

ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК: 544.6:546.57

ББК: 24.5 (2Р)

Х - 68

На правах рукописи



ХАКИМЗОДА ДЖУМАХОН НЕМОН

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ЭФФЕКТА
АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ НА ИХ
ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ И
КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА С
ИОНАМИ СЕРЕБРА(I) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание учёной степени доктора
философии (PhD), доктор по специальности 6D060600-
«Химия» (6D060605-Физическая химия)**

Душанбе – 2026

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии
химического факультета Таджикского национального университета

Научный руководитель: **Самадзода Абдурасул Саид** – кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии химического факультета Таджикского национального университета

Официальные оппоненты: **Раджабов Умарали Раджабович** – доктор химических наук, профессор кафедры фармацевтической и токсикологической химии Таджикского государственного медицинского университета имени Абуали ибни Сино

Курбонов Амиршо Сохибназарович – доктор химических наук, доцент кафедры органической и биологической химии Бохтарского государственного университета имени Носира Хусрава.

Ведущая организация: Кафедра общей и неорганической химии Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни

Защита диссертации состоится 12.11.2026 г. в 13:00 на заседании Диссертационного совета 6D.KOA-136 при Таджикском национальном университете по адресу: 734025, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17, главный корпус, зал диссертационного совета, 2-й этаж.

E-mail: tojiddin_8989@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться на сайте www.tnu.tj и в центральной библиотеке Таджикского национального университета по адресу: 734025, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17.

Автореферат разослан «___» _____ 2026 года.

Ученый секретарь диссертационного
совета, к.х.н., доцент



Бобокалонов Т.Б.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Кислотно-основные свойства органических соединений, включая аминокислоты, являются объектом исследования многочисленных ученых на протяжении более ста лет. Установлено, что на кислотно-основные свойства аминокислот оказывают влияние различные факторы, такие как растворимость, а также индуктивные, резонансные, полевые и стерические эффекты. В последние годы показано, что индуктивные эффекты играют важную роль в процессах формирования и стабилизации пространственной структуры пептидов и белков. Это обусловлено влиянием электронных свойств заместителей на структуру, реакционную способность и конформационную подвижность молекул.

Несмотря на то, что индуктивные эффекты были эмпирически описаны ещё в 1930-х годах, методы их количественной оценки (в частности, константы заместителей) были разработаны в работах Хэммета и Тафта. Однако в литературе имеется ограниченное количество данных о влиянии электронных эффектов заместителей на константы протонирования алифатических аминокислот. В связи с этим исследование влияния данных факторов и установление закономерностей для различных аминокислот в зависимости от природы заместителя является актуальной научной задачей.

Комплексные соединения серебра(I) с биоактивными лигандами, содержащими донорные атомы O, N, P или S (например, аминокислотами), а также с N-замещёнными производными органических соединений проявляют выраженные антимикробные, противовирусные и противоопухолевые свойства. Кроме того, наночастицы серебра(I) (AgNP), конъюгированные с глицином, аланином, триптофаном и другими аминокислотами, находят применение в медицинской диагностике, системах доставки лекарственных средств, а также в процессах заживления ран и лучевой терапии.

Несмотря на широкий спектр применения комплексов серебра(I) с биоактивными лигандами, данные о процессах, протекающих в растворе, остаются недостаточно систематизированными. В частности, сведения о влиянии

электронных эффектов боковых радикалов аминокислот на устойчивость образующихся комплексов ограничены. В связи с этим изучение процессов комплексообразования ионов серебра(I) с алифатическими аминокислотами и установление общих закономерностей их устойчивости в зависимости от природы бокового радикала является актуальной и практически значимой задачей.

Степень разработанности темы исследования. Анализ литературных данных показывает, что сведения о константах протонирования аминокислот и устойчивости их комплексов с ионами серебра(I) при различных условиях (температура, ионная сила, природа растворителя) в целом имеются. Однако данные, отражающие закономерное влияние электронных эффектов боковых радикалов алифатических аминокислот на процессы протонирования и комплексообразования, либо ограничены, либо отсутствуют. Кроме того, проведённый анализ литературных источников свидетельствует о необходимости расширения исследований в данной области, в частности — изучения этих систем в широком температурном интервале (278.2–318.2 K) с целью выявления соответствующих закономерностей.

Связь научных исследований с программами (проектами) и научными темами. Данная диссертационная работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии ТНУ в соответствии с планом научно-исследовательских работ указанной кафедры по теме: «Исследование модельных параметров координационных соединений с переходными металлами, природных объектов РТ и аспектов их применения» (государственный регистрационный номер 0122ТJ436).

ОБЩЕЕ ОПИСАНИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Целью настоящей работы является изучение процессов протонирования алифатических аминокислот и их комплексообразования с ионами серебра(I) в интервале температур 278.2–318.2 K, а также установление общих закономерностей влияния электронных эффектов боковых радикалов на данные процессы.

Задачи исследования: в соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- установить закономерности влияния численных значений

индуктивного эффекта заместителей алифатических аминокислот на их кислотно-основные свойства;

- исследовать влияние температуры на кислотно-основные свойства аминокислот и определить термодинамические характеристики процессов протонирования;
- установить закономерности влияния констант протонирования (связанных с электронными эффектами заместителей) на устойчивость комплексов серебра(I);
- исследовать влияние температуры на устойчивость комплексов серебра(I) с алифатическими аминокислотами.

Объекты исследования: В качестве объектов исследования были выбраны водные системы, содержащие глицин ($\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--COOH}$), аланин ($\text{NH}_2\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{--COOH}$), β -аланин ($\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--COOH}$), валин ($\text{HO}_2\text{C--CH}(\text{NH}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), лейцин ($\text{HO}_2\text{C--CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), изолейцин ($\text{HO}_2\text{C--CH}(\text{NH}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), цистеин ($\text{HO}_2\text{C--CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{--SH}$) и серин ($\text{HO}_2\text{C--CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{--OH}$). Также были исследованы системы, содержащие соли серебра(I) в присутствии указанных аминокислот. Для изучаемых систем были проведены математические расчёты с целью определения констант равновесия.

Предмет исследования. Влияние индуктивного эффекта на кислотно-основные свойства алифатических аминокислот и процесс комплексообразования серебра(I) с алифатическими аминокислотами.

Научная новизна

1. Впервые установлены закономерности влияния численных значений индуктивного эффекта боковых радикалов алифатических аминокислот (глицин, аланин, β -аланин, валин, лейцин, изолейцин, цистеин, серин) на их кислотно-основные свойства.

2. Изучены кислотно-основные свойства указанных аминокислот в интервале температур 278.2–318.2 К и определены соответствующие термодинамические параметры.

3. Впервые установлено, что устойчивости комплексов серебра(I) с алифатическими аминокислотами закономерно изменяются с изменением константы протонирования лигандов.

4. На основе проведенного анализа в интервалах температур $T = 278.2 - 318.2$ К определены термодинамические величины образующихся комплексов серебра(I) с данными аминокислотами и выявлены соответствующий закономерности изменения устойчивости комплексов в зависимости от кислотные свойства лигандов.

На защиту выносятся:

1. Результаты установления закономерности влияния численных значений индуктивного эффекта бокового радикала, используемых алифатическими аминокислотами, на их кислотно-основные свойства. Также представлены результаты изучения кислотно-основных свойств некоторых алифатических аминокислот при температуре $278.2-318.2$ К и их термодинамические характеристики;

2. Результаты определения константы устойчивости комплексов серебра(I) с алифатическими аминокислотами при 298.2 К и закономерно сопоставления их значения констант с константами протонирования лигандов;

3. Результаты изучения процессов комплексообразования $Ag(I)$ с используемыми алифатическими аминокислотами при температурах $278.2 - 318.2$ К, также численные значения термодинамических параметров образующихся комплексов.

Практическая и теоретическая значимость

Также, полученные константы протонирования используемых в работе аминокислот и их константы устойчивости комплексов с серебром(I) при разных температурах ($T = 278.2 - 318.2$ К), могут быть использованы в качестве справочный данных и вносит вклад в развитие фундаментальной, органической и координационной химии. Установленные закономерности изменение устойчивости комплексов в зависимости от константы протонирования лигандов, также могут быть использованы как справочные данные и аналогом при нахождении соответствующих закономерностей.

Результаты диссертационного исследования могут быть использованы для разработки методов расчёта констант протонирования органических соединений.

Полученные значения констант протонирования аминокислот и устойчивости их комплексов с серебром(I) при

различных температурах в диапазоне $T = 278.2 - 318.2$ К могут быть использованы в качестве справочных данных и способствуют развитию фундаментальной, органической и координационной химии.

Выявленные закономерности зависимости устойчивости комплексов от констант протонирования лигандов могут применяться для прогнозирования аналогичных процессов в других системах.

Степень достоверности результатов исследования.

Все проведённые эксперименты выполнены с использованием измерительных приборов и апробированных методик современных взаимодополняющих методов исследования, что подтверждает достоверность полученных результатов.

Кроме того, при обработке экспериментальных данных и оценке их погрешностей применялись современные статистические методы расчёта, что также свидетельствует о надёжности полученных результатов.

Результаты диссертационной работы изложены в научных статьях, прошедших рецензирование и опубликованных в научных журналах, рекомендованных ВАК Республики Таджикистан.

Работа прошла проверку на заимствования, оригинальность текста диссертации составила 83,65%.

Соответствие паспорту научной специальности.

Область исследования соответствует паспорту специальности 6D060605 - Физическая химия, которая изучает состав, свойства, термодинамику химических превращений и теоретические физические методы по нескольким пунктам: Пункт 1. Химическая термодинамика; учение о химическом равновесии; статистическая термодинамика; термохимические реакции (главы 1-3). Пункт 1. Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия (главы 1 - 3).

Личный вклад автора. Автором диссертационной работы проведён широкий анализ литературных данных по теме исследования. Все лабораторные физико-химические эксперименты, выполненные с применением различных методов, а также расчёты, носящие математический характер, осуществлены непосредственно автором. Автор принимал активное участие в анализе полученных результатов и идентификации исследуемых

соединений. Обсуждение результатов, их интерпретация и обобщение, а также подготовка научных публикаций и написание диссертационной работы выполнены совместно с научным руководителем и консультантом.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на международных и республиканских научно-практических конференциях: XXVI всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, 18-20 апреля 2023 г.; II Международная научная конференция. РУДН, 12-15 декабря Москва – 2023. С.159-160; III Научно-практическая конференция молодых ученых ТНУ, посвященная «Дню молодежи Таджикистана» – 23 мая и «Двадцатилетием изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования» (2020-2040) – 18-19 мая (Душанбе-2023), общеуниверситетская научно-теоретическая конференция преподавателей и сотрудников Таджикского национального университета, посвященная «30-летию принятия Конституции Республики Таджикистан», «Объявлению 2024 года – Годом правового просвещения» и «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)» Душанбе – 2024, республиканская научно-теоретическая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, соискателей и докторантов Таджикского национального университета, посвященная «Развитию цифровой экономики и инноваций (2025-2030 годы)», «700-летию таджикского и персидского поэта-газелиста Хафиза Шерози» и «115-летию народного поэта Таджикистана Боки Рахимзода» Душанбе – 2025, Международная научно-практическая конференция «Биофармацевтические аспекты разработки лекарственных препаратов», Душанбе – 2024., Международная научно-практическая конференция на тему «Комплексные соединения и аспекты их применения», (Душанбе 2025), международная научно-практической конференция на тему: «Аналитическая химия и её значение в развитии естественных и технических наук» (Душанбе 2025).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей, в рецензируемы журналах Высший

аттестационная комиссия Республики Таджикистана и Российской Федерации. Все статьи, опубликованные в российских журналах, входят в международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus. Также опубликованы тезисы 12 докладов на международных и республиканских конференциях.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 150 страницах, содержит 29 рисунка и 32 таблиц, список литературы содержит 164 наименований. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3), заключения, выводов, рекомендаций по практическому применению результатов исследований, списка цитируемой литературы и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

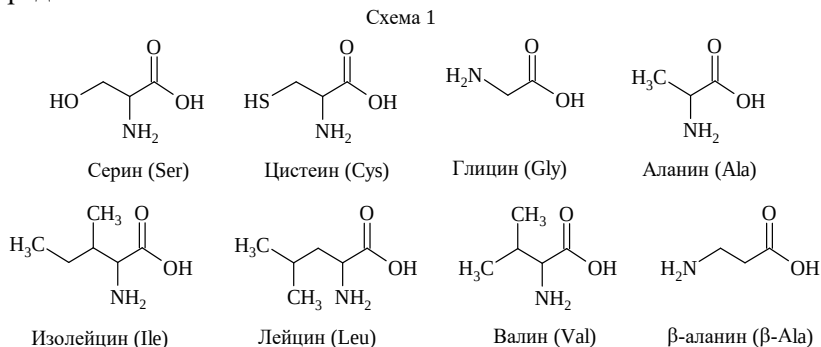
Во введении диссертации обоснована актуальность работы и сформулирована цель и задачи исследования.

В литературном обзоре (Глава 1) анализированы существующие данные по процессам образования комплексов серебра(I) с алифатические аминокислоты в водных растворах, а также кислотно-основные свойства данных аминокислот в таких же условиях. Также в данной главе представлены результаты устойчивости комплексов серебра(I) с аминокислотами и их константы протонирования лигандов. На основе этих данных обусловлено, что провести исследования в области физической химии, чтобы установить взаимосвязь между константами устойчивости комплексов и протонировании лигандов является практической важной актуальной работой.

Во втором главе (Экспериментальная часть) приведены методики проведения диссертационного исследования и методики расчета константы равновесия. Также, указано, что в работе использованы L-форма глицина (**Gly**) «ЧДА», аланина (α -(β)-**Ala**) «ЧДА», цистеина (**Cys**) «ЧДА», серина (**Ser**) «Ч», валина (**Val**) «Ч», лейцина (**Leu**) «ЧДА», изолейцина (**Ile**) «ЧДА», нитрат серебра(I) «ХЧ», стандартные растворы соляной кислоты и гидроксида калия (приготовлены из фиксаналов), а также дистиллированная вода. В качестве измерительного прибора использовали рН-метр марки «ЭКСПЕРТ-001» (ФР-2023)),

спектрофотометр «UV-1800 SHIMADZU» (в интервале длин волн 190-900 нм, $l = 1.0$ см), а в качестве измерительного электрода был использован комбинированный стеклянный электрод марки «ЭСК-10603/7».

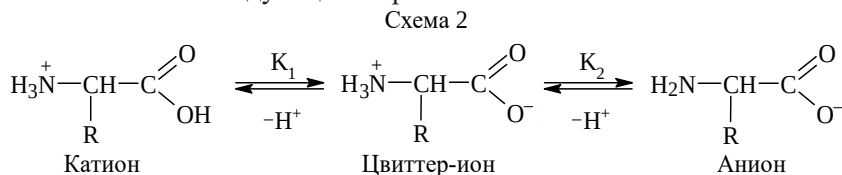
Структурные формулы изученных в работе аминокислот представлены на схеме 1:



В третий главе (Результаты и их обсуждение) приведены результаты исследования влияния электронного эффекта алифатических аминокислот на их кислотно-основные и комплексообразующие свойства с ионами серебра(I) в водных растворах.

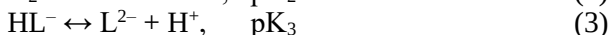
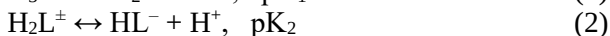
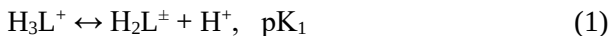
3.1. Влияние индуктивного эффекта на протолитические свойства некоторых алифатических аминокислот в водных растворах

«Аминокислоты являются амфотерными соединениями, поскольку в их молекулах имеется как кислотная, карбоксильная группа (-COOH), так и основная, аминогруппа (-NH₂). Они в водном растворе и даже в твердом состоянии существуют в виде цвиттер-ионов, образующихся в результате переноса протона от карбоксильной группы к аминогруппе» [1]. Схему протолитического равновесия вышеупомянутых аминокислот можно описать следующим образом:



где R – углеводородный радикал рассматриваемых аминокислот, соответственно схеме 2, R = H–; CH₃–; (CH₃)₂CH–; (CH₃)₂CH-CH₂–; CH₃-CH₂-(CH₃)CH–; HS-CH₂–; HO-CH₂–.

Для серина и цистеина, структура которых включает дополнительные функциональные группы, способные к диссоциации (схема 2), характерна кажущаяся диссоциация гидроксильной (–OH) и тиоловой (–SH) групп. Другими словами, эти аминокислоты ведут себя как слабые трехосновные кислоты. Остальные аминокислоты имеют недиссоциируемые боковые радикалы, поэтому проявляют свойства слабых двухосновных кислот. Предположительные уравнения диссоциации используемых аминокислот можно представить следующим образом:



При pH-метрическом титровании для серина (**Ser**) и цистеина (**Cys**) расходуются три эквивалентных объема щелочи, а для глицина (**Gly**), аланина (**Ala**), валина (**Val**), лейцина (**Leu**) и изолейцина (**Ile**) – два. На рис. 1 представлена кривая титрования смеси сильной и слабой кислот (HCl + аминокислота) щелочью (KOH) при температуре 298.2 К и ионной силе 0.1 моль/л NaNO₃.

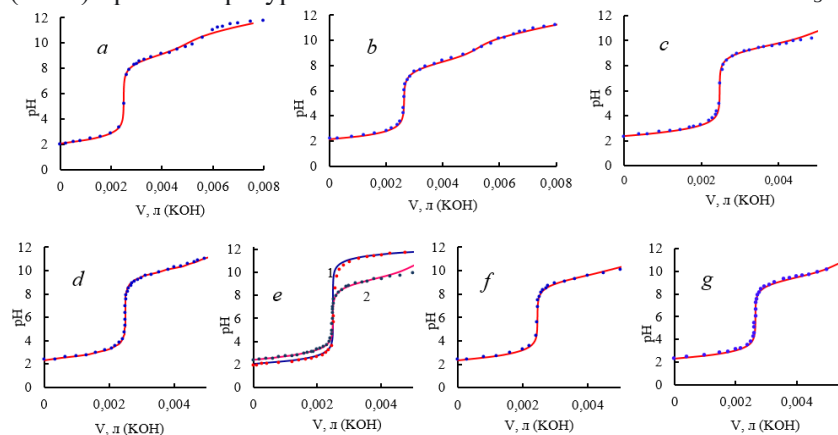


Рис. 1. –Зависимость pH раствора от объема гидроксида калия (V_i , л KOH) при 298.2 К и $I = 0.1$ М NaNO₃: *a* – серин (**Ser**); *b* – цистеин (**Cys**); *c* – глицин (**Gly**); *d* – аланин (**Ala**); *e* – лейцин (**Leu**) (кривая титрования HCl с KOH (1) и смеси HCl + Leu с KOH (2)); *f* – изолейцин (**Ile**); *g* –

валин (**Val**). Точки – экспериментальные данные, линии – расчетные данные

На значения констант протонирования могут влиять различные факторы, включая ионную силу, температуру, природу растворителя, электронный эффект бокового радикала, пространственную форму радикала и т. д. Электроннодонорные группы, проявляющие положительный индуктивный эффект (+I) (CH_3 –; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ –; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2$ –; $\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}_3)\text{CH}$ –), увеличивают плотность заряда на карбоксилат-ионе (аминогруппе), что приводит к дестабилизации последних, при этом уменьшается кислотность (соответственно повышается основность). Наоборот, электроноакцепторные группы (–I) ($\text{HS}-\text{CH}_2$ – и $\text{HO}-\text{CH}_2$ –) уменьшают плотность электронного заряда функциональных групп и повышают кислотность (соответственно уменьшают основность). Количественной мерой индуктивного эффекта в алифатическом ряду являются константы заместителя σ^* , значение которых рассчитаны по уравнению Тафта (4) и приведены в таблице 1.

$$\sigma^* = \frac{1}{2.48} \left[\lg \left(\frac{k}{k_0} \right)_B - \lg \left(\frac{k}{k_0} \right)_A \right] \quad (4)$$

Здесь k^B_0/k^A_0 – константа основности и кислотности для глицина.

Таким образом, по уравнению (2) рассчитывали значения индуктивного эффекта (радикальную константу σ^*) и на их основе строили кривую зависимости pK_1 (pK_2) от σ^* (рис. 2). «Положительное значение σ^* характерно для радикалов, проявляющих положительный индуктивный эффект (+I), а отрицательное значение σ^* – для радикалов –I эффекта» [2].

