UDK 541.123.3+546.72

Fe(2+) VA Fe(3+) IONLARINING ASPARAGIN VA DIKARBON KISLOTALARI BILAN GETEROLIGANDLI KOMPLEKS BIRIKMALARINI SINTEZI VA TADQIQOTI

Zayniddinova Gulchehra Shokirjonovna
Navoiy davlat universiteti o`qituvchisi,
Aliyev Tog`aymurot Baratovich
Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti dotsenti, k.f.f.d.
Husenov Qaxramon Shayimovich
Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti dotsenti k.f.n.

Annotatsiya. Metallarni Fe(II), Fe(III) asparagin kislotasi (Asp) va dikarbon kislotalari(oksalat (Ox), malon (Mal), qaxrabo (Yan), glutar (Glut)) bilan 10 xil geteroligandli kompleks birikmalarni turli usullarda sintez qilindi, ularni tarkibi, tuzilishi va xossalarini tadqiq qilindi, donor atomlarini markaziy atomga koordinatsiyalanish qobiliyatini sharoitga bog‘liqligini o‘rganildi. Termik analiz natijalari asosida kompleks birikmalarning turg‘unligi dastlabki parchalanish temperaturalari va aktivlanish energiyasi qiymatlariga ko‘ra quyidagi

Fe(Asp)(Glut) = Fe(Asp)(Mal) < Fe(Asp)(Suc) < Fe(Asp)(Ox) < Fe(Asp)
70-150ºC 70-150ºC 65-160ºC 75-180ºC 60-239ºC

Fe(II) uchun a) Asp < Asp-Glut < Asp-Suc< Asp-Mal < Asp-Ox
$E_{akt.}$, kJ/mol 2,61 13,48 14,17 22,03 30,90

Fe(III) uchun b) Asp-Asp < Asp-Glut < Asp-Suc
$E_{akt.}$, kJ/mol 1963,07 1933,48 262,16

qatorlar bo‘yicha o‘zgarishi aniqlandi. Elektron yutilish va IQ-spektrlari bilan kompleks birikmalarning tuzilishi, markaziy atomga ligandlarni koordinatsiyalanish tabiati va tuzilish formulasi aniqlandi.

Kalit so‘zlar. Kompleks, termik analiz, elektron yutilish spektri, IQ-spektri, aminokislota, dikarbon kislota, deakvatatsiya, digidratlanish, aktivlanish energiyasi.

Аннотация. Синтезировано 10 различных гетеролигандных комплексных соединений металлов Fe(II), Fe(III) с аспарагиновой кислотой (Asp) и дикарбоновыми кислотами (оксалат (Ox), малонат (Mal), янтарная кислота (Suc), глутаровая кислота (Glut)) различными методами. Изучены их состав, строение и свойства, исследована зависимость способности донорных атомов к координации с центральным атомом от условий реакции. На основании результатов термического анализа установлено, что устойчивость комплексных соединений в ряду начальных температур разложения и значений энергии активации изменяется следующим образом:

Fe(Asp)(Glut) = Fe(Asp)(Mal) < Fe(Asp)(Suc) < Fe(Asp)(Ox) < Fe(Asp)

ISSN 3030-3907

70-150°C 70-150°C 65-160°C 75-180°C 60-239°C

Для Fe(II) a) Asp < Asp-Glut < Asp-Suc< Asp-Mal < Asp-Ox

$E_{акт.}$, кЖ/моль 2,61 13,48 14,17 22,03 30,90

Для Fe(III) b) Asp-Asp < Asp-Glut < Asp-Suc

$E_{акт.}$, кЖ/моль 1963,07 1933,48 262,16

С помощью электронных спектров поглощения и ИК-спектров определены строение комплексных соединений, природа координации лигандов с центральным атомом и установлены структурные формулы.

Ключевые слова: комплекс, термический анализ, спектр электронного поглощения, ИК-спектр, аминокислота, дикарбоновая кислота, дезакватизация, дегидратация, энергия активации.

Abstract. Ten different heteroligand complexes of Fe(II) and Fe(III) with aspartic acid (Asp) and dicarboxylic acids (oxalic (Ox), malonic (Mal), succinic (Suc), and glutaric (Glut)) were synthesized by various methods. Their composition, structure, and properties were investigated, and the ability of donor atoms to coordinate with the central atom depending on reaction conditions was studied. Based on thermal analysis results, the stability of the complexes, according to the initial decomposition temperatures and activation energy values, was found to vary in the following order:

Fe(Asp)(Glut) = Fe(Asp)(Mal) < Fe(Asp)(Suc) < Fe(Asp)(Ox) < Fe(Asp)

70-150°C 70-150°C 65-160°C 75-180°C 60-239°C

For Fe(II) a) Asp < Asp-Glut < Asp-Suc< Asp-Mal < Asp-Ox

$E_{act.}$, kJ/mol 2,61 13,48 14,17 22,03 30,90

For Fe(III) b) Asp-Asp < Asp-Glut < Asp-Suc

$E_{act.}$, kJ/mol 1963,07 1933,48 262,16

The structures of the complexes, the nature of ligand coordination to the central atom, and the structural formulas were determined using electronic absorption spectra and IR spectra.

Keywords: complex, thermal analysis, electronic absorption spectrum, IR spectrum, amino acid, dicarboxylic acid, deaquation, dehydration, activation energy.

Kirish

Koordinatsion kimyoning hozirgi bosqichi metallarni biologik aktiv moddalar bilan birikmalariga bo‘lgan qiziqishning ortib borishi bilan xarakterlanadi.

O‘z navbatida turli xil donor markazlarni tutgan organik ligandlar bilan metall ionlarini kooordinatsion birikmalarini xossalari va tuzilishini o‘rganish, ularni fizik-kimyoviy tadqiqotiga yangicha yondashuv fan rivojlanishining muhim omili hisoblanadi.

ISSN 3030-3907

Kimyo sanoatida metallarning turli xil organik ligandlar bilan kompleks birikmalari sintez qilinmoqda, sanoatda katalizator sifatida, qishloq xo‘jalik ekinlari va chorvachilikni rivojlantirishda stimulyator sifatida, tibbiyotda dori-darmon sifatida qo‘llash maqsadida metall komplekslari sinfiga mansub moddalarni yaratishga alohida etibor qaratilmoqda. Metallarni Fe(III), Fe(II) asparagin kislotasi (Asp) va dikarbon kislotalari(oksalat (Ox,) malon (Mal), qaxrabo (Yan), glutar (Glut)) bilan gomo- va geteroligandli kompleks birikmalarni turli usullarda sintez qilish, ularni tarkibi, tuzilishi va xossalarini tadqiq qilish, donor atomlarini markaziy atomga koordinatsiyalanish qobiliyatini sharoitga bog‘liqligini o‘rganishda tizimli tadqiqotlarni amalga oshirish dolzarb hisoblanadi [1-3].

