



International Congress on Biological, Physical And Chemical Studies

International Congress on Biological, Physical And Chemical Studies - is an international conference platform under open access policy. The conference is led by international expert members who take an objective approach to peer review, ensuring each research paper is reviewed, edited by authors and evaluated on its own scholarly merits and research integration. Publishing and joining on the proceeding of the International Congress on Biological, Physical And Chemical Studies will ensure publishing experience and indexing possibilities on various global indexing.

Синтез И Структура Комплексных Соединений, Образованных Аминокислотами С Ионами Fe(II) И (III)

Толусова Насиба Зайнидиновна, Худойбердиева Малохат Муминовна

Лаборант кафедры химии и технологий нефти и газа Бухарского государственного университета

Аминокислоты, как специфические лиганды, образуют практически со всеми ионами металлов координационные соединения различного состава и строения, их исследования проводились всемерно (физически, химически, биологически и технологически). Среди них рассмотрим причины, по которым аминокислотные соединения ионов Fe(II) и Fe(III) привлекли особое внимание специалистов.

Реакция связывания и окислительно-восстановительные реакции между Fe(III) L(L-γ-глутамил-L-цистеинил-глицин (1) L-цистеин, N-ацетил-L-цистеин, метиловые или этиловые эфиры L-цистеина) изучены методом γ-резонансной спектроскопии (80К) и «остановленного потока» (в анаэробных условиях при pH=3 и 25°C). Единственный продукт реакции Fe(III) с лигандами имеет октаэдрическую структуру и представляет собой комплекс, содержащий Fe(II) с высоким спином. Величина квадрупольного расщепления в комплексе практически всегда меньше 3,30 мм/сек. Реакция FeCl₃ с L-γ-глутамил-L-цистеинилглицином в методе «остановленного потока» показывает быстрое образование комплекса синего цвета ((масса)=широкая линия при 625 нм) (константа скорости комплексообразования $5,2 \cdot 10^3 \text{ м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), а константа скорости его медленной реакции «разрушения» (псевдомомолекулярной) оказалась равной $60 \text{ м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Спектрофотометрически установлен состав иона Fe (III) с N-карбоксиметиласпарагиновой кислотой в водном растворе с ионной силой 0,1 М (KCl) при 25°C и pH 1,0-2,5: $\text{FeH}_2\text{L}^{2+}$ и $\lg K_{\text{нестаб}}=4,19$, образование комплекса осуществлялось определяемым спектрофотометрическим методом.

Доказано, что аналогичные комплексы с FeCl₃ образуются и другими изученными лигандами, и сделан вывод, что скорости комплексообразования и реакций распада зависят от природы и концентрации лигандов.

В работе представлен синтез координационных соединений ионов Fe (II), (III) с биоактивными лигандами, состоящими из пиридинкарбоновых и имидазолдикарбоновых кислот. Определен состав выделенных комплексов, изучены их ИК-спектры и установлено, что они координируются с ионом металла через донорные атомы, такие как азот и кислород. Изучены термические свойства координационных соединений ионов Fe (II), (III), синтезированных с орто-, мета- и парааминобензойными кислотами. Приведены сведения

о синтезе координационных соединений ионов Fe (II), (III) и меди (II) с биоактивными лигандами, такими как пиридоксин (ПИР), аспарагиновая кислота (АСП) и ρ -аминосалициловая кислота. В результате $[\text{Fe}(\text{PIR})_2 \text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{AKR-H})_3$, $\text{Na}[\text{Cu}(\text{ACP-2H})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}[\text{Cu}(\text{ACP-2H})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, выделены соединения и изучены их ИК-спектры и некоторые физико-химические свойства.

В реакции с диаминокислотами было показано, что селективное действие оказывает аминогруппа, удаленная от группы $-\text{COOH}$. В ходе реакции в присутствии аминобутановой кислоты орнитина и лизина образуется 40-70% выход продуктов RON-кольца γ -бутиролактона, пропиновой и пипаколиновой кислот. Кинетику реакции определяли путем измерения объема выделившегося азота. Скорость реакции выражается следующим уравнением:

$$W = k_1[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-} + k_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}] [\text{RNH}_2]_2$$

Константы скорости k_1 и k_2 сложным образом зависят от основности среды. Установлено, что реакционная способность RNH_2 зависит от основности амина и стерических факторов нуклеофильных центров углеродной цепи.

