

7universum.com
UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

Научный журнал
Издается ежемесячно с ноября 2013 года
Является печатной версией сетевого журнала
Universum: химия и биология

Выпуск: 2(92)

Февраль 2022

Часть 1

Москва
2022

Математическая и квантовая химия	49
ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДАМИ КВАНТО-ХИМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА И ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОННО-СТРУКТУРНЫХ И КООРДИНАЦИОННЫХ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ ГЛЮТАМИНА	49
Мардонов Уктам Мардонович Ганиев Бахтиёр Шукуруллаевич Сайфуллаев Мадийёр Солих угли Музафаров Фарух Ихтиёрович	
Неорганическая химия	55
УТИЛИЗАЦИЯ КАДМИЙ-КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА АЦЕТАЛЬДЕГИДА ИЗ АЦЕТИЛЕНА	55
Жуманазаров Акмал Рузикулович Гуро Виталий Павлович Дадаходжаев Абдулла Турсунович Ибрагимова Матлуба Анваровна	
СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА NI(II) НА ОСНОВЕ 4,4-ДИ-МЕТИЛ-3-ОКСИПЕНТАНАЛЬ ПАРА-МЕТОКСИТИОБЕНЗОИЛГИДРАЗОНА	61
Мардонов Санжар Ёкуб Оглы	
ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОМОДУЛЬНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ	65
Арипова Мадина Халимджановна Кадиров Орифжон Шарипович Тиллаев Санжар Усмонович Худайназаров Жахонгир Ортик угли Файзиева Феруза Муртазаевна Рузиева Феруза Отабековна	

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

DOI - 10.32743/UniChem.2022.92.2.12933

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДАМИ КВАНТО-ХИМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА
И ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОННО-СТРУКТУРНЫХ И КООРДИНАЦИОННЫХ
СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ ГЛЮТАМИНА**Мардонов Уктам Мардонович**

канд. хим. наук, доцент,
Бухарский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: umm30@mail.ru

Ганиев Бахтиёр Шукуруллаевич

преподаватель,
Бухарский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: b.ganiyev1990@gmail.com

Сайфуллаев Мадийр Солих угли

магистрант,
Бухарский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Бухара

Музафаров Фарух Ихтиёрович

магистрант,
Бухарский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Бухара

STUDY BY METHODS OF QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS
AND ESR SPECTROSCOPY OF ELECTRONIC-STRUCTURAL
AND COORDINATION PROPERTIES OF VARIOUS FORMS OF GLUTAMINE**Uktam Mardonov**

Candidate of Chemistry, Associate professor
of Bukhara State University,
Bukhara, Uzbekistan

Bakhtiyor Ganiyev

Lecturer
of Bukhara State University
Bukhara, Uzbekistan

Madier Sayfullaev

Master's student
of Bukhara State University,
Bukhara, Uzbekistan

Farukh Muzafarov

Master's student
of Bukhara State University
Bukhara, Uzbekistan

АННОТАЦИЯ

В данной работе приведены результаты изучения и анализа электронно-структурных и координационных свойств различных форм глутамина, с применением кватерно-химического расчета и ЭПР спектроскопии. Кванто-химические расчеты выполнены с применением программы Gaussian 09 методом теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP.

ABSTRACT

This work presents the results of the study and analysis of the electronic-structural and coordination properties of various forms of glutamine, using quat-chemical calculation and ESR spectroscopy. Quantum-chemical calculations were performed using the Gaussian 09 program by the density functional theory (DFT) method with the hybrid B3LYP functional.

Ключевые слова: аминокислоты, цвиттер-ион, молекула, заряд, структура, α -аминокарбоксовая группа (α -АКГ), амидная группа (АГ), донорно-акцепторное взаимодействие, квантово-химические расчеты, оксованадиевые комплексы, электрон-парамагнитный резонанс.

Keywords: density functional theory, zwitterion, molecule, charge, structure, α -aminocarboxyl group (α -ACG), amide group (AG), donor-acceptor interaction, quantum-chemical calculations, electron-paramagnetic resonance.