Keyingi yillarda aminokislotalarning koordinatsion ximiyasi sezilarli darajada rivojlandi. adabiyotlar tahlili shuni ko‘rsatadiki asparagin kislotasi metall tabiati, reaksion muhit va sharoitga qarab, hamda agregat holatlarga ko‘ra turli xil koordinatsiyalanar ekan. Bu aminokislotalarning metallar bilan ikkilamchi va uchlamchi komplekslari ko‘p o‘rganilganligiga karamasdan o‘z aktualligini yo‘qotmaydi. Bundan tashqari uchlamchi komplekslarda ikkinchi ligand sifatida o‘xshash tabiatli ligandlar, yani aynan aminokislotalar yoki dikarbon kislotalar bo‘lganda koordinatsiya qanday bo‘lishini tadqiqot qilish koordinatsion ximiya va bioximiya nuqtai nazaridan qiziqarlidir [4].

TADQIQOT METODOLOGIYASI

Reaktivlar, priborlar, tahlil va tadqiqot usullari. Koordinatsion birikmalarning sintez qilish uchun ushbu tadqiqotlarni bajarish jarayonida temir kukuni va temir(III) sulfat, $Va(ON)_2$ kabi reaktivlardan (markasi “чда” yoki “хч”) foydalandik. Ligandlar sifatida esa aminokislotalardan asparagin kislotasi va dikarbon kislotalari (oksalat, malon, qahrabo va glutar), “Reonal” (Vengriya) firmasi “чда” “хч” markalari.

Sintez qilingan birikmalardagi metallar miqdorini spektrofotometrik va titrimetrik [5] usullarda aniqlandi. Azotni Ke’ldal usulida, uglerod va vodorodni kislorod oqimida yondirib aniqlandi [6].

Namunalarni KBr bilan presclab, tabletka qilib IQ-yutilish spektrlari 400-4000 sm^{-1} sohalarda Fure IR Tracer-100 (Shumadzu) spektrometrida yozib olindi.

Termik analizni Paulik-Paulik-Erdiy va Lyabsys-IVO sistemalaridagi [7] derivatografda 10grad/min tezlik va 0,1g tortim og‘irlikda galvanometrlar sezgirligi T-900, TG-100, DTA-1/10, DTR-1/10 da olib borildi. Yozuvni atmosfera bosimida suv nasosi yordamida gaz muxitini doimiy yo‘qotish bilan amalga oshirildi. Tutqich sifatida diametri 7 mm bo‘lgan qopqoqsiz platina tegili xizmat qildi. Etanol sifatida Al_2O_3 dan foydalanildi.

ISSN 3030-3907

Temirni aminokislotalar va dikarbon kislotalari bilan kompleks birikmalarini sintezi:

a) Koordinatsion birikmalarni sintez qilish uchun boshlang‘ich moddalar sifatida metall holidagi temir kukunlari , “Reonal” firmasi mahsulotlari bo‘lgan asparagin kislotasi va dikarbon kislotalari (oksalat, malonat, suksinat, glutar) dan foydalaniladi, Gomo- va geteroligandli komplekslarni sintez qilish uchun barcha komponentlar (temir kukuni, dikarbon va aminokislotalar)ning ma’lum og‘irlik nisbatlardagi miqdorini osti dumaloq kolbaga 60ml disstillangan suv bilan birgalikda solindi. Sungra kolbani teskari sovutgichga ulab, sintezni 60-70℃ haroratda 2-3 soat davomida olib borildi. Reaksiya gaz ajralib chiqishi to‘xtaguncha davom ettirildi, reaksion aralashmani xona xaroratigacha sovutilgandan sung, filtrlandi. Sintez qilingan komplekslarni eritmadan ajratib olish uchun reaksion aralashmani suv hammomida, eritma ustida yupqa parda hosil bo‘lguncha bo‘g‘lantirildi. Yangi kompleksni eritmadan organik erituvchilar (atseton va izopropil spirti) yordamida qayta ishlab, polikristall holidagi qattiq moddani shotta voronkasida ajratildi va quritish shkafida quritildi;

b) Temir(II, III) ionining gomo-va geteroligandli komplekslarini sintez qilish uchun, uning sulfatli tuzi eritmasiga xisoblangan miqdorda dikarbon va aminokislotalardan qo‘shib, reaksiyani magnit aralashtirgich ustida o‘rnatilgan kolbada 1-2 soat davomida olib borildi.

$$Fe_2(SO_4)_3+2H_2Asp+HL\leftrightarrow 2Fe(HAsp\cdot L)+3H_2SO_4$$

bu yerda L= Ox, Mal, Yant, Glut.

Reaksiya davomida ajralib chiqayotgan sulfat kislota hisobidan eritma pH=3 ga teng bo‘ladi va muvozanatni siljitish uchun SO_4^{2-} ionlarini reaksion muhitdan chiqarib turish lozim. Buning uchun reaksion muhitga $Ba(OH)_2\cdot 8H_2O$ moddasining hisoblangan miqdorini qo‘shib, reaksiya 30-40 min. davom ettirildi.

$$H_2SO_4+Ba(OH)_2\rightarrow BaSO_4+2H_2O$$

Hosil bo‘lgan oq cho‘kmani filtrlab olindi va reaksion eritmani suv hammomida quyuq eritma hosil bo‘lguncha bo‘g‘latildi. Organik erituvchilar bilan qayta ishlab polikristall moddalar ajratib olindi. Element analizi natijalari 1- va 2-jadvallarda keltirilgan.