Методом редоксиметрии изучено комплексообразование ионов Fe(II) и Fe(III) с глицином в водном растворе в диапазоне $\text{pH}=0-11$, температуры 308 К и $I=1,0$ (NaClO_4). Изучена каталитическая активность комплексов, образующихся при окислении цистеина в водном растворе с помощью молекулы кислорода.

Каталитическая активность координационных соединений ионов железа с глицином проявляется в широком диапазоне $\text{pH}=5,0-8,0$, что связано с одновременным образованием в показанном растворе комплексов Fe(III) и Fe(II).

Спектрофотометрическими и pH-метрическими методами изучено комплексообразование ионов Fe(III) с N -ацетил- и N,N -диметилглицилгидроксамовыми кислотами в водных растворах при 25°C. Состав комплексов, константы фазовой устойчивости, комплексообразование определялись вытеснением водорода из гидроксамовой группы, а в случае N,N -диметилглицилгидроксамовой кислоты было показано, что водород из аммониевой группы, присоединенной к диметилу, замещается. Для системы железо(III)- N -ацетилглицингидроксамовая кислота: $\lg k_1=8,70$; $\lg k_2=7,90$; $\lg k_3=6,40$. Для системы, состоящей из Fe(III) N,N -диметилглицилгидроксамовых кислот: было обнаружено $\lg k_1=13,05$; $\lg k_2=9,10$; $\lg k_3=5,78$ значение.

Исследования проводились методом спектроскопии ЯМР⁻¹H в растворе системы «Fe(III)-аспарагиновая кислота» в условиях $C\text{Fe}^{3+}=5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$ М и ligandning 40-кратного избытка лиганда. При малых концентрациях ($C\text{Fe}^{3+}=1,5 \cdot 10^{-3}$ м) в растворе количество комплекса, содержащего $\text{Fe}(\text{HA})_2$, относительно велико, при концентрации $\text{Fe}^{3+}>1,5 \cdot 10^{-3}$ м его состав $\text{Fe}_2\text{H}_2\text{A}_3^{2+}$ и Fe_2HA_3 обнаружено, что он переходит в димер. Значения ступенчатых констант устойчивости полученных комплексов рассчитаны $\lg k_1=11$; $\lg k_2=10,44$ и рассчитывали константу диссоциации $\lg kdiss.=7,92$.

Синтезирован ряд комплексных соединений иона Fe(III) с глицином, аланином, валином, метионином и фенилаланином. Изучен состав выделенных комплексов и определена координация лигандов в них через атомы N и O в α -аминокарбокисилатных группах методом ИК-спектроскопии.

Комплексообразование различных ионов металлов в растворах аминокислот и пептидов изучено $\text{pH-потенциометрическим}$ методом. Изучено, что Fe^{2+} и ряд ионов M^{2+} образуют комплексы с глицином, пролином, триптофаном, аспарагином, аланином, валином, фенилаланином, серином, метионином при $\text{pH} = 5,4-9,3$. В результате было доказано, что состав $\text{M:L}=1:2$ и аминокислоты координируются с M^{2+} -ионами через N,O-атомы обеих функциональных групп (NH_2 и COO-) и образуют хелатные комплексные соединения.

Ионы Fe^{+3} не образуют комплекса с этими аминокислотами в указанных выше условиях, серин и треонин образуют комплекс с $FeA_2(H_2O)_n$ в растворе с ионом железа(II), в котором был сделан вывод, что ион металла связан как через карбоксильную группу, так и через аминогруппу лиганда, $-OH$ -группа лигандов не участвует в координации, а шестое координационное положение центральных атомов заполнено атомами кислорода воды.

Он посвятил себя изучению твердофазных термических изменений аминокислот $H_2NCH(R)COOH$, содержащих карбоксил, серу и азот. Кинетические измерения проводились в статических условиях в вакуумной системе компенсаторным методом. В результате исследований по определению состава продуктов термического разложения методами ИК-спектроскопии, масс-хроматографических измерений было показано, что аминокислоты располагаются в следующей последовательности по их реакционной способности:

Trp<His<Met<Asn<Cys2<Asp<Lys<Arg<Pro<Cys<Gln<Glu.

