

Əlyazması hüququnda

SEVİNC NƏSİB qızı OSMANOVA

MANQAN VƏ RENİUMUN TİOAMİNTURŞULARLA
KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİNİN SİNTEZİ, QURULUŞ VƏ
XASSƏLƏRİ

İxtisas: 2303.01 – Qeyri-üzvi kimya

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

BAKI – 2017

İş Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: Akademik **Ə.Ə.Məcədov**

Rəsmi opponentlər: kimya üzrə elmlər doktoru, professor
G.Z.Süleymanov

kimya üzrə elmlər doktoru, professor
F.M.Çıraqov

Aparıcı təşkilat: Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti
("Kimya və qeyri-üzvi maddələrin texnologiyası"
kafedrası)

Dissertasiyanın müdafiəsi "____" _____" 2017-ci il tarixində saat ____ da AMEA-nın akad. M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdindəki – D.01.021 şifrlı Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Az1143, Bakı şəhəri, H.Cavid prospekti 113.
E-mail: kqki@kqki.science.az.

Dissertasiya ilə Azərbaycan MEA-nın akad. M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat "____" _____ 2017-ci il tarixində göndərilmişdir.

Dissertasiya Şurasının elmi katibi,
k.ü.f.d., b.e.i.

_____ **S.Ə.Əliyeva**

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

İşin aktuallığı. Manqan və reniumun kompleks birləşmələrinin sintezi, onların quruluş və xassələrinin öyrənilməsi koordinasiya birləşmələr kimyasının son 20 ildə ən intensiv tədqiq olunan istiqamətlərindən biridir. Buna səbəb hal-hazırda bu keçid sırası elementlərinin müxtəlif tərkibli donor atom saxlayan üzvi əsaslarla əmələ gətirdikləri kompleks birləşmələrin sənayenin, kənd təsərrüfatının və tibbin müxtəlif sahələrində istifadə olunması və yeni tətbiq sahələrinin, məsələn, renium izotoplarının onkoloji tədqiqatlarda diaqnostik material kimi istifadə olunma imkanlarının yüksək olmasının müəyyən edilməsidir. Bununla bərabər texnikanın yüksək texnologiyalar və yeni metodlar tələb edən bir sıra sahələrində (kosmik cihazqayırma, elektronkada) reniumun birləşmələrindən yüksək keyfiyyətli renium örtüklərinin, neft kimyası və neft emalı sənayesi üçün effektiv katalizatorların alınmasında istifadə olunur.

Manqan biogen element olub, orqanizmdə bioloji proseslərin katalizində mühüm rol oynayır. Manqan(II)-in müxtəlif üzvi liqandlarla, əsasən aminturşularla birləşmələri bitkilər üçün həyati vacib mikroelementlərin donorlarıdır. Bu birləşmələr bitkilər tərəfindən yaxşı mənimsənilməsinə görə metalların mineral duzları ilə müqayisədə daha effektivdir və liqandın fəallığı hesabına kənd təsərrüfatı bitkilərinin böyüməsinə, inkişafına müsbət təsir göstərir və məhsuldarlığı artırır.

Aminturşulara olan maraq yalnız onların bioloji rolu ilə deyil, həm də müxtəlif təbiətli birləşmələr əmələ gətirmə qabiliyyətinə malik olmasındadır. Qeyd etmək lazımdır ki, aminturşuların metal ionları ilə kompleks əmələ gətirə bilən ən azı iki funksional qrupu var. Hal-hazırda mikroelementlərin orqanizmdə çatmaması ilə əlaqədar olan xəstəliklərin profilaktikası və müalicəsində aminturşuların bu elementlərlə kompleks birləşmələrindən istifadə edilir. Bu birləşmələr sırasında xelat tipli birləşmələr intensiv tədqiq olunur və onlara maraq böyükdür.

Ədəbiyyat materiallarının təhlilindən görünür ki, manqan(II) və reniumun(IV) tioaminturşularla kompleks birləşmələri haqqında məlumat çox azdır. Bu kompleks birləşmələrin məhlulda xassələri isə praktiki olaraq öyrənilməmişdir. Ona görə də təqdim olunan dissertasiya işində Mn(II) və Re(IV)-un 2-amin-3-merkaptopropion (sistein, Cys) və 2-amin-4-metiltiobutan (metionin, Met) turşuları ilə kompleks birləşmələrinin sintezi üsulları işlənmiş, sintez olunmuş kompleks birləşmələrin müxtəlif mühitlərdə quruluşu və xassələri öyrənilmişdir.

Dissertasiya işi bu sahədə sistemativ aparılan elmi-tədqiqat işinin bir hissəsi olub AMEA-nin akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun apardığı elmi tədqiqat işlərinə müvafiq olaraq «Molekulyar maqnitlər, keçiricilər, metal örtüklər və selektiv sorbentlərin alınması üçün komplekslər və metal üzvi birləşmələrin sintezi, quruluş və xassələrinin tədqiqi» mövzusu çərçivəsində yerinə yetirilmişdir (dövlət qeydiyyatı № 0115Az2102).

İşin məqsədi manqan(II) və reniumun(IV) tioaminturşularla kompleks birləşmələrinin sintez üsullarının işlənilib hazırlanması və sintez olunmuş birləşmələrin fiziki-kimyəvi, o cümlədən optik, maqnit, katalitik və biokimyəvi xassələrinin tədqiqindən ibarət olmuşdur.

Qarşıya qoyulan məqsədə nail olmaq üçün, aşağıda göstərilən məsələlər həll edilmişdir:

-Manqan(II) və reniumun(IV) tioaminturşularla kompleks birləşmələrinin sintez üsulları işlənilib hazırlanmışdır;

-Sintez olunmuş polikristal birləşmələrin rentgen difraktoqramları, elektron diffuzəksetmə (EDƏE), infraqırmızı (İQ), elektron paramaqnit rezonansı (EPR) spektrləri, termoqramları (TQ) çəkilmiş və onların əsasında sintez olunmuş komplekslərin tərkibi və quruluşu, fiziki-kimyəvi, o cümlədən optik, maqnit və termiki xassələri, termiki davamlılığı, termiki parçalanma məhsulları müəyyən edilmişdir;

-Sintez olunmuş komplekslərin su məhlullarının turş, neytral və qələvi mühitlərdə ultrabənövşəyi və görünən sahə (UB/GS) elektron udma spektrləri (EUS), işığın dinamik səpilməsi (İDS) histoqramları, EPR spektrləri çəkilmiş və təhlil edilmişdir;

-Sintez olunmuş Mn(II) və Re(IV) kompleks birləşmələrinin uyğun olaraq bioloji və katalitik xassələri tədqiq edilmişdir.