1-jadval

Asparagini kislotasining Fe(II) ioni va dikarbon kislotalar bilan hosil qilgan geteroligandli koordinatsion birikmalarining element analizi natijalari

Birikmalar	Topilgan, %				Hisoblangan, %			
	C	H	N	Fe	C	H	N	Fe
$[Fe(Asp)_2\cdot 2H_2O]\cdot H_2O$	28,13	5,41	7,41	16,77	26,93	5,06	7,86	15,73

ISSN 3030-3907

$Fe(Asp{\cdot}OX){\cdot}5H_2O$	18,90	6,27	4,37	15,41	19,62	5,18	3,81	15,26
$Fe(Asp{\cdot}Mal){\cdot}6H_2O$	24,33	5,40	4,72	12,40	21,05	5,26	3,51	14,04
$Fe(Asp{\cdot}Suc){\cdot}4H_2O$	26,71	5,60	4,92	15,17	25,46	5,57	3,71	14,85
$Fe(Asp{\cdot}Glut){\cdot}2H_2O$	28,10	6,30	4,53	15,25	26,41	6,10	3,42	13,69

2-jadval

Asparagini kislotasining Fe(III)ioni dikarbon kislotalar bilan hosil qilgan geteroligandli koordinatsion birikmalarining element analizi natijalari

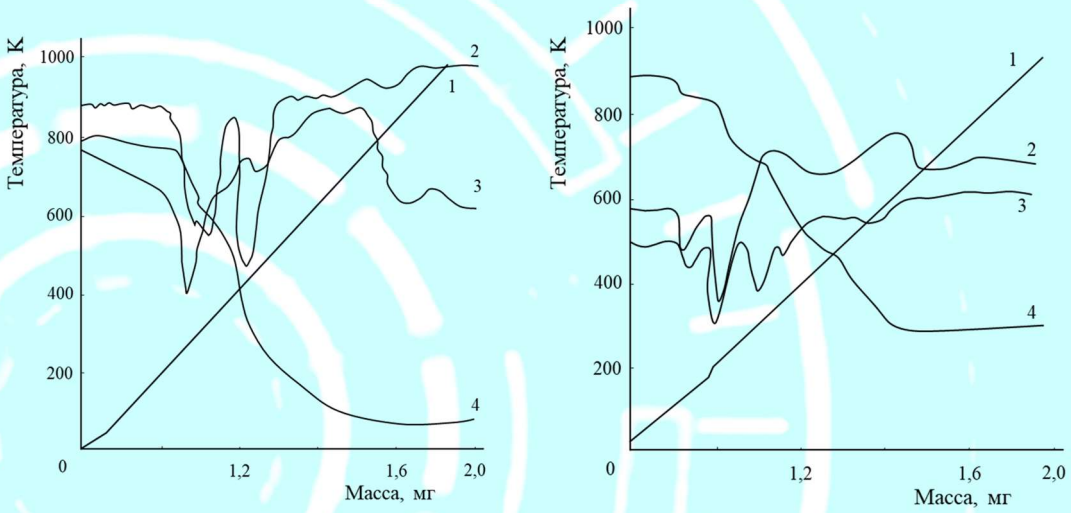
Birikmalar	Topilgan, %					Hisoblangan, %				
	C	H	N	S	Fe	C	H	N	S	Fe
$Fe_3(Asp)_2(L_2H_2O_2)(SO_4)_2 \cdot 9H_2O)$	14,52	3,47	3,08	8,52	20,10	14,22	3,79	3,32	7,58	19,91
$Fe_6Asp(OX)_6(SO_4)_8 \cdot 40H_2O$	7,73	3,35	0,49	9,56	13,10	7,73	3,46	0,56	10,30	13,53
$Fe_2AspMal(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	9,91	3,31	1,77	11,08	14,50	10,78	3,21	1,80	12,32	14,38
$Fe_4AspSuc(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	10,54	3,08	1,59	10,72	26,90	10,61	3,09	1,55	10,61	24,75
$Fe_8(Asp)_2Glut(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$	12,97	3,04	2,31	9,95	34,70	12,35	2,36	2,22	10,13	35,47

MUHOKAMA VA NATIJALAR

A) Kompleks birikmalarining termik xususiyatlari va kinetik parametrlari. Asparagin va dikarbon kislotalarining Fe^{+2} va Fe^{+3} ionlari bilan hosil qilgan aralashligandli kompleks birikmalarini termik analizi natijalari tegishlicha 3-, 4-, 5- va 6-jadvallarda keltirilgan.

Jadvallarda keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinadiki $[Fe(Asp)_2] \cdot 3H_2O$ kompleks birikmasining parchalanishi 60°C da boshlanadi (1-rasm).

ISSN 3030-3907



1-rasm. Asparagin va glutar kislotalarining derivatogrammalari. 1.T; 2.DTG; 3.DTA; 4.TG.

3-jadval

Koordinatsion birikmalarning termik analizi natijalari

№	Koordinatsion birikmalar	Parchalanish haroratlari, t, ℃	Issiqlik effektlari	Massaning kamayishi		
				mg	%	G
1	$[Fe(Asp)_2 \cdot 2H_2O] \cdot H_2O$	60-230 230-340 340-460 460-540	endo ekzo ekzo ekzo	28 42 50 34	14 21 26 17	49.84 74.76 89.00 60.53
2	$[Fe(Asp \cdot Ox) \cdot 4H_2O] \cdot H_2O$	75-180 180-250 250-390	endo endo endo	4 30 17	4 30 17	14,64 109,8 62,22
3	$[Fe(Asp \cdot Mal) \cdot 3H_2O] \cdot 3H_2O$	70-150 150-330	endo ekzo	18 90	12 60	47,76 238,80
4	$[Fe(Asp \cdot Suc) \cdot 2H_2O] \cdot 2H_2O$	65-160 160-245 245-440 440-535	endo endo ekzo ekzo	12 32 64 16	8 21,33 42,67 10,67	30,16 80,41 160,87 40,23
5	$[Fe(Asp \cdot Glut) \cdot H_2O] \cdot H_2O$	70-150 150-245 245-510	ekzo ekzo eekzo	12 32 72	8 21,33 48	28,4 75,72 170,4

Bu jarayonlarning kinetik parametrlari va issiqlik effekti qiymatlari tegishli formulalar [8] asosida hisoblanib, ular 5- va 6- jadvallarda keltirilgan. Asparagin kislotasi va glutar kislotasining derivatogrammalari 1- rasmlarda keltirilgan.

ISSN 3030-3907

Parchalanishning birinchi bosqichida (60-230°C) massa kamayishi Δm=14% ga teng bo‘lib, uch molekula suvni ajralishiga to‘g‘ri keladi.