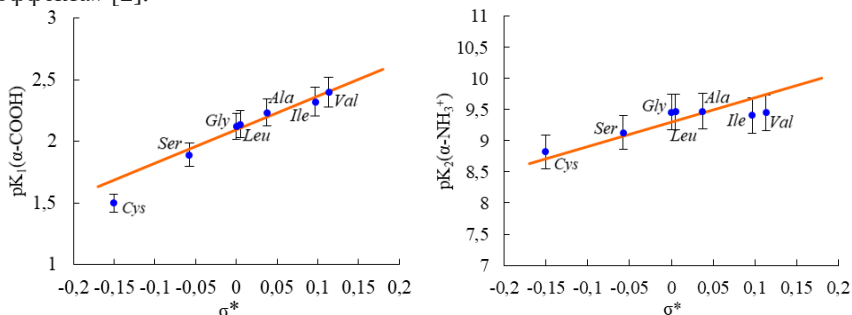


Рис. 2. –Зависимость pK_1 (pK_2) от константы заместителя (σ^*) для исследованных аминокислот, $T = 298.2 \text{ K}$ и $I = 0.1 \text{ моль/л NaNO}_3$.

«Если влияние индуктивного эффекта бокового радикала молекулы аминокислоты является основным фактором, определяющим изменение константы протонирования, то между

константами (pK_1) и количественной величиной индуктивного эффекта (σ^*) должна существовать корреляция» [3]. Также должна существовать определенная закономерность между значениями констант кислотности (pK_1) и основности (pK_2). Проведенные нами многочисленные эксперименты и обработка их результатов показывают, что определенная корреляция ($R^2 = 0.9561$ и $R^2 = 0.8542$) между pK_1 и σ^* действительно существует (рис. 2). Таким образом, полученные результаты показывают, что кислотные свойства исследуемых аминокислот снижаются следующим образом: **Cys** > **Ser** > **Gly** > **Leu** > **Ala** > **Ile** > **Val**, соответственно pK_1 увеличивается. Как видно, наиболее сильной кислотой в этом ряду является **Cys**, который проявляет более сильные, в 3,53 раза, кислотные свойства, чем у **Gly**. Серин также является относительно сильной кислотой (в 1,2 раза больше), чем глицин. Среди изученных аминокислот самой слабой кислотой является валин (**Val**), который в ~2 раза слабее глицина. Таким образом, основные свойства исследуемых аминокислот возрастают согласно вышеприведенному ряду. Однако следует отметить, что из-за очень малой разности между значениями констант основности (pK_2) выявить некоторую закономерность сложно. Если константы имеют большие значения и разница между ними также значительна, то для таких систем становится легко найти определенную закономерность. Основность аминокислот в ряду от глицина к валину очень близка, т.е. индуктивный эффект (+I) на них влияет незначительно (рис. 2). Аминокислоты, имеющие электроноакцепторные боковые радикалы (**Cys** и **Ser**), проявляют низкую основность по сравнению с другими аминокислотами. Цистеин считается самым слабым основанием среди изученных аминокислот.

Таблица 1. –Значения констант протонирования (pK_i) исследуемых аминокислот и констант Тафта (σ^*) при температуре 298.2 К и $I = 0.1$ моль/л NaNO_3 .

Аминокислоты	pK_1 (–COOH)	pK_2 (–NH ₂)	σ^*
*HS–CH ₂ –CH(NH ₂)–COOH (Cys)	1.575 ± 0.300	8.587 ± 0.285	-0.150
*HO–CH ₂ –CH(NH ₂)–COOH (Ser)	2.047 ± 0.120	8.820 ± 0.195	-0.057
CH ₂ (NH ₂)–COOH (Gly)	2.123 ± 0.088	9.457 ± 0.032	0
CH ₃ –CH(CH ₃)–CH ₂ –CH(NH ₂)–COOH (Leu)	2.143 ± 0.047	9.463 ± 0.014	0.005
CH ₃ –CH(NH ₂)–COOH (Ala)	2.235 ± 0.091	9.475 ± 0.017	0.037
CH ₃ –CH ₂ –CH(CH ₃)–CH(NH ₂)–COOH (Ile)	2.352 ± 0.058	9.408 ± 0.048	0.096
CH ₃ –CH(CH ₃)–CH(NH ₂)–COOH (Val)	2.400 ± 0.019	9.453 ± 0.019	0.113

*Константы протонирования третьей ступени (pK_3) для цистеина и серина равны $pK_3 (-SH) = 11.005 \pm 0.041$ и $pK_3 (-OH) = 10.733 \pm 0.029$, соответственно.

3.2. Влияние температуры на кислотно-основные свойства алифатических аминокислот в водных растворах

Результаты потенциометрического титрования используемые в работе алифатические аминокислоты, включая серина, цистеина, глицина, α -(β)-аланина, валина, лейцина и изолейцина с целью определения их протолитических свойств в интервалах температур 278.2 – 318.2 К, приведено в данном параграфе.

В качестве примера кривые потенциометрического титрования и функция образования Бьеррума для цистеина и серина сведены отдельно на рис. 3.

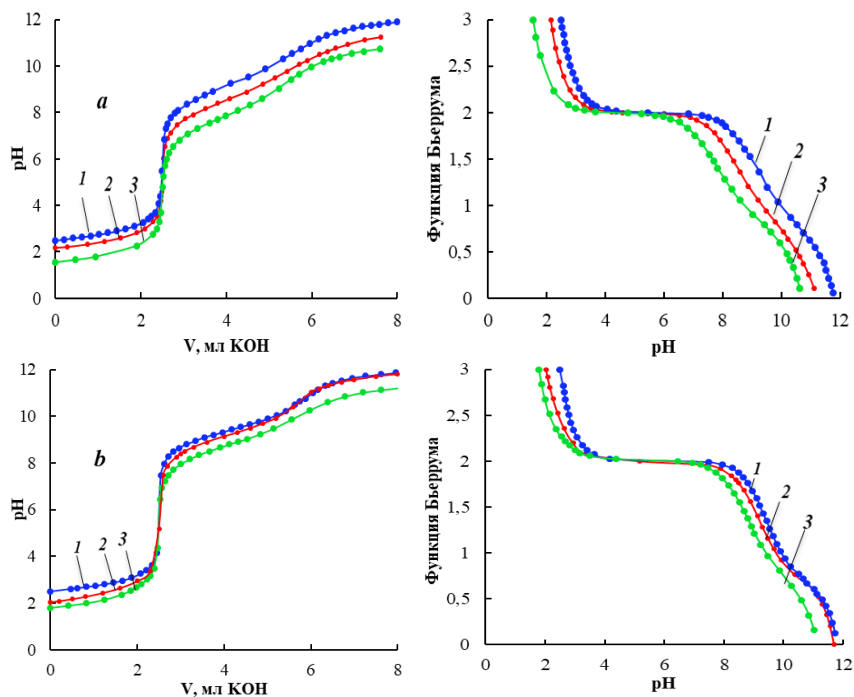


Рис. 3. –Кривые титрования трехосновных слабых кислот (цистеина (а) и серина (в)) и функция образования Бьеррума (цистеина (А) и серина (в)) при $I = 0.1$ M $NaNO_3$. 1 – 278.2; 2 – 298.2; 3 – 318.2 К.

Полученные значения констант протонирования используемых аминокислот (серина, цистеина, глицина, α -(β)-аланина, валина, лейцина и изолейцина) в водных растворах при температурах 278.2 – 318.2 К приведены в таблице 2.

Таблица 2. –Значения констант протонирования ряда алифатических аминокислот при интервале температур 278.2 – 318.2 К ($I = 0.1$ моль/л NaNO_3).

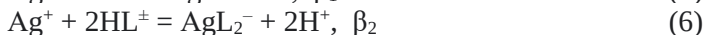
Аминокислоты	pK_i	Температуры (К)				
		278.2	288.2	298.2	308.2	318.2
Глицин (Gly)	1	3.12 ± 0.01	2.83 ± 0.02	2.13 ± 0.08	2.05 ± 0.11	1.69 ± 0.10
	2	10.01 ± 0.01	9.74 ± 0.01	9.46 ± 0.03	9.09 ± 0.03	8.82 ± 0.01
Аланин (α -Ala)	1	3.06 ± 0.05	2.73 ± 0.14	2.24 ± 0.09	1.95 ± 0.08	1.63 ± 0.05
	2	10.07 ± 0.02	9.77 ± 0.04	9.48 ± 0.02	9.35 ± 0.05	9.11 ± 0.01
Аланин (β -Ala)	1	4.08 ± 0.12	3.87 ± 0.12	3.60 ± 0.06	3.30 ± 0.08	2.98 ± 0.05
	2	10.41 ± 0.03	10.15 ± 0.15	9.98 ± 0.06	9.65 ± 0.05	9.27 ± 0.03
Валин (Val)	1	3.20 ± 0.07	2.70 ± 0.01	2.40 ± 0.02	2.06 ± 0.05	1.72 ± 0.06
	2	9.85 ± 0.01	9.70 ± 0.01	9.45 ± 0.02	9.07 ± 0.01	8.71 ± 0.01
Лейцин (Leu)	1	3.05 ± 0.03	2.74 ± 0.03	2.14 ± 0.09	1.80 ± 0.04	1.43 ± 0.05
	2	10.00 ± 0.01	9.82 ± 0.02	9.46 ± 0.01	9.31 ± 0.03	8.98 ± 0.03
Изолейцин (Ile)	1	3.12 ± 0.01	2.82 ± 0.02	2.35 ± 0.06	2.08 ± 0.04	1.68 ± 0.05
	2	10.19 ± 0.01	9.75 ± 0.01	9.41 ± 0.05	9.12 ± 0.03	8.82 ± 0.04
Серин (Ser)	1	2.74 ± 0.10	2.42 ± 0.11	2.05 ± 0.12	1.71 ± 0.02	1.35 ± 0.10
	2	9.31 ± 0.01	9.11 ± 0.01	8.82 ± 0.19	8.78 ± 0.02	8.55 ± 0.04
	3	11.51 ± 0.01	11.28 ± 0.01	11.00 ± 0.03	10.76 ± 0.02	10.52 ± 0.10
Цистеин (Cys)	1	2.50 ± 0.07	2.20 ± 0.04	1.58 ± 0.20	–	–
	2	8.95 ± 0.02	8.65 ± 0.02	8.58 ± 0.28	8.00 ± 0.02	7.60 ± 0.01
	3	11.40 ± 0.10	10.98 ± 0.06	10.68 ± 0.10	10.40 ± 0.02	10.25 ± 0.10

Как видно из данных таблицы 2 повышение температуры приводит к снижению констант протонирования (pK_i) для каждой аминокислоты, указывающие на усиление или ослабление их кислотно-основных свойств в зависимости изменения

температуры. Также, графическим способом определены термодинамические параметры соответствующих процессов.

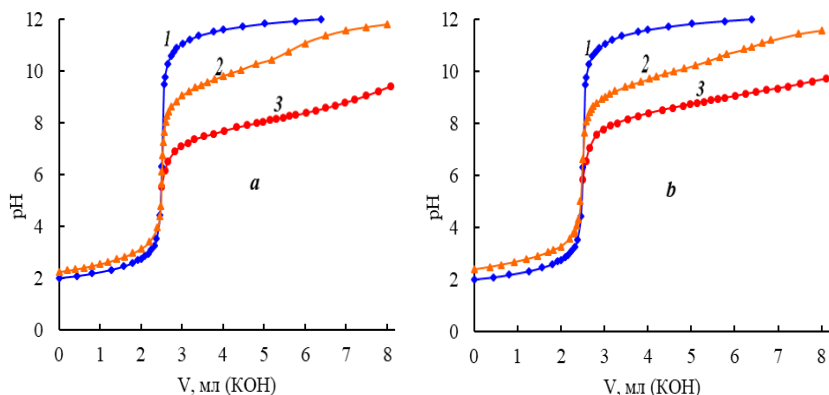
3.4. Влияние электронных эффектов радикалов алифатических аминокислот на комплексообразующие свойства с серебром(I)

На основе проведенных исследований следует, что процесс комплексообразования протекает следующим образом:



где $\text{HL}^\pm$ – глицин(**Gly**), аланин(**Ala**); лейцин(**Leu**); изолейцин(**Ile**); валин(**Val**) серин (**Ser**).

Известно, что при добавлении объема гидроксида калия рН системы увеличиваются, а при таких условиях в зависимости от рН среды одна форма аминокислоты переходит в другую. Если в системе существуют комплексообразующейся ион металла, то вероятности образования комплексного соединения с одним или другим видом координирующим агентом намного больше. Такую взаимосвязь возможно отчетливо наблюдать на кривых потенциометрического титрования исследуемых системах приведенных на рис. 3.4.1.



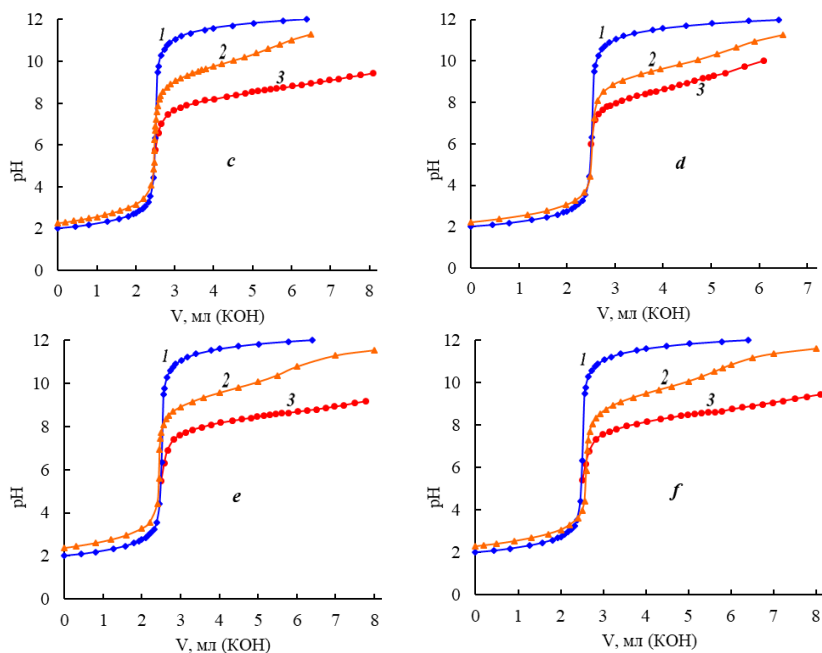


Рис. 4. –Кривые рН-метрического титрования для: **a** - серина, **b** - глицина, **c** - аланина, **d** - лейцина, **e** – изолейцина и **f** – валина, при 298.2 К и $I = 0.1 \text{ NaNO}_3$ моль/л. **1** – кривая титрования соляной кислоты щелочью ($C_{\text{HCl}} = 0.01$ и $C_{\text{KOH}} = 0.2$ моль/л), **2** – кривая титрования смеси соляной кислоты + аминокислоты щелочью ($C_{\text{HCl}} = 0.01 + C_{\text{HNL}^\pm} = 0.01$ и $C_{\text{KOH}} = 0.2$ моль/л), **3** – кривая титрования смеси $\text{HNL}^\pm + \text{Ag}^+$ щелочью ($C_{\text{HNL}^\pm} = 0.005 + C_{\text{Ag}^+} = 0.0025$ и $C_{\text{KOH}} = 0.2$ моль/л)

Анализ экспериментальных данных указывает на образование комплексных соединений состава AgL^0 и AgL_2^- . Напротив, при повышении рН системы наблюдается снижение потенциала серебряного электрода, что свидетельствует о протекании процессов комплексообразования с образованием комплексных соединений различного состава в щелочной среде.

В виду различий в растворимости исследуемых аминокислот существует вероятность влияния данного фактора на значения константы образования существующих комплексов в водных растворах. Следовательно, с целью предотвращения данного фактора всех экспериментов для определения констант устойчивости комплексов были проведены при низких

концентрациях реагентов ($C_{\text{HL}}^{\pm} = 5 \cdot 10^{-3}$ и $C_{\text{Ag}}^{+} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Полученные значения констант устойчивости комплексов серебра(I) с рядом алифатических аминокислот приведены в табл. 3.

Таблица 3. –Константы устойчивости комплексов серебра(I) с аминокислотами и константы протонирования соответствующих аминокислот при 25 °C и $I = 0.1 \text{ NaNO}_3$ моль/л в водных растворах.

Реакции комплексообразования	Констант ы устойчиво сти ($\lg K_i$)	$\lg \beta_i$	Форма амино кислот ы	Константа протониров ания ($\lg K_i$)
$\text{Ag}^{+} + \text{Ser}^{-} = [\text{Ag}(\text{Ser})]^0$	3.40 ± 0.07	3.40	Ser^{+}	-2.05 ± 0.12
$[\text{Ag}(\text{Ser})]^0 + \text{Ser}^{-} = [\text{Ag}(\text{Ser})_2]^{-}$	2.41 ± 0.03	5.81	Ser^{-}	-8.82 ± 0.19
$\text{Ag}^{+} + \text{Gly}^{-} = [\text{Ag}(\text{Gly})]^0$	3.46 ± 0.02	3.46	Gly^{+}	-2.12 ± 0.08
$[\text{Ag}(\text{Gly})]^0 + \text{Gly}^{-} = [\text{Ag}(\text{Gly})_2]^{-}$	2.51 ± 0.04	5.97	Gly^{-}	-9.46 ± 0.03
$\text{Ag}^{+} + \text{Leu}^{-} = [\text{Ag}(\text{Leu})]^0$	3.59 ± 0.04	3.59	Leu^{+}	-2.14 ± 0.05
$[\text{Ag}(\text{Leu})]^0 + \text{Leu}^{-} = [\text{Ag}(\text{Leu})_2]^{-}$	2.67 ± 0.02	6.26	Leu^{-}	-9.46 ± 0.02
$\text{Ag}^{+} + \text{Ala}^{-} = [\text{Ag}(\text{Ala})]^0$	3.76 ± 0.02	3.76	$\alpha\text{-Ala}^{+}$	-2.24 ± 0.09
$[\text{Ag}(\text{Ala})]^0 + \text{Ala}^{-} = [\text{Ag}(\text{Ala})_2]^{-}$	2.86 ± 0.04	6.62	$\alpha\text{-Ala}^{-}$	-9.48 ± 0.02
$\text{Ag}^{+} + \text{Ile}^{-} = [\text{Ag}(\text{Ile})]^0$	$3.80 \pm .03$	3.80	Ile^{+}	-2.35 ± 0.06
$[\text{Ag}(\text{Ile})]^0 + \text{Ile}^{-} = [\text{Ag}(\text{Ile})_2]^{-}$	2.97 ± 0.05	6.77	Ile^{-}	-9.41 ± 0.05
$\text{Ag}^{+} + \text{Val}^{-} = [\text{Ag}(\text{Val})]^0$	3.97 ± 0.04	3.97	Val^{+}	-2.40 ± 0.02
$[\text{Ag}(\text{Val})]^0 + \text{Val}^{-} = [\text{Ag}(\text{Val})_2]^{-}$	3.09 ± 0.03	7.06	Val^{-}	-9.45 ± 0.02

Установлено, что с увеличением константы протонирования лиганда наблюдается возрастание константы устойчивости комплекса. Наблюдаемая зависимость согласуется с принципом жёстких и мягких кислот и оснований Пирсона, согласно которому ион серебра(I), являясь мягкой кислотой, образует наиболее устойчивые комплексы с мягкими основаниями.

Альтернативное объяснение полученных результатов может быть дано с позиции электронного влияния бокового радикала аминокислоты, характеризуемого радикальной константой Тафта (σ^*). В соответствии с этим устойчивость образующихся комплексов возрастает в следующем ряду: AgSer_2^{-}

$< \text{AgGly}_2^- < \text{AgLeu}_2^- < \text{AgAla}_2^- < \text{AgIle}_2^- < \text{AgVal}_2^-$. При этом устойчивость комплекса серебра(I) с валином ($[\text{Ag}(\text{Val})_2]^-$) приблизительно в 18 раз превышает устойчивость аналогичного серинатного комплекса ($[\text{Ag}(\text{Ser})_2]^-$).