İşin elmi yeniliyi. İlk dəfə olaraq Mn(II) və Re(IV)-un tioaminturşularla - sistein, metioninlə müxtəlif mühitlərdə (turş, neytral və əsasi) kompleks birləşmələri sintez edilmiş, onların tərkibi, quruluşu, optik, maqnit və termiki xassələri müəyyən edilmişdir:

- Müəyyən edilmişdir ki, reniumun halogenid birləşmələrinin müxtəlif qatılıqlı hidrogen xlorid və hidrogen bromid turşuları mühitində tioaminturşularla qarşılıqlı təsiri nəticəsində alınmış kompleks birləşmələrin tərkibi və quruluşu turşuların qatılığı və mühitin pH-dan asılı olaraq dəyişir;

- Termoqravimetrik, infraqırmızı və rentgenfaza analiz (RFA) metodlarının birgə tətbiqi ilə sintez edilmiş kompleks birləşmələrin termiki

parçalanma mərhələləri və bu mərhələlərdə alınan bərk reaksiya məhsullarının tərkibi müəyyənləşdirilmiş, termiki parçalanmanın son məhsullarının Mn və Re oksidlərindən ibarət olduğu göstərilmişdir;

- İlk dəfə olaraq işığın dinamik səpilməsi metodunun tətbiqi ilə sintez olunmuş komplekslərin mühitin pH-ından asılı olaraq stabilliyi tədqiq edilmiş, turş mühitdə molekulyar komplekslərin, neytral və zəif qələvi mühitdə nano-, mikro-ölçülü aqreqatların və qələvi mühitdə komplekslərin dağılması və Mn(Re)-un oksid-hidroksidləri şəklində çökməsi müəyyən edilmişdir;

- Mn(II) və Re(IV)-un tioaminturşularla kompleks birləşmələrinin su dispersiyalarında (neytral, zəif qələvi mühitlərdə) hidroliz məhsullarının- oksid/hidroksid zərrəciklərinin, aqreqatlarının ölçülərinin zaman, temperatur və qatılıqdan asılılığı müəyyən edilmişdir;

- Sintez edilmiş manqanın(II) sisteinli kompleksinin buğda bitkisinin boy artımını stimullaşdırdığı və cücərtilərdə xlorofil piqmentinin miqdarını artıran reagent kimi aktivlik göstərdiyi müəyyən edilmişdir;

- Renyumun(IV) sisteinli və metioninli kompleks birləşmələrinin əsasında hazırlanmış və metanı benzola dehidrotsiklləşdirən, kiçik kütləli olefinlərin metatezisini aparan katalitik sistemlərdə reniumun paramaqnit mərkəzləri, intermediatları, onların elektron və spin halları müəyyən edilmişdir.

İşin praktiki əhəmiyyəti. Sintez edilmiş Mn(II) komplekslərinin (sisteinlə) müxtəlif qatılıqlı su məhlulları hazırlanmış və buğda toxumlarına təsiri yoxlanılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, kompleks birləşmələr toxumların cücərməsinə, cücərtilərin böyüməsinə stimullaşdırıcı təsir göstərir və Mn(II) komplekslərinin toxumların cücərməsinə müsbət təsirin optimal qatılığı (kütlə %-i ilə) 0,003- 0,004 %-dir. 20 günlük göstərilən qatılıqlı məhlulla suvarılmış buğda cücərtilərində xlorofil piqmentinin miqdarının nəzarət və digər qatılıqlara nisbətən daha çox olduğu müəyyən edilmişdir. Aparılmış təcrübələr və alınmış nəticələr bu birləşmələrin yeni, səmərəli istifadə istiqamətlərini göstərir.

Renyumun(IV) kompleks birləşmələri əsasında hazırlanmış sistemlər katalizator kimi yoxlanılmış və göstərilmişdir ki, reniumun sisteinli və metioninli kompleksləri alüminium üzvi birləşmələrlə birgə olefinlərin metatezisinin effektiv katalizatorları kimi istifadə edilə bilər. Eyni zamanda göstərilmişdir ki, reniumun(IV) tioaminturşu komplekslərinin zəif turşu məhlullarından alüminium oksidi səthinə otaq temperaturunda çökdürülməsi və 973 K-də hava axınında közdənilməsi nəticəsində alınan ReO_x/Al_2O_3 əsaslı oksid nümunələr metanın benzola qədər dehidrotsiklləşmə reaksiyasının aktiv katalizatorlarıdır.

Müəllifin şəxsi iştirakı. Dissertasiya işinin yerinə yetirilməsi ilə əlaqədar həll olunan məsələnin qoyuluşu, qarşıda duran məqsədə çatmaq üçün irəli sürülən ideyaların formalaşdırılması, tədqiqatların, təcrübələrin aparılması, alınan nəticələrin izahı və ümumiləşdirilməsi zamanı əsas aparıcı rol müəllifə məxsus olmuşdur.

İşin həcmi və quruluşu. Dissertasiya işi giriş, dörd fəsil, nəticə və 216 adda istifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısı daxil olmaqla 162 səhifədən ibarətdir. Aparılmış tədqiqatların nəticələri 45 şəkil və 8 cədvəldə verilmişdir.

İşin aprobeasiyası. Dissertasiya işinin materialları müxtəlif yerli və beynəlxalq konfranslarda məruzə və müzakirə edilmişdir: Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” VII Respublika Elmi Konfransının materialları (Bakı, 2013), “Gənc alimlərin III Respublika İnnovativ ideya yarmakası”nın materialları (Bakı, 2013), Akademik M.F.Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları (Bakı, 2013), European Innovation Convention “1st International scientific conference” (Vienna, 2013), Третья всероссийская научная конференция “Успехи синтеза и комплексообразования”, (Москва, 2014), Baku World Forum of Young Scientists (Baku, 2014), 26th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-26) (Istanbul, 2014), International Conference “The problem of the origin of life” and youth scientific school “Molecular and cellular basis of the early evolution of life” (Moscow, 2014), XXVI симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 2014), 1st International Scientific Conference of young scientists and specialists “The role of multidisciplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences (Earth, Technical and Chemical)” dedicated to the Oil Workers Day of Azerbaijan Republic and 20th anniversary of the Contract of the Century (Baku, 2014), XXVII симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 2015), VII Международная школа с элементами научной школы для молодежи «Физическое материаловедение» сборник материалов, (Тольятти, 2016), XXVIII симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 2016), “Catalysis-Novel Aspects in Petrochemistry and Refining” (Berlin, 2016), “XXI əsrdə dünya elminin inteqrasiya prosesləri” gənclərin beynəlxalq elmi forumu (Gəncə, 2016), 2nd International Turkic World Conferance On Chemical Sciences and technologies (Scopje, 2016), “Müasir təbiət elmlərinin aktual problemləri” mövzusunda beynəlxalq elmi konfrans (Gəncə, 2017)

Nəşrlər: Dissertasiya işinin mövzusunə dair 6 elmi məqalə və konfrans - simpozium məruzələrinin 17 tezişi dərc olunmuşdur.

İşin məzmunu

Girişdə işin aktualığı, qarşıya qoyduğumuz məqsəd, işin elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti göstərilmişdir.

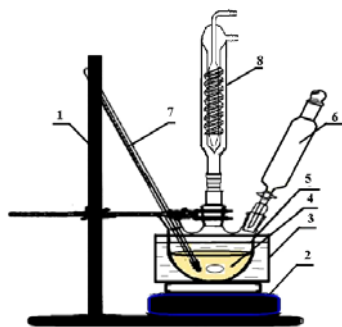
Birinci fəsildə müxtəlif oksidləşmə dərəcəli manqan və reniumun kompleks birləşmələrinin müxtəlif aminlər, aminturşular, karbon turşuları ilə kompleks birləşmələrinin sintezi və tədqiqinə aid ədəbiyyat materialları müqayisəli təhlil olunmuşdur.

İkinci fəsildə işdə başlanğıc maddə kimi istifadə olunan birləşmələrin alınma üsulları və alınmış maddələrin tədqiqi zamanı istifadə olunmuş fiziki-kimyəvi analiz metodları verilmiş, Mn^{2+} , Re^{4+} kationlarının tioaminturşularla müxtəlif mühitlərdə kompleks birləşmələrinin alınması üsulları şərh edilmişdir.