4-jadval

Fe(II) ionining geteroligandli birikmalarining termik parchalanishi natijasida olingan kinetik parametrlarining qiymatlari

Reaksiya	$T_{s(max)}$, K. (DTG)	Reaksiya tartibi, n	K, s^{-1}	E, kj/mol	ΔN, j/mol	$\Delta S^{\neq}$	$\Delta G^{\neq}$
1. $Fe(Asp)_2 \cdot 3H_2O$	433	0.10	0.23	2.61	15.75	-	13266.3
$\rightarrow Fe(Asp)_2$	553	0.22	0.06	15.0	20.84	30.60	2
$+ 3H_2O$	653	0.50	0.12	2	24.48	-	16378.5
$Fe(Asp)_2 \rightarrow Fe(Asp)_{1.5}$				10.1		29.58	8
$+ {}^1/_2\, Asp$				0		-	19927.9
$Fe(Asp)_{1.5} \rightarrow Fe_2O_3 + Asp$						30.48	2
6. $Fe(Asp \cdot Ox) \cdot 5H_2O \rightarrow$	493	0.279	0.05	30.9	8.72	-	15676.2
$Fe(Ox \cdot {}^1/_2\, Asp \cdot (OH)_2)$			3	0		31.78	6
$+ 3H_2O + {}^1/_2\, Asp$	556	7.06			9.43		
$Fe(Ox \cdot {}^1/_2\, Asp \cdot (OH)_2) \rightarrow$			1.27·10^{-3}	2595 5.1		- 24.51	13636.9 9
$Fe(OH)_2 \cdot Ox + {}^1/_2\, Asp$							
7. $Fe(Asp \cdot Mal) \cdot 6H_2O \rightarrow$	393	0.0777	0.01	22.0	9.10	-	13257.1
$Fe(Asp \cdot Mal) \cdot 3H_2O + 3H_2O$			9	3		33.71	3
$Fe(Asp \cdot Mal) \cdot 3H_2O \rightarrow$	503	6.73			13.74		
$FeCO_3 + Asp + Mal + 3H_2O$			222.	1965		-	13906.6
			4	3.2		27.62	0
8. $Fe(Asp \cdot Suc) \cdot 4H_2O \rightarrow$	373	0.248	0.10	14.1	10.39	-	11827.0
$Fe(Asp \cdot Suc) + 4H_2O + CO_2$			6	7		31.68	3
$Fe(Asp \cdot Suc) \rightarrow$	553	0.0765			12.44		
$Fe({}^1/_2\, Asp) + {}^1/_2\, Asp + Suc$			0.02	55.7		-	18698.3
$Fe({}^1/_2\, Asp) \rightarrow FeO + {}^1/_2\, Asp$	633	0.168	6	2	17.08	33.79	1
			0.05	193.		-	20887.0
			8	5		32.97	9
9. $Fe(Asp \cdot Glut) \cdot 2H_2O \rightarrow$	433	0.0465	0.01	13.4	11.30	-	14945.4
$Fe(Asp \cdot Glut) + 2H_2O$				8		34.49	7
$Fe(Asp \cdot Glut) \rightarrow$	483	0.0549	0.01		14.31		
$Fe({}^1/_2\, Asp \cdot Glut) + {}^1/_2\, Asp$			4	23.7		-	16557.0
	533	1.65		2	16.22	34.25	7

ISSN 3030-3907

$Fe(^1/_2\, Asp \cdot Glut) \rightarrow Fe\, O + {}^1/_2\, Asp + Glut$			0.183	756.3		-31.09	16587.19

Parchalanish reaksiyasining aktivlanish energiyasi qiymati 2,61 kJ/molni tashkil qilib, reaksiya tartibi 0,1 tezlik konstantasi esa 0,23; jarayonning issiqlik effekti qiymati 15,75 kJ/mol ga teng.

Jarayonning ikkinchi va uchinchi bosqichlarida ligandning parchalanishi kuzatilib, massa yo‘qolishi tegishlicha Δm_2=21% va Δm_3=42,6% ni tashkil qiladi.

5-6 – jadvallardagi natijalardan ko‘rinadiki, Fe-Asp sistemasiga ikkinchi ligand sifatida oksalat, malon, yantar va glutar kabi dikarbon kislotalari kiritilganda hosil bo‘lgan komplekslar termik qizdirilganda bosqichli parchalanish jarayoni kuzatiladi.

5-jadval

Fe(III) ionining asparagin kislotasi ishtirokida hosil qilgan geteroligandli kompleks birikmalarining termik parchalanishi

№	Koordinatsion birikmalar	Parchalanish haroratlari T, °C	Issiqlik effektlari	Massaning kamayishi		
				mg	%	g
1	$Fe_3(Asp)_2(L)(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$	60-340 340-550	endo(230) ekzo(490)	60 68	40 45.30	337.60 382.33
2	$Fe_4(Asp \cdot Suc)(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	60-140 140-280 280-360 360-470 470->700	endo(100) ekzo(230) ekzo(310) ekzo(370) ekzo(600)	18 15 13 9 15	18 15 13 9 15	162.72 135.60 117.52 81.36 135.60
3	$Fe_8(Asp)_2Glut(SO_4)_4$ $2H_2O$	20-120 120-270 270-370 370-460	endo(40,100) endo(200) ekzo(345) ekzo(450)	15.40 25.90 7.00 3.50	22 37 10 5	277.42 466.57 {126.10 {63.05

6-jadval

Fe(III) ionining geteroligandli birikmalarining termik parchalanishi natijasida olingan kinetik parametrlarining qiymatlari

Reaksiya	$T_{s(max)}$, K. (DTG)	Reaksiya tartibi, n	K, s^{-1}	E, kj/mol	ΔN, j/mol	$\Delta S^{\neq}$	$\Delta G^{\neq}$

ISSN 3030-3907

1. $Fe_3(Asp)_2(L)(SO_4)_2 \cdot 9H_2O \rightarrow 9H_2O + L \pm {}^{2}/_{3}\, Asp + Fe_3(SO_4)_2 \cdot Asp$ $2Fe_3(SO_4)_2 \cdot Asp \xrightarrow{O_2} 3Asp + 6SO_3 + 6Fe_2O_3$	240 380	0.210 0.250	0.152 0.111	1963.07 5995.75	6.13 6.49	-30.01 -29.52	15389.10 16318.62
2. $Fe_4(Asp \cdot Suc)(SO_4)_3 \cdot 8H_2O \rightarrow 9H_2O + Fe_4(Asp \cdot Suc)(SO_4)_3$ $Fe_4(Asp \cdot Suc)(SO_4)_3 \rightarrow Suc + Fe_4(Asp)(SO_4)_3$ $Fe_4(Asp)(SO_4)_3 \rightarrow Asp + Fe_4O_3(SO_4)_3$ $Fe_4O_3(SO_4)_3 \xrightarrow{3O_2} 4Fe_2O_3 + 3SO_3$	100 230 305 370	1.514 0.287 0.208 0.078	0.189 0.072 0.910 0.012	262.16 357.67 269.84 36.55	2.67 3.61 4,17 4,60	-31,06 -31,64 -32,34 -34,66	11586,46 15918,53 18698,85 22292,24
3, $Fe_8(Asp)_2 \cdot Glut(SO_4)_4 \cdot 2H_2O \rightarrow 2H_2O + 2SO_3 + {}^{1}/_{2}\, Glut + Fe_8(Asp)_2 \cdot {}^{1}/_{2}\, Glut \cdot (SO_4)_2$ $Fe_8(Asp)_2 \cdot {}^{1}/_{2}\, Glut \cdot (SO_4)_2 \rightarrow 2Asp + {}^{1}/_{2}\, Glut + 2SO_3 + 4FeCO_3 + 2Fe_2O_3$ $2Fe_2O_3 \cdot 4FeCO_3 \xrightarrow{O_2} 4Fe_2O_3 + 4CO_2$	60 200 310	0.280 0.753 0.071	0.132 0.165 0.035	1933.48 1852.44 4649.66	1.12 1.70 2.20	-28.73 -29.81 -29.52	9568.21 14101.85 17212.36