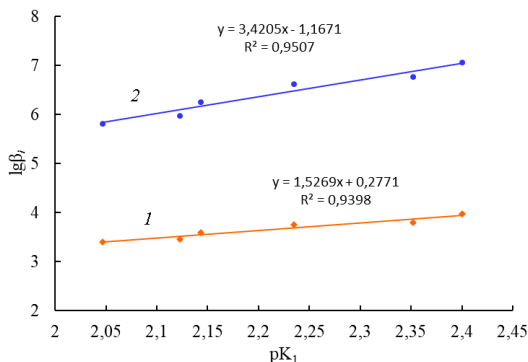


Рис. 5. –Зависимость $\lg\beta_i$ от pK_1 при 298.2 К и $I = 0.1 \text{ NaNO}_3$ моль/л. 1– $\lg\beta_1(\text{AgL}^0)$ и 2 – $\lg\beta_2(\text{AgL}_2^-)$.

Поскольку индуктивные эффекты боковых радикалов аминокислот влияют на их кислотно-основные свойства, можно ожидать их воздействия и на устойчивость комплексов типа «серебро(I) – аминокислота». С целью проверки достоверности данного предположения были построены корреляционные зависимости логарифмов констант устойчивости образующихся комплексов ($\lg\beta_i$) от констант кислотности (pK_1) соответствующих аминокислот (рис. 5).

3.5. Термодинамические параметры процессов комплексообразования ионов серебра(I) с алифатическими аминокислотами в водных растворах

Процессы комплексообразования ионов серебра(I) с некоторыми алифатическими аминокислотами с целью определения значения термодинамических параметров потенциометрическим титрованием были проведены в интервале $T = 278.2 - 318.2 \text{ K}$.

Константы образования комплексов серебра(I) с алифатическими аминокислотами были рассчитаны по выше описанной методике (см. глава 2), результаты которых даны в таблице 4.

Таблица 4. –Константы устойчивости комплексов серебра(I) с алифатическими аминокислотами в водных растворах при $T = 278.2\text{--}318.2\text{K}$ и $I = 0.1 \text{ NaNO}_3$ моль/л.

Комплексы	$\lg K_i$	Температуры (K)				
		278.2	288.2	298.2	308.2	318.2
[AgSer]	1	$4,51 \pm 0,09$	$3,95 \pm 0,06$	$3,40 \pm 0,10$	$3,16 \pm 0,05$	$2,70 \pm 0,06$
[Ag(Ser) ₂] ⁻	2	$3,78 \pm 0,02$	$3,07 \pm 0,05$	$2,42 \pm 0,07$	$2,34 \pm 0,04$	$1,83 \pm 0,05$
	$\lg\beta_i$	8,29	7,02	5,82	5,50	4,53
[AgGly]	1	$4,87 \pm 0,04$	$4,44 \pm 0,03$	$3,46 \pm 0,03$	$3,21 \pm 0,03$	$2,74 \pm 0,10$
[Ag(Gly) ₂] ⁻	2	$3,99 \pm 0,03$	$3,66 \pm 0,05$	$2,52 \pm 0,04$	$2,30 \pm 0,03$	$1,88 \pm 0,06$
	$\lg\beta_i$	8,86	8,10	5,98	5,54	4,62
[AgLeu]	1	$5,01 \pm 0,02$	$4,50 \pm 0,04$	$3,59 \pm 0,06$	$3,36 \pm 0,04$	$2,86 \pm 0,05$
[Ag(Leu) ₂] ⁻	2	$4,18 \pm 0,02$	$3,65 \pm 0,05$	$2,67 \pm 0,04$	$2,44 \pm 0,03$	$2,10 \pm 0,03$
	$\lg\beta_i$	9,19	8,15	6,26	5,80	4,96
[AgAla]	1	$5,11 \pm 0,03$	$4,58 \pm 0,02$	$3,77 \pm 0,07$	$3,48 \pm 0,05$	$3,00 \pm 0,04$
[Ag(Ala) ₂] ⁻	2	$4,32 \pm 0,02$	$3,70 \pm 0,04$	$2,85 \pm 0,08$	$2,59 \pm 0,06$	$2,13 \pm 0,04$
	$\lg\beta_i$	9,43	8,28	6,62	6,07	5,13
[AgIle]	1	$5,16 \pm 0,08$	$4,64 \pm 0,05$	$3,80 \pm 0,04$	$3,52 \pm 0,04$	$3,11 \pm 0,07$
[Ag(Ile) ₂] ⁻	2	$4,42 \pm 0,15$	$3,77 \pm 0,06$	$2,97 \pm 0,09$	$2,64 \pm 0,04$	$2,20 \pm 0,06$
	$\lg\beta_i$	9,58	8,41	6,77	6,16	5,31
[AgVal]	1	$5,23 \pm 0,04$	$4,70 \pm 0,06$	$3,97 \pm 0,02$	$3,60 \pm 0,06$	$3,20 \pm 0,05$
[Ag(Val) ₂] ⁻	2	$4,48 \pm 0,03$	$3,81 \pm 0,04$	$3,10 \pm 0,05$	$2,65 \pm 0,05$	$2,26 \pm 0,06$
	$\lg\beta_i$	9,71	8,51	7,07	6,25	5,46

Как видно из данных таблицы 4 при увеличении температуры константы устойчивости серебряных комплексов аминокислоты в водных растворах уменьшаются. Константы устойчивости монокоординированного комплекса серебра(I) с серином при 278.2 К равна $\lg\beta_1 = 4.51$, а при 318.2 К $\lg\beta_1 = 2.70$. Также для бискоординированных серебряных комплексов серина устойчивости уменьшаются до 1.95 логарифмических единиц. Для глицина устойчивости комплексов $[\text{Ag}(\text{Gly})_2]^-$ в исследуемых областях температуры уменьшаются от $\lg\beta_2 = 8.86$ до $\lg\beta_2 = 4.62$, что указывает о влияние температуры в данном процессе. Сравнение устойчивости комплексов серебра(I) с валином при повышении температуры станет известным, что повышение температуры приводит к уменьшению устойчивости комплексов. Таким образом, для каждого исследуемых комплексов серебра(I) с исследуемыми аминокислотами, увеличение температуры приводит к снижению их устойчивости.

«При разных исследуемых интервалах температуры в данных системах образуются две комплексные частицы, так как увеличение интервала температуры ни как не влияет на число образующихся частиц комплексов в водных растворах. Кроме того, повышение температуры приводит к диссоциации соответствующих протекающих процессов. Также повышение температуры данной системе приводит к изменению числа образующихся частиц в растворе. Таким образом, при увеличении температуры от 278.2 до 318.2 К устойчивости монокоординированных серинатных комплексов серебра(I) в 65 раз уменьшаются. Такие изменения также для остальных комплексов существуют. Следует отметить, что для моно- и бискоординированных комплексов при повышении температуры устойчивости ступенчатых комплексов уменьшаются».

На изменение устойчивости комплексов закономерно влияют индуктивные эффекты, боковые радикалы исследуемой аминокислоты, то есть, боковые радикалы влияют на кислотно-основные свойства аминокислоты, кислотно-основные свойства на устойчивости комплексов. Соответственно, устойчивости комплексов при разных температурах изменяются следующим образом: $\text{AgSer}_2^- < \text{AgGly}_2^- < \text{AgLeu}_2^- < \text{AgAla}_2^- < \text{AgIle}_2^- < \text{AgVal}_2^-$.

С использованием рассчитанных констант устойчивости образующихся комплексов графическим способом были рассчитаны термодинамические параметры соответствующих процессов (рис. 6).

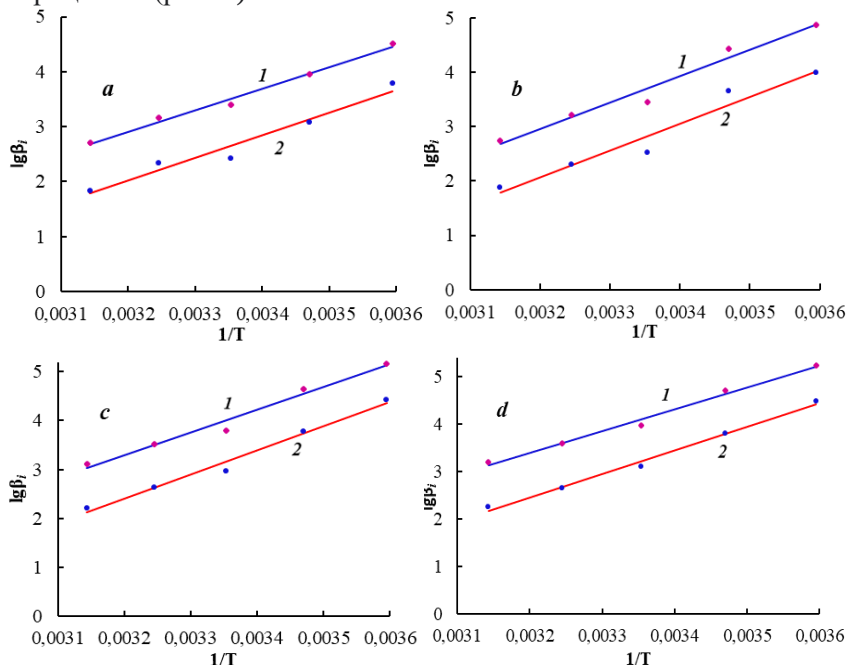


Рис. 6. –Зависимости константы устойчивости ($\lg\beta_i$) от обратной температуры ($1/T$) для серина (**a**), глицина (**b**), изолейцина (**c**) и валина (**d**) при интервале температур 278.2 – 318.2 К. $\lg K_1$ – (1) и $\lg K_2$ – (2).

Значения энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса были рассчитаны с использованием изобары Вант-Гоффа, которые представлены в таблице 5.

Таблица 5. –Термодинамические параметры процессов комплексообразования ионов серебра(I) с алифатическими аминокислотами в водных растворах при $T = 278.2 - 318.2$ К и $I = 0.1$ NaNO_3 моль/л.

Комплексы	Термодинамические параметры		
	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/моль*К
[AgSer]	-20,063	-74,9553	-184,104
[Ag(Ser) ₂] ⁻	-15,1675	-78,9475	-213,912
[AgGly]	-21,1624	-93,3059	-241,962

Продолжение таблицы 5.			
[Ag(Gly)₂]⁻	-16,171	-94,8741	-263,962
[AgLeu]	-21,8501	-92,4922	-236,927
[Ag(Leu)₂]⁻	-16,9651	-91,5463	-250,138
[AgAla]	-22,5605	-90,4166	-227,583
[Ag(Ala)₂]⁻	-17,5896	-93,461	-254,466
[AgIle]	-22,897	-88,8121	-221,073
[Ag(Ile)₂]⁻	-18,0526	-94,8032	-257,414
[AgVal]	-23,4345	-87,7054	-215,559
[Ag(Val)₂]⁻	-18,3942	-95,2704	-257,835

Из данных таблицы 5 видно, что значения энтальпии (ΔH) для каждых комплексов серебра с данными аминокислотами являются отрицательными. Это свидетельствует о том, что для каждых стадий процесс комплексообразования является экзотермическим. Образование комплекса состава **[AgL]** по сравнению **[AgL₂]⁻** термодинамически стабилизировано. Таким образом вхождение второго лиганда в координационную сферу ионов серебра(I) менее благоприятно, чем первого. Поскольку изменения в значениях энтальпии для каждого комплекса с данными лигандами незначительны, то найти какую нибудь закономерность на основе данных параметров сложно.

«Для каждых стадий свободная энергия Гиббса является отрицательной. Это указывает на то, что данные реакции являются самопроизвольными. Величины свободной энергии Гиббса (ΔG , кДж/моль) как и энтальпии (ΔH , кДж/моль) первая стадия более благоприятствует процессу, чем вторая» [4].

«Энтропия система характеризует меру разупорядоченности процессов. Поскольку данный параметр для каждых стадий является отрицательным, то можно сказать, в процессе комплексообразования степени упорядоченности системы увеличиваются» [5].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом рН-метрии и спектрофотометрии исследованы протолитические свойства ряда алифатических аминокислот: серина(**Ser**), цистеина(**Cys**), глицина(**Gly**), α -(β)-аланина(**Ala**), валина(**Val**), лейцина(**Leu**) и изолейцина(**Ile**) в водных растворах при $T = 298.2$ К и $I = 0.1$ моль/л NaNO_3 . С

использованием рассчитанных констант протонирования аминокислот и уравнения, позволяющего количественно оценить индуктивный эффект в алифатическом ряду (уравнение Тафта), была рассчитана константа заместителя σ^* , значения которой показали положительную корреляцию с константами протонирования аминокислот. Полученные результаты позволили установить, что кислотность исследуемых аминокислот снижается в следующем порядке: **Cys > Ser > Gly > Leu > Ala > Ile > Val**. Также, спектрофотометрическим методом были исследованы процессы протонирования лейцина [1-A], [4-A], [7-A], [8-A], [12-A], [13-A], [16-A], [17-A].

2. Исследованы кислотно - основные свойства β -аланина (β -Ala) в водном растворе при интервале температур 278.2 – 318.2 К рН-метрическим методом. Установлена закономерность в изменении констант протонирования в зависимости от температуры: увеличение температуры приводит к снижению pK_i как для карбоксильной, так и для аминокислотной группы, что указывает на увеличение степени ионизации β -аланина и усиление его кислотных свойств. Методом температурного коэффициента определены термодинамические характеристики (ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG) соответствующих процессов протонирования [1-A], [2-A], [7-A], [14-A], [17-A].

3. Потенциометрическим методом изучены кислотно-основные свойства некоторых алифатических аминокислот в водных растворах при температуре 278.2 – 318.2. Установлено, что повышение температуры приводит к усилению кислотных свойств исследуемых аминокислот (увеличение степени протонирования) и ослаблению их основных свойств [2-A], [4-A], [5-A], [8-A], [11-A], [12-A], [13-A], [16-A], [17-A].

4. Потенциометрическим методом изучены процессы комплексообразования ионов серебра(I) с серином(Ser), глицином(Gly), α -аланином(Ala), валином(Val), лейцином(Leu) и изолейцином(Ile) в водных растворах. На основе рассчитанных значений констант протонирования алифатических аминокислот и их численных значений констант образующихся комплексных соединений определены закономерности влияния электронного эффекта бокового радикала аминокислоты на изменение устойчивости комплексов в водных растворах. Установлено, что устойчивость образующихся комплексов изменяется в ряду:

$\text{AgSer}_2^- < \text{AgGly}_2^- < \text{AgLeu}_2^- < \text{AgAla}_2^- < \text{AgIle}_2^- < \text{AgVal}_2^-$. [3-A], [6-A], [14-A], [17-A].

5. Изучены процессы комплексообразования ионов серебра(I) с некоторыми алифатическими аминокислотами в интервале температур 278.2 – 318.2 К. На основе полученных результатов определены константы устойчивости комплексов и их термодинамические параметры. Показано, что существует определённая закономерность изменения устойчивости комплексов серебра(I) с исследуемыми аминокислотами в зависимости от электронного эффекта боковых радикалов лигандов при всех рассматриваемых температурах [3-A], [6-A], [14-A], [17-A].

6. рН-метрическим методом изучены равновесия комплексообразования ионов серебра(I) с β -аланинат ионом при 278.2 - 318.2. Установлено, что устойчивость образующихся комплексов серебра(I) в изученных системах при каждой температуре изменяется в ряду: $[\text{Ag}(\text{Gly})]^\circ < [\text{Ag}(\alpha\text{-Ala})]^\circ < [\text{Ag}(\beta\text{-Ala})]^\circ$. Такое закономерное изменение устойчивости комплексов связано с влиянием индуктивного эффекта бокового радикала в молекуле аминокислоты и переходом аминогруппы от одного положения к другому [3-A], [17-A].

Рекомендации по практическому применению результатов исследований

– Информация, представленная в научной диссертации о кислотно-основных свойствах аминокислот, может быть использована в качестве справочного источника в областях химии растворов, физической химии и координационной химии.

– На основе значений констант протонирования аминокислот также может быть изучен процесс комплексообразования различных металлов с этими аминокислотами. Кроме того, методы расчета констант могут быть применены для применения в других системах.

– Результаты протолитических процессов аминокислот, константы устойчивости комплексов серебра(I) с этими аминокислотами и установленная закономерность между константами могут быть использованы в качестве материалов для учебных пособий, книг и других справочных данных.

– Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс кафедры физической и коллоидной химии Таджикского национального университета (акт о внедрении имеется).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sarac, B. Analysis of Protonation Equilibria of Amino Acids in Aqueous Solutions Using Microsoft Excel / B. Sarac, S. Hadzi // Journal of Chemical Education. – 2021. –Vol. 98. – P. 1001–1007. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c01144>
2. Dwyer, D. S. Electronic properties of amino acid side chains: quantum mechanics calculation of substituent effects / D.S.Dwyer // BMC Chemical Biology. – 2005. –Vol. 5, –№ 2. –P. 1-11. doi:10.1186/1472-6769-5-2
3. Stepanova, V. A., West J. K. Exploring the Inductive Effect through Computational Modeling: A General and Organic Chemistry Lab Experiment //Journal of Chemical Education. – 2024. – Т. 101. – №. 7. – С. 2815-2822.
4. Хохлов, В. Ю. и др. Ионные равновесия в растворах аминокислот при различных температурах / В.Ю.Хохлов, В.Ф.Селеменев, О.Н.Хохлова, А.А.Загородний // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2003. –№1. –С. 18-22.
5. Yang, N. Protonation Constants and Thermodynamic Properties of Amino Acid Salts for CO₂ Capture at High Temperatures / N.Yang, D.Y.Xu, C.C.Wei, G.Puxty, H.Yu, M.Maeder, S.Norman, P.Feron // Industrial Engineering Chemistry Research. –2014. –Vol.53. –№ 32. –P. 12848-12855. <https://doi.org/10.1021/ie502256m>

Статьи из рецензируемых научных журналов, рекомендованных ВАК РТ и других специализированных научных журналов международной базы данных:

[1-A]. Samadov, A.S. Temperature Effect on the Acid-Base Properties of β -Alanine in Aqueous Solution / A.S. Samadov, **J.N. Khakimov**, A.F. Stepnova, E.F. Faizullozoda, A.V. Kuzin / Journal of Physical Chemistry. –2023, –Vol. 97, –No. 4, –P. 512–516. DOI: 10.31857/S004445372304026X

[2-A]. **Hakimov, J.N.** The temperature influence on the ionization constants of α - and β – alanine in aqueous solutions / **J.N. Hakimov**, M.M. Rahimova, A.S. Samadov, E.F. Faizullozoda / BULLETIN OF THE TAJIK

NATIONAL UNIVERSITY Series of natural sciences. –2024. –No.3. –P. 137–144. doi.org/10.62965/tnu.sns.2024.3.13

[3-A]. **Ҳакимзода, Дж.Н.** Равновесие комплексообразования серебра(I) с глицинат – и α - (β) – аланинат ионами в водных растворах / **Дж.Н. Ҳакимзода, А.С. Самадов, А.Ф. Степнова, К.Дж. Суяриён, Э.Ф. Файзуллозода** / Известия Национальной академии наук Таджикистана. – 2025. –№ 2, –С.127-132

[4-A]. Samadov, A.S. Influence of the Inductive Effect on the Protolytic Properties of Some Aliphatic Amino Acids / A. S. Samadov, **J.N. Khakimov**, A.F. Stepnova, E.F. Faizullozod, A.V. Kuzin // Russian Journal of Physical Chemistry A. –2025, –Vol. 99, –No. 4, –Pp. 720–726.

[5-A]. Самадов, А.С. Таъсири ҳарорат ва ҳалқунанда ба ҳосияти протолитии L - валин дар маҳлулҳои обӣ – спиртӣ / А.С. Самадов, И.Р. Мирзоев, **Ҷ.Н. Ҳакимзода, Э.Ф. Файзуллозода** / Паёми Донишгоҳи миллии Тоҷикистон, бахши илмҳои табиӣ. –2025. –№ 2. –С. 203–212.

[6-A]. Самадзода, А.С. Влияние электронных эффектов радикалов некоторых алифатических аминокислот на комплексообразующие свойства с ионами серебра(I) в водных растворах / А.С. Самадзода, **Дж.Н. Ҳакимзода, А.Ф. Степнова, А.В. Кузин, Г.З. Казиев** // Журнал неорганической химии. – 2026. –Том 71. –№ 8. –С. 1273-1281.