Təqdim olunan işdə element analizi (*TruSpec Micro*), İnfraqırmızı (İQ-) ("*Thermo Scientific*", "*Nicolet ISI10*"), ultrabənövşəyi/görünən sahə spektroskopiyası (UB/GS), ("*Shimadzu1800*"), Elektron Paramaqnit rezonansı (EPR), ("*JEOL*", "*JES-PE-3X*"), Diferensial Termiki analiz (TG - DTA) ("*NETZSCH*", "*STA 449 F3 Jupiter*") və işığın dinamik səpilməsi (İDS), ("*Horiba*", "*LB-550*") metod və cihazlarından istifadə edilmişdir.

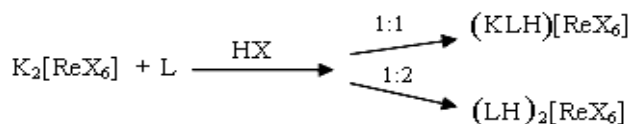
Tədqiq olunan məhlulların pH-ı "*SPER SCIENTIFIC*" firmasının (Çin) "*850056 Advanced pH Meter Kit*" markalı cihazının, özlüyü "*Anton Paar*" firmasının (Avstriya) *SVM 3000* Ştabinger vizkozimetrinin istifadəsi ilə ölçülmüşdür.

Kompleks birləşmələrin sintezi şəkil 1-də göstərilədiyi kimi əks soyuducu və termometr birləşdirilmiş 3 boğazlı kolbada aparılmışdır:

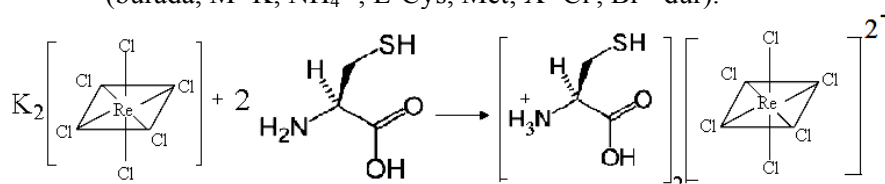


Şəkil 1. Sintez üçün qurğu: 1-ştativ; 2- qızdırıcı; 3- su hamamı; 4- maqnit qarışdırıcı; 5-üç boğazlı kolba; 6-damcı qıfı; 7- termometr; 8-əks soyuducu.

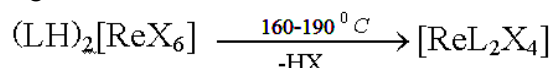
Manqanın(II) sistein və metioninlə kompleks birləşmələrinin sintezi 1:1 və 1:2 mol nisbətində aparılmış və [ML] və [ML₂] tərkibli komplekslər sintez edilmişdir. Sintez prosesində mühitin pH-nı tənzimləmək üçün HCl və KOH məhlullarından istifadə olunmuşdur. Şəraitdən asılı olaraq Mn(Cys)Cl₂, Mn(Cys)₂, Mn(Met)₂, Mn(Met)Cl₂, [MnCl(Cys)(H₂O)]·2H₂O tərkibli birləşmələrin alındığı göstərilmişdir. Aşağıdakı göstərilən sxem üzrə hidrotermal üsulla (MLH)[ReX₆], (MLH)[Re₂X₈], (LH)₂[ReX₆], (LH)₂[Re₂X₈], [ReL₂X₄] tərkibli renium(IV) kompleksləri sintez edilmişdir:



(burada, M=K, NH₄⁺; L-Cys, Met; X-Cl⁻, Br⁻ -dur).



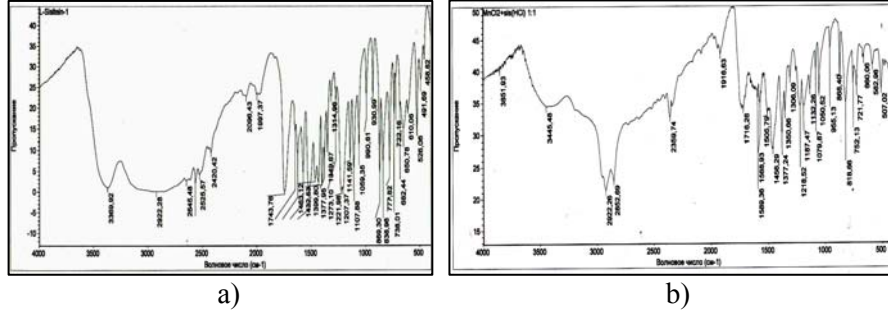
Müəyyənləşdirilmişdir ki, 6-10 mol/l turşu qatılıqlarında aminturşular ilkin mərhələdə protonlaşaraq kompleksin xarici sferasına daxil olur. Qızdırılma zamanı ilkin mərhələdə 130-150 °C temperaturda 1 mol aminturşu, 160-190 °C temperaturda isə 2-ci aminturşu molekulu daxili sferaya keçərək reniumla birbaşa koordinasiyaya daxil olur və neytral tip komplekslər əmələ gəlir.



Sintez edilmiş Re-kompleks birləşmələri 6-10 mol/l qatılıqlı Hhal turşularında, DMFA, DMSO, dioksanda yaxşı həll olur. Kompleksləri suda həll etdikdə onlar qısa müddətdə hidrolizə uğrayır. Hidroliz zamanı reniumun hidrokسيد/oksidləri əmələ gəlir..

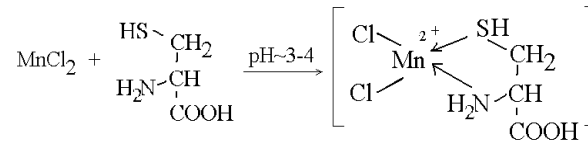
Üçüncü fəsilə sintez olunmuş kompleks birləşmələrin tərkibi, quruluşu, optik, maqnit və termiki xassələrinin infraqırmızı (İQ)-, ultrabənövşəyi/görünən sahə (UB/GS) elektron diffuz əksətmə spektroskopiyası, elektron paramaqnit rezonansı (EPR) və termiki analiz (TG/DTG/DTA) metodları ilə tədqiqinin nəticələri verilir.

Mühitin pH-dan asılı olaraq manqan müxtəlif hallarda ola bilər. Belə bir hal turş, neytral və qələvi mühitlərdə manqan ionlarının müxtəlif liqandlarla fərqli komplekslərinin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Bununla əlaqədar biz Mn və reniumun amin turşularla reaksiyalarını həm turş, həm də neytral və qələvi mühitlərdə tədqiq etmişik. Tədqiqatlar göstərir ki, Mn(II)-nin amin turşularla kompleks əmələ gətirməsinin ən ehtimalı pH intervalları pH-2-4 və pH 6-8-dir.