O‘rganilgan koordinatsion birikmalarni parchalanishining birinchi bosqichi degidratlanish va deakvatatsiya reaksiyalarini, ya’ni kristallangan va koordinatsiyalangan suvning ajralib chiqishini xarakterlaydi. Keyingi bosqich parchalanish reaksiyalari ligandlarning asta–sekin birikmadan ajralib chiqishi va

ISSN 3030-3907

reaksiyaning oxirgi mahsuloti sifatida Fe_2O_3 hosil bo‘lishi tadqiqotlar natijasida ma’lum bo‘ldi.

Kompleks birikmalarning degidratlanish va deakvatatsiyalanish jarayonlari bo‘yicha termik barqarorligini solishtirganimizda, quyidagi ketma-ketlik aniqlandi:

Fe(Asp)(Glut) = Fe(Asp)(Mal) < Fe(Asp)(Suc) < Fe(Asp)(Ox) < Fe(Asp)

0-150°C 70-150°C 65-160°C 75-180°C 60-239°C

Bu ketma-ketliklar o‘zaro solishtirilganda, degidratlanish va koordinatsion suvlarini ajralib chiqishi haroratlari bo‘yicha $[Fe(Asp)_2]$ kompleksi turg‘un bo‘lib, gomoligandli kompleksga ikkinchi ligand - boshqa dikarbon kislotalar kiritilganda **oksalat > qaxrabo> malon> glutar** qatorida termik barqarorlik kamayib boradi. Bu ma’lumotlar geteroligandli Fe^{+3} ioni komplekslarining $K_{beqar.}$ Qiymatlari koordinatsion sferada ikkinchi ligand paydo bo‘lishi bilan o‘zgarishi to‘g‘risidagi xulosalarimizni tasdiqlaydi.

Lekin adabiyotlarda [9] mualliflar tomonidan bunday taqqoslash juda ham aniq emasligini, balki: “parchalanish reaksiyalarida aktivlanish energiyasining kattaliklarini taqqoslash haqiqatga yaqin xulosalarga olib keladi” - degan fikrni yuritadilar.

Shuning uchun, mazkur [8-10] ishlarda asosiy maqsad sifatida termoliz jarayonida sodir bo‘ladigan parchalanish reaksiyalarining aktivlanish energiyasi, degidratlanish reaksiyasining tezlik konstantasi hamda uning issiqlik effekti kabi qiymatlarini aniqlashga qaratildi.

Kompleks birikmalarning 4,6-jadvaldagi aktivlanish energiyalari (kJ/mol) kattaliklarini Fe^{+2} va Fe^{+3} komplekslari bo‘yicha solishtirsak, geteroligandlik juftliklari bo‘yicha quyidagi ketma-ketliklar kelib chiqadi:

Fe(II) a) Asp < Asp-Glut < Asp-Suc< Asp-Mal < Asp-Ox

2,61 13,48 14,17 22,03 30,90

Fe(III) b) Asp-Asp < Asp-Glut < Asp-Suc

1963,07 1933,48 262,16

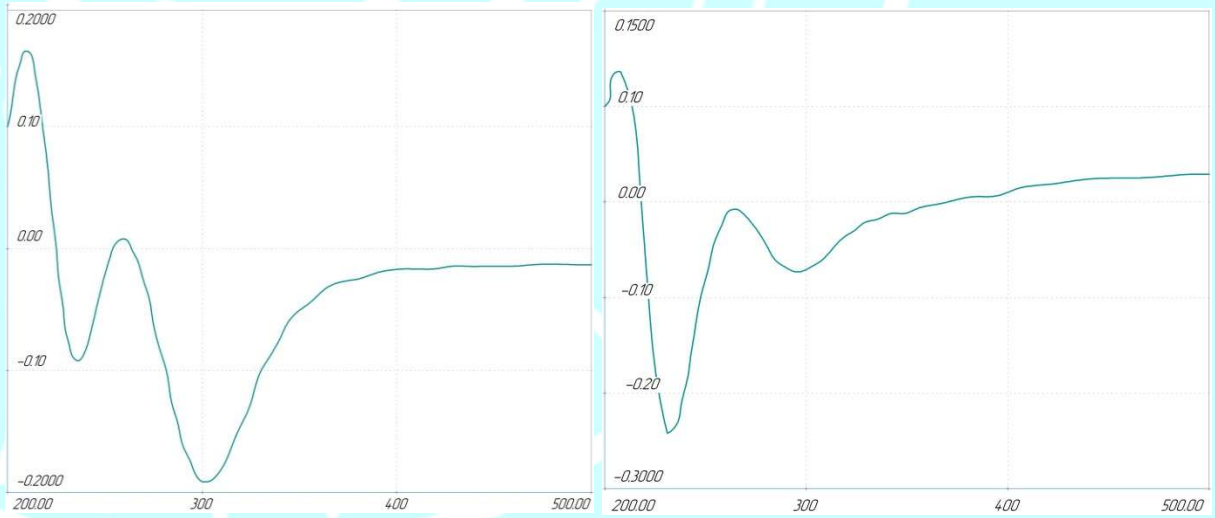
Bu ketma-ketliklardan ko‘rinadiki, aktivlanish energiyalarining qiymatlari suv molekulalarining koordinatsiyalanishiga, birinchi va ikkinchi ligandlarning tabiatiga bog‘liq bo‘lar ekan. Tarkibida dikabon kislotalari bo‘lgan kompleks birikmalarining aktivlanish energiyasiga nisbatan turg‘unligi ioni holatida mitelen guruhi soniga bog‘liq ravishda **Asp < Glut < Suc < Mal < Ox** qator bo‘ylab o‘zgaradi. Ioni komplekslarida ham shunday o‘zgarish kuzatiladi, lekin sulfat ionlari koordinatsiyasi va kup yadroli kompleklarda aktivlanish energiyasi katta qiymati ega bo‘ladi.