I. Введение

Разработка методов синтеза новых химических соединений, обладающих эффективной биологической и фармацевтической активностью была и на сей день остается актуальной задачей современной препаративной химии. Использование в этих целях органических соединений, содержащих различные функциональные группы с набором N,O,S-атомов и ионов металлов с nd^{1-10} -электронной конфигурацией является наиболее целесообразным подходом.

Однако, при этом не всегда удаётся достичь поставленной цели в синтезе химического соединения ожидаемого состава, строения и свойства. Для выяснения причины этих безуспешных синтезов необходимо всесторонне изучить совокупность свойств реагирующих компонентов и их реакционной способности в рамках теории строения веществ и электронной природы молекул, позволяющие прогнозировать возможности осуществления целенаправленного синтеза новых веществ с заданными свойствами.

В последнее время благодаря развитию компьютерных технологий и теоретических методов изучения появились программные обеспечения, позволяющие выполнить сложных квантово-химических расчетов (КХР) параметров распределения атомных зарядов, электронной плотности, полярности связей в сложных молекулах. На основании таких расчетов, выполняемых в рамках приложения теории строения веществ, становятся возможным изучение и точное установление электронных и геометрических особенностей атомов и функциональных групп в молекулах соединений. Исходя из полученных результатов можно прогнозировать реакционные способности нуклеофильного или электрофильного центра молекулы в химических превращениях и предпочтительную конкуренцию донорных атомов при координации полифункциональных органических веществ в качестве лигандов в донорно-акцепторных взаимодействиях [1, 2].

Одним из таких соединений с разнообразными реакционными свойствами и способами координации является глутамин, содержащий одинаковый набор (C,H,N,O) атомов, но в составе разных функциональных групп, таких как α -аминокарбоксовая – $\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ и γ -карбоксамидная – $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$.

Из-за наличия этих групп глутамин, как одна из двух амидо-аминокислот, участвует во многих биохимических процессах как и другие жизненно важные ее аналоги.

Хотя изучению биохимических аспектов этого вещества посвящены множество научных работ, но часто остается неясным вопрос различного поведения данного бифункционального вещества в химических взаимодействиях с одинаковым набором (C,H,N,O) атомов двух функциональных групп. Например, в биохимических процессах, именно благодаря атома азота амидной группы (АГ), глутамин выполняет роли основного «поставщика» гетероатомов азота в положениях N3 и N9 с участием глицинового и аспартатного остатков при формировании гетероциклов пуринового основания, необходимого для образования нуклеиновых кислот [3].

В донорно-акцепторных взаимодействиях (ДАВ) активными являются донорные атомы N,O α -аминокарбоксовой группы (α -АКГ), нежели амидной группы, образуя ионами M^{n+} акцептора комплексы, проявляя различные дентатности в качестве лиганда.

К выяснению причины совокупности проявляемых выше указанных свойств глутамином посвящено данное сообщение, предусматривающее цели изучения электронных, конформационных особенностей и химических свойств функциональных групп методами КХР и ЭПР спектроскопии.

II. Экспериментальная часть

Кванто-химические расчеты выполнены с применением программы Gaussian 09 методом теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP [1,2]. По совокупности проведенных работ, произведены расчеты зарядов на атомах по Малликену, электронной плотности и полярности связей. ЭПР спектры сняты на радиоспектрометре SE/X -2542 “Radiopan” с рабочей частотой клистрона 9,3 ГГц при 298 и 77 К в растворе ДМСО. Спектры в растворе при 298 К являются обычными изотропными спектрами индивидуальных комплексов иона VO^{2+} , состоящие из восьми линий, обусловленных сверхтонким взаимодействием $3d^1$ неспаренного электрона с ядром ^{51}V ($J = 7/2$). Положения линий ЭПР определены относительно сигнала ЭПР стабильного свободного радикала дифенилпикрилгидразила

(ДФПГ) с $g=2,0036$ и коэффициента в молекулярной орбитали - α^2 , характеризующего степень ковалентности связи M-L, вычислен по уравнению, предложенного в [4].