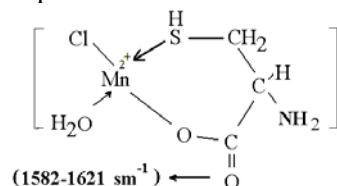
Şəkil 2. a) L-sistein və b) $[MnCl_2L]$ kompleksinin İQ-spektrləri

Kompleks birləşmənin İQ- spektrindən görüldüyü kimi (Şəkil 2.) karboksil qrupuna (-COOH) xas olan tezlik $1716 - 1720 \text{ cm}^{-1}$ intervalındadır və kompleksin ionlaşmamış formasına uyğun gəlir. Bununla bərabər kompleksin İQ-spektrində 3445 cm^{-1} və 3263 cm^{-1} tezliklərində asimmetrik valent rəqslərinə aid olan zolaqlar müşahidə olunur. Kompleksin spektrində ikinci maraqlı cəhət ondan ibarətdir ki, neytral liqandın spektrində müşahidə olunan və sulfhidril (-SH) qruplarının valent rəqslərinə uyğun gələn 2550 cm^{-1} tezlik sahəsindəki udma zolağının intensivliyi kompleksin spektrində daha zəifdir və bir qədər aşağı tezlikdə müşahidə olunur. Bunu -SH qrupunun kompleks əmələgətirici ilə koordinasiyaya daxil olması ilə izah etmək olar.



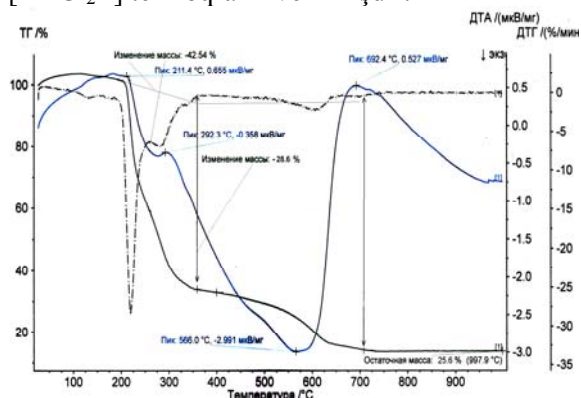
Manqanın sisteinlə pH~7 mühitində sintez edilmiş kompleksinin $[MnCl(L)H_2O] \cdot H_2O$ və liqandın spektrləri əsaslı surətdə fərqlənir. Sisteinin spektrində karboksil (-COOH) və amin (-NH₂) qruplarına uyğun intensiv udma zolaqları (1743 və 3369 cm^{-1}) vardır. Kompleksin spektrində 1582 , 1621 cm^{-1} udma zolaqları ionlaşmış karboksil qruplarına uyğundur. Amin

qruplarına məxsus udma zolaqları kompleksin spektrində də liqandın spektrində olduğu sahədə yerləşir, lakin onların intensivliyi zəif olur. 3550-3200 sm^{-1} intervalında ν_s və $\nu_{as}(\text{OH})$ enli udma zolaqları görünür. Qeyd etmək lazımdır ki, bu halda da sulfhidril (-SH) qruplarının valent rəqslərinə xas olan udma zolaqları (2550sm^{-1}) kompleksin spektrində bir qədər aşağı sürüşmüş olur. Beləliklə, kükürd atomunun aşağıda göstərilən şəkildə koordinasiya iştirakını qəbul etmək olar.



Manqan(II) və reniumun(IV) kompleks birləşmələri adi şəraitdə saxlanıldıqda heç bir dəyişikliyə məruz qalmırlar və kifayət qədər davamlıdır. Komplekslərin termiki davamlılığının və bərk qalığın müəyyənəndirilməsi məqsədi ilə kompleks birləşmələrin termiki və rentgen faza analizləri aparılmışdır. Manqan(II) və renium(IV) kompleksləri adətən 150°C -dən yuxarı temperaturalarda parçalanmağa başlayır. Göstərilmişdir ki, komplekslərin parçalanması başlanğıc maddələrin tərkib və xassələrindən asılı olaraq bir neçə mərhələdə baş verir və son bərk fazalı məhsul manqan və renium oksidlərindən ibarətdir.

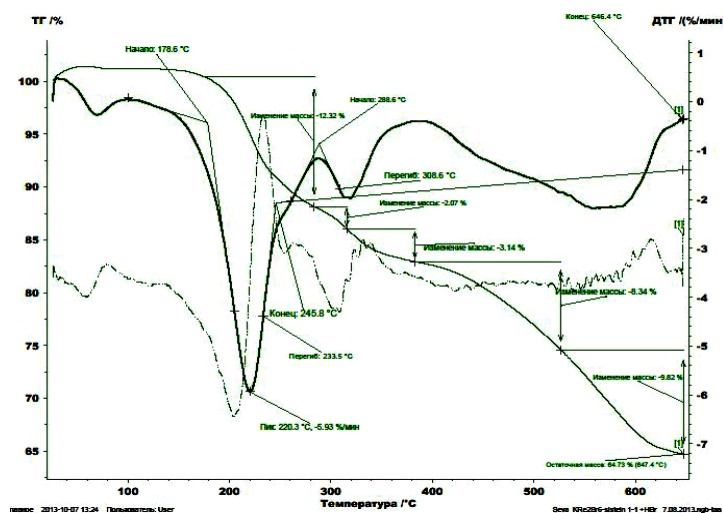
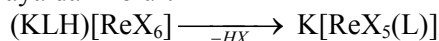
Şəkil 3-də manqanın zəif turş mühitdə sintez edilmiş kompleks birləşməsinin $[\text{Mn}^{+2}\text{Cl}_2\text{L}]$ termoqramı verilmişdir.



Şəkil 3. $[\text{Mn}^{+2}\text{Cl}_2\text{L}]$ birləşməsinin termiki analiz əyriyələri

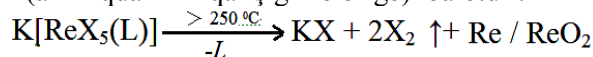
Birləşmənin termoqramından görüldüyü kimi parçalanma prosesi 2 mərhələdə başa çatır. Parçalanma prosesi ~190 °C temperaturda başlayır 700 °C temperaturda başa çatır. Parçalanmanın 190°C temperaturda başlaması onun tərkibində su molekulunun olmadığını göstərir. Maddə kütləsinin 42,54 %-i 350 °C temperatürə qədər ayrılır. Bu, kompleks birləşmənin tərkibindəki liqand hissənin ayrılmasına uyğun gəlir. İkinci mərhələ birləşmənin tam parçalanması ilə başa çatır və bu zaman maddə kütləsi 28,6 % azalır. Qalıq (25,6%) Mn-oksidlərinin (MnO·Mn₂O₃) qarışığından ibarətdir və qalığın tərkibi RFA ilə təsdiq edilmişdir.

