билан эса сув молекуласи ташқи сферада эканлиги ўрганилди.

Фойдаланилган адабиётлар рўйхати

1. Химическая энциклопедия. / Под редакцией Кнунянца Л.И. М.: Большая химическая энциклопедия, 1992.-Т.3.-641 с.
2. Джоуль Дж., Смит Г., Основы химии гетероциклических соединений, пер. с англ., М., 1975, с. 145.
3. Физер М., Физер Л., Реагенты для органического синтеза, пер. с англ., т. 6, М., 1975, с. 209.
4. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л. ЛГУ, 1972.
5. Спектрофотометрические методы в химии комплексных частиц. Под ред. Вдовенко В.М. М.: Химия. 1964.
6. Байрамов Г.И. Синтез и исследование азотсодержащих новых органических соединений на α -хлор-алкоксиметила// Азерб. Хим.журн., 2008. №3 С.179.
7. Мартынова Т.К., Неверов В.А., Биюшкин В.Н. Строение димерного тетраацетатного комплекса родия с дифенилкарбазидом// Журн. Коор.хим. Том 11, 1985, вып. 1, С. 132-135.
8. Ajay G Kaparwan, Nitin J Singh and Padmarar A Sathe. Electrochemical Study of Direct and Oxidation of 1,5- Diphenylcarbazine in Water Mixed Solvent by differential Pulse Voltammetry // Eurasian J. anal Chem 6(2): 59-69, 2011.
9. Yanmei Chen, Ben Xu, Shixiong She, Ben Hua^a and Yahong Li^{ab*}. Bis(1,5 diphenylkazonato) methanolcobalt(II) // Acta Cryst. 2010. E66, m114-m115.
10. <http://medstudentu.ru/index.php/all-antibiotik/254-2009-08-13-12-00-28>.
11. <http://enc.mail.ru/article>.

12. Рачев Х., Стефанова С. Справочник по коррозии. М.: Мир, 1982. С.62.
13. Жук Н.П., Курс коррозии и защита металлов. М.: Металлургия, 1968. С.361.
14. Крисс Е.Е., Волченкова И.И., Григорьева А.С. и др. Координационные соединения металлов в медицине.-Киев: Наукова думка, 1986.-320 с.
15. Алексеев Б.Л., Самуйлова И. С. Комплексообразование в системах кобальт(II)-глицин-бета-лактамы антибиотики // Журн. неорг.хим., 2008, т 53, № 2. 370-372 б.
16. Кочергина Л. А., Дробилова О. М. Термодинамические характеристики процессов комплексообразования в системе ион цинка(II)-глицил-глицин в водном растворе // Журн. неорг. хим., 2010, Т 55, № 5, 819-825 б.
17. Исаева В.А., Гессе Ж.Ф., Наумов В.В., Шарнин В.А. Изменение устойчивости глицинатных комплексов серебра(I) в водно-ацетоновых и водно-изопропанольных растворах // Журн. неорг. хим. 2007. Т 52. М 7. 1243-1246 б.
18. Вандышев В. Н. Термохимическая характеристика растворов $Ni(NO_3)_2$ в смесях вода-формамид-L-аланин при 298 К // Журн. неорг. хим., 2010, Т 55, № 2, 350-352 б.
19. Кулиев А. Д. Разнолигандные комплексные соединения празеодима(III) с глицином, метионином и винной кислотой// Журн. неорг. хим. 2009. Т 54. № 12. 2009-2012 б.
20. Фадеев Ю. Ю., Шарнин В.А., Шорманов В.А. Устойчивость комплексов меди(II) с глицинат-ионом в водных растворах ацетона, этанола и диметилсульфоксида // Журн. неорг. хим.. 1997. Т 42. М 7. 1220-1223 б.
21. Гэрбэлэу А.П., Исак В.Г. Смешанолигандный биядерный комплекс меди (II) с глицинат- и этилендиаминтетраацетат-ионами как катализатор

процесса диспропорционирования пероксида водорода// Журн. коорд. хим. 1990, Т 16, № 7, 940-944 б.

22. Троянов С.И., Куликова Н.Н., Никитин К.Н. Синтез и строение комплекса хлорида циркония (IV) с формамидом// Журн. коорд. Хим. 1990, Т 16, № 9, 1221-1225 б.

23. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Земнухова Л.А. Комплексные соединения фторида и оксофторида сурьмы(III) с глицином. // Журн. коорд. хим., Т 17, № 10, 1342-1345 б.

24. Казванова Т. К., Мальчиков Г. Д. Равновесие циклообразования и щелочного гидролиза глициновых комплексов платины (IV) // Журн. неорг. хим., 1981, Т 26, № 4, 999-1003 б.

25. Зайцев П.М., Энгер Айрес В.В., Канте С.А. Исследование методом переменноточковой полярографии координации глицина. Гистидина и лимонной кислоты в комплексных соединениях меди(II)// Журн.коорд. хим. 1999, Т 25. № 5. 365-169 б.