III. Результаты и их обсуждение

Известно, что глутамин в зависимости от pH-среды может находиться в протонированной, нейтральной, цвиттер-ионной и депротонированной формах (рис 1 а-д).

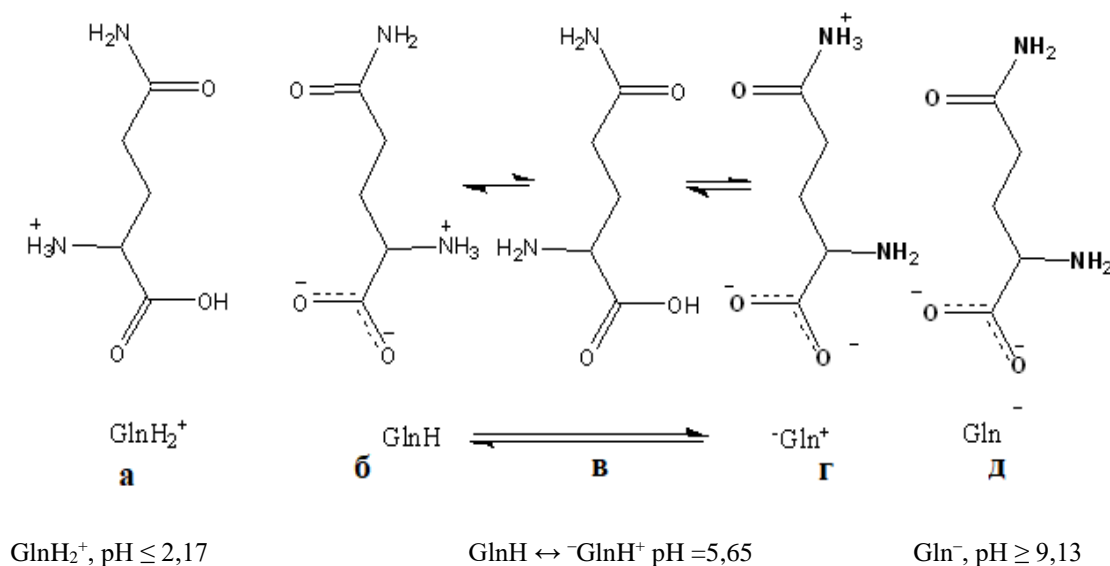


Рисунок 1. а – протонированная (катионная); б, в – цвиттер-ионная (бетаионная); в – нейтральная; д – депротонированная (анионная) формы глутамина

С учетом этой особенности для выяснения реакционной способности глутамин в выше указанных формах использовали значений распределения атомных зарядов по Малликену и полярности связей в АГ и α -АКГ (табл.1).

Известно, что при $\text{pH} \leq 2,17$ α -NH₂-группа молекулы глутамин присоединяет иона H⁺ с образованием формы GlnH₂⁺ (рис 1 а). По данным табл. 1 установлено, что протонирование группы NH₂- α АКГ приводит к уменьшению зарядов на атомах N, O АГ и общей полярности этой группы по сравнению с АГ в GlnH ↔ GlnH⁺ и Gln⁻, при этом наибольшее понижение полярности испытывает связь C=O по сравнению связей N-H^а, N-H^б этой группы. Присоединение α -NH₂-группой иона H⁺ оказывает электрооакцепторное влияние, сосредоточивая отрицательного зарядового распределения на атоме азота с повышением полярности связей N-H^с, N-H^д, N-H^е в образовавшейся

α -NH₃⁺-группе. Это приводит к усилению дифференциации полярности связей Н-ОС(-0,780), НО-С(-0,850) и >С=О(-1,020) α -АКГ.