Müəyyənləşdirilmişdir ki, renium kompleksləri 160-190°C temperatürə qədər davamlıdır. Başlanğıc məhsulların 1:1 və 1:2 mol nisbətlərində sintez edilmiş komplekslərin (KLH)[ReX₆] (şəkil 4.), (LH)₂[ReX₆] (şəkil 5.) termoqramlarından görüldüyü kimi kompleksin bütünlüklə parçalanması ~ 650 °C temperatürdə, üç mərhələdə başa çatır. Alınmış komplekslərin termiki davamlılığının azot mühitində termoqramimetrik üsulla tədqiqi göstərmişdir ki, termolizin birinci mərhələsi 130-150°C temperatürdə baş verir və bu zaman ion tipli komplekslər dehidrohalogenləşərək Anderson qruplaşmasına məruz qalır və liqand daxili sferaya keçərək metal atomu ilə birbaşa koordinasiyaya daxil olur:

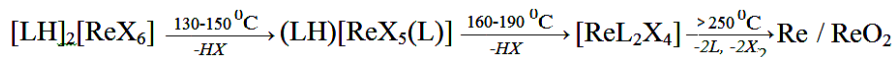


Şəkil 4. (KLH)[ReX₆] (L=L-sistein) kompleksinin termoqramı

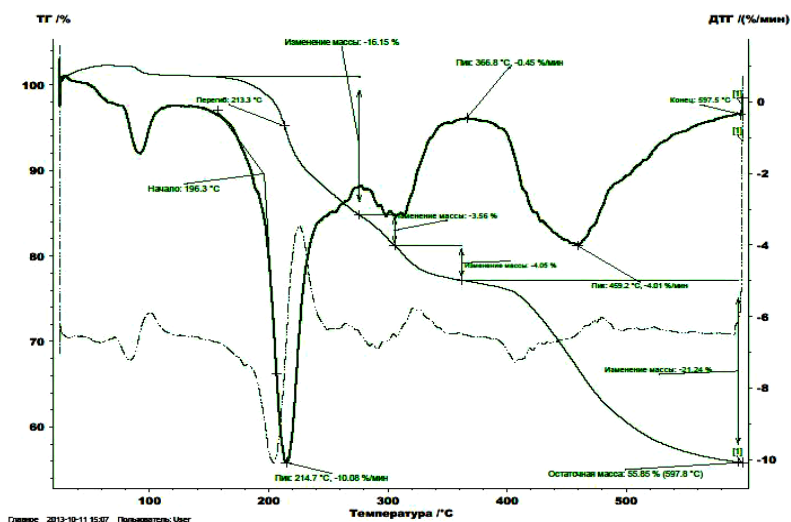
250 °C-dən yuxarı temperaturlarda kompleksin destruksiyası baş verir və bu DTA əyrisində endoeffektlə müşahidə olunur. Rentgen faza analizi ilə müəyyənləşdirilmişdir ki, termoliz prosesinin inert qaz və hava mühitində son bərk fazalı məhsulu metallik renium və renium-oksidlərindən (az miqdar KX qarışığı ilə birləşmə) ibarətdir.



İlkin komponentlərin 1:2 nisbərində sintez edilmiş qeyri-üzvi kation saxlamayan Re-sisteinat komplekslərində də termoliz prosesi oxşar gedir (şəkil 5.).



Bu halda termoliz prosesinin sonunda tigelin dibinə və divarlarına çökmüş boz rəngli metallik Re və Re/ReO₂ təbəqələri digər bərk qeyri-üzvi qarışıqlarla çirklənməmiş olur. Münsib şərait seçməklə bu üsuldən böyük praktik əhəmiyyət kəsb edən renium örtüklərinin alınmasında istifadə etmək olar.



Şəkil 5. (LH)₂[ReX₆] (L=L-sistein) kompleksinin termoqramı

Bu bölmədə həmçinin reniumun sintez olunmuş sisteinli və metioninli komplekslərinin iştirakı ilə alınmış katalizatorlarda reniumun elektron halı və lokal ətrafının quruluşu, intermediatların təbiətinin tədqiqinin nəticələri verilir. Bu komplekslər ilkin maddələr kimi metanın aromatik karbohidrogenlərə konversiyası və kiçik kütləli olefinlərin metatezisi katalizatorlarının hazırlanmasında istifadə edilmişdir.

Müxtəlif şəraitlərdə işlənmiş Re/Al_2O_3 nümunələrinin EPR spektrləri. Qeyd olunan nümunələrin EPR spektrlərinin təhlili göstərir ki, yüksək temperaturda (973 K) əvvəl oksigen axınında 1 (bir) saat müddətində oksidləşdirilmiş və sonra elə bu temperaturda 1 (bir) saat müddətində vakuumlaşdırılmış Re/Al_2O_3 nümunələri üçün 2 (iki) tip siqnal müşahidə olunur. 1-ci siqnal "il" rəbitəsi $Re = O$ olan və $5d^1$ – elektron konfigurasiyası, 1(bir) cütləşməmiş elektronu, elektron spinini $\frac{1}{2}$ olan paramaqnit Re^{6+} ionlarına aiddir. Bu siqnal cütləşməmiş elektron spinini ilə maqnit təbiətli $^{185,187}Re$ izotoplarının (hər ikisinin spinini $I=5/2$ -dir) spinləri ilə qarşılıqlı təsirin hesabına yaranan ifrat incə quruluşla xarakterizə olunur. Bu siqnal asanlıqla otaq və daha yuxarı temperaturalarda müşahidə olunur. Nümunə maye azot temperaturunda çəkildikdə müşahidə olunan intensiv, ensiz ($\Delta H=2,5$ mT) və demək olar ki, izotrop, g-faktorunun qiyməti $g = 2.001$ olan 2-ci siqnal F - tip mərkəzlərə (özündə cütləşməmiş elektron saxlayan oksigen vakansiyası) xasdır.

Re kompleksləri əsaslı Ziqler-Natta tipli sistemlərdə intermediatların EPR və İDS spektrləri

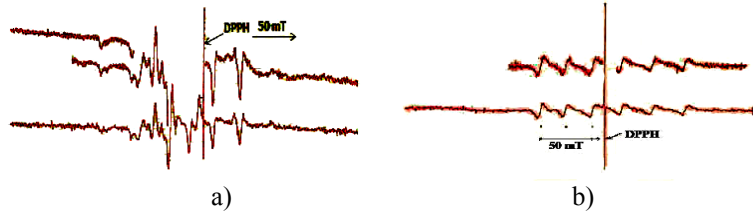
Aşağıda elektron paramaqnit rezonansı və işığın dinamik səpilməsi metodlarının birgə istifadəsi ilə reniumun sintez olunmuş amin-turşu kompleksləri və alüminium-üzvi birləşmələrindən ibarət olan Ziqler tipli sistemlərdə komponentlərin qarşılıqlı təsiri nəticəsində yaranan intermediatların tərkibi, quruluşunun tədqiqinin nəticələri verilir.

1. İşığın dinamik səpilməsi metodu ilə göstərilir ki, $[CysH]_2[ReX_6] / Et_{3-n}AlCl_n / EtOH$ tərkibli Ziqler tipli katalitik sistemlər nano-və mikro-heterogen dispers sistemlərdir və bu sistemlərdə komponentlərin qarşılıqlı təsiri nəticəsində əmələ gələn zərrəciklərin ölçüləri 10 nm-dən 2.5 mikrona qədər dəyişir. Bu sistemlərdə reaksiya şəraitindən asılı olaraq müxtəlif ölçülü supramolekulyar strukturlar, zərrəciklər müşahidə olunur.

2. Katalitik sistemlərin və komponentlərin qarşılıqlı təsiri zamanı yaranan intermediatların ultrabənövşəyi və görünən sahədə 190-1100 nm

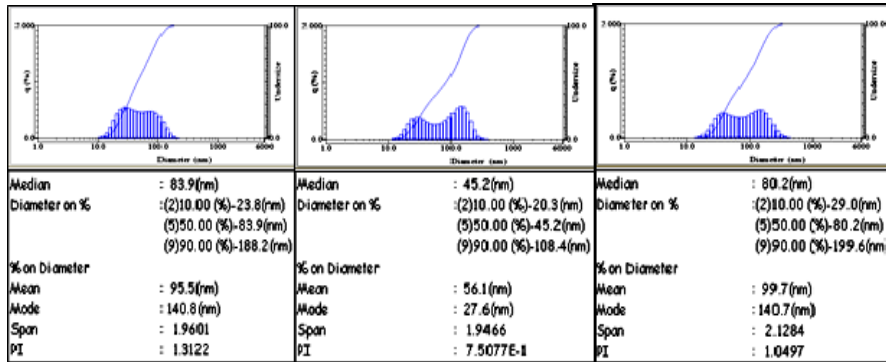
intervalında elektron udma spektrləri (EUS) çəkilmiş və göstərilmişdir ki, çox vaxt EUS spektrləri bu sistemlər üçün selektiv deyil, çox enli zolaqlar müşahidə olunur və onların birqiymətli şərhı mümkün olmur.