B) Kompleks birikmalarning spektroskopik tadqiqotlari. Aminokislotalar va dikarbon kislotalarini temir ionlariga raqobatli koordinatsiyasini koordinatsion

ISSN 3030-3907

birikmalarning konfiguratsion tuzilishini aniqlash maqsadida elektron yutilish va IQ-spektrlari olindi, hamda tahlil qilindi. Ligandlar UB spektrida 220-240 nm sohalar oralig‘ida yutilish maksimumlari namoyon qiladi, u νs=o guruhiga tegishli bo‘lib, asosan $\sigma \rightarrow \pi^*$ elektron o‘tishlariga to‘g‘ri keladi. Kompleks birikmalarining spektrlarida esa d_y yutilish chiziqlari gipsoxrom siljiydi (210 nm) bu νs=o guruhining yarim benzol halqasi ko‘rinishiga, ya’ni metall xelati hosil qilib tutashgan holatga o‘tadi. Bu ham -COO^- guruhining metall ioniga koordinatsiyalanganligini ko‘rsatadi [11, 12].

Ko‘rinish sohasida esa asosan 14500 va 27000 sm^{-1} oralig‘ida yutilish maksimumlari namoyon bo‘lib temir(III) ioniga tegishli elektron o‘tishlarini kuzatish mumkin (2-rasm).



a) **b)**

2-rasm. kompleks birikmalarning elektron yutilish spektrlari (a-[Fe(Asp·Mal)·2H₂O].4H₂O; b-[Fe(Asp·OX)· 2H_2O]3H₂O)

Olingan natijalar 7-jadvalda keltirilgan Fe^{3+}-Asp sistemasiga dikarbon kislotalarini ikkilamchi ligand sifatida kiritganimizda elektron yutilish spektrlarida qo‘yidagi sohalarda yutilish maksimumlarini kuzatish mumkin. Masalan, asparagin va dikarbon kislota-lardan iborat temirning aralashligandli komplekslari eritmasining UB-spektrlarida 225 va 275 nm sohalarida yutilish maksimumlari kuzatiladi, ular tegishlicha ikkita karboksil guruhining νs=o tebranishlariga to‘g‘ri keladi.Oksalat-glutar kislotalarida uglerod zanjirining ortib borishi bilan maksimum deyarlik kamayib, yo‘qolib boradi. Kompleks birikmalarning spektrlarida 210 va 230 nm (FeAspYnt), 240 va 275 nm (FeAspOx), 290 nm (FeAspMal) va 285 nm (FeAspGlut) sohalarda yutilish chiziqlari namoyon bo‘ladi.

Ligandlarga nisbatan kompleks birikmalar spektrida birlamchi maksimumlarni kamayishi yoxud yo‘qolishi va ikkilamchi maksimumlarning 275-290 nm sohalarda namoyon bo‘lishi dikarbon kislotalarini markaziy ionga birinchi karboksili ion bog‘lanish ikkinchisi esa koordinatsion bog‘lanishini ko‘rsatadi (2-rasm).

ISSN 3030-3907

Ligandlardagi 225 nm sohalarda $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron ko‘chishi, 275 nm da esa $\sigma \rightarrow \pi^*$ elektron ko‘chishini kuzatish mumkin. Kompleks birikmalar spektrida esa elektronlarning molekulada bir atomdan ikkinchisiga yoki atomlar guruhiga o‘tishi kuzatiladi.Bunda spektrlarning yuqori tebranish sohasida intensiv yutilish chizig‘i paydo bo‘lib,molekulyar organik komplekslarda uchraydigan zaryad tashish bilan boradigan elektron ko‘chishlar amalga oshadi.Komplekslar spektridagi 280-290 nm sohalardagi yutilish maksimumlarini shunday izohlash mumkin [13].

Shu kompleks birikmalarning kurinish sohasidagi spektrlarida 14500-20000 sm^{-1} oralig‘ida maksimumlar kuzatiladi va u $^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(t_{2g})^4(e_g)$ elektron ko‘chishlariga to‘g‘ri keladi.Bu holat ham o‘zgargan oktaedr ko‘rinishidagi kompleks birikma konfiguratsiyasiga to‘g‘ri keladi (7-jadval).

7-jadval

Asparagin kislotasi va temir(2+, 3+) ning aralash ligandli komplekslarini elektron yutilish spektrlari va elektron ko‘chishlari

Kompleks birikmalar	Sathlar energiyasi, sm^{-1}	Tegishli elektron ko‘chishlar
$[Fe(Asp)_2 \cdot 2H_2O] \cdot H_2O$	25000; 16518	$^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(t_{2g})^3\ (e)_g{}^2$
$[Fe(Asp \cdot Ox) \cdot 4H_2O] \cdot H_2O$	19608; 17544; 17241; 16129; 15748; 15267 14815; 14599	$^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(t_{2g})^4\ (e)_g$ $^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(t_{2g})^4\ (e)_g$
$[Fe(Asp \cdot Mal) \cdot 3H_2O] \cdot 3H_2O$	13800; 17544; 17241 15748; 15267; 14815	$^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(t_{2g})^4\ (e)_g$ $^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(t_{2g})^4\ (e)_g$
$[Fe(Asp \cdot Suc) \cdot 2H_2O] \cdot 2H_2O$	16129 15748; 15037; 14815; 14598	$^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(t_{2g})^4\ (e)_g$ $^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(t_{2g})^4\ (e)_g$
$[Fe(Asp \cdot Glut) \cdot H_2O] \cdot H_2O$ Fe)	27397 23529	$^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(t_{2g})^3\ (e)_g{}^2$ $^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(t_{2g})^3\ (e)_g{}^2$