При $\text{pH} = 5,0 \div 6,5$ устанавливается равновесие GlnH ↔ GlnH⁺ между нейтральной и цвиттерионной форм глутамин. В GlnH ↔ GlnH⁺ формах полярность связей в АГ претерпевает заметное повышение, нежели их электронные плотности по сравнению с таковыми в GlnH₂⁺. Переход глутамин в GlnH ↔ GlnH⁺ приведет к повышению полярности связей Н-ОС (-0,910), НО-С(-0,915) и >С=О(-1,054), но к минимизацию их дифференциации в α -АКГ и АГ. Уместно отметить, что в случае GlnH ↔ GlnH⁺ атом азота NH₂(амид) имеет самый наибольший отрицательный заряд (-0,7557689) по сравнению амидных атомов N в GlnH₂⁺ и Gln⁻, а также атомов азота α -NH₂-группы во всех изученных формах глутамин (табл.1).

Таблица 1.

Результаты кванта-химических расчетов молекулы глутамин в различной формах в зависимости от pH среды

Соединение	Распределение зарядов по Малликену на атомах							
	Амидная группа (АГ)			α -Аминокарбоксильная группа (α -АКГ)				
	N	C ⁵	O	N	C ²	C ¹	O ^а	O ^б
GlnH ₂ ⁺	-0.726942	+ 0,508681	-	-	-0.111286	+0.504891	-0.511691	-
GlnH	-0,757689	+ 0,503525	-	-	-0,071920	+0,517055	-0,536655	-
Gln ⁻	-0,742167	+0,476636	-	-	-0,074672	+0,430713	-0,583036	-
			0,399998	0,724295				0,347007
			0,442501	0,661833				0,398075
			0,485643	0,655043				0,566255

	Σ Электронных плотностей / Полярность (Δ –зарядов атомов)										
	Связей фрагмента амидной группы (АГ)				Связей α-аминокарбоксылного фрагмента (α-АКГ)						
	O=C<	C–N	N–H ^a	N–H ^b	H–OC	HO–C	>C=O	O–C–O	C ³ –C ⁴	C ³ –N	N–H ^c /N–H ^d /N–H ^e
GlnH ⁺ ₂	12,64/ -0,908	11,97/ -1,240	7,65 / -1,092	7,68 / -1,046	/	/	/	-	/ +0,620	/ - 0,836	-1,16/ 1,16/ -1,15
GlnH	12,72/ -0,946	11,97/ -1,260	7,74/ -1,180	7,71/ -1,08	/	/	/	-	/ +0,600	/ - -0,600	-1,13/ 1,12 / -
Gln ⁻	12,84/ -0,962	12,13/ -1,220	7,85 / -1,050	7,83 / -1,035	-	-	-	/ -1,15	/ +0,505	/ - -0,667	-0,919 / -0,921 / -

В условиях pH=8÷10 происходит полная депротонизация α-АКГ (Gln⁻), которая приводит к образованию -COO⁻ группы с почти эквивалентными атомами кислорода O^a(-0,583036) и O^b(-0,566255), сосредоточением суммарного отрицательного заряда (-1,15 у.е) в межкислородном пространстве карбоксилатной группы. Необходимо обратить внимание на то, что понижение отрицательного заряда на атоме азота и полярности связей N–H^c, N–H^d в α-NH₂, которая имеют наименьшую величину, по сравнению с таковыми в GlnH ↔ GlnH⁺ и GlnH⁺₂. В амидном фрагменте Gln⁻ аниона величина зарядов на атомах N, O по сравнению с GlnH⁺₂-катионной формой заметно больше, особенно, на амидном атоме O (на 0,0856 у.е.). В случае нейтральной молекулы GlnH на амидном атоме азота накоплен наибольший отрицательный заряд и вследствие этого сильно, но различно, поляризованы N–H^a, N–H^b связи, а полярность связи C=O меньше, чем в АГ Gln⁻ и больше, чем в GlnH⁺₂.