3.Tədqiq olunan sistemlərdə olan maqnit xassəli quruluşlar elektron maqnit rezonansı metodu ilə öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, bu sistemlərdə komponentlərin qarşılıqlı təsiri nəticəsində sistemdə elektron spini $\frac{1}{2}$ olan molekulyar quruluşlu paramaqnit renium kompleksləri əmələ gəlir və bu komplekslər otaq temperaturunda uzun müddət 4-5 gün ərzində belə stabil qalır və ilkin tərkibini və quruluşunu saxlayır. Hesab edirik ki, müşahidə olunan intermediatlar Re-karben tipli paramaqnit strukturlardır. Bu kifayət qədər stabil birləşmələrin elektron maqnit rezonans spektrləri şəkil 6-da verilir.



Şəkil 6. 77 K-də (a) və otaq temperaturunda renium əsaslı Zigler tipli sistemlərdə müşahidə olunan EPR spektrlər.

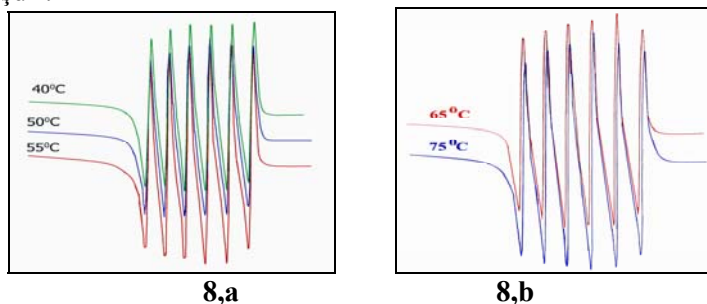
Yaranan supramolekulyar strukturların işığın dinamik səpilməsi histoqramlarının zamandan asılı olaraq dəyişmə mənzərəsi şəkil 7-də verilir.



Şəkil 7. Supramolekulyar strukturların işığın dinamik səpilməsi histoqramlarının zamandan asılı mənzərəsi

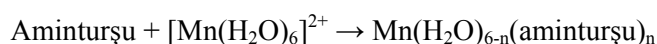
Dördüncü fəsildə Sintez olunmuş komplekslərin su məhlullarının turş, neytral və qələvi mühitlərdə ultrabənövşəyi və görünən sahə elektron udma spektrləri, işığın dinamik səpilməsi histoqramları, elektron paramaqnit rezonansı spektrləri çəkilmiş və tədqiqinin nəticələri verilmişdir.

Şəkil 8-də $MnCl_2/H_2O/sistein$ məhlullarının EPR spektrləri verilmişdir.

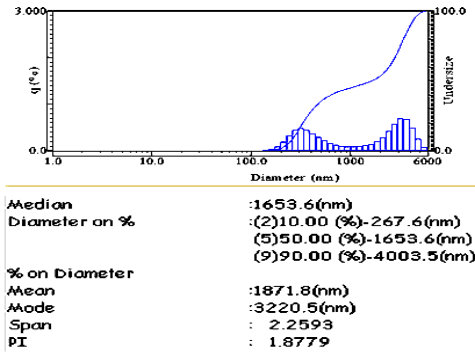


Şəkil 8. $MnCl_2 \cdot 4H_2O/H_2O/sistein$ məhlulunun 40-75⁰C temperatur intervalında çəkilmiş EPR spektrləri

Tədqiq olunan sistemlərin EPR spektrlərində 6 xəttədən ibarət olan siqnallar müşahidə olunur. Müşahidə olunan bu altı xətt manqan(II) ionunun (elektron konfigurasiyası $3d^5$ və elektron spini $5/2$ -dir) cütləşməmiş elektronları ilə ^{55}Mn izotopunun nüvə spini ($I = 5/2$) ilə qarşılıqlı təsirinin nəticəsidir və bu spektrlər Mn(II) ionlarının su məhlullarında olan $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ hekza-akva Mn(II) ionları üçün xarakterikdir. Qeyd edək ki, əmələ gələn komplekslərin tərkibi mühitin pH-dan asılıdır və bu asılılıq kəskin xarakterlidir. Turş mühidə liqandlar protonlaşmış şəkildə olur və müşahidə olunan komplekslər amin-turşu/su liqandları olan komplekslərdir.



Müəyyən edilmişdir ki, qələvi mühidə molekulyar komplekslər hidrolizə uğrayır və bu hidroliz prosesində əvvəl ölçüləri 4-5 mkm-ə qədər böyüyən aqreqatlar və prosesin sonrakı mərhələlərində bu aqreqatların çökməsi ilə Mn hidroksid-oksidlərindən ibarət ağ rəngli dispers çöküntü əmələ gəlir (Şəkil 9).



Şəkil 9. Mn-Cys kompleksinin pH~12 məhlulunun otaq temperaturunda çəkilmiş İDS histoqramı

ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. Mn(II) və Re(IV) ionlarının tioaminturşularla- sistein və metioninlə kompleksləri sintez edilmiş, onların tərkibi, quruluşu, optik, maqnit və termiki xassələri müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, turş mühitdə bu birləşmələr tərkibində protonlaşmış şəkildə tioamin turşusu molekulları olan komplekslərdir. Manqan(II) kompleksləri qələvi, renium(IV) kompleksləri isə neytral və qələvi mühitlərdə hidrolizə uğrayır və nəticədə Mn və Re-un hidrokسيد/oksid tərkibli birləşmələri məhluldan çökür.
2. Göstərilmişdir ki, Re(IV)-ün (KLH)[ReX₆] və (LH)₂[ReX₆] tərkibli kompleksləri 130-150 °C temperaturda qızdırıldıqda, bu komplekslərin tərkibindən uyğun olaraq bir və iki HX molekulu ayrılır, məlum Andersson çevrilməsi baş verir və nəticədə kompleksin xarici sferasında olan amin-turşu molekulu protonunu itirir, daxili sferaya keçir və Re ionunu birbaşa koordinasiya edir. Bu yolla göstərilən şəraitdə Re(IV) ionlarının tioaminturşularla daxilisfera kompleksləri sintez olunur.
3. Termiki analiz metodlarının və rentgen difraktometriyasının birgə tətbiqi ilə göstərilmişdir ki, sintez olunmuş Mn və Re komplekslərinin yüksək temperaturda parçalanması zamanı alınan bərk qalıq manqan və reniumun oksidləridir.
4. Manqan(II) və reniumun(IV) sistein və metioninlə kompleks birləşmələrinin tərkibinin su məhlullarında mühitin pH-dan və temperaturdan asılılığı UB/GS elektron udulma və İDS metodları ilə tədqiq edilmiş və göstərilmişdir ki, turş mühitdə manqan və reniumun tədqiq

olunan kompleksləri molekulyar quruluşudur, qələvi mühitdə bu komplekslər hidrolizə uğrayır, məhlul dispersləşir və kolloid halına keçir.