26. Казбанов В.И., Старков А.К., Казбанова Т.К., Мальчиков Г.Д. Реакции транс-диглицилглициндихлороплатины (II) в водных растворах // Журн.неорг.хим. 1982, Т 27, № 6, 1494-1498 б.

27. Мохосоев М.В., Рождественский Е.Ю., Михайличенко П.И. Особенности образования нерастворимых полимерных глицинато-танталатов переменного состава в щелочных средах // Журн. неорг.хим. Т 32, № 5, 1055-1059 б.

28. Grinbirg I.P. Spectral and Thermal Studies of Mn(II) complexes with Dichlorobenzoic Acids.// Polish J. Chem.-1946. -V.73. -p. 1415-1421.

29. Мухитдинова Н.А., Исмаилова Г.М. Комплексные соединения магния с глицином.// Узб.хим.журн. -1988. -№5. 63-64 б.

30. Исмаилова Г.М., Мухитдинова Н.А., Каримов З. Синтез и рентгеноструктурное исследование комплекса ванадия с 2-пиридинмонокарбоновой кислотой.// Научно-теоретическая конф. «Экология окружающей среды» Тез.докл. Тошкент.-1990. 74 б.

31. Бокша О.Н., Грун-Гржимайло СВ. Исследование октаэдрических спектров кристаллов с ионами группы железа при комнатной и низкой температурах. Москва.: Наука-1972. 21 б.

32. Ходжаев Х.О., Шабилалов А.А. Смешаннолигандные комплексы металлов на основе аминокислотной кислоты и гистидина. В кн. «Актуальные проблемы образования науки и производства в фармации». Матер. научно-практ. Конф. Тошкент. -2005. 78 б.

33. Прозоровская З.Н., Ярославцев А.Б., Сайес М. Изучение гидратов пиколинатов и некоторых аминокислот с металлами методами ИК и ПМР спектроскопии. // Журн. коорд. химия. Москва. -1987. -Т.13. -№4. -304-309 б.

34. Анушкина А.С., Чыгаров Ф.М. и др. Координационные соединения Cu(II) с L-норадреналин - α -аминокислотами. Журн. Коорд. хим. 1989, Т-15, №8, 1098 б.

35. Крутько О.М., Полякова Л.В., Комарова Л.Ф. Исследование смешанно-лигандных комплексов меди и никеля полярографическим методом. Журн.Химия растительного сырья. АГУ, 1999, №2, 163-168б.

36. Азизов Т.А., Дусматова А.Д., Шарипов Х.Т., Парпиев Н.А. Синтез и исследование координационных соединений сукцината цинка с никотинамидом. // Узб.хим.журн. -1999. -№1. 3-5 б.

37. Ходжаев Х.О., Шабилалов А.А., Шадманов К.К., Координационные соединения аминокислот металлов с гистидином. Узб.хим.журн.-2003.-№4. 6-11 б.

38. Ходжаев Х.О., Шабилалов А.А. Смешаннолигандные комплексы металлов на основе аминокислотной кислоты и гистидина. В кн. «Актуальные проблемы образования науки и производства в фармации». Матер. научно-практ. Конф. Тошкент. -2005. 78 б.

39. Мозгин С.В., Фелин М.Г., Субботини Н.А., Спицын В.Н.. О некоторых свойства смешанных комплексов хрома (III) с глицином и этиламинами // Журн. неорг. хим. Т. 27. № 1982. 695-699 б.

40. Манорик П.А., Давиденко Н.К. Разнолигандные комплексы марганца кобальта и цинка с адениннуклеотидами и глицином// Журн. неорг. хим. Т. 28. № 10. 1983. 2551-2555 б.

41. Манорик П.А., Федоринко М.А. Близнюкова Е.И. Яцимирский К.Б. Состав, устойчивость и строение разнолигандных комплексов меди с глицин содержащими пептидами и аденозин-5- трифосфат –ионом. // Журн. коор. хим. Т. 15. № 3. 1989. 359-367 б.

42. Бэрдон А.А. Спутник химика. М.: Мир, 1974. – С. 437-444.

43. Казицына А.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК и ЯМР- спектроскопии в органической химии. / М.: Высшая школа, 1971.-С.214-234.

44. Браун Д. Флайд А., Сейзенбери М. Спектроскопия органических веществ. / Перевод с англ. - М.: Мир, 1992. 300 б.

45. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. / М.: Мир, 1985. 229 б.

46. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. / М.: Мир, 1971. 318 б.

47. Наканиси К. ИК-спектры и строение органических соединений: перевод с англ. М.: Мир. 1965. С. 14-144.

48. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. / М.: Мир, 1991. 344 б.

49. Н.А.Костромина, В.Н.Кумок, Н.А. Скорик. Химия координационных соединений. М., Высшая школа. 1990. 432 с.

50. Костромина Н.А. Кумок В.Н. Скорик Н.А. Химия координационных соединений. М.: Мир, 1990.

51. Кукушкин Ю.Н., Ходжаев О.Ф., Буданова В.Ф., Парпиев Н.А. Термолиз координационных соединений. -Тошкент: Фан, 1986. 198 б.

52. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М: Высшая школа, 1988.