Тезисы статей в материалах научных конференций:

[7-A]. **Ҳакимов, Дж.Н.** Кислотно–основные свойства β -аланина в водном растворе / **Дж.Н. Ҳакимов, А.Ф. Степнова, А.С. Самадов, Э.Ф. Файзуллозода** / XXVI всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород. –2023. –С. 439-444.

[8-A]. **Ҳакимов, Ҷ.Н.** Системабандии ҳосияти кислотагӣ – асосии аминокислотаҳои алифатии моноаминӣ ва монокарбоксилӣ дар ҳарорати 298,2 К. / **Ҷ.Н. Ҳакимов, М.К. Каримов, А.С. Самадов, Э.Ф. Файзуллозода** / Маводи III конференсияи илмӣ – амалии олимони ҷавони ДМТ бахшида ба «Рӯзи ҷавонони Тоҷикистон» – 23 май ва «Бистсолаи омӯзиш ва рӯшди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маориф» (солҳои 2020-2040). –Душанбе. –2023. –С 43–48.

[9-A]. **Ҳакимов, Ҷ.Н.** Ҳосияти кислотагӣ ва асосии тирозин дар ҳарорати 298 К дар маҳлули обӣ / **Ҷ.Н. Ҳакимов, Э.Ф. Файзуллозода, М.М. Нарзикулзода, А.С. Самадов** / Маводи III конференсияи илмӣ – амалии олимони ҷавони ДМТ бахшида ба «Рӯзи ҷавонони Тоҷикистон» – 23 май ва «Бистсолаи омӯзиш ва рӯшди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва

риёзӣ дар соҳаи илму маориф» (солҳои 2020-2040). –Душанбе. –2023. –С. 10–14.

[10-А]. Самадов, А.С. Комплексҳосилшавии нукра(І) бо 1,2,3-бензотриазол дар маҳлули обӣ / А.С. Самадов, Х.Я. Хусенов, Б. Назирмадов, **Ҷ.Н. Ҳакимов** / Маводи III конференсияи илмӣ – амалии олимони ҷавони ДМТ баҳшида ба «Рӯзи ҷавонони Тоҷикистон» – 23 май ва «Бистсолаи омӯзиш ва рушди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маориф» (солҳои 2020-2040). –Душанбе. –2023. –С. 6–10.

[11-А]. Самадов, А.С. Константы протонизации L-валина в водном растворе при 298,2–318,2 К / А.С. Самадов, Дж.Н. Хакимов, Э.Ф. Файзуллозода, А.Ф. Степнова, А.В. Кузин / II Международная научная конференция. РУДН. –Москва – 2023. –С.159-160.

[12-А]. Файзуллозода, Э.Ф. Системабандии ҳосиятҳои протолитии баъзе аминокислотаҳои алифатӣ / Э.Ф. Файзуллозода, А.С. Самадов, **Ҷ.Н. Ҳакимов** / Маводи конференсияи умумидонишгоҳии илмию назариявии ҳайати устодону кормандони Донишгоҳи миллии Тоҷикистон баҳшида ба «30-юмин солгарди қабули Конститутсияи Ҷумҳурии Тоҷикистон», «Соли маърифати ҳуқуқӣ эълон шудани соли 2024» ва «Бистсолаи омӯзиш ва рушди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маориф (солҳои 2020-2040)». –Душанбе. –2024. –С. 52-56.

[13-А]. Самадов, А.С. Таъсири муҳити маҳлул ба константаҳои протонизатсияи валин / И.Р. Мирзоев, А.С. Самадов, **Ҷ.Н. Ҳакимов** // маводи конференсияи байналмиллалии илмию амалӣ «Ҷабҳаҳои биофарматсевтии таҳияи маводи доруворӣ». –Душанбе. –2024. –С. 184-190.

[14-А]. Самадов, А.С. Влияние электронных эффектов радикалов некоторых алифатических аминокислот на комплексобразующие свойства серебра(I) и их протолитических свойств / А.С. Самадов, **Дж.Н. Ҳакимзода**, А.Ф. Степнова, А.В. Кузин, Э.Ф. Файзуллозода / Сборник материалов международной научно-практической конференции на тему “Комплексные соединения и аспекты их применения”. –Душанбе. –2025. –С. 14-17.

[15-А]. Каримов, М. Омӯзиши раванди комплексҳосилшавии мис(II) бо глитсин дар маҳлули обӣ / М. Каримов, **Ҷ.Н. Ҳакимзода**, А.С. Самадов, Э.Ф. Файзуллозода // Маводи конференсияи байналмиллалии илмию амалӣ дар мавузи “Химияи таҳлилӣ ва аҳамияти он дар рушди илмҳои табиатшиносӣ ва техникаӣ”. –Душанбе. –2025. –С. 130-134.

[16-А]. Каримов, М. Ҳосияти кислотагӣ - асосии серин дар маҳлули обӣ / М. Каримов, **Ҷ.Н. Ҳакимзода**, А.С. Самадов, Э.Ф. Файзуллозода // Маводи конференсияи байналмиллалии илмию амалӣ дар

мавузи “Химияи таҳлилӣ ва аҳамияти он дар рушди илмҳои табиатшиносӣ ва техникаӣ”. –Душанбе. –2025. –С. 182-185.

[17-А]. Ҳакимзода, Ҷ.Н. Влияние индуктивного эффекта на протолитические свойства глицина, α - и β -аланина. Изменения их устойчивости комплексных соединений с серебром / **Ҷ.Н. Ҳакимзода, А.С. Самадов, Э.Ф. Файзуллозода** // Конференсияи ҷумҳуриявии илмию назариявии ҳайати устодону кормандон ва унвонҷӯёну докторантони Донишгоҳи миллии Тоҷикистон бахшида ба «Солҳои рушди иқтисоди рақамӣ ва инноватсия (солҳои 2025- 2030)», «700-солагии шоири ғазалсарои тоҷику форс Ҳофизӣ Шерозӣ» ва «115-солагии Шоири халқии Тоҷикистон Боқӣ Раҳимзода». –Душанбе. – 2025. –С. 482-490.

[18-А]. Нарзиқулзода, М.М. Хосияти кислотагӣ – асосии баъзе аминокислотаҳои ароматӣ дар маҳдӯлҳои обӣ / **М.М. Нарзиқулзода, Ҷ.Н. Ҳакимзода, Э.Ф. Файзуллозода** // Конференсияи ҷумҳуриявии илмию назариявии ҳайати устодону кормандон ва унвонҷӯёну докторантони Донишгоҳи миллии Тоҷикистон бахшида ба «Солҳои рушди иқтисоди рақамӣ ва инноватсия (солҳои 2025- 2030)», «700-солагии шоири ғазалсарои тоҷику форс Ҳофизӣ Шерозӣ» ва «115-солагии Шоири халқии Тоҷикистон Боқӣ Раҳимзода». –Душанбе. –2025. –С. 490-496.

ДОНИШГОҶИ МИЛЛИИ ТОҶИКИСТОН

ВБД: 544.6:546.57

ТКБ: 24.5

Х - 68

Ба ҳукуқи дастнавис



ҲАКИМЗОДА ҶУМАХОН НЕМОН

**ТАЪСИРИ ЭФФЕКТИ ЭЛЕКТРОНИИ
АМИНОКИСЛОТАҶОИ АЛИФАТӢ БА ХОСИЯТҶОИ
ПРОТОЛИТӢ ВА КОМПЛЕКСҶОСИЛШАВИИ ОНҶО
БО ИОНҶОИ НУҚРА(І) ДАР МАҲЛУЛҶОИ ОБӢ**

АВТОРЕФЕРАТИ

**диссертатсия барои дарёфти дараҷаи илмии доктори
фалсафа (PhD), доктор аз рӯи ихтисоси 6D060600-
«Химия» (6D060605-Химияи физикӣ)**

Душанбе – 2026

Кор дар кафедраи химияи физикӣ ва коллоидии факултети химияи
Донишгоҳи миллии Тоҷикистон иҷро шудааст

Рохбари илмӣ: **Самадзода Абдурасул Саид** - номзади
илмҳои химия, дотсенти кафедраи химияи
физикӣ ва коллоидии факултети химияи
Донишгоҳи миллии Тоҷикистон

Муқарризони расмӣ: **Рачабов Умаралӣ Рачабвич** - доктори
илмҳои химия, профессори кафедраи
химияи фарматсевтӣ ва заҳршиносии МД
«Донишгоҳи давлатии тиббии Тоҷикистон
ба номи Абӯалӣ ибни Сино»

Қурбонов Амиршо Соҳибназарович -
доктори илмҳои кимиё, дотсенти кафедраи
химияи органикӣ ва биологии Донишгоҳи
давлатии Бохтар ба номи Носири Хусрав.

Муассисаи пешбар: Кафедраи химияи умумӣ ва
ғайриорганикии Донишгоҳи давлатии
омӯзгории Тоҷикистон ба номи С. Айнӣ

Ҳимояи диссертатсия санаи 12.11.2026 соати 13:00 дар чаласаи
Шурои диссертатсионии 6D.KOA-136-и назди Донишгоҳи миллии
Тоҷикистон бо суроғаи: 734025, ш. Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ 17,
Донишгоҳи миллии Тоҷикистон, бинои асосӣ, толори Шурои
диссертатсионӣ, ошёнаи 2-юм баргузор мегардад.

E-mail: tojiddin_8989@mail.ru

Бо диссертатсия дар сомонаи www.tnu.tj ва дар китобхонаи
марказии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон бо суроғаи: 734025, ш.
Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ 17, шинос шудан мумкин аст.

Автореферат «___» _____ соли 2026 ғиристода шуд.

Котиби илмӣ Шурои
диссертатсионӣ, н.и.х., дотсент  Бобокалонов Т.Б.

МУҚАДДИМА

Мубрамияти кор

Хосиятҳои кислотагӣ-асосии пайвастаҳои органикӣ, ба монанди аминокислотаҳо объекти таҳқиқоти олимони сершумор дар давоми зиёда аз сад сол қарор гирифтааст. Муқарар гардидааст, ки ба хосиятҳои кислотагӣ-асосии аминокислотаҳо омилҳои гуногун аз қабili ҳалшавандагӣ, инчунин эффектҳои индуктивӣ, резонансӣ, майдонӣ ва стерикӣ таъсир мерасонанд. Дар солҳои охир ошкор карда шудааст, ки эффектҳои индуктивӣ нақши муҳимро дар равандҳои ҳосилшавӣ ва устуворгардии структураҳои фазоии пептидҳо ва сафедаҳо мебозанд. Ин таъсири хосиятҳои электронии ҷонишинҳо ба структура, қобилияти реаксионӣ ва ҳаракатнокии конформатсионии молекулаҳо вобаста аст.

Гарчанде, ки эффектҳои индуктивӣ аз ҷиҳати эмпирӣ хануз дар солҳои 1930 тавсиф шуда буд, усулҳои баҳодиҳии миқдории онҳо (хусусан, константаи ҷонишин) дар асарҳои Хэммет ва Тафт кокард шудаанд. Бо вучуди ин, дар адабиёт миқдори маҳдуди маълумотҳо оиди таъсири эффектҳои электронии ҷонишинҳо ба константаҳои протонизатсияи аминокислотаҳои алифатӣ мавҷуд аст. Аз ин рӯ таҳқиқи таъсири ин омилҳо ва муқарар намудани қонуният барои аминокислотаҳои гуногун вобаста аз табиати ҷонишин масъалаи мубрами илмӣ ба ҳисоб меравад.

Пайвастаҳои комплекси нукра(I) бо лигандҳои биофаъоли дорои атомҳои донории O, N, P ё S (масалан, аминокислотаҳо), инчунин бо N-ивазнамудаи ҳосилаҳои пайвастаҳои органикӣ, хосиятҳои намоёни зидимикробӣ, зидивирӯсӣ ва зидиомӯсӣ зоҳир мекунанд. Ғайр аз ин нанозарраҳои нукра(I) (AgNP), ки бо глитсин, аланин, триптофан ва дигар аминокислотаҳо пайваст мешаванд, дар ташҳиси тиббӣ, системаҳои интиқоли маводи доруворӣ, инчунин дар раванди дармонёбии захмҳо ва терапияи шуоъӣ истифода мешаванд.

Сарфи назар аз доираи васеи истифодабарии комплексҳои нукра(I) бо лигандҳои биофаъол, маълумот дар бораи равандҳое, ки дар маҳлул ба амал меоянд, ба таври кофӣ систематизатсия нашудаанд. Аз ҷумла, маълумот дар бораи таъсири эффектҳои электронии радикалҳои паҳлӯии аминокислотаҳо ба устувории комплексҳои ҳосилшуда маҳдуд аст. Аз ин рӯ, омӯзиши равандҳои

комплексҳосилшавии ионҳои нукра(I) бо аминокислотаҳои алифатӣ ва муқаррар намудани қонуниятҳои умумии устувории онҳо вобаста ба табиати радикали паҳлӯӣ масъалаи мубрам ва амалан муҳим мебошад.

Дарачаи коркардшудаи мавзӯи таҳқиқот

Таҳлили адабиёт нишон медиҳад, ки маълумот дар бораи константаҳои протонидани аминокислотаҳо ва устувории комплексҳои онҳо бо ионҳои нукра(I) дар шароити гуногун (ҳарорат, қувваи ионӣ, табиати ҳалкунанда) дар маҷмӯъ қисман мавҷуд аст. Аммо, маълумоте, ки қонуниятнокии таъсири эффектҳои электронии радикалҳои паҳлӯии аминокислотаҳои алифатиро ба равандҳои протонидан ва комплексҳосилшавӣ инъикос намояд, ё маҳдуд аст ва ё вучуд надорад. Ғайр аз ин, таҳлили гузаронидашудаи манбаъҳои адабиётӣ дар бораи зарурати таҳқиқоти васеъро дар ин соҳа, бахусус омӯзиши ин системаҳо дар ҳудуди васеи ҳарорат (278.2–318.2 К) бо мақсади муайянсозии қонунияти мувофиқ замина фароҳам меорад.

Робитаи таҳқиқот бо барномаҳо (лоиҳаҳо), мавзӯҳои илмӣ. Кори диссертатсионии мазкур дар кафедраи химияи физикӣ ва коллоидии ДМТ мувофиқи нақшаи корҳои илмӣ-таҳқиқотии кафедраи мазкур дар доираи мавзӯи «Таҳқиқи параметрҳои моделии пайвастагиҳои координатсионии бо металлҳои интиқоли, объектҳои табиӣи Ҷумҳурии Тоҷикистон ва ҷанбаҳои татбиқи онҳо» (рақами бақайдгирии давлатӣ 0122ТJ436) анҷом дода шудааст.

ТАВСИФИ УМУМИИ ТАҲҚИҚОТ

Мақсади кори мазкур омӯзиши равандҳои протонидани аминокислотаҳои алифатӣ ва комплексҳосилшавии онҳо бо ионҳои нукра (I) дар ҳудуди ҳарорати 278.2–318.2 К, инчунин муқаррар кардани қонуниятҳои умумии таъсири эффектҳои электронии радикалҳои паҳлӯӣ ба ин равандҳо мебошад.

Вазифаҳои таҳқиқот. Барои амалӣ гардидани мақсади кори мазкур, масъалаҳои зерин ҳал карда шуданд:

➤ муайян намудани қонунияти таъсири қиматҳои адабии эффекти индуктивии ҷонишинҳои аминокислотаҳои алифатӣ ба хосиятҳои кислотагӣ-асосии онҳо;

➤ таҳқиқи таъсири ҳарорат ба хосиятҳои кислотагӣ-асосии аминокислотаҳо ва муайян намудани тавсифдиҳандаҳои термодинамикии равандҳои протонидан;

➤ муайян намудани қонуниятӣ тибсири константаи протонидан (бо эффекти электронии ҷонишин алоқаманд) ба устувории комплексҳои нукра(I);

➤ таҳқиқи таъсири ҳарорат ба устувории комплексҳои нукра(I) бо аминокислотаҳои алифатӣ.

Объектҳои таҳқиқот. Ба сифати объектҳои таҳқиқотӣ системаҳои обии дорои глитсин ($\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$), аланин ($\text{NH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—COOH}$), β -аланин ($\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$), валин ($\text{HO}_2\text{C—CH}(\text{NH}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), лейтсин ($\text{HO}_2\text{C—CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), изолейтсин ($\text{HO}_2\text{C—CH}(\text{NH}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$), систеин ($\text{HO}_2\text{C—CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{—SH}$) ва серин ($\text{HO}_2\text{C—CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{—OH}$) интихоб гардида буданд. Ҳамучنین системаҳои дорои намаки нукра(I) дар иштироки аминокислотаҳои нишондодашуда низ таҳқиқ гардиданд. Барои системаҳои омӯхташуда бо мақсади муайяннамоии константаҳои мувозинат ҳисобҳои математикӣ гузаронида шуданд.

Мавзӯи таҳқиқот. Таъсири эффекти индуктивӣ ба ҳосиятҳои кислотагӣ-асосии аминокислотаҳои алифатӣ ва раванди комплексҳосилшавии нукра(I) бо аминокислотаҳои алифатӣ.

Навгониҳои илмӣ

1. Бори аввал қонуниятӣ таъсири қиматҳои ададии эффекти индуктивии радикалҳои паҳлӯии аминокислотаҳои алифатӣ (глитсин, аланин, β -аланин, валин, лейтсин, изолейтсин, систеин, серин) ба ҳосиятҳои кислотагӣ-асосӣ муқаррар гардид.

2. Ҳосиятҳои кислотагӣ-асосии аминокислотаҳои нишондодашуда дар ҳудуди ҳарорати 278.2–318.2 К омӯхта шуд ва параметрҳои термодинамикии мувофиқ муайян карда шуд.

3. Бори аввал таъин карда шуд, ки устувории комплексҳои нукра(I) бо аминокислотаҳои алифатӣ аз рӯи қонуниятӣ муайян бо тағйирёбии константаҳои протонидани лигандҳо, тағйир меёбад.

4. Дар асоси таҳқиқотҳои гузаронидашуда дар ҳудуди ҳарорати $T = 278.2 - 318.2$ К, бузургҳои термодинамикии комплексҳои ҳосилшудаи нукра(I) бо ин аминокислотаҳо муайян карда шуд, инчунин қонуниятӣ ҳоси тағйирёбии устувории комплексҳо вобаста аз ҳосияти кислотагии лигандҳо ошкар карда шуд.

Нуктаҳои ба ҷимоя пешниҳодшаванда:

1. Натиҷаҳои муқаррарнамудаи қонуниятӣ таъсири қиматҳои ададии эффекти индуктивии радикали паҳлӯии аминокислотаҳои

алифатии истифодашаванда ба хосиятҳои кислотагӣ-асосии онҳо. Инчунин натиҷаҳои омӯзиши хосиятҳои кислотагӣ-асосии баъзе аминокислотаҳои алифатӣ дар ҳарорати 278,2 – 318,2 К ва қиматҳои термодинамикии онҳо;

2. Натиҷаҳои муайяномаи константаи устувории комплексҳои нукра(I) бо аминокислотаҳои алифатӣ дар ҳарорати 298,2 К ва муқоисаи систематикӣ қиматҳои константаҳои комплексҳо бо константаҳои протонидани лигандҳо;

3. Натиҷаҳои омӯзиши равандҳои комплексҳосилшавии нукра(I) бо аминокислотаҳои алифатии истифодашуда дар ҳудуди ҳароратҳои 278.2 – 318.2 К ва қиматҳои адабии параметрҳои термодинамикии комплексҳои ҳосилшуда.

Аҳамияти назариявӣ ва амалии таҳқиқот

Константаҳои протонидани бадастомадаи аминокислотаҳои дар ин таҳқиқот истифодашуда ва константаҳои устувории комплексҳои онҳо бо нукра(I) дар ҳароратҳои гуногун ($T = 278.2 - 318.2$ К) метавонанд ҳамчун манбаи маълумотӣ истифода шаванд ва ба рушди химияи фундаменталии органикӣ ва координатсионӣ ҳиссагузор бошанд. Қонуниятҳои муқарарнамудаи тағйирёбии устувории комплексҳо вобаста аз константаҳои протонидани лигандҳо метавонад ҳамчун манбаи маълумотӣ ва ҳамчун аналог ҳангоми дарёфти қонуниятҳои мувофиқ истифода шаванд.

Натиҷаҳои таҳқиқоти диссертатсияро метавон барои таҳияи усулҳои ҳисоб кардани константаҳои протонидани пайвастаҳои органикӣ истифода бурд.