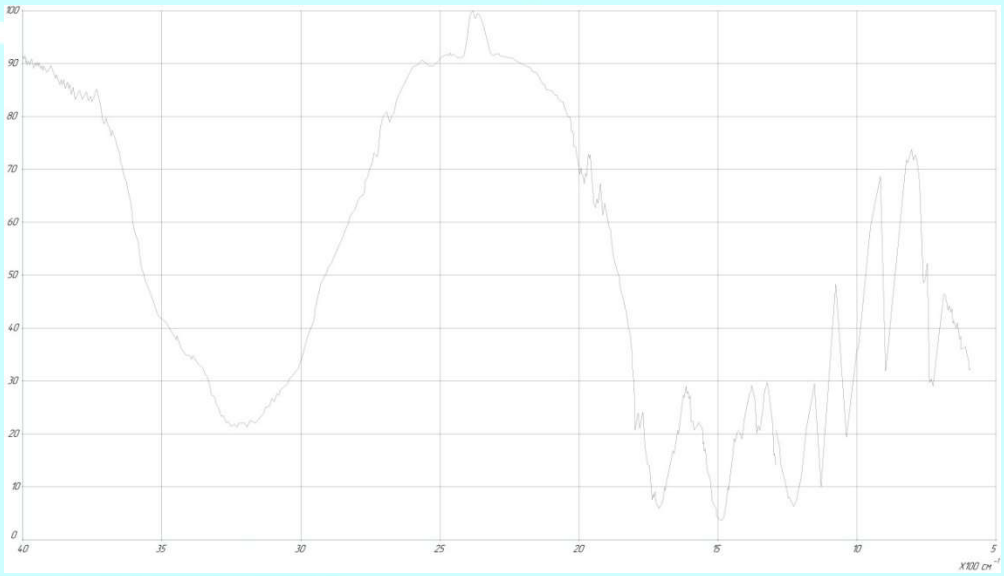
ISSN 3030-3907

		$^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_{2g}(t_{2g})^3\,(e)_g{}^2$
	20618 17857	$^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(t_{2g})^4\,(e)_g$

Aminokislotalarning IQ-spektrlarida 3400-3000 sm^{-1} sohalarda -OH va -NH_2 guruhining asimmetrik va simmetrik tebranishlari (3300 va 3100 sm^{-1} sohalarda) namoyon bo‘ladi. Aminoguruhining deformatsion tebranishlari esa 1660-1610 sm^{-1} (I-aminokislotali yutilish chizig‘i) va 1550-1485 sm^{-1} (II-aminokislotali yutilish chizig‘i) namoyon bo‘ladi. Ionlangan karboksil guruhlari uchun esa 1600-1560 sm^{-1} va 1335-1300 sm^{-1} sohalarida ko‘rinadi [12-13].

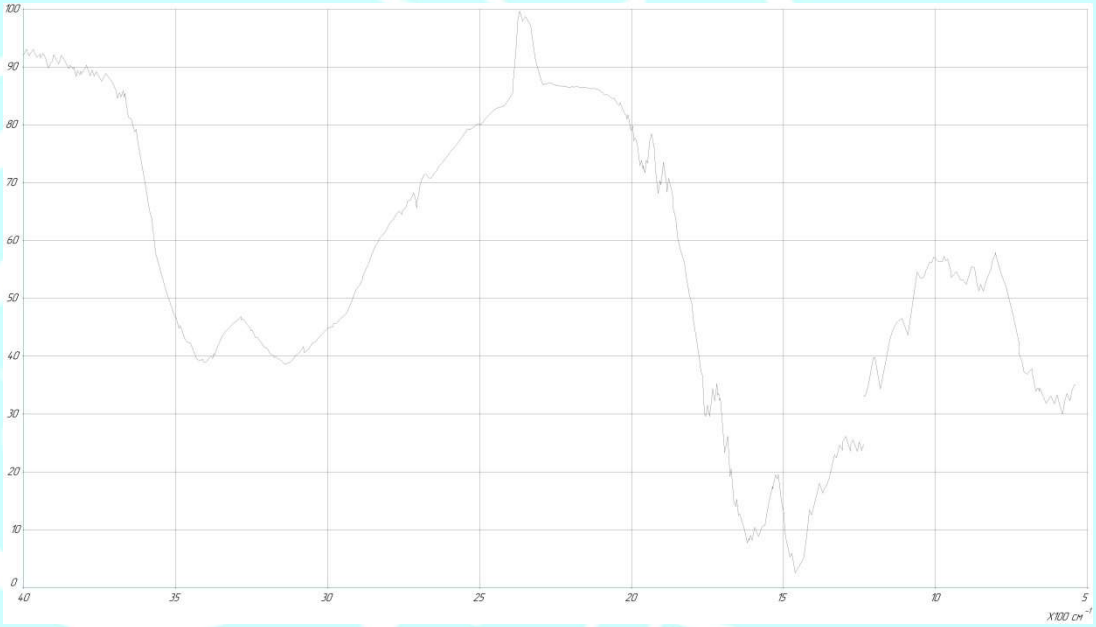
Kompleks spektrida esa, 3480 sm^{-1} sohada suv molekulasi uchun, 3200 sm^{-1} va 3090 sm^{-1} sohalarda bog‘langan -NH_2 guruhi uchun, 1500-1600 sm^{-1} va 1410-1480 sm^{-1} sohalardagi yutilish chiziqlari esa tegishlicha karboksil guruhining asimmetrik va simmetrik tebranishlariga to‘g‘ri keladi (3-4 - rasm). Shuningdek spektrlardagi 400, 460, 550 sm^{-1} sohalardagi yutilish chiziqlari M-O bog‘ini hosil bo‘lganligidan dalolat beradi. M-N bog‘lariga tegishli yutilish chiziqlari 650-680 sm^{-1} sohalarda namoyon bo‘ladi [14].

Koordanatsion birikmalarning IQ-spektrlarini (3-4 - rasm) tahlil qilganimizda dikarbon kislotalarining ionlanmagan karboksil guruhlariga tegishli 1720-1740 sm^{-1} sohasidagi yutilish chiziqlari 1700-1600 sm^{-1} tomonga siljiydi bu esa shu guruhni markaziy ion bilan bog‘langanligidan dalolat beradi.