В целом, сравнение суммарного отрицательного заряда на атомах в АГ и α-АКГ показывает, что в зависимости от условия (pH) разница зарядов атомов α-АКГ в GlnH⁺₂ на 2,04 (45,7%) и в GlnH ↔ GlnH⁺ на 0,663 у.е. (15%) больше, чем на атомах АГ. В случае Gln⁻ анионе разница суммы зарядов имеет обратный характер, т.е. в АГ на 1.115 у.е. (26%) больше, чем в α-АКГ. В зависимости от условий по активности α-АКГ формы глутамина располагаются в ряд GlnH⁺₂ > GlnH ↔ GlnH⁺ > Gln⁻, а по активности АГ заметное преимущество наблюдается в случае нейтральной/цвиттер-ионной (GlnH ↔ GlnH⁺) и анионной (Gln⁻) формах.

По существующим до сих пор понятиям и данным литературы при образовании бетаиновой формы аминокислот, в том числе амидо-аминокислот, предпочтительным считался случай перемещение иона H⁺ от α-COOH к α-NH₂ группе (рис 1б). Однако, как становится ясным из данных КХР, преимущественным является образование данной формы глутамина с миграцией протона от α-COOH к амидной NH₂-группе. К этому может внести определенный вклад явление «амидимидная» таутомеризация в амидной группе глутамина с образованием различных конформационных ZE и ZZ резонансных форм [5].

Совокупность вышеприведенных данных и значения pH = 5,5-7,5, являющийся оптимальным условием протекания биологических процессов, указывает на то, что глутамин в этих условиях с большей вероятностью будет находиться, в основном, в цвиттер-ионной (рис 1г) и в некоторой доли нейтральной (рис 1 в) формах. Благодаря этому, становится ясной причина участия данного соединения в жизненно важных процессах, в том числе в образовании пуриновых оснований, именно посредством амидной группы.

При изучении комплексообразующих свойств глутамина в качестве полидентатного лиганда с разнообразными способами координации, видимо, необходимо учесть в совокупности электронные и структурные составляющие взаимодействия «ион металла–лиганд». В амидной группе потенциально донорные атомы N и O расположены на достаточно близком между собой расстоянии, но с наибольшим суммарным отрицательным зарядом в малом пространственном объеме. Так как, строгая геометрия sp²-гибридизированных электронных орбиталей атома C_{амид} предписывает нахождение связанных с ним атомов N и O между собой на расстояние под углом 120° в амидной группе. По причине вышеуказанных особенностей, для атомов N и O АГ наиболее выгодным является не партнерство в координировании, а наоборот, проявление монодентатности либо через атом N, либо через атом O, или, в крайнем случае, вовсе не участвовать в ДАВ с образованием очень не устойчивого четырехчленного [M(NCO)_{амид}] металлоцикла.

Анализ состава, электронной природы и строения α-аминокарбок-сильной группы указывает на присутствие разных по типу гибридизации атомы C₂(sp³), C₁(sp²) в ее составе, а также раздельного нахождения -NH₂ и -COOH групп при этих атомах углерода, соответственно. Поэтому донорные атомы N и O α-АКГ отличаются по электронной природе и пространственными возможностями от алогичных атомов в АГ.

Как отметили, что донорные атомы N и O α-АКГ расположены при атомах C₁, C₂ и аминокарбоксилатный фрагмент обладает большей конформационной гибкостью благодаря sp³-гибридизации атомных орбиталей C₂. Это способствует удобной ориентации

атомов N и O вокруг акцептирующих вакантных электронных орбиталей комплексообразователя. При этом имеется достаточно высокий суммарный отрицательный заряд (-1,15 у.е; табл. 1), локализованный между двумя атомами кислорода COO⁻ группы и играющий немаловажную роль в формировании более устойчивого пятичленного координационного [M(NC₂C₁O)] металлоцикла.

В целом, по нашему мнению, это является причиной преимущественного участия атомов азота и кислорода α-АКГ, по сравнению амидной группы глутамина, как лиганда в процессах комплексообразования.