Қиматҳои бадастомадаи константаҳои протонидани аминокислотаҳо ва устувории комплексҳои онҳо бо нукра(I) дар ҳароратҳои гуногун дар ҳудуди $T = 278.2 - 318.2$ К метавонанд ҳамчун манбаи маълумотӣ истифода шаванд ва ба рушди химияи фундаменталии органикӣ ва координатсионӣ ҳиссагузоранд.

Қонуниятҳои ошкоршудаи вобастагии устувории комплексҳо аз константаҳои протонидани лигандҳоро барои пешгӯии равандҳои ҳаммонанд дар дигар системаҳо истифода бурдан мумкин аст.

Дарачаи эътимоднокии натиҷаҳои диссертатсия.

Ҳамаи таҷрибаҳо бо истифода аз асбобҳои ченкунанда ва усулҳои санҷидашудаи муосири таҳқиқотӣ ва илмӣ гузаронида

шуданд, ки эътимоднокии натиҷаҳои бадастомадаро тасдиқ мекунанд.

Ғайр аз ин, ҳангоми коркарди маълумоти таҷрибавӣ ва арзёбии ҳаттиҳои онҳо усулҳои муосири ҳисобкунӣ омӯри истифода шуданд, ки ин низ аз эътимоднокии натиҷаҳои бадастомада шаҳодат медиҳад.

Натиҷаҳои кори диссертатсионӣ дар мақолаҳои илмӣ, ки аз тақриз гузаштаанд ва дар маҷаллаҳои илмӣ тавсияшудаи КОА Ҷумҳурии Тоҷикистон нашр шудаанд.

Кор аз санҷиши плагиат гузашта, аслияти матни автореферати диссертатсия 83,65%-ро ташкил дод.

Мутобиқати диссертатсия ба шиносномаи ихтисоси илмӣ. Соҳаи таҳқиқот ба шиносномаи ихтисоси 6D060605 - Химияи физикӣ мувофиқат мекунад, ки таркиб, ҳосиятҳо, термодинамикаи табдилдиҳии химиявӣ ва усулҳои физикии назариявиро аз рӯи якҷанд бахш меомӯзад: Бахши 1. Термодинамикаи химиявӣ; таълимот дар бораи мувозинати химиявӣ; термодинамикаи омӯри; реаксияҳои термохимиявӣ (бобҳои 1-3). Бахши 3. Назарияи маҳлулҳо, боҳамтаъсирии байнимолекулавӣ ва байниқисмӣ (бобҳои 1-3).

Саҳми шахсии муаллиф. Муаллифи кори диссертатсионӣ таҳлили ҳамаҷонибаи адабиётро оид ба мавзӯи таҳқиқот анҷом додааст. Ҳамаи таҷрибаҳои физикӣ-химиявӣ бо истифода аз усулҳои гуногун, инчунин ҳисобҳои математикӣ, мустақиман аз ҷониби муаллиф анҷом дода шудааст. Муаллиф дар таҳлили натиҷаҳои бадастомада ва муайянсозии пайвастаҳои омӯхташуда фаъолона иштирок кардааст. Муҳокимаи натиҷаҳо, тафсир ва ҳулосаи онҳо, инчунин омода кардани мақолаҳои илмӣ ва навиштани рисола якҷоя бо тавсияҳои роҳбар анҷом дода шудааст.

Тасвиби амалии натиҷаҳои таҳқиқот. Натиҷаҳои кори таҳқиқотӣ дар конференсияҳои байналмилалӣ ва ҷумҳуриявӣ илмӣ-амалии пешниҳод карда шуданд: XXVI конференсияи умумироссиягии олимони-химикҳои ҷавон (бо иштироки байналмилалӣ), Нижний Новгород, 18-20 апрели соли 2023; II конференсияи байналмилалӣ илмӣ Донишгоҳи Дустии халқҳои Россия, Маскав, 12-15 декабри соли 2023; III конференсияи илмӣ – амалии олимони ҷавони ДМТ баҳшида ба «Рӯзи ҷавонони Тоҷикистон» – 23 май ва «Бистсолаи омӯзиш ва рӯшди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маориф» (солҳои

2020-2040), Душанбе, 18-19 майи соли 2023, конференсияи умумидонишгоҳии илмию назариявии ҳайати устодону кормандони Донишгоҳи миллии Тоҷикистон бахшида ба «30-юмин солгарди қабули Конститутсияи Ҷумҳурии Тоҷикистон», «Соли маърифати ҳуқуқӣ эълон шудани соли 2024» ва «Бистсолаи омӯзиш ва рушди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маориф (солҳои 2020-2040)» Душанбе – 2024, конференсияи ҷумҳуриявии илмию назариявии ҳайати устодону кормандон ва унвонҷӯёну докторантони Донишгоҳи миллии Тоҷикистон бахшида ба «Солҳои рушди иқтисоди рақамӣ ва инноватсия (солҳои 2025-2030)», «700-солагии шоири ғазалсарои тоҷику форс Ҳофизӣ Шерозӣ» ва «115-солагии Шоири халқии Тоҷикистон Бокӣ Раҳимзода» Душанбе – 2025, Конференсияи байналмилалӣ илмию амалӣ «Ҷабҳаҳои биофарматсевтии таҳияи маводи доруворӣ», Душанбе – 2024., конференсияи байналмилалӣ илмию амалӣ дар мавзӯи «Пайвастаҳои комплексӣ ва ҷанбаҳои истифодабарии онҳо», Душанбе 17-уми сентябри соли 2025, конференсияи байналмилалӣ илмию амалӣ дар мавзӯи: «Химияи таҳлилӣ ва аҳамияти он дар рушди илмҳои табиатшиносӣ ва техникаӣ», Душанбе, 23 октябри соли 2025.

Интишорот аз рӯйи мавзӯи диссертатсия. Аз рӯйи мавзӯи диссертатсия 6 мақола дар маҷаллаҳои тақризшавандаи Комиссияи олии аттестатсионии Ҷумҳурии Тоҷикистон ва Федератсияи Русия нашр шудааст. Ҳамаи мақолаҳои дар маҷаллаҳои русӣ нашршуда, дар пойгоҳҳои байналмилалӣ маълумотҳои илмӣ Web of Science ва Scopus воридшуда мебошанд. Инчунин фишурдаҳои 12 мақола дар конференсияҳои байналмилалӣ ва ҷумҳуриявӣ, нашр шудаанд.

Сохтор ва ҳаҷми диссертатсия

Диссертатсия дар ҳаҷми 150 саҳифаи чопӣ таҳия шуда, 29 расм, 32 ҷадвал ва рӯйхати адабиёти истифодашуда (164 номгӯ)-ро дар бар мегирад. Кор аз муқаддима, баррасии адабиёт (боби 1), қисмати таҷрибавӣ (боби 2), натиҷаҳо ва муҳокимаи онҳо (боби 3), хулоса, тавсияҳо оид истифодаи амалии натиҷаҳои таҳқиқот, рӯйхати адабиёт ва замима иборат аст.

МАЗМУНИ АСОСИИ ДИССЕРТАТСИЯ

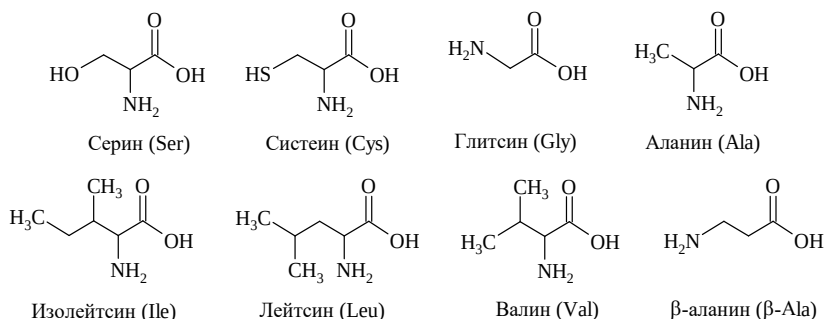
Дар муқаддимаи диссертатсия мубрамияти кор, мақсад ва масъалаҳои таҳқиқот асоснок баён карда шудааст.

Дар баррасии адабиёт (боби 1) маълумоти мавҷудабада дар бораи равандҳои ҳосилшавии комплексҳои нукра(I) бо аминокислотаҳои алифатӣ дар маҳлулҳои обӣ, инчунин ҳосиятҳои кислотагӣ-асосии ин аминокислотаҳо дар шароити болозикр таҳлил карда шудааст. Ғайр аз ин, дар боби мазкур натиҷаҳои устувории комплексҳои нукра(I) бо аминокислотаҳо ва константаҳои протонидани лигандҳо пешниҳод карда шудаанд. Дар асоси ин маълумотҳо, хулоса бароварда шудааст, ки гузаронидани таҳқиқот дар соҳаи химияи физикӣ барои мукаддас кардани алоқамандии байни константаҳои устувории комплексҳо ва протонидани лигандҳо масъалаи мубрам ва амалан муҳим мебошад.

Дар боби дуюм (Қисмати таҷрибавӣ) усулҳои гузаронидани таҳқиқоти диссертатсионӣ ва усулҳои ҳисоби константаҳои мувозинат пешниҳод шудаанд. Ҳамчунин нишон дода шудааст, ки дар қор L-шакли глицин (**Gly**) «ЧДА», аланин (**α -(β)-Ala**) «ЧДА», систеин (Cys) «ЧДА», серин (**Ser**) «Ч», валин (**Val**) «Ч», лейтсин (**Leu**) «ЧДА», изолейтсин (**Ile**) «ЧДА», нитрати нукра(I) «ХЧ», маҳлулҳои стандартӣ кислотаи хлорид ва гидроксиди калий (аз фиксантҳо омодашуда) ва оби муқаттар истифода шудааст. Ба сифати дастгоҳи ченкунанда рН-метри тамғаи «ЭКСПЕРТ-001» (ФР-2023)), спектрофотометри тамғаи UV-1800 SHIMADZU (дар ҳудуди дарозии мавҷ аз 190-900 нм, $l = 1.0$ см) ва ҳамчун электроди ченкунанда электроди шишагии комбинатсионӣ тамғаи «ЭСК-10603/7» истифода шудааст.

Формулаҳои структурии аминокислотаҳои дар қор омӯхташуда дар нақшаи 1 оварда шудаанд:

Нақшаи 1



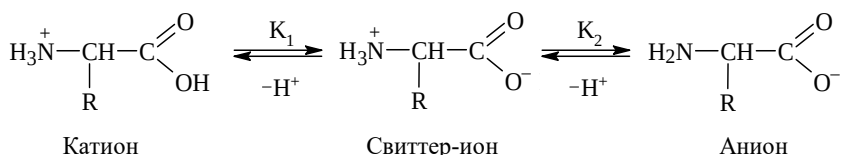
Дар боби сеюм (Натиҷаҳо ва муҳокимаи онҳо) натиҷаҳои таҳқиқи таъсири эффекти электронии аминокислотаҳои алифатӣ

ба хосиятҳои кислотагӣ-асосӣ ва комплексҳосилшавии онҳо бо ионҳои нукра(I) дар маҳлулҳои обӣ пешниҳод шудаанд.

3.1. Таъсири эффекти индуктивӣ ба хосиятҳои протолитии баъзе аминокислотаҳои алифатӣ дар маҳлулҳои обӣ

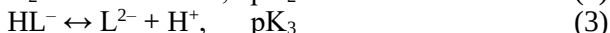
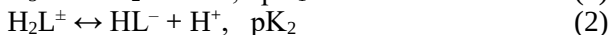
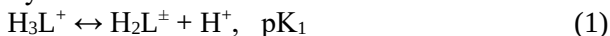
«Аминокислотаҳо пайвастаҳои амфотерӣ мебошанд, зеро молекулаҳои онҳо ҳам гурӯҳи кислотагӣ карбоксилӣ ($-\text{COOH}$) ва ҳам гурӯҳи асосии аминӣ ($-\text{NH}_2$) доранд. Онҳо дар маҳлули обӣ ва ҳатто дар ҳолати саҳт, низ дар намуди свиттер-ионҳо мавҷуданд, ки дар натиҷаи интиқоли протон аз гурӯҳи карбоксилӣ ба гурӯҳи аминӣ ҳосил мешаванд» [1]. Нақшаи мувозинати протолитии аминокислотаҳои болозикроо чунин тавсиф кардан мумкин аст:

Нақшаи 2



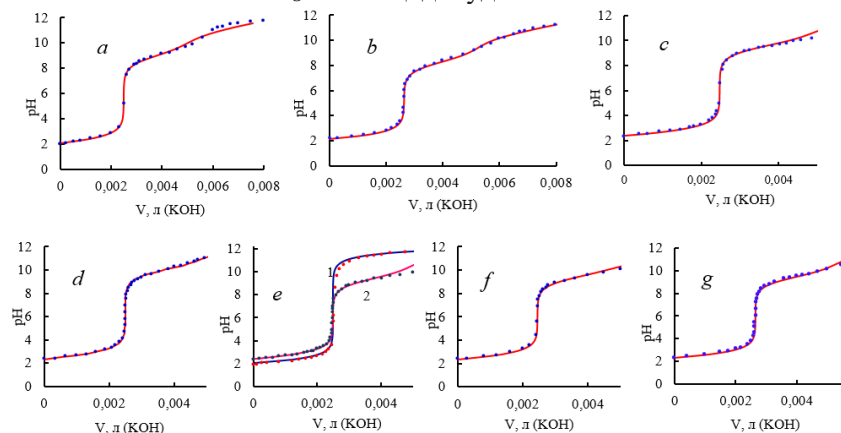
дар ин ҷо R – радикали карбоҳидрогени аминокислотаҳои омӯхташуда, мувофиқи нақшаи 2, R = H–; CH₃–; (CH₃)₂CH–; (CH₃)₂CH-CH₂–; CH₃-CH₂-(CH₃)CH–; HS-CH₂–; HO-CH₂–.

Барои серин ва систеин, ки структураи онҳо гурӯҳҳои иловагии функционалӣ, ки қобилияти диссоциатсияшавиро доранд (схемаи 2), диссоциатсияи намоёни гурӯҳҳои гидроксилӣ ($-\text{OH}$) ва тиолӣ ($-\text{SH}$) ҳос аст. Ба ибораи дигар ин аминокислотаҳо ҳамчун кислотаҳои заифи сеасоса амал мекунанд. Аминокислотаҳои боқимонда радикалҳои канори диссоциатсиянашаванда доранд, аз ин рӯ хосиятҳои кислотаҳои дуасосаи заифро зоҳир менамоянд. Муодилаҳои диссоциатсияи имконпазири аминокислотаҳои истифодашударо чунин ифода кардан мумкин аст:



Ҳангоми титронидани рН-метрӣ барои серин (Ser) ва систеин (Cys) се ҳаҷми эквиваленти ишқор ва барои глитсин (Gly), аланин (Ala), валин (Val), лейтсин (Leu) ва изолейтсин (Ile) ду ҳаҷми эквиваленти ишқор сарф мешавад. дар расми 1 қачхатаҳои титронидани омехтаи кислотаҳои қавӣ ва заиф (HCl +

аминокислота) бо ишқор (KOH) дар ҳарорати 298.2 К ва қувваи ионии 0.1 мол/л NaNO_3 пешниҳод шудааст.



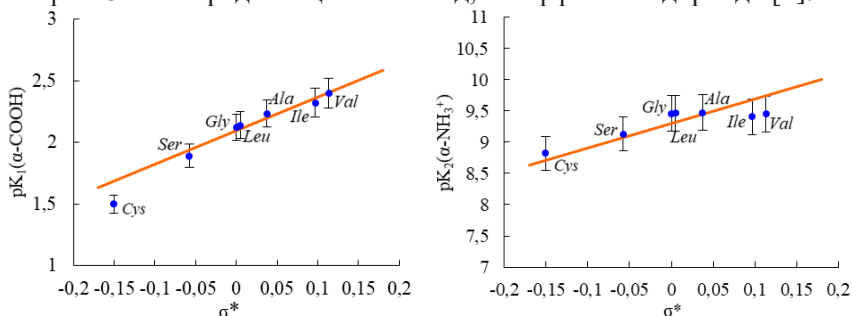
Расми 1. – Вобастагии pH-и маҳлул аз ҳаҷми гидроксида калий (V_i , л KOH) дар 298.2 К ва $I = 0.1 \text{ M NaNO}_3$: *a* – серин (**Ser**); *b* – sisteин (**Cys**); *c* – глитсин (**Gly**); *d* – аланин (**Ala**); *e* – лейтсин (**Leu**) (барои қачхатаи тиронии HCl бо KOH (1) ва омехтаи HCl + Leu бо KOH (2)); *f* – изолейтсин (**Ile**); *g* – валин (**Val**). Нуктаҳо – маълумотҳои таҷрибавӣ, хатҳо – маълумотҳои ҳисобӣ

Ба қимати константаҳои протонидан омилҳои гуногун ба монанди қувваи ионӣ, ҳарорат, табиати ҳалқунанда, эффекти электронии радикали паҳлӯӣ, шакли фазоии радикал ва ғ. метавонад таъсир расонад. Гурӯҳҳои электронодонорӣ эффекти индуктиви мусбат (+I) (CH_3 –; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ –; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2$ –; $\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}_3)\text{CH}$ –) зоҳир менамоянд, ҳамзамон зичии заряди электрониро дар карбоксилат-ион (аминогурӯҳ) меафзоёнад, ки ба ноустуворгардони ин гурӯҳҳо оварда мерасонад, дар ин вақт кислотанокӣ коҳиш меёбад (мувофиқан асоснокӣ меафзояд). Баръакс, гурӯҳҳои электроноаксепторӣ (–I) ($\text{HS}-\text{CH}_2$ – ва $\text{HO}-\text{CH}_2$ –) зичии заряди электронии гурӯҳҳои функционалиро кам карда кислотанокиро меафзоёнд (мувофиқан асоснокиро коҳиш медиҳанд). Ченаки миқдории эффекти индуктивӣ дар қатори алифатӣ константаи ҷонишин σ^* мебошад, ки қиматҳои он тавассути муодилаи Тафт (4) ҳисоб карда мешавад ва дар ҷадвали 1 оварда шудааст.

$$\sigma^* = \frac{1}{2.48} \left[\lg \left(\frac{k}{k_0} \right)_B - \lg \left(\frac{k}{k_0} \right)_A \right] \quad (4)$$

Дар ин ҷо k^B_0/k^A_0 – константаҳои асоснокӣ ва кислотанокӣ барои глитсин.

Ҳамин тариқ, бо муодилаи (4), қиматҳои эффекти индуктивӣ (константаи радикал σ^*)-ро ҳисоб намуда, дар асоси он қачхатаи вобастагии pK_1 (pK_2) аз σ^* (расми 2) тасвир карда шудааст. «Қимати мусбати σ^* ҳоси радикалҳое мебошад, ки эффекти индуктиви мусбат (+I)-ро нишон медиҳанд ва қимати манфии σ^* ҳоси радикалҳое мебошад, ки эффекти -I доранд» [2].



Расми 2. –Вобастагии pK_1 (pK_2) аз константаи ҷонишин (σ^*) барои аминокислотаҳои таҳқиқ гардида, $T = 298.2 \text{ K}$ ва $I = 0.1 \text{ мол/л NaNO}_3$.

«Агар таъсири эффекти индуктиви радикали паҳлӯии молекулаҳои аминокислотаҳо омили асосии муайянкунандаи тағирёбии константаи протонидан бошад, пас бояд байни константаҳо (pK_1) ва бузургии миқдории эффекти индуктивӣ (σ^*) коррелятсия вучуд дошта бошад» [3]. Ҳамчунин бояд қонунияти муайян байни қиматҳои константаҳои кислотанокӣ (pK_1) ва константаҳои асоснокӣ (pK_2) вучуд дошта бошад. Таҷрибаҳои сершумори гузаронидаи мо ва таҳлили натиҷаҳои онҳо нишон медиҳанд, ки коррелятсияи муайян ($R^2 = 0.9561$ ва $R^2 = 0.8542$) байни pK_1 ва σ^* воқеан вучуд дорад (расми 2). Ҳамин тариқ, натиҷаҳои бадастомада нишон медиҳанд, ки ҳосиятҳои кислотагии аминокислотаҳои омӯхташуда бо тартиби зерин хоҳиш меёбад: **Cys > Ser > Gly > Leu > Ala > Ile > Val**, ки мувофиқан pK_1 афзоиш меёбад. Тавре дида мешавад, қавитарин кислота дар ин қатор **Cys** аст, ки нисбат ба **Gly** 3,53 маротиба ҳосиятҳои кислотагии қавитар дорад. Серин низ нисбат ба глитсин кислотаи қавӣ (1,2 маротиба

кавитар) мебошад. Дар байни аминокислотаҳои омӯхташуда, заифтарин кислота валин (Val) ба ҳисоб меравад, ки тақрибан 2 маротиба аз глитсин заифтар аст. Ҳамин тариқ, ҳосиятҳои асосии аминокислотаҳои омӯхташуда мувофиқи қатори дар боло зикршуда афзоиш меёбанд.