5. Göstərilmişdir ki, sintez olunmuş Mn(II) komplekslərinin zəif turş mühitdə kiçik qatılıqlı su məhlullarının EPR spektrləri Mn(II)-nin kompleks ionlarına $[Mn(H_2O)_{6-x}(LH)_x]^{2+}$ xas olan spektrlərdir. Müəyyən edilmişdir ki, qələvi mühitdə hidrolizə uğrayan Mn(II) komplekslərinin hidroksid/oksid şəkilli çöküntüləri super-paramaqnit xassəlidir. Bütün hallarda çökən maddə nümunələri eni 70-110 mT və g-faktoru 2.01-2.05, zəif asimmetriyə olan EPR spektrlərlə xarakterizə olunur. Bu EPR siqnallarının 278-383K intervalında temperaturdan asılılığı öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, bütün hallarda EPR siqnallarının intensivliyinin temperaturdan asılılığı xətti xarakter daşıyır.

6. Sintez edilmiş Mn(II) komplekslərinin (sisteinlə) müxtəlif qatılıqlı su məhlulları hazırlanmış və buğda toxumlarına təsiri yoxlanılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, kompleks toxumların cücərməsinə və cücərtilərin böyüməsinə stimullaşdırıcı təsir göstərir. Mn(II) komplekslərinin kiçik (~0,004%-li) qatılıqları toxumların cücərməsinə müsbət təsir göstərir. 20 günlük göstərilən qatılıqlı məhlulla suvarılmış buğda cücərtilərində xlorofil pigmentinin miqdarının nəzarət və digər qatılıqlara nisbətən daha çox olduğu müəyyən edilmişdir.

7. Rенийumun kompleks birləşmələri katalizator kimi yoxlanılmış və göstərilmişdir ki, reнийumun sisteinli və metioninli kompleksləri alüminium üzvi birləşmələrlə birgə olefinlərin metatezisinin effektiv katalizatorları kimi istifadə edilə bilər. Eyni zamanda göstərilmişdir ki, bu komplekslərin su məhlullarından alüminium oksidi səthinə çökdürülməsi və 973K-də hava axınında közdəldilməsi nəticəsində alınan ReO_x/Al_2O_3 tərkibli oksid nümunələr metanın benzola qədər dehidrotsiklləşmə reaksiyasının aktiv katalizatorlarıdır.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı nəşrlərdə əks olunmuşdur:

1. Osmanova S.N., Alieva N.M., Manqanın(II) sisteinlə kompleks birləşmələrinin sintezi və tədqiqi / Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların "Kimyanın aktual problemləri" VII Respublika Elmi Konfransının materialları. Bakı-2013, s. 20-21.
2. Osmanova S.N. Heksahaloqenorenatın sisteinlə komplekslərinin sintezi və fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiqi / "Gənc alimlərin III Respublika

- İnnovativ ideya yarmakası'nın materialları, Bakı, 16-20 sentyabr 2013, s. 38.
3. Османов Н.С., Кахраманова Ш.И., Кулиева Э.А., Османова С.Н., Керимова У.А., Аскерова Т.Я., Худавердиев Р.А. Синтез и исследование комплексных соединений марганца(II) с глицином и цистеином / Akademik M.F.Nağıyevin 105 iliyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları., I cild, Bakı-2013, s. 120-123.
 4. Османова С.Н., Керимова У.А., Алиева Н.М., Синтез и исследование комплексов рения(IV) с цистеином. / European Innovation Convention, 1st International scientific conference, 20–21th December, Vienna, 2013, p. 112-114.
 5. Osmanova S.N., Huseynova F.I., Akbarli G., Hasanova M.B., Coordination compounds of biologically active S-containing ligands./ Collection of abstracts Baku World Forum of Young Scientists 2014, p. 124.
 6. Османова С.Н., Меджидов А.А., Османов Н.С., Кулиева Э.А., Синтез и свойства комплексных соединений рения(IV) с цистеином. / Третья всероссийская научная конференция «Успехи синтеза и комплексообразования», Россия, г. Москва, 21-25 Апреля 2014 г., с. 136.
 7. Osmanova S.N., Mejidov A.A., Osmanov N.S., Hasanova M.B., Huseynova F.I., Complex compounds of potassium hexahalogenorhenate with methionine. / 26th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-26), 24-29 August 2014, Istanbul, Turkey, p. 101.
 8. Османова С.Н., Исмаилов Э.Г., Аббасов Я.А., Османов Н.С., Парамагнитные комплексы в каталитических системах метатезиса олефинов на основе моно-, би- и гексаядерных соединений рения по данным спектроскопии ЭПР. / XXVI симпозиум «Современная химическая физика», 20 сентября -1 октября 2014, Туапсе, Москва. с. 294.
 9. Osmanova S.N., Osmanov N.S., Ismailov E.H., Dynamic light scattering by the aqueous dispersion of MnCl₂/sulfur-containing amino acids. / International Conference “The problem of the origin of life and youth scientific school molecular and cellular basis of the early evolution of life”, Moscow , September 22-26, 2014, p. 52-53.

10. Османова С.Н., Меджидов А.А., Османов Н.С., Керимова У.А., Состав и строение водных растворов комплексов хлорида марганца с серусодержащими аминокислотами. / 1st International Scientific Conference of young scientists and specialists "The role of multidisciplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences (Earth, Technical and Chemical)" dedicated to the Oil Workers Day of Azerbaijan Republic and 20th anniversary of the Contract of the Century, Baku, Azerbaijan, 15-16 October, 2014, p. 445-446.
11. Osmanova S.N., Mejidov A.A., Osmanov N.S., Ismailov E.H., Gulalov O.M., The composition and electron spectra of aqueous dispersions of manganese(II) chloride with cysteine complexes. // National Academy of Sciences of Azerbaijan, Reports, Baku-2015, v.LXXI, №1, p. 37-41.
12. Osmanova S.N., Kerimova U.A., Osmanov N.S., Ismailov E.H., Suleymanova S.A., Dynamic light scattering by nano- and micro- sized complexes in the system $K_2Re_2Br_6/p$ -aminobenzoic acid/HBr/H₂O. // Journal of advances in Chemistry, February 12, 2015, vol.11, №3, p. 3375-3380. www.cirjac.com
13. Османова С.Н., Меджидов А.А., Османов Н.С., Ахвердиева Т.М., Сулейманова С.А., Исмаилов Э.Г., Динамическое рассеяние света водными дисперсиями комплексов хлорида марганца(II) с цистеином. / XXVII симпозиум «Современная химическая физика», 20 сентября-1 октября 2015, Туапсе, с. 284-285.
14. Osmanova S.N., Mejidov A.A., Akhverdiyeva T.M., Alieva N.M., Ismailov E.H., Electron Paramagnetic Resonance of Rhenium Complexes in the Ziegler-Natta Type Systems. / VII Международная школа с элементами научной школы для молодежи «Физическое материаловедение»; сборник материалов, Тольятти, 31 января-5 февраля 2016, с. 66.
15. Османова С.Н., Меджидов А.А., Османов Н.С., Исмаилов Э.Г., Влияние pH среды на комплексообразование Mn(II) с цистеином в водных растворах. // Бултеровские сообщения, Россия, 2016, Т.45, №2, с. 103-107.
16. Османова С.Н., Меджидов А.А., Османов Н.С., Агаева Р.М., Сулейманова С.А., Исмаилов Э.Г. Оптические, магнитные и термические свойства комплексов рения(IV) с цистеином. // Бултеровские сообщения, Россия, 2016, Т. 45, №3, с.19-23.