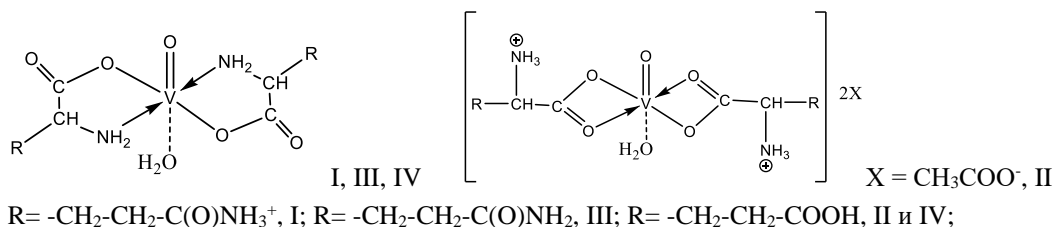
Подтверждением этих теоретических предположений могут служить экспериментальные результаты изучения строения и функции лиганда в синтезированных комплексах оксованадия (+4) с глутамином. В зависимости от pH среды синтезированы молекулярные комплексы ацетата VO⁺² состава [VO(GlnH₂H₂O)(CH₃COO)₂] (I) с глутамином и [VO(GluH₂H₂O)(CH₃COO)₂] (II) с глутаминовой кислотой при pH = 4,5-5,5 в водной среде, последующим высаливанием ацетоном и их внутрикомплексные соединения состава [VO(Gln)₂H₂O] (III) и [VO(Gln)₂H₂O] (IV) при pH = 7,5-8,5 в спиртовой среде.

По результатам ИК-спектральных исследований установлено, что аминокислоты в I, II комплексах карбоксильная группа находятся в ионизированном состоянии (-COO⁻) и аминогруппы в NH₃⁺ состоянии [6]. В соединении II глутаминовая кислота координирована через двух атомов кислорода α-COO⁻ группы бидентатно-циклически. α-NH₂ группа находится в форме NH₃⁺, поэтому координационное окружение в экваториальной плоскости комплекса состоит из [VO(O₄)] набора

атомов, что доказано методом ЭПР спектроскопии (A=104 Э, g=1,966, α²=0,81) в диметилсульфоксидном (ДМСО) растворе.

В отличие от этого, комплекс I имеет ЭПР параметры A=97 Э, g=1,971, α=0,76, которые указывают на присутствие в координационной сфере атомов кислорода и азота в экваториальной плоскости состава [VO(O₂;N₂)] и для объяснения этой разницы было сделано предположение, что в координацию, в данном случае, вступают атомы O и N амидной группы глутамина. Однако, не был выяснен вопрос, почему участвуют именно атомы O и N амидной группы, а не атомы атомы O и N α-аминокар-боксилатной группы [6].

Сопоставление ЭПР спектров комплексов I, III и IV ДМСО растворов указывает на их одинаковые параметры: A = 97 Э, g = 1,971, α = 0,76, (I); A = 96 Э, g = 1,971, α = 0,75 (III) и A = 97 Э, g = 1,971, α = 0,76 (IV). Эти параметры свидетельствуют о том, что в молекулярном комплексе глутамина и в внутрикомплексных (III и IV) соединениях координационные окружения в экваториальной плоскости состоят из одинакового набора атомов - [VO(O₂;N₂)], т.е. в I и III комплексах глутамин координирован одними и теми же атомами, через N и O α-аминокарбоксилатной группы. Это означает, что при pH = 5-6 молекула глутамина находится в виде цвиттер-иона, но лишь с той разницей, что ион H⁺ от α- COOH группы перемещается к амидной NH₂ группе, а не к α-NH₂ АКГ. Благодаря этому, α-NH₂- группа остается нейтральной и ее атом азота вместе с атомом кислорода COO-группы как в молекулярном, так и внутри-комплексных соединениях образуют металлоциклов одинакового состава.



Ответ на вопрос почему глутаминовая кислота не способна координироваться как молекула глутамина в составе комплекса II становится ясным: потому, что в её молекуле нет второй NH₂-группы, (наоборот, имеется вторая β-COOH группа), способной присоединить мигрирующего иона H⁺ от α-COOH к α-NH₂ группе.

Отметим, что, благодаря КХР, теперь представлялось возможным исправить ошибочное предположение, сделанное в [6] и установить действительный способ координации молекулы глутамина, т.е. участие атомов N и O α-АКГ в образовании связей M-L как в молекулярном комплексе (I), так и в внутрикомплексном (III) соединении с ионом VO²⁺.