Аммо, бояд қайд кард, ки тавассути фарқиати ҳеле ночиз доштани байни константаҳои асоснокӣ (pK_2) ошкор кардани ягон қонуниятро душвор мегардонад. Агар фарқиати байни константаҳо назаррас мебуд, пас ёфтани қонуният барои чунин системаҳо осон мегардид. Асоснокии аминокислотаҳо дар қатори аз глитсин то валин ҳеле наздик аст, яъне эффекти индуктивӣ (+I) ба онҳо таъсири кам мерасонад (расми 2). Аминокислотаҳои дорои радикалҳои паҳлӯии электроноаксепторӣ (**Cys** ва **Ser**) дар муқоиса бо дигар аминокислотаҳо асоснокии пастро нишон медиҳанд. Систеин дар байни аминокислотаҳои омӯхташуда заифтарин асос ҳисобида мешавад.

Ҷадвали 1. –Қимати константаҳои протонидпн (pK_i)-и аминокислотаҳои омӯхташуда ва консантҳои Тафт (σ^*) дар ҳарорати 298.2 К ва $I = 0.1$ мол/л $NaNO_3$.

Аминокислотаҳо	$pK_1 (-COOH)$	$pK_2 (-NH_2)$	σ^*
* HS-CH₂-CH(NH₂)-COOH (Cys)	1.575 ± 0.300	8.587 ± 0.285	- 0.150
* HO-CH₂-CH(NH₂)-COOH (Ser)	2.047 ± 0.120	8.820 ± 0.195	- 0.057
CH₂(NH₂)-COOH (Gly)	2.123 ± 0.088	9.457 ± 0.032	0
CH₃-CH(CH₃)-CH₂-CH(NH₂)-COOH (Leu)	2.143 ± 0.047	9.463 ± 0.014	0.005
CH₃-CH(NH₂)-COOH (Ala)	2.235 ± 0.091	9.475 ± 0.017	0.037
CH₃-CH₂-CH(CH₃)-CH(NH₂)-COOH (Ile)	2.352 ± 0.058	9.408 ± 0.048	0.096
CH₃-CH(CH₃)-CH(NH₂)-COOH (Val)	2.400 ± 0.019	9.453 ± 0.019	0.113

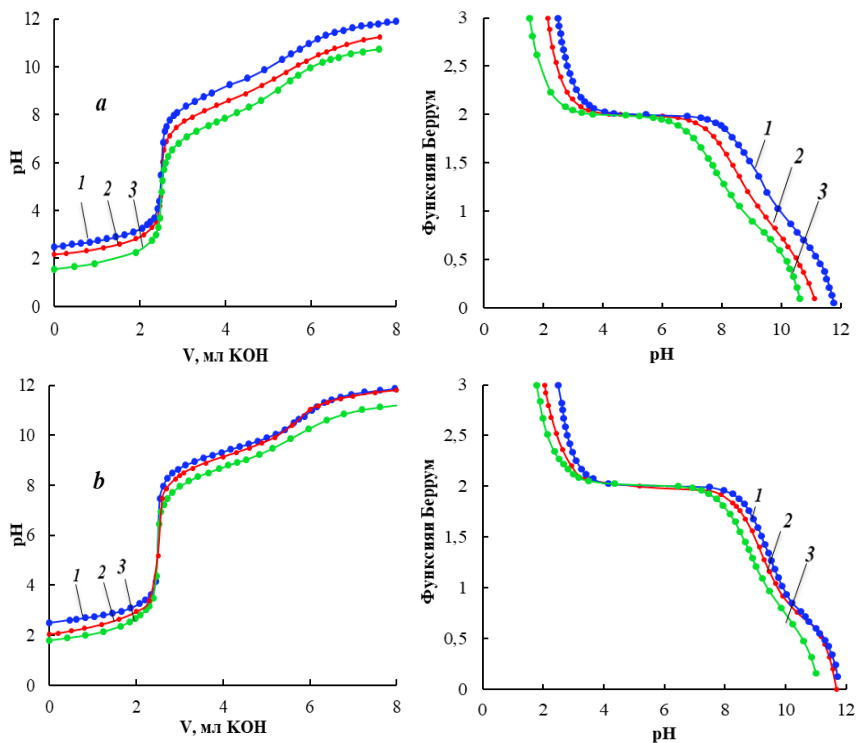
*Константаҳои протонидани зинаи сеюм (pK_3) барои систеин ва серин мувофиқан ба $pK_3 (-SH) = 11.005 \pm 0.041$ ва $pK_3 (-OH) = 10.733 \pm 0.029$ баробар аст.

3.2. Таъсири ҳарорат ба ҳосиятҳои кислотагӣ-асосии аминокислотаҳои алифатӣ дар маҳлулҳои обӣ

Дар параграфи зерин натиҷаҳои титронидани потенциометрии аминокислотаҳои алифатии дар қор

истифодашуда, ба монади серин, систеин, глитсин, α -(β)-аланин, валин, лейтсин ва изолейтсин бо мақсади муайян намудани хосиятҳои протолитии онҳо дар ҳудуди ҳароратҳои 278.2 – 318.2 К оварда шудаанд.

Ҳамчун мисол, қачхатаҳои титронидани потенциометрӣ ва функсияи ҳосилшавии Биеррум барои систеин ва серин дар расми 3 алоҳида нишон дода шудаасд.



Расми 3. –Қачхаттаи титронидани кислотаҳои заифи сеасоса (систеин (а) ва серин (в)) ва функсияи ҳосилшавии Биеррум (систеина (а) ва серина (в)) дар $I = 0.1 \text{ M NaNO}_3$. 1 – 278.2; 2 – 298.2; 3 – 318.2 К.

Қиматҳои бадастомадаи константаҳои протонидани аминокислотаҳои истифодашуда (серин, систеин, глитсин, α -(β)-аланин, валин, лейтсин ва изолейтсин) дар маҳлулҳои обӣ дар ҳароратҳои 278.2 – 318.2 К дар ҷадвали 2 оварда шудаанд.

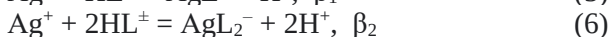
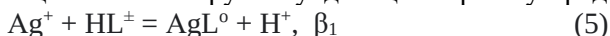
Ҷадвали 2. –Қиматҳои константаҳои протонидани аминокислотаҳои алифатӣ дар ҳудуди ҳароратҳои 278.2 – 318.2 К ($I = 0.1$ мол/л NaNO_3).

Аминокис- лотаҳо	pK_i	Ҳарорат (К)				
		278.2	288.2	298.2	308.2	318.2
Глитсин (Gly)	1	3.12 ± 0.01	2.83 ± 0.02	2.13 ± 0.08	2.05 ± 0.11	1.69 ± 0.10
	2	10.01 ± 0.01	9.74 ± 0.01	9.46 ± 0.03	9.09 ± 0.03	8.82 ± 0.01
Аланин (α -Ala)	1	3.06 ± 0.05	2.73 ± 0.14	2.24 ± 0.09	1.95 ± 0.08	1.63 ± 0.05
	2	10.07 ± 0.02	9.77 ± 0.04	9.48 ± 0.02	9.35 ± 0.05	9.11 ± 0.01
Аланин (β -Ala)	1	4.08 ± 0.12	3.87 ± 0.12	3.60 ± 0.06	3.30 ± 0.08	2.98 ± 0.05
	2	10.41 ± 0.03	10.15 ± 0.15	9.98 ± 0.06	9.65 ± 0.05	9.27 ± 0.03
Валин (Val)	1	3.20 ± 0.07	2.70 ± 0.01	2.40 ± 0.02	2.06 ± 0.05	1.72 ± 0.06
	2	9.85 ± 0.01	9.70 ± 0.01	9.45 ± 0.02	9.07 ± 0.01	8.71 ± 0.01
Лейтсин (Leu)	1	3.05 ± 0.03	2.74 ± 0.03	2.14 ± 0.09	1.80 ± 0.04	1.43 ± 0.05
	2	10.00 ± 0.01	9.82 ± 0.02	9.46 ± 0.01	9.31 ± 0.03	8.98 ± 0.03
Изолейтсин (Ile)	1	3.12 ± 0.01	2.82 ± 0.02	2.35 ± 0.06	2.08 ± 0.04	1.68 ± 0.05
	2	10.19 ± 0.01	9.75 ± 0.01	9.41 ± 0.05	9.12 ± 0.03	8.82 ± 0.04
Серин (Ser)	1	2.74 ± 0.10	2.42 ± 0.11	2.05 ± 0.12	1.71 ± 0.02	1.35 ± 0.10
	2	9.31 ± 0.01	9.11 ± 0.01	8.82 ± 0.19	8.78 ± 0.02	8.55 ± 0.04
	3	11.51 ± 0.01	11.28 ± 0.01	11.00 ± 0.03	10.76 ± 0.02	10.52 ± 0.10
Систеин (Cys)	1	2.50 ± 0.07	2.20 ± 0.04	1.58 ± 0.20	–	–
	2	8.95 ± 0.02	8.65 ± 0.02	8.58 ± 0.28	8.00 ± 0.02	7.60 ± 0.01
	3	11.40 ± 0.10	10.98 ± 0.06	10.68 ± 0.10	10.40 ± 0.02	10.25 ± 0.10

Тавре, ки аз қиматҳои ҷадвали 2 дида мешавад, баланд шудани ҳарорат боиси коҳиш ёфтани константаҳои протонидан (pK_i) барои ҳар як аминокислота мегардад, ки ин аз афзоиш ё коҳиши ҳосиятҳои кислотагӣ-асосии онҳо вобаста ба тағйирёбии ҳарорат, шаҳодат медиҳад. Инчунин бо усули графикӣ параметрҳои термодинамикии равандҳои мувофиқ низ муайян карда шуданд.

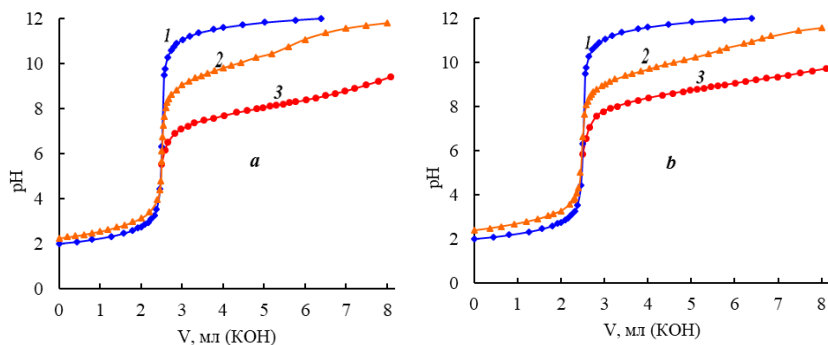
3.4. Таъсири эффекти электронии радикалҳои аминокислотаи алифатӣ ба ҳосиятҳои комплексҳосилшавӣ бо нукра(I)

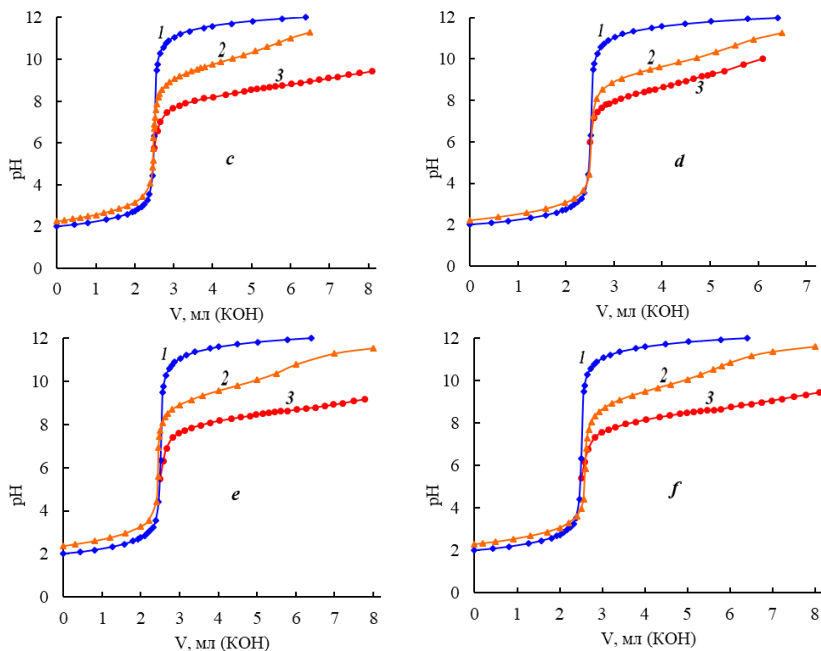
Дар асоси таҳқиқоти гузаронидашуда раванди комплексҳосилшавӣ аз рӯи муодилаҳои зер мегузарад:



дар ин ҷо: $HL^{\pm}$ – глитсин(**Gly**), аланин(**Ala**); лейтсин(**Leu**); изолейтсин(**Ile**); валин(**Val**) серин (**Ser**).

Маълум аст, ки ҳангоми илова кардани ҳаҷми гидроксиди калий, pH-и система меафзояд ва дар ин шароит, вобаста ба pH-и муҳит, як шакли аминокислота ба шакли дигар табдил меёбад. Агар дар система иони метали комплексҳосилкунанда мавҷуд бошад, эҳтимолияти ҳосилшавии пайвастаи комплексӣ бо ин ё он намуди агенти координатсияшаванда хеле баландтар аст. Чунин алоқамандиро дар қачхатаҳои титронидани потенциометрии системаҳои омӯхташуда, ки дар расми 4 нишон дода шудааст, ба таври возеҳ мушоҳида кардан мумкин аст.





Расми 4. –Қаҷхатаи титронидани рН-метрӣ барои: **a** - серин, **b** - глитсин, **c** - аланин, **d** - лейтсин, **e** – изолейтсин ва **f** – валин, дар 298.2 К ва $I = 0.1 \text{ NaNO}_3$ мол/л. **1** – қаҷхатаи титронидани кислотаи хлорид бо ишқор ($C_{\text{HCl}} = 0.01$ ва $C_{\text{KOH}} = 0.2$ мол/л), **2** – қаҷхатаи титронидани омехтаи кислотаи хлорид + аминокислотаҳо бо ишқор ($C_{\text{HCl}} = 0.01 + C_{\text{HL}}^{\pm} = 0.01$ ва $C_{\text{KOH}} = 0.2$ мол/л), **3** – қаҷхатаи титронидани омехтаи $\text{HL}^{\pm} + \text{Ag}^+$ бо ишқор ($C_{\text{HL}}^{\pm} = 0.005 + C_{\text{Ag}^+} = 0.0025$ ва $C_{\text{KOH}} = 0.2$ мол/л)

Таҳлили маълумоти таҷрибавӣ аз ҳосилшавии пайвастаҳои комплекси таркибашон AgL^0 ва AgL_2^- шаҳодат медиҳад. Баръакс, бо афзоиши рН система, коҳиши потенциали электроди нуқрагин мушоҳида мешавад, ки аз гузариши равандҳои комплексҳосилшавӣ бо ҳосилшавии пайвастаҳои комплекси таркибҳои гуногун дар муҳити ишқорӣ шаҳодат медиҳад.

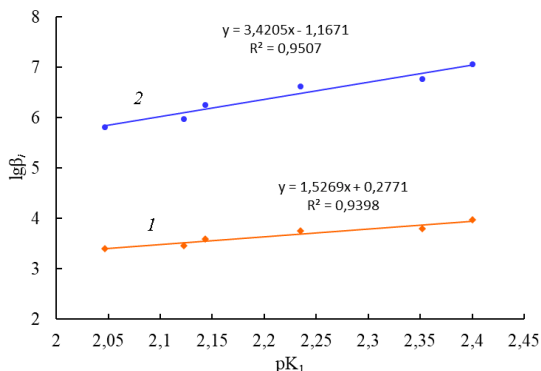
Бо назардошти фарқиятҳо дар ҳалшавандагии аминокислотаҳои таҳқиқшаванда, эҳтимолияти таъсири ин омил ба қиматҳои константаҳои ҳосилшавии комплексҳои мавҷудбуда дар маҳлул вучуд дорад. Дар робита ба ин, бо мақсади бартарафнамоии ин омил ҳамаи таҷрибаҳо барои муайян намудани константаи устувории комплексҳо дар консентратсияи пасти

реагентҳо ($C_{\text{HL}}^{\pm} = 5 \cdot 10^{-3}$ ва $C_{\text{Ag}}^{+} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) гузаронида шуд. Қиматҳои константаҳои устувории комплексҳои нукра(I) бо як қатор аминокислотаҳои алифатикӣ дар ҷадвали 3 оварда шудаанд. **Ҷадвали 3.** –Константаҳои устувории комплексҳои нукра(I) бо аминокислотаҳо ва константаҳои протонидани аминокислотаҳои мувофиқ дар 25 °C ва $I = 0.1 \text{ NaNO}_3$ мол/л дар маҳлулҳои обӣ.

Реаксияи комплексшавӣ	Константаҳои устуворӣ (lgK _i)	lgβ _i	Шакли амино кис- лотаҳо	Константаҳои протонидан (lgK _i)
$\text{Ag}^{+} + \text{Ser}^{-} = [\text{Ag}(\text{Ser})]^{0}$	3.40 ± 0.07	3.4_0	Ser^{+}	-2.05 ± 0.12
$[\text{Ag}(\text{Ser})]^{0} + \text{Ser}^{-} = [\text{Ag}(\text{Ser})_2]^{-}$	2.41 ± 0.03	5.8_1	Ser^{-}	-8.82 ± 0.19
$\text{Ag}^{+} + \text{Gly}^{-} = [\text{Ag}(\text{Gly})]^{0}$	3.46 ± 0.02	3.4_6	Gly^{+}	-2.12 ± 0.08
$[\text{Ag}(\text{Gly})]^{0} + \text{Gly}^{-} = [\text{Ag}(\text{Gly})_2]^{-}$	2.51 ± 0.04	5.9_7	Gly^{-}	-9.46 ± 0.03
$\text{Ag}^{+} + \text{Leu}^{-} = [\text{Ag}(\text{Leu})]^{0}$	3.59 ± 0.04	3.5_9	Leu^{+}	-2.14 ± 0.05
$[\text{Ag}(\text{Leu})]^{0} + \text{Leu}^{-} = [\text{Ag}(\text{Leu})_2]^{-}$	2.67 ± 0.02	6.2_6	Leu^{-}	-9.46 ± 0.02
$\text{Ag}^{+} + \text{Ala}^{-} = [\text{Ag}(\text{Ala})]^{0}$	3.76 ± 0.02	3.7_6	$\alpha\text{-Ala}^{+}$	-2.24 ± 0.09
$[\text{Ag}(\text{Ala})]^{0} + \text{Ala}^{-} = [\text{Ag}(\text{Ala})_2]^{-}$	2.86 ± 0.04	6.6_2	$\alpha\text{-Ala}^{-}$	-9.48 ± 0.02
$\text{Ag}^{+} + \text{Ile}^{-} = [\text{Ag}(\text{Ile})]^{0}$	3.80 ± 0.03	3.8_0	Ile^{+}	-2.35 ± 0.06
$[\text{Ag}(\text{Ile})]^{0} + \text{Ile}^{-} = [\text{Ag}(\text{Ile})_2]^{-}$	2.97 ± 0.05	6.7_7	Ile^{-}	-9.41 ± 0.05
$\text{Ag}^{+} + \text{Val}^{-} = [\text{Ag}(\text{Val})]^{0}$	3.97 ± 0.04	3.9_7	Val^{+}	-2.40 ± 0.02
$[\text{Ag}(\text{Val})]^{0} + \text{Val}^{-} = [\text{Ag}(\text{Val})_2]^{-}$	3.09 ± 0.03	7.0_6	Val^{-}	-9.45 ± 0.02

Муқаррар карда шуд, ки бо афзоиши константаҳои протонидани лиганд, зиёд гардидани константаҳои устувории комплексҳо мушоҳида мегардад. Вобастагии мазкур ба принципи кислотаҳо ва асосҳои дурушт ва нарми Пирсон мувофиқ аст, ки мувофиқи он иони нукра(I), кислотаи нарм аст, устувортарин комплексҳоро бо асосҳои нарм ҳосил мекунад.