Твердофазное превращение аминокислот в олигомеры было непосредственно доказано методами ИК-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и MALDI MS.

Системы разного состава: железо(II) и железо(III) с одинаковыми ионами металлов разной степени окисления; кобальт(III) и кобальт(II); марганец(II) и марганец(I); органические одноосновные (муравьиный, уксус и его галогензамещенные производные, пропан, масло, изомасло, валериана, изовалериана) и многоосновные (янтарная, лимонная, салициловая, этилендиамин) карбоновые кислоты меди(I) и меди(II) и разработал принципы моделирования процессов образования координационных соединений с аминокислотами (глицин, норвалин, аспарагин). Разработана модель координационного равновесия для 34 систем, рассчитаны константы образования комплексов, изучены области образования и условия экстракции гомо- и гетероядерных комплексов с моно- и смешанными лигандами.

После синтеза гетеровалентных координационных соединений ионов Fe^{+2} и Fe^{+3} с ацетатными, сукцинатными, салицилат-ионами и цитрат-ионами с использованием разработанных моделей координационного равновесия и рассчитанных параметров моделей использовать их в составе композиции для обработки семян хлопчатника и в определены формы минеральных солей в условиях лечебных ванн.

Были получены различные ядерные комплексы $Fe(III)$ с ионами s-, d- или f- металлов. Состав, строение и физико-химические свойства выделенных комплексных соединений изучены методами РСА, РФА, ИК-спектроскопии, магнитных свойств и мессбауэровской спектроскопии.

Методы синтеза новых координационных соединений ионов железа(II), кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с азотсодержащими гетероциклическими лигандами: 1,2,3-триазолом, пиразолом, пиридином, изоксолом, тетразолом. Разработаны производные бензимидазола, представлены результаты РСА для 25 монокристаллов.

Изучена возможность выбора силы комплексообразования лигандов вторичной системы, а также выбора концентрации реагентов и определения диапазона кислотности среды, обеспечивающего максимальное связывание ионов металлов в комплексах третичной системы.

Учитывая тот факт, что ионы изученных металлов образуют комплексные соединения с точки зрения поликомпонентности изучаемых систем, предполагалось, что в растворе одновременно протекают разные конкурирующие реакции.

При этом кривую связывания $Ig(C_m)=f(pH)$ строили на основе теоретических данных об образовании комплексов во вторичных системах и образовании комплексов с гетеролигандами или комплексов с гомолигандами в третичной системе без проведения экспериментов или в условиях, главным образом, определены возможности

прогнозирования хода конкурентных реакций.