17. Османова С.Н., Меджидов А.А., Османов Н.С., Агаева Р.М., Сулейманова С.А., Исмаилов Э.Г. Исследование комплексообразования рения(IV) с метионином методами спектрофотометрии и динамического рассеяния света / XXVIII симпозиум «Современная химическая физика»; 19-30 сентября 2016, Туапсе, С.301-302
18. Kerimova U.A., Osmanova S.N., Ismailov E.H., Oxidative dehydrocyclization of methane over rhenium compounds/alumina catalysts / DGMK/SCI/ÖGEW/GeCatS International Conference “Catalysis - Novel Aspects in Petrochemistry and Refining” September 26 -28, 2016, Berlin, Germany.p.133.
19. Osmanova S.N. Manqanın(II) kükürd tərkibli aminturşularla komplekslərinin işığın Dinamik Səpilməsi (IDS) üsulu ilə tədqiqi / “XXI əsrdə dünya elminin inteqrasiya prosesləri” gənclərin beynəlxalq elmi forumu, 10-14 oktyabr, 2016-cı il Gəncə, Azərbaycan, s.76-77.
20. Kerimova U.A., Osmanova S.N., Ismailov E.H., CH₄/CO₂ Reforming over Ni-ReOx/Al₂O₃ Catalyst for Synthesis Gas Production / 2nd International Turkic World Conference On Chemical Sciences And Technologies (2ndITWCCST), 26-30 october 2016. Scopje, Macedonia, v.2. p.266.
21. Османова С.Н., Меджидов А.А., Сулейманова С.А., Исмаилов Э.Г. Исследование методами динамического рассеяния света и электронного парамагнитного резонанса водных дисперсий комплексов хлорида марганца(II) с цистеином. // Ж. Естественные и технические науки, Россия, 2016, №11, с. 25-29. http://www.sputnikplus.ru/zhurnal_Estestvennye_i_tehnicheskie_nauki.htm
22. Osmanova S.N., Məcidov Ə.Ə., İsmayılov E.H., Süleymanova S.A., Həməzəyeva G.N. Manqanın(II) sisteinlə müxtəlif mühitlərdə kompleks birləşmələrinin tədqiqi / “Müasir təbiət elmlərinin aktual problemləri” mövzusunda beynəlxalq elmi konfrans, 4-5 may, 2017-ci il, Gəncə, Azərbaycan, s.105-108.
23. Ismailov E.H., Osmanova S.N., Kerimova U.A. Oxidative conversion of methane over ReOx/Alumina catalysts. // Russian Journal of Chemistry and Chemical technology, 2017, v.60, №8, p.65-69. DOI: <http://dx.doi.org/10.6060/tcct.2017608.5644>

Османова Севиндж Насиб кызы
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА И РЕНИЯ С
ТИОАМИНОКИСЛОТАМИ

РЕЗЮМЕ

Диссертация посвящена синтезу комплексных соединений Mn(II) и Re(IV) с тиаминами - цистеином и метионином, изучению их состава, строения, оптических, магнитных, термических, биохимических и каталитических свойств. Показано, что в кислой среде эти соединения представляют собой комплексы с протонированной тиаминовой кислотой. В нейтральных и щелочных средах эти комплексы гидролизуются, в результате чего выпадают в осадок в виде гидроксидоксидных соединений Mn и Re. Состав, электронные и магнитные свойства осадков охарактеризованы методами рентгеновской дифрактометрии, электронной спектроскопии диффузного отражения и ЭПР. Показано, что при нагреве при температуре 130-150 °С из состава комплексов (KLH)[ReX₆] и (LH)₂[ReX₆] выделяются, соответственно, одна и две молекулы HX, имеет место перегруппировка Андерсона и в результате аминокислота теряет протон, входит во внутреннюю сферу и координирует непосредственно ион рения. Показано, что для слабых водных растворов с малой концентрацией комплексов марганца наблюдаются спектры ЭПР, характерные для комплексных ионов состава [Mn(H₂O)_{6-x}(LH)_x]²⁺.

Растворы комплексов Mn(II) с цистеином с различной концентрацией исследованы в качестве стимулятора роста пшеницы. Показано, что небольшие (~ 0,004%) концентрации комплексов Mn(II) оказывают положительное влияние на прорастание семян. Рениевые комплексы в сочетании с органическими соединениями алюминия были протестированы в качестве катализаторов метатезиса низших олефинов и использованы в качестве прекурсоров для получения катализаторов ReO_x/Al₂O₃ для реакции высокотемпературной дегидроциклизации метана. Идентифицированы зарядовое и спиновое состояния рения в каталитически активных системах указанных реакций.

Osmanova Sevinj Nasib

**SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF MANGANESE
AND RHENIUM COMPLEXES WITH THIOAMINO ACIDS**

SUMMARY

The thesis is devoted to the synthesis of the complexes of Mn(II) and Re(IV) with thioaminoacids - cysteine and methionine, to study their composition, structure, optical, magnetic and thermal properties. It is shown that in an acid medium these compounds are complexes with protonated thioamine acid. In neutral and alkaline media, these complexes are hydrolyzed, precipitating as hydroxide-oxides of Mn and Re. The composition, electronic and magnetic properties of the sediments are characterized by X-ray diffractometry, electron diffuse reflection spectroscopy, and EPR. It is shown that, when heated at 130-150 °C, one and two HX molecules are separated from the (KLH)[ReX₆] and (LH)₂[ReX₆] complexes, respectively, the Anderson rearrangement takes place and, as a result, the amino acid loses the proton, enters into the inner sphere and is coordinated directly by the rhenium ion. It is shown that for weakly acidic aqueous solutions with a low concentration of manganese complexes, EPR spectra for complex ions of the composition [Mn(H₂O)_{6-x}(LH)_x]²⁺, are observed.

Solutions of Mn(II) complexes with cysteine with different concentrations were studied as a stimulator of wheat growth. It was shown that small (~ 0.004%) concentrations of Mn (II) complexes exert a positive influence on germination of seeds. Rhenium complexes in combination with organic aluminum compounds have been tested as catalysts for the metathesis of lower olefins and used as precursors for the preparation of effective catalysts with the Al₂O₃ base for the high-temperature dehydrocyclization of methane. The charge and spin states of rhenium in the catalytically active systems of these reactions are identified. and used as precursors for the preparation of ReO_x/Al₂O₃ catalysts for the high-temperature dehydrocyclization of methane. The charge and spin states of rhenium in the catalytically active systems of these reactions are identified.

Sifariş №53. Tirajı 100 nüsxə

*“Elm” RNPM-nin mətbəəsində çap edilmişdir
(İstiqlaliyyət 28).*

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМЕНИ акад. М.Ф.НАГИЕВА**

На правах рукописи

СЕВИНДЖ НАСИБ КЫЗЫ ОСМАНОВА

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА И РЕНИЯ С
ТИОАМИНОКИСЛОТАМИ**

Специальность: 2303.01 – «Неорганическая химия»

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени доктора
философии по химии

БАКУ – 2017