Ба таври дигар натиҷаҳои бадастомадаро метавон аз рӯи таъсири электронии радикали паҳлӯии аминокислота шарҳ дод, ки бо константаи радикалии Тафт (қимати муодилаи σ^*) тавсиф мегардад. Дар мувофиқа бо ин, устувории комплексҳои ҳосилшуда бо тартиби зерин меафзояд: $\text{AgSer}_2^- < \text{AgGly}_2^- < \text{AgLeu}_2^- < \text{AgAla}_2^- < \text{AgIle}_2^- < \text{AgVal}_2^-$. Дар ин вақт, устувории комплекси нукра(I) бо валин ($[\text{Ag}(\text{Val})_2]^-$) тақрибан 18 маротиба аз устувории комплекси нукра(I) бо серин ($[\text{Ag}(\text{Ser})_2]^-$) баландтар аст.



Расми 5. – Вобастагии $\lg\beta_i$ аз pK_1 дар 298.2 К ва $I = 0.1 \text{ NaNO}_3$ мол/л. 1– $\lg\beta_1$ (AgL^0) и 2– $\lg\beta_2$ (AgL_2^-).

Азбаски эффекти индуктивии радикалҳои паҳлӯии аминокислотаҳо ба ҳосиятҳои кислотагӣ-асосии онҳо таъсир мерасонанд, метавон интизор шуд, ки онҳо ба устувории комплексҳои «нукра(I) – аминокислота» низ таъсир расонида метавонад. Бо мақсади санҷидани дурустии ин фарзия, вобастагии логарифмҳои константаҳои устувории комплексҳои ҳосилшуда ($\lg\beta_i$) аз константаҳои кислотанокӣ (pK_1)-и аминокислотаҳои мувофиқ сохта шуданд (расми 5), ки коррелятсияи хатиро медиҳад.

3.5. Параметрҳои термодинамикии равандҳои комплексҳосилшавии ионҳои нукра(I) бо аминокислотаҳои алифатӣ дар маҳлулҳои обӣ

Равандҳои комплексҳосилшавии ионҳои нукра(I) бо баъзе аминокислотаҳои алифатӣ бо мақсади муайян кардани қиматҳои параметрҳои термодинамикӣ, титронидани потенциометрӣ дар ҳудуди $T = 278.2 - 318.2 \text{ К}$ гузаронида шуданд.

Константаҳои ҳосилшавии комплексҳои нукра(I) бо аминокислотаҳои алифатӣ аз рӯи методикаи дар боло навишташуда ҳисоб карда шуданд, ки натиҷаашон дар ҷадвали 4 оварда шудаанд.

Ҷадвали 4. –Константаҳои устувории комплексҳои нукра(I) бо аминокислотаҳои алифатӣ дар маҳлулҳои обӣ дар ҳарорати $T = 278.2\text{--}318.2\text{ K}$ ва $I = 0.1\text{ NaNO}_3$ мол/л.

Комплекс	$\lg K_i$	Ҳарорат (K)				
		278.2	288.2	298.2	308.2	318.2
[AgSer]	1	4.51 ± 0.09	3.95 ± 0.06	3.40 ± 0.10	3.16 ± 0.05	2.70 ± 0.06
[Ag(Ser) $_2$] $^-$	2	3.78 ± 0.02	3.07 ± 0.05	2.42 ± 0.07	2.34 ± 0.04	1.83 ± 0.05
	$\lg \beta_i$	8.29	7.02	5.82	5.50	4.53
[AgGly]	1	4.87 ± 0.04	4.44 ± 0.03	3.46 ± 0.03	3.21 ± 0.03	2.74 ± 0.10
[Ag(Gly) $_2$] $^-$	2	3.99 ± 0.03	3.66 ± 0.05	2.52 ± 0.04	2.30 ± 0.03	1.88 ± 0.06
	$\lg \beta_i$	8.86	8.10	5.98	5.54	4.62
[AgLeu]	1	5.01 ± 0.02	4.50 ± 0.04	3.59 ± 0.06	3.36 ± 0.04	2.86 ± 0.05
[Ag(Leu) $_2$] $^-$	2	4.18 ± 0.02	3.65 ± 0.05	2.67 ± 0.04	2.44 ± 0.03	2.10 ± 0.03
	$\lg \beta_i$	9.19	8.15	6.26	5.80	4.96
[AgAla]	1	5.11 ± 0.03	4.58 ± 0.02	3.77 ± 0.07	3.48 ± 0.05	3.00 ± 0.04
[Ag(Ala) $_2$] $^-$	2	4.32 ± 0.02	3.70 ± 0.04	2.85 ± 0.08	2.59 ± 0.06	2.13 ± 0.04
	$\lg \beta_i$	9.43	8.28	6.62	6.07	5.13
[AgIle]	1	5.16 ± 0.08	4.64 ± 0.05	3.80 ± 0.04	3.52 ± 0.04	3.11 ± 0.07
[Ag(Ile) $_2$] $^-$	2	4.42 ± 0.15	3.77 ± 0.06	2.97 ± 0.09	2.64 ± 0.04	2.20 ± 0.06
	$\lg \beta_i$	9.58	8.41	6.77	6.16	5.31
[AgVal]	1	5.23 ± 0.04	4.70 ± 0.06	3.97 ± 0.02	3.60 ± 0.06	3.20 ± 0.05
[Ag(Val) $_2$] $^-$	2	4.48 ± 0.03	3.81 ± 0.04	3.10 ± 0.05	2.65 ± 0.05	2.26 ± 0.06
	$\lg \beta_i$	9.71	8.51	7.07	6.25	5.46

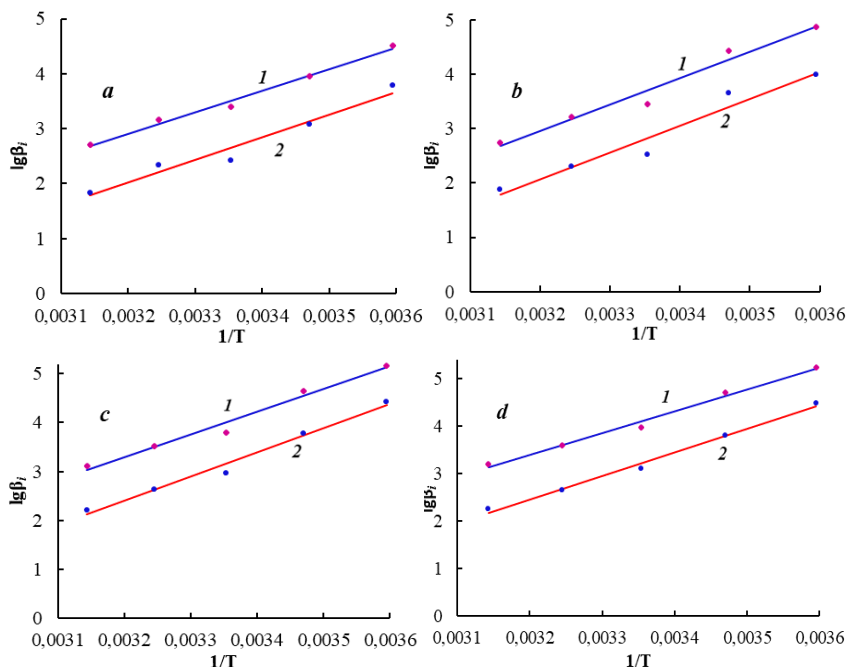
Тавре аз қиматҳои ҷадвали 4 дида мешавад, константаҳои устувории комплексҳои нукра(I) бо аминокислотаҳои алифатӣ дар маҳлулҳои обӣ бо афзоиши ҳарорат коҳиш меёбанд. Константаҳои устувории комплекси монокоординатсионии нукра(I) бо серин дар 278.2 K ба $\lg \beta_1 = 4.51$ ва дар 318.2 K ба $\lg \beta_1 = 2.70$ мебошанд. Ҳамчунин,

барои комплекси бискоординатсионии нукра бо серин, устуворӣ то ба 1,95 воҳиди логарифмӣ коҳиш меёбад. Барои глицин, устувории комплексои $[Ag(Gly)_2]^-$ дар ҳудудҳои ҳароратии омӯхташуда аз $\lg\beta_2 = 8,86$ то $\lg\beta_2 = 4,62$ коҳиш меёбад, ки таъсири ҳароратро ба ин раванд нишон медиҳад. Муқоисаи устувории комплексои нукра(I) бо валин вобаста ба афзоиши ҳарорат, маълум мешавад, ки афзоиши ҳарорат боиси паст шудани устувории комплексо гардидааст. Ҳамин тариқ, барои ҳар як комплексои нукра(I) бо аминокислотаҳои омӯхташуда, баландшавии ҳарорат боиси паст шудани устувории онҳо мегардад.

«Дар ҳудуди гуногуни ҳароратҳои омӯхташуда, дар ин системаҳо ду зарраи комплекси ҳосил мешавад, зеро зиёд кардани ҳудуди ҳароратҳо ба шумораи зарраҳои комплекси, ки дар маҳлулҳои обӣ ҳосил мешаванд, таъсир намерасонад. Ғайр аз ин баланд шудани ҳарорат боиси диссоциатсияи равандҳои мувофиқ мегардад. Инчунин баландшавии ҳарорати системаи мазкур боиси тағйирёбии шумораи зарраҳои ҳосилшуда дар маҳлул мегардад. Ҳамин тариқ, бо афзоиши ҳарорат аз 278,2 то 318,2 К, устувории комплексои монокоординатсионии серинатии нукра(I) 65 маротиба кам мешавад. Чунин тағйирот барои дигар комплексо низ вучуд дорад. Бояд қайд кард, ки барои комплексои моно- ва бискоординатсионӣ, афзоиши ҳарорат ба устувории комплексои зинагро коҳиш медиҳад».

Ба тағйирёбии устувории комплексо қонуниятҳои муайяни эффектҳои индуктивии радикалҳои паҳлӯии аминокислотаи омӯхташаванда таъсир мерасонанд, яъне радикалҳои паҳлӯӣ ба ҳосиятҳои кислотагӣ-асосии аминокислота, ҳосиятҳои кислотагӣ-асосӣ бошад, ба устувории комплексо таъсир мерасонанд. Мувофиқан, устувории комплексо дар ҳарорати гуногун чунин тағйир меёбад: $AgSer_2^- < AgGly_2^- < AgLeu_2^- < AgAla_2^- < AgIle_2^- < AgVal_2^-$.

Бо истифода аз константаҳои устувории ҳисобгардидаи комплексои ҳосилшуда параметрҳои термодинамикии равандҳои мувофиқ ба таври графикӣ ҳисоб карда шуданд (расми 6).



Расми 6. –Вобастагии константаҳои устуворӣ ($\lg\beta_i$) аз ҳарорати баръакс ($1/T$) барои серин (**a**), глитсин (**b**), изолейтсин (**c**) ва валин (**d**) дар ҳудуди ҳароратҳои 278.2 – 318.2 К. $\lg K_1$ – (1) ва $\lg K_2$ – (2).

Қиматҳои энталпия, энтропия ва энергияи озоди Гиббс бо истифода аз изобараи Вант-Ҳофф ҳисоб шуд, ки дар ҷадвали 5 оварда шудаанд.

Ҷадвали 5. –Параметрҳои термодинамикии равандҳои комплексҳосилшавии ионҳои нукра(I) бо аминокислотаҳои алифатӣ дар маҳлулҳои обӣ дар $T = 278.2 - 318.2$ К ва $I = 0.1$ NaNO₃ мол/л.

Комплексҳо	Параметрҳои термодинамикӣ		
	ΔG , кҶ/мол	ΔH , кҶ/мол	ΔS , Ҷ/мол*К
[AgSer]	-20,063	-74,9553	-184,104
[Ag(Ser) ₂] ⁻	-15,1675	-78,9475	-213,912
[AgGly]	-21,1624	-93,3059	-241,962
[Ag(Gly) ₂] ⁻	-16,171	-94,8741	-263,962
[AgLeu]	-21,8501	-92,4922	-236,927
[Ag(Leu) ₂] ⁻	-16,9651	-91,5463	-250,138
[AgAla]	-22,5605	-90,4166	-227,583

Идомаи ҷадвали 5.			
[Ag(Ala)₂]⁻	-17,5896	-93,461	-254,466
[AgIle]	-22,897	-88,8121	-221,073
[Ag(Ile)₂]⁻	-18,0526	-94,8032	-257,414
[AgVal]	-23,4345	-87,7054	-215,559
[Ag(Val)₂]⁻	-18,3942	-95,2704	-257,835

Аз маълумотҳои ҷадвали 5 дида мешавад, ки қиматҳои энталпия (ΔH) барои ҳар як комплекси нукра бо ин аминокислотаҳо манфӣ мебошанд. Ин аз он шаҳодат медиҳад, ки ҳар як зинаи раванди комплексошавӣ экзотермӣ аст. Ҳосилшавии комплекси таркиби **[AgL]** дар муқоиса бо **[AgL₂]** аз ҷиҳати термодинамикӣ устувортар аст. Ҳамин тариқ дохилшавии лиганди дуюм ба сфераи координатсионии ионҳои нукра(I) нисбат ба якум камтар мусоид аст. Азбаски тағирот дар қиматҳои энталпия барои ҳар як комплекс бо ин лигандҳо ночизанд, пайдо кардани ягон қонуният дар асоси ин параметрҳо душвор аст.

«Барои ҳар як марҳила, энергияи озоди Гиббс манфӣ аст. Ин нишон медиҳад, ки реаксияҳо худ ба худ гузаранда мебошанд. Қиматҳои энергияи озоди Гиббс (ΔG , кҶ/мол) ва энталпия (ΔH , кҶ/мол) нишон медиҳанд, ки зинаи якуми раванди комплексошавӣ нисбат ба зинаи дуюм бештар мусоид аст» [4].

«Энтропияи система дараҷаи бетартиби равандҳоро он тавсиф мекунад. Азбаски ин параметр барои ҳар як марҳила манфӣ аст, пас метавон гуфт, ки дараҷаи ботартибият дар система ҳангоми комплексошавӣ меафзояд» [5].

НАТИҶАҲОИ АСОСӢ ВА ХУЛОСАҲО

1. Бо усули рН-метрӣ ва спектрофотометрӣ ҳосиятҳои протолитии як қатор аминокислотаҳои алифатӣ: серин(**Ser**), систеин(**Cys**), глитсин(**Gly**), α -(β)-аланин(**Ala**), валин(**Val**), лейтсин(**Leu**) ва изолейтсин(**Ile**), дар маҳлулҳои обӣ дар $T = 298.2$ К ва $I = 0.1$ мол/л NaNO_3 омӯхта шуданд. Бо истифода аз константаҳои протонидани ҳисобкардашудаи аминокислотаҳо ва муодилаи арзёбии қимати эффекти индуктивӣ дар қатори алифатӣ (муодилаи Тафт) константаи ҷонишин σ^* ҳисоб карда шуд, ки қиматҳои он коррелятсияи мусбатро нишон доданд. Натиҷаҳои бадастомада имкони муқаррар намуданро дод, ки кислотанокҳои аминокислотаҳои омӯхташуда бо тартиби зерин коҳиш меёбад: **Cys > Ser > Gly > Leu > Ala > Ile > Val**. Инчунин бо усули

спектрофотометрӣ равандҳои протонидани лейтсин омӯхта шуданд [1-M], [4-M], [7-M], [8-M], [12-M], [13-M], [16-M], [17-M].

2. Хосиятҳои кислотагӣ-асосии β -аланин (β -Ala) дар маҳлули обӣ дар ҳудуди ҳарорати 278.2-318.2 K бо усули рН-метрӣ таҳқиқ карда шуд. Дар тағйирёбии константаҳои протонидан вобаста ба ҳарорат қонуният муқаррар карда шуд: баланд шудани ҳарорат боиси коҳиши pK_i ҳам барои гурӯҳҳои карбоксилӣ ва ҳам аминӣ мегардад, ки аз афзоиши дараҷаи ионизатсияи β -аланин ва баланд шудани хосиятҳои кислотагии он шаҳодат медиҳад. Бо усули коэффисиенти ҳароратӣ бузургҳои термодинамикӣ (ΔH^0 , ΔS^0 ва ΔG)-и равандҳои мувофиқи протонизатсия муайян карда шуданд [1-M], [2-M], [7-M], [14-M], [17-M].

3. Бо усули потенциометрӣ хосиятҳои кислотагӣ-асосии баъзе аминокислотаҳои алифатӣ дар маҳлулҳои обӣ дар ҳароратҳои 278.2–318.2 омӯхта шуданд. Муқарар карда шуд, ки баланд шудани ҳарорат боиси афзоиши хосиятҳои кислотагии аминокислотаҳои омӯхташуда (афзоиши дараҷаи протонизатсия) ва суғшудани хосиятҳои асосии онҳо мегардад [2-M], [4-M], [5-M], [8-M], [11-M], [12-M], [13-M], [16-M], [17-M].

4. Бо усули потенциометрӣ равандҳои комплексоилшавии ионҳои нукра(I) бо серин(Ser), глитсин(Gly), α -аланин(Ala), валин(Val), лейтсин(Leu) ва изолейцин(Ile) дар маҳлулҳои обӣ омӯхта шуданд. Дар асоси қиматҳои ҳисобшудаи константаҳои протонидани аминокислотаҳои алифатӣ ва қиматҳои ададии константаҳои пайвастаҳои комплекси ҳосилшудаи онҳо, қонунии таъсири эффекти электронии радикали паҳлӯии аминокислотаҳо ба тағйирёбии устувории комплексҳо дар маҳлулҳои обӣ муайян карда шуданд. Таъин карда шуд, ки устувории комплексҳои ҳосилшуда дар қатори зерин тағйир меёбад: $AgSer_2^- < AgGly_2^- < AgLeu_2^- < AgAla_2^- < AgIle_2^- < AgVal_2^-$. [3-M], [6-M], [14-M], [17-M].

5. Равандҳои комплексоилшавии ионҳои нукра(I) бо аминокислотаҳои алифатӣ дар ҳудуди ҳарорати 278.2–318.2 K омӯхта шуданд. Дар асоси натиҷаҳои бадастомада константаҳои устувории комплексҳо ва параметрҳои термодинамикии онҳо муайян карда шуданд. Нишон дода шуд, ки қонунии муайян дар тағйирёбии устувории комплексҳои нукра(I) бо аминокислотаҳои омӯхташуда вобаста аз эффекти электронии радикалҳои паҳлӯии

лигандҳо дар ҳама ҳароратҳои истифодашуда вучуд дорад [3-M], [6-M], [14-M], [17-M].

6. Мувозинати комплексҳосилшавии ионҳои нукра(I) бо β -аланинат-ион дар ҳароратҳои 278.2–318.2 бо усули pH-метрӣ омӯхта шуд. Таъин карда шуд, ки устувории комплексҳои нукра(I) ҳосилшуда дар системаҳои омӯхташуда дар ҳар як ҳарорат дар қатори зерин тағйир меёбад: $[Ag(Gly)]^o < [Ag(a-Ala)]^o < [Ag(\beta-Ala)]^o$. Чунин қонуният ҳангоми тағйирёбии устувории комплексҳо бо таъсири эффекти индуктиви радикали паҳлӯӣ дар молекулаи аминокислота ва гузариши гурӯҳи аминӣ аз як ҳолат ба дигар ҳолат алоқаманд аст [3-M], [17-M].

Тавсияҳо оид истифодаи амалии натиҷаҳои таҳқиқот

– Маълумоти дар рисолаи илмӣ оид ба хосиятҳои кислотагӣ-асосии аминокислотаҳо овардашударо метавон дар соҳаҳои химияи маҳлӯлҳо, химияи физикӣ ва химияи координатсионӣ ҳамчун манбаъи маълумотӣ истифода намуд.

– Дар асоси қиматҳои константаҳои протонидани аминокислотаҳо метавон раванди комплексҳосилшавии металлҳои гуногунро бо ин аминокислотаҳо мавриди омӯзиш қарор дод. Ғайр аз ин, усулҳои ҳисоби константаҳоро метавон барои татбиқи намудан дар дигар системаҳо истифода бурд.