Использованная литература

1. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Якимович С.И., Абдурахманов С.Ф., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А. Синтез и стереоизомерия ацилгидразонов кетоэфиров. Раздел монографии. Наука и технологии. Т.1. Тр. Международного симпозиума по фундаментальным и прикладным проблемам науки". Глава 8.– 11-13.01.2013.– М.: РАН.– 2013.– С. 158 – 178.
2. Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Турсунов М.А., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А. Синтез и кристаллическая структура комплекса никеля (II) на основе бензоилгидразонов 2-трифторацетилциклоалканонов. Координационная химия 40 (7), 2014. -С. 415-415.
3. Турсунов М.А. Комплексы некоторых 3d-металлов на основе производных кетоальдегидов и кетоэфиров, их строение и свойства. Дис... PhD по специальности 02.00. 01.–Неорганическая химия. Бухара.-БухГУ.-2019.-120 с.
4. Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Турсунов М.А. Строение и таутомерия ацилгидразонов формилпинаколина. Научная информация Бухарского государственного университета, №1. 2015. С-22-28.
5. Tursunov M.A., Umarov B.B., Abdiyev B.S., Ganiyev B.S.. Synthesis, IR, ¹H NMR spectroscopy and X-RAY diffraction analysis of benzoyl acetic aldehyde aroylhydrazones. Elementary Education Online 20 (5), 2021, С-7246-7246.
6. Avezov K.G., Umarov B.B., Tursunov M.A., Minin V.V., Parpiev N.A. Copper (II) complexes based on 2-thenoyltrifluoroacetone aroyl hydrazones: Synthesis, spectroscopy, and X-ray diffraction analysis. Russian Journal of Coordination Chemistry 42 (7), 2016. С. 470-475.
7. T.M. Amonovich, S.D. Nematovna, A.K. Giyasovich, U.B. Bafayevich. Synthesis and ESR Spectroscopy Complexes of Copper (II) with Acyl-and Aroylhydrazones of Methyl Ester of 5, 5-Dimethyl-2, 4-Dioxohexanoic Acid. American Journal of Heterocyclic Chemistry. 6(2). 2020. P-24-29.
8. Umarov B., Ergashov M., Tursunov M., Karomatov S. Learning with EPR and IR-A structure of the copper (II) in formylpinacoline and benzoyl acetic aldehyde aroylhydrazones. Scientific Bulletin of Namangan State University 1(1), 2019. P.37-43.
9. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Эргашов М.Я., Аvezов К.Г. Синтез и кристаллическая структура комплекса никеля (II) с ароилгидразоном этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты. ЖСХ 61(1). 2020. С.78-90.
10. Кароматов С.А., Турсунов М.А. Квантово-химический расчет метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты. Интернет-журнал анализа образования и развития. 2(3). 2022. С. 246-249.
11. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Аvezов К.Г. Комплексы меди (II) с ароилгидразонами этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты. Развитие науки и технологий. Научно-технический журнал. №5. 2018. С. 71-75.
12. Турсунов М.А., Умаров Б.Б. Синтез и кристаллическая структура комплекса никеля (II) на основе бензоилгидразона метилового эфира 4-фенил-2,4-диоксобутановой кислоты. Universum: химия и биология. №5. 2018. С. 50-52.
13. Абдурахмонов С.Ф., Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Эргашов М.Я., Аvezов К.Г. Исследование комплексов никеля (II) с ароилгидразонами этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты. Вестник Московского университета. Серия 2: Химия 62(1). 2021. С. 59-67.

14. Tursunov M.A., Umarov B.B., Ergashov M.Y. Avezov., K.G. Synthesis and Crystal Structure of the Nickel (II) Complex with Aroyl Hydrazone of Ethyl Ether of 5,5-Dimethyl-2,4-Dioxohexane Acid. *Journal of Structural Chemistry* 61(1), 2020. P. 73-85.
15. Турсунов М.А., Аvezов К.Г., Умаров Б.Б. Комплексы никеля (II) и цинка (II) с производными бензоилуксусного альдегида. *Координационная химия*. 45(7). 2019. С. 399-403.
16. Umarov B.B., Tursunov M.A., Minin V.V. Complexes with derivatives of ketoaldehydes and ketoesters. Nishon-noshir: Tashkent. 2016. 350 с.
17. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Севинчов Н.Г., Абдурахмонов С.Ф. Синтез и таутомерия в ряду ацилгидразонов жирноароматических альдегидов. *Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты*. 2015. С. 151-172.
18. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Аvezов К.Г. Строение комплексных соединений β -кетоальдегидов, ацилгидразонов меди (II). *Научная информация БухГУ*. 2014. С. 11-15.
19. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Амонов М.М. Синтез и исследование *para*-замещенных бензоилгидразонов этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты. БГТУ. 3.2020.
20. Tursunov M.A. Complexes of Some 3d Metals Based on Derivatives of Ketoaldehydes and Ketoesters, Their Structure and Properties: Autoref. Diss. PhD. BukhSU: Bukhara. 2019. С. 46.
21. Турсунов М.А., Кодирова З.К., Эргашов М.Я. Комплексы меди (II) с ароилгидразонами метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты. *Universum: химия и биология*. №3. 2019. С. 28-31.
22. Турсунов М.А., Аvezов К.Г., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А. Спектры ПМР и кристаллическая структура комплекса никеля (II) с ароилгидразонами этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты. *Координационная химия* 43 (2). 2017. С. 99-102.
23. Турсунов М.А., Аvezов К.Г., Абдурахмонов С.Ф., Худоёрова Э.А. Комплексы никеля (II) и цинка (II) с ацилгидразонами β -кетоальдегидов. *Актуальные проблемы химической технологии. Материалы Республиканской научной конференции* 3.2014.