3-rasm. $[Fe(Asp \cdot Glut) \cdot H_2O] \cdot H_2O$ kompleks birikmasining IQ-spektri

ISSN 3030-3907



4-rasm. $[Fe(Asp \cdot Ox) \cdot 4H_2O] \cdot H_2O$ kompleks birikmasining IQ-spektri

Shuningdek, spektrda 1600-1590 sm^{-1} va 1410-1380 sm^{-1} sohalarda -COO^- guruhining asimmetrik va simmetrik tebranishlariga tegishli chiziqlar hosil bo‘ladi va 1700-1640 sm^{-1} sohalardagi >C=O guruhiga tegishli tegishli yutilish chiziqlari ularni markaziy ionga donor-akseptor bog‘langanligini ko‘rsatadi. Quyi tebranishlar sahasida 400-450, 500-550 sm^{-1} dagi yutilish chiziqlarini M- O bog‘lanishiga tegishli deyish mumkin. Bundan tashqari bog‘larning kovalentligi birinchi karboksil guruhi uchun $\Delta\nu_{soo-} = \nu_{as-} \nu_s = 1600 - 1380 = 220$ cm^{-1} ion bog‘lanishga to‘g‘ri keladi, ikkinchi karboksil guruhi uchun esa $\Delta\nu_{C=O} = \nu_{as} - \nu_s = 1700-1410 = 290$ sm^{-1} bu kovalentlikni ortganligini ko‘rsatadi [14]. Olingan natijalar 8-jadvalda keltirilgan.

8-jadval

Asparagin kislotasini temir(II) bilan gomo- va geteroligandli komplekslarini IQ-spektrida aniqlangan chastotalari va belgilangan guruhlari

Kompleks birikmalar	V_{H_2O}	V_{NH}	ρ_{NH_2}	V_{as} COO^-	V_s COO^-	ΔV_s COO^-	M-N	M-O	$\delta(OH)$	V_{C-OH}
$[Fe(Asp \cdot Ox) \cdot 4H_2O] \cdot H_2O$	3550	3400	1530	1640 1620	1430	210 190	590 520	480	1350 1310	1200
$[Fe(Asp \cdot Mal) \cdot 3H_2O] \cdot 3H_2O$	3520	3420	1580 1540	1640 1600	1420 1390	220 210	580 540	480	1380 1360	1190
$[Fe(Asp \cdot Suc) \cdot 2H_2O] \cdot 2H_2O$	3560	3418	1568 1530	1640 1610	1420 1380	220 210	590 550	480	1380 1360	1180
$[Fe(Asp \cdot Glut) \cdot H_2O] \cdot H_2O$	3560	3450 3150	1590 1568	1640 1625	1420 1400	220	580	490	1380 1330	1200

ISSN 3030-3907

Shunday qilib olingan natijalar asosida dikarbon kislotalari markaziy ion bilan kislorod atomlari orqali valent va donor-akseptor bog‘lanishlar hosil qiladi deb aytish mumkin.Olib borilgan tajriba natijalarining tahlili temir(3+) ionlari amino- va dikarbon kislotalari bilan hosil qilgan komplekslarida qisman o‘zgargan oktaedr tuzilishli konfiguratsiyaga ega bo‘ladi va Myossbauer spektri asosida taklif etilgan tuzilish formulasini tasdiqlaydi.

XULOSA VA TAKLIFLAR

Olib borilgan tadqiqotlar natijasida qo‘yidagicha xulosalar qilindi:

1. Temir(II) va (III) ionlarining asparagin va dikarbon kislotalari bilan 10 xil geteroligandli komplekslarini sintez qilindi, ellement analizi natijalari asosida kimyoviy tarkibi aniqlandi.

2. Koordinatsion birikmalarning termik turg‘unligi digidratatsiyalanish va diakvatatsiyalanish jarayonlarining parchalanish temperaturalari hamda aktivlanish energiyalari asosida qo‘yidagi qator **Asp < Glut < Suc < Mal < Ox** bo‘yicha aniqlandi.

3. Elektron yutilish va IQ-spektrlari asosida koordinatsion birikmalarning tuzilishi o‘rganildi va ligandlarning markaziy atomga oktaedr shaklda koordinatsiyalanishi aniqlandi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO‘YXATI

1. Сыровая А.О., Шаповал Л.Г., Макаров В.А. и др. Аминокислоты глазами химиков, фармацевтов, биологов в двух томах. – Харьков: Щедра садибаплюс, 2014. – Том №1. – 228 с.

2. Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. -Ростов на Дону: ЛаПО, 2000. - 354 с.

3. Болотин С.Н., Буков Н.Н., Волынкин В.А., Панюшкин В.Т. Координационная химия природных аминокислот. –М.: Изд-во URSS, 2008. – 240 с

4. Алиев Т.Б., Хусенов Қ.Ш., Мухиддинов Б.Ф., Бегманов С.Н. Получение и исследование комплексов железа(III) с L-глютамином // Universum: химия и биология. Москва. – 2021. №4(82). – С. 57-63

5. Жебентяев А.И., Жерносек А.К., Талуть И Е. Аналитическая химия. Химические методи анализа .-Минск; Новое знание;-2011.с-542.

6. Баженова Л.Н. Количественный элементный анализ органических соединений. Курс лекции. Екатренбург.-2008.-с.356.

7. Gobbott P/ (ed) Principles and Applictions of thermal Analysis /Singapore; Wiley-Black well/-2008-с.480.

8. Алиев Т.Б., Хусенов Қ.Ш., Мухиддинов Б.Ф., Ибодуллаева Д.И. Аспарагин кислотасининг темир(III) ионлари билан ҳосил қилган комплексларини

ISSN 3030-3907

термик ўзгаришлари ва кинетик параметрларининг тадқиқоти . Фан ва технологиялар тараққиёти ж-ли, БМТИ, 2021 №1,101б.

9. Алиев Т.Б. Термический анализ аминокислотных комплексов железа // Актуальные проблемы аналитической химии. II Республиканской научно-практической конфренции. – Термиз. – 2008.

10. Алиев Т.Б., Ҳусенов Қ.Ш., Мухиддинов Б.Ф. Абдурашидова Г.Ё. Никел(II) ионининг аспарагин кислотаси ва дикарбон кислоталари билан аралашлигандли комплексларини синтези ва тадқиқоти.”Кимё-технология фанларининг долзарб муаммолари”, республика илмий-амалий анжумани, Тошкент.10-11 март 2021й. – В. 623-624.

11. Алиев Т.Б., Сагатов М.А., Муфтахов А.Г. Исследование железо содержащих комплексов с различными физическими методами. Тезисы докладов Республиканской конференции молодых ученых физиков ВУЗов. – Ташкент. - 1988. – С. 134-136.

12. Чайковская О.Н., Зятьков Д.О. Лабораторная работа «Исследование биологических материалов методом ИК-спектроскопии». Методические указания, ТомГУ. - 2014. - 240 с.

13. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федукина Т.Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. С-Пб: СПб ГЛТА, 2007. - 30 с.

14. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -Москва: Из-во Мир, 1966. - 408 с.

ISSN 3030-3907