– Натиҷаҳои равандҳои протолитии аминокислотаҳо, константаҳои устувории комплексҳои нукра(1) бо ин аминокислотаҳо ва қонунияти таъин гардидаи байни константаҳо метавонад ҳамчун мавод барои воситаҳои таълимӣ, китобҳо ва дигар манбаъҳои маълумотӣ истифода гарданд.

– Натиҷаҳои кори диссертатсионӣ дар раванди таълими кафедраи химияи физикӣ ва коллоидии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон мавриди татбиқ қарор гирифтаанд (санади татбиқ мавҷуд аст).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sarac, B. Analysis of Protonation Equilibria of Amino Acids in Aqueous Solutions Using Microsoft Excel / B. Sarac, S. Hadzi // Journal of Chemical Education. – 2021. – Vol. 98. – P. 1001–1007. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c01144>
2. Dwyer, D. S. Electronic properties of amino acid side chains: quantum mechanics calculation of substituent effects / D.S.Dwyer //

- BMC Chemical Biology. – 2005. –Vol. 5, –№ 2. –P. 1-11. doi:10.1186/1472-6769-5-2
3. Stepanova, V. A., West J. K. Exploring the Inductive Effect through Computational Modeling: A General and Organic Chemistry Lab Experiment //Journal of Chemical Education. – 2024. – Т. 101. – №. 7. – С. 2815-2822.
 4. Хохлов, В. Ю. и др. Ионные равновесия в растворах аминокислот при различных температурах / В.Ю.Хохлов, В.Ф.Селеменев, О.Н.Хохлова, А.А.Загородний // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2003. –№1. –С. 18-22.
 5. Yang, N. Protonation Constants and Thermodynamic Properties of Amino Acid Salts for CO₂ Capture at High Temperatures / N.Yang, D.Y.Xu, C.C.Wei, G.Puxty, H.Yu, M.Maeder, S.Norman, P.Feron // Industrial Engineering Chemistry Research. –2014. –Vol.53. –№ 32. –P. 12848-12855. <https://doi.org/10.1021/ie502256m>

Мақолаҳо аз маҷаллаҳои илмӣ тақризшавандаи тавсияшуда аз ҷониби ҚОА-и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ва дигар маҷаллаҳои илмӣ махсусгардонидашудаи пойгоҳи маълумотҳои байналмилалӣ:

[1-M]. Samadov, A.S. Temperature Effect on the Acid-Base Properties of β -Alanine in Aqueous Solution / A.S. Samadov, **J.N. Khakimov**, A.F. Stepnova, E.F. Faizullozoda, A.V. Kuzin / Journal of Physical Chemistry. –2023, –Vol. 97, –No. 4, –P. 512–516. DOI: 10.31857/S004445372304026X

[2-M]. **Hakimov, J.N.** The temperature influence on the ionization constants of α - and β – alanine in aqueous solutions / **J.N. Hakimov**, M.M. Rahimova, A.S. Samadov, E.F. Faizullozoda / BULLETIN OF THE TAJIK NATIONAL UNIVERSITY Series of natural sciences. –2024. –No.3. –P. 137–144. doi.org/10.62965/tnu.sns.2024.3.13

[3-M]. **Хакимзода, Дж.Н.** Равновесие комплексообразования серебра(I) с глицинат – и α - (β) – аланинатионами в водных растворах / **Дж.Н. Хакимзода**, А.С. Самадов, А.Ф. Степнова, К.Дж. Суяриён, Э.Ф. Файзуллозода / Известия Национальной академии наук Таджикистана. –2025. –№ 2, –С.127-132

[4-M]. Samadov, A.S. Influence of the Inductive Effect on the Protolytic Properties of Some Aliphatic Amino Acids / A. S. Samadov, **J.N. Khakimov**, A.F. Stepnova, E.F. Faizullozod, A.V. Kuzin // Russian Journal of Physical Chemistry A. –2025, –Vol. 99, –No. 4, – Pp. 720–726.

[5-M]. Самадов, А.С. Таъсири ҳарорат ва ҳалқунанда ба ҳосияти протолитии L - валин дар маҳлулҳои обӣ – спиртӣ / А.С. Самадов, И.Р. Мирзоев, **Ҷ.Н. Ҳақимзода**, Э.Ф. Файзуллозода / Паёми Донишгоҳи миллии Тоҷикистон, бахши илмҳои табиӣ. – 2025. –№ 2. –С. 203–212.

[6-M]. Самадзода, А.С. Влияние электронных эффектов радикалов некоторых алифатических аминокислот на комплексообразующие свойства с ионами серебра(I) в водных растворах / А.С. Самадзода, **Дж.Н. Ҳақимзода**, А.Ф. Степнова, А.В. Кузин, Г.З. Казиев // Журнал неорганической химии. – 2026. – Том 71. –№ 8. –С. 1273-1281.

Фишурдаи мақолаҳо дар маводи конференсҳои илмӣ:

[7-M]. **Ҳақимов, Дж.Н.** Кислотно–основные свойства β-аланина в водном растворе / **Дж.Н. Ҳақимов**, А.Ф. Степнова, А.С. Самадов, Э.Ф. Файзуллозода / XXVI всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород. –2023. –С. 439-444.

[8-M]. **Ҳақимов, Ҷ.Н.** Системабандии ҳосияти кислотагӣ – асосии аминокислотаҳои алифатии моноаминӣ ва монокарбоксилӣ дар ҳарорати 298,2 К. / **Ҷ.Н. Ҳақимов**, М.К. Каримов, А.С. Самадов, Э.Ф. Файзуллозода / Маводи III конференсияи илмӣ – амалии олимони ҷавони ДМТ бахшида ба «Рӯзи ҷавонони Тоҷикистон» – 23 май ва «Бистсолаи омӯзиш ва рушди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маориф» (солҳои 2020-2040). –Душанбе. –2023. –С 43–48.

[9-M]. **Ҳақимов, Ҷ.Н.** Ҳосияти кислотагӣ ва асосии тирозин дар ҳарорати 298 К дар маҳлули обӣ / **Ҷ.Н. Ҳақимов**, Э.Ф. Файзуллозода, М.М. Нарзикулзода, А.С. Самадов / Маводи III конференсияи илмӣ – амалии олимони ҷавони ДМТ бахшида ба «Рӯзи ҷавонони Тоҷикистон» – 23 май ва «Бистсолаи омӯзиш ва рушди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маориф» (солҳои 2020-2040). –Душанбе. –2023. –С. 10–14.

[10-М]. Самадов, А.С. Комплексоилшавии нукра(І) бо 1,2,3-бензотриазол дар маҳлули обӣ / А.С. Самадов, Х.Я. Хусенов, Б. Назирмадов, **Ч.Н. Ҳакимов** / Маводи III конференсияи илмӣ – амалии олимони ҷавони ДМТ баҳшида ба «Рӯзи ҷавонони Тоҷикистон» – 23 май ва «Бистсолаи омӯзиш ва рушди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маориф» (солҳои 2020-2040). – Душанбе. –2023. –С. 6–10.

[11-М]. Самадов, А.С. Константы протонизации L-валина в водном растворе при 298,2–318,2 К / А.С. Самадов, Дж.Н. Хакимов, Э.Ф. Файзуллозода, А.Ф. Степнова, А.В. Кузин / II Международная научная конференция. РУДН. –Москва – 2023. – С.159-160.

[12-М]. Файзуллозода, Э.Ф. Системабандии ҳосиятҳои протолитии баъзе аминокислотаҳои алифатӣ / Э.Ф. Файзуллозода, А.С. Самадов, **Ч.Н. Ҳакимов** / Маводи конференсияи умумидонишгоҳии илмию назариявии ҳайати устодону кормандони Донишгоҳи миллии Тоҷикистон баҳшида ба «30-юмин солгарди қабули Конститутсияи Ҷумҳурии Тоҷикистон», «Соли маърифати ҳуқуқӣ эълон шудани соли 2024» ва «Бистсолаи омӯзиш ва рушди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маориф (солҳои 2020-2040)». –Душанбе. –2024. –С. 52-56.

[13-М]. Самадов, А.С. Таъсири муҳити маҳлул ба константаҳои протонизатсияи валин / И.Р. Мирзоев, А.С. Самадов, **Ч.Н. Ҳакимов** // маводи конференсияи байналмиллалии илмию амалӣ «Ҷабҳаҳои биофарматсевтии таҳияи маводи доруворӣ». – Душанбе. –2024. –С. 184-190.

[14-М]. Самадов, А.С. Влияние электронных эффектов радикалов некоторых алифатических аминокислот на комплексообразующие свойства серебра(І) и их протолитических свойств / А.С. Самадов, **Дж.Н. Хакимов**, А.Ф. Степнова, А.В. Кузин, Э.Ф. Файзуллозода / Сборник материалов международной научно-практической конференции на тему “Комплексные соединения и аспекты их применения”. –Душанбе. –2025. –С. 14-17.

[15-М]. Каримов, М. Омӯзиши раванди комплексоилшавии мис(II) бо глитсин дар маҳлули обӣ / М. Каримов, **Ч.Н. Ҳакимов**, А.С. Самадов, Э.Ф. Файзуллозода // Маводи конференсияи байналмиллалии илмию амалӣ дар мавузи

“Химияи таҳлилӣ ва аҳамияти он дар рушди илмҳои табиатшиносӣ ва техникаӣ”. –Душанбе. –2025. –С. 130-134.

[16-М]. Каримов, М. Хосияти кислотагӣ - асосии серин дар маҳлули обӣ / М. Каримов, **Ч.Н. Ҳакимзода**, А.С. Самадов, Э.Ф. Файзуллозода // Маводи конференсияи байналмилалӣ илмию амалӣ дар мавузи “Химияи таҳлилӣ ва аҳамияти он дар рушди илмҳои табиатшиносӣ ва техникаӣ”. –Душанбе. –2025. –С. 182-185.

[17-М]. **Ҳакимзода, Ч.Н.** Влияние индуктивного эффекта на протолитические свойства глицина, α - и β -аланина. Изменения их устойчивости комплексных соединений с серебром / **Ч.Н. Ҳакимзода**, А.С. Самадов, Э.Ф. Файзуллозода // Конференсияи ҷумҳуриявӣ илмию назариявӣ ҳаёти устодону кормандон ва унвонҷӯёну докторантони Донишгоҳи миллии Тоҷикистон бахшида ба «Солҳои рушди иқтисоди рақамӣ ва инноватсия (солҳои 2025- 2030)», «700-солагии шоири ғазалсарои тоҷику форс Ҳофизӣ Шерозӣ» ва «115-солагии Шоири халқии Тоҷикистон Боқӣ Раҳимзода». –Душанбе. – 2025. –С. 482-490.

[18-М]. Нарзикулозода, М.М. Хосияти кислотагӣ – асосии баъзе аминокислотаҳои ароматӣ дар маҳлулҳои обӣ / М.М. Нарзикулозода, **Ч.Н. Ҳакимзода**, Э.Ф. Файзуллозода // Конференсияи ҷумҳуриявӣ илмию назариявӣ ҳаёти устодону кормандон ва унвонҷӯёну докторантони Донишгоҳи миллии Тоҷикистон бахшида ба «Солҳои рушди иқтисоди рақамӣ ва инноватсия (солҳои 2025- 2030)», «700-солагии шоири ғазалсарои тоҷику форс Ҳофизӣ Шерозӣ» ва «115-солагии Шоири халқии Тоҷикистон Боқӣ Раҳимзода». –Душанбе. –2025. –С. 490-496.

АННОТАЦИЯ

к диссертационному исследованию Хакимзода Джумахона Немона на тему: «Влияние электронного эффекта алифатических аминокислот на их протолитические и комплексообразующие свойства с ионами серебра(I) в водных растворах», на соискание учёной степени доктора философии (PhD), доктор по специальности 6D060600 – «Химия» (6D060605 – Физическая химия)

Ключевые слова: pH-метрия, потенциометрия, аминокислоты, кислотно-основные свойства, константа протонирования, электронные эффекты, влияние температуры, константа устойчивости, комплексообразование.

Объект исследования: протолитические свойства алифатических аминокислот, комплексообразование серебра(I) с алифатическими аминокислотами, потенциометрия, pH-метрия, спектрофотометрия.

Цель работы: изучение кислотно-основных свойств некоторых алифатических аминокислот в водных растворах, расчет значений константы протонирования и индуктивного эффекта боковых радикалов аминокислот, установление закономерностей в ряду изучаемых аминокислот, а также выявление влияния констант протонирования на устойчивость комплексов серебра(I).

Методика исследования. Метод pH-метрии, метод потенциометрии, метод спектрофотометрии, компьютерные программы «Excel», «ChemSketch» и др. Результаты проведённых экспериментов были обработаны с помощью уравнений кривых титрования слабых двух- и трёхосновных кислот с сильным основанием, уравнения Бьеррума и расчёта устойчивости комплексов по методике Шварценбаха.

Научная новизна. Впервые установлены закономерности влияния индуктивного эффекта боковых радикалов алифатических аминокислот на их кислотно-основные свойства. Также для изучения протолитических свойств аминокислот эксперименты проведены в широком интервале температур (278,2 – 318,2 К). Впервые установлено, что устойчивость комплексов серебра(I) с алифатическими аминокислотами закономерно изменяется с изменением константы протонирования лигандов. На основе проведённого анализа в интервалах температур $T = 278,2 - 318,2$ К определены термодинамические величины образующихся комплексов серебра(I) с данными аминокислотами.

Рекомендации по практическому применению результатов исследований. Полученные данные о кислотно-основных свойствах аминокислот могут быть использованы в качестве справочного источника в областях химии растворов, физической химии и координационной химии. На основе результатов протолитических исследований аминокислот можно изучить процесс комплексообразования серебра(I) и других металлов d-блока с этими аминокислотами и определить устойчивость комплексов в зависимости от констант протонирования аминокислот. Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс при преподавании спецкурсов, таких как «pH-метрия в комплексообразовании», «Потенциометрия», «Спектрофотометрия в комплексообразовании», а также используются для выполнения научно-исследовательских работ студентов, магистрантов, аспирантов и соискателей.

АННОТАТСИЯ

ба таҳқиқоти диссертатсионии Ҳакимзода Ҷумахон Немон дар мавзӯи: «Таъсири эффекти электронии аминокислотаҳои алифатӣ ба ҳосиятҳои протолитӣ ва комплексҳосилшавии онҳо бо ионҳои нукра(I) дар маҳлулҳои обӣ», барои дарёфти дараҷаи илмӣ доктори фалсафа (PhD), доктор аз рӯи ихтисоси 6D060600-«Химия» (6D060605-Химияи физикӣ)

Калидвожаҳо: рН-метрия, потенциометрия, аминокислотаҳо, ҳосиятҳои кислотагӣ-асосӣ, константаи протонидан, эффектҳои электронӣ, таъсири ҳарорат, константаи устуворӣ, комплексҳосилшавӣ.

Объекти таҳқиқот: ҳосиятҳои протолитии аминокислотаҳои алифатӣ, комплексҳосилшавии нукра(I) бо аминокислотаҳои алифатӣ, потенциометрия, рН-метрия, спектрофотометрия.

Мақсади кор: омӯзиши ҳосиятҳои кислотагӣ-асосии баъзе аминокислотаҳои алифатӣ дар маҳлулҳои обӣ, ҳисоби қиматҳои константаҳои протонидан ва эффектҳои индуктивии радикалҳои паҳлуии аминокислотаҳо, таъини қонуният дар қатори аминокислотаҳои омӯхташаванда, инчунин ошкорнамоии таъсири константаи протонидан ба устувории комплексҳои нукра(I).

Усулҳои таҳқиқот. Усули рН-метрӣ, усули потенциометрӣ, усули спектрофотометрӣ, барномаҳои компютерии «Excel», «ChemSketch» ва ғ. Натиҷаҳои таҷрибаҳои овардашуда бо ёрии муодилаи қатхатаҳои титронидани кислотаҳои заифи ду- ва сеасоса бо асосҳои қавӣ, муодилаи Бьеррум, ва ҳисоби устувории комплексҳо аз рӯи методикаи Шварсенбах қоркард шудаанд.

Навгониҳои илмӣ. Бори аввал қонунияти таъсири эффекти индуктивии радикалҳои паҳлуии аминокислотаҳои алифатӣ ба ҳосиятҳои кислотагӣ-асосии онҳо таъин карда шуд. Инчунин барои омӯзиши ҳосиятҳои протолитии аминокислотаҳо таҷрибаҳо дар ҳудуди васеи ҳарорат (278,2 – 318,2 К) гузаронида шуд. Бори аввал таъин карда шуд, ки устувории комплексҳои нукра(I) бо аминокислотаҳои алифатӣ аз рӯи қонунияти муайян бо тағйирёбии константаҳои протонидани лигандҳо тағйир меёбад. Дар асоси таҳлилҳои овардашуда дар ҳудуди ҳарорати $T = 278,2 - 318,2$ К бузургҳои термодинамикии комплексҳои ҳосилшудаи нукра(I) бо аминокислотаҳои мазкур муайян карда шуд.

Тавсияҳо оид ба истифодаи амалии натиҷаҳои таҳқиқот. Маълумотҳои бадастовардашуда дар бораи ҳосиятҳои кислотагӣ-асосии аминокислотаҳоро метавон ба сифати манбаъҳои маълумотӣ дар соҳаҳои химияи маҳлулҳо, химияи физикӣ ва химияи координатсионӣ истифода бурд. Дар асоси натиҷаҳои таҳқиқотҳои протолитии аминокислотаҳо, метавон раванди комплексҳосилшавии нукра(I) ва дигар металҳои d-блокро бо ин аминокислотаҳо омӯхт ва устувории комплексҳоро вобаста аз константаҳои протонидани аминокислотаҳо муайян кард. Натиҷаҳои қори диссертатсионӣ дар раванди таълим ҳангоми тадриси курсҳои махсус ба монанди «рН-метрия дар комплексҳосилшавӣ», «Потенциометрия», «Спектрофотометрия дар комплексҳосилшавӣ» ворид карда шуда, инчунин барои иҷроиши қорҳои илмӣ-таҳқиқотии донишҷӯён, магистрантон, аспирантон ва унвонҷӯён истифода мебарданд.

ABSTRACT

of the dissertation research by Khakimzoda Jumakhon Nemon on the topic: «Influence of the electronic effect of aliphatic amino acids on their protolytic and complex-forming properties with silver(I) ions in aqueous solutions» submitted for the degree of Doctor of Philosophy (PhD), Doctor of specialty 6D060600 – «Chemistry» (6D060605 – Physical Chemistry)

Keywords: pH-metry, potentiometry, amino acids, acid-base properties, protonation constant, electronic effects, temperature effect, stability constant, complex formation.

The object of research: protolytic properties of aliphatic amino acids, complex formation of silver(I) with aliphatic amino acids, potentiometry, pH-metry, spectrophotometry.

The purpose of the work: study of the acid-base properties of certain aliphatic amino acids in aqueous solutions, calculation of protonation constant values and the inductive effect of amino acid side chains, determination of trends within the series of amino acids studied, and assessment of the influence of protonation constants on the stability of silver(I) complexes.

Research methodology. Methods employed included pH-metry, potentiometry, and spectrophotometry, alongside software such as Excel and ChemSketch. The experimental results were processed using equations for the titration curves of weak di- and triprotic acids with a strong base, the Bjerrum equation, and calculations of complex stability based on the Schwarzenbach method.

Scientific novelty. Regularities governing the influence of the inductive effect of aliphatic amino acid side chains on their acid-base properties have been established for the first time. Experiments were also conducted over a wide temperature range (278.2–318.2 K) to investigate the protolytic properties of the amino acids. It was determined for the first time that the stability of silver(I) complexes with aliphatic amino acids varies systematically with changes in the ligand protonation constants. Based on the analysis performed, thermodynamic parameters for the silver(I) complexes formed with these amino acids were determined for the temperature range of 278.2–318.2 K.

Recommendations for the practical application of research results. The data obtained on the acid-base properties of amino acids can serve as a reference source in the fields of solution chemistry, physical chemistry, and coordination chemistry. Based on the results of protolytic studies of amino acids, it is possible to investigate the complexation of silver(I) and other d-block metals with these amino acids and to determine complex stability in relation to amino acid protonation constants. The findings of this dissertation have been incorporated into the curriculum for specialized courses such as "pH-metry in Complexation," "Potentiometry," and "Spectrophotometry in Complexation" and are utilized in the research activities of undergraduate, master's, and doctoral students, as well as other researchers.