Следовательно, из этого вытекает вывод, что амидная NH₂ - группа, при образовании цвиттер-ионной формы, обладает большей основностью, чем α-NH₂ группа глутамина. Исходя из этого можно заключить, что в молекулах основных аминокислот вторая аминогруппа (лизин), гуанидиновая группа

(аргинин), гетероциклические атомы азота (гистидин) являются более основными и преимущественными «потребителями» протонов при внутримолекулярной депротонизации α-COOH группы, образуя цвиттер-ионные формы. Поэтому, такие аминокислоты в качестве лигандов как в молекулярных комплексах, так и в ВКС, в основном, координируются через атомы N и O α-АКГ образуя комплексы хелатного строения.

Отметим, что глутамин и его ванадиевые координационные соединения проявляют противоопухолевые свойства против Карцино-саркомы Уокера, саркомы-45, саркомы M-1 и опухоли Эрлиха (солидная форма) [6]. Сведения [7-9], появившиеся в последние годы говорят о том, что соединения V⁺⁴/V⁺⁵ как виде неорганических, так и виде координационных соединений с органическими лигандами проявляют противораковые, противодиабетические, антибактериальные и антиоксидантные свойства. В связи с этим результаты, приведенные в данном

сообщении, является логическим продолжением подобных исследований и в перспективе откроют возможности создания биопрепаратов с заданными свойствами. В связи с этим, призываем к сотрудничеству всех специалистов и ученых, занимающихся научно-практическими исследованиями в данной области.

IV. Заключение

По результатам КХР установлено что, в цвиттер-ионной форме глутамина наибольшей вероятностью в протонированном состоянии находится атом

азота амидной группы, которая определяет реакционной способности этой аминокислоты в биохимических реакциях.

В процессах комплексообразования основными электронодонорными центрами являются атомы азота и кислорода α -АКГ, способствующие образованию с ионами металлов комплексные соединения хелатного строения.

Глутамин с ионом ванадила(II), в зависимости от pH среды, образует два типа: молекулярные и внутриклеточные соединения, но с одинаковым составом координационного окружения в экваториальной плоскости $[VO(O_2, N_2)]$ с участием атомов азота и кислорода α -АКГ.

Список литературы:

1. Koopmans T. Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms. Physica. 1993;1(1 -6): с.104-113.
2. Padmaja L, Kumar C.R, Sajan D, Joe I.H, Jayakumar V, Pettit G.R. Density functional study on the structural conformations and intramolecular charge transfer from the vibrational spectra of the anticancer drug combretastatin-A2. Journal of Raman Spectroscopy. 2009;40(4): с .419-428.
3. Л. Страйер. «Биохимия», Москва, Изд-во «Мир», 1985, Т.2, с.308.
4. Куска Х., Роджерс М. ЭПР спектры комплексов переходных металлов. М., Мир, 1970, с. 219.
5. Григоренко Б.Л., М. Хренова, А. Немухин Амид-имидная таутомеризация в боковой цепи глутамина в ферментативных и фотохимических реакциях в белках. - J. Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, DOI: 10.1039 / C8CP04817G.
6. Шодиев У.М. Координационные соединения ванадила(II) с аминокислотами. Автореферат дисс. уч. ст. канд.наук. Ташкент., 1986, 22 с.
7. Абдурахмонов С.Ф. и др. Синтез и исследование биядерных комплексов ванадила(II) на основе бис-5-оксипиразолинов // Universum: химия и биология. – 2019. – №. 12. – С. 50-55.
8. E.Kioseoglou, S. Petanidis, C.Gabriel, A. Salifoglou The chemistry and biology of vanadium compounds in cancer therapeutics Coordination Chemistry Reviews p. 62. DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.ccr.2015.03.010>.
9. I.M. El-Deen, A.F. Shoair, M.A. El-Bindary Synthesis, characterization and biological properties of oxovanadium(IV) complexes. Journal of Molecular Structure. 2018. P. 40.