



AMINOKISLOTALARNING FE(II) VA (III) IONLARI BILAN HOSIL QILGAN KOMPLEKS BIRIKMALARI SINTEZI VA TUZILISH

Salimov Navro'z Gadoyevich, To'lusova Nasiba Zayniddinovna

BuxDU 2-bosqich kimyo mutaxassisligi magistranti

Annotatsiya: Aminokislotalar o'ziga xos ligandlar sifatida deyarli barcha metall-ionlari bilan turli tarkib va tuzilishli koordinatsion birikmalar hosil qilishi, ularning tadqiqotlari har tomonlama (fizikaviy, kimyoviy, biologik va texnologik jihatdan) olib borilgan. Shular qatorida Fe(II) va Fe(III) ionlarining aminokislotali birikmalari, mutaxassislarning alohida e'tiborini tortganligini sabablarini qo'yida ko'rib chiqamiz.

Fe(III) L(L- γ -glutamil-L-sisteinil-glitsin (1) L-sistein, N-atsetil-L-sistein, L-sisteinning metil yoki etil efirlari) orasidagi bog'lanish reaksiyasi va oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari γ -rezonans spektroskopiyasi (80K) va «to'xtatilgan oqim» (anaerob sharoitida pH=3 va 25°C) usullarida o'rganilgan. Fe(III) va ligandlar orasidagi qaytar reaksiyaning yagona mahsuloti oktaedrik tuzilishiga ega bo'lib, yuqori spinli Fe(II) tutgan kompleks hisoblanadi. Kompleksdagi kvadrupol bo'linish kattaligi amalda 3, 30 mm/sek dan har doim kichik. FeCl₃ ni L- γ -glutamil-L-sistenilglitsin bilan ta'sirlashishiga «to'xtatilgan oqim» usulida ko'k rangli ((mass)=625 nm da keng chiziq) kompleksning tez hosil bo'lishi (kompleks hosil bo'lish tezligi konstantasi $5,2 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) va lekin uning sekin «halokatga uchrashi» (pseudomonomolekulyar) reaksiya tezligi konstantasi $60 \text{ m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ga tengligi aniqlandi.

Spektrofotometriya usuli bilan Fe (III) ionining N-karboksilmetil asparagin kislotasi bilan 25°C VA pH 1, 0-2, 5 oralig'ida, ion kuchi 0,1M (KCl) bo'lgan suvli eritmada tarkibi FeH₂L²⁺ va $\lg K_{\text{beqar}}=4,19$ bo'lgan kompleks hosil qilishi spektrofotometrik usulda aniqlangan.

Shunga o'xshash komplekslarni FeCl₃ bilan boshqa o'rganilgan ligandlar ham hosil qilishi isbotlanib, komplekslarning hosil bo'lish va parchalanish reaksiyalari tezliklari ligandlar tabiati va konsentratsiyasiga bog'liq ekanligi to'g'risida xulosa qilingan.

Piridinkarbon va imidazol dikarbon kislotalaridan iborat bioaktiv ligandlar bilan Fe(II), (III) ionlarining koordinatsion birikmalarini sintezi ishda keltirilgan. Ajratib olingan komplekslarining tarkibi aniqlanib, ularning IQ-spektrlari o'rganilib, metal-ioniga azot va kislorod kabi donor atomlari orqali koordinatsiyalanganligi aniqlangan. Fe(II), (III) ionlarining orto-, meta va para- aminobenzoy kislotalari bilan sintez qilinib olingan koordinatsion birikmalarini termik xossalari o'rganilgan. Fe(II), (III) va mis(II) ionlarini piridoksin (PIR), asparagin kislotasi (ASP) va p-aminosalitsil kislotasi kabi bioaktiv ligandlar bilan koordinatsion birikmalarini sintezi to'g'risida ma'lumotlar berilgan. Natijada tarkibi qo'yidagi formulalarga to'g'ri keluvchi [Fe(PIR)₂ Cl₂·6H₂O, Fe(AKR-H)₃, Na[Cu(ACP-2H)₂·2H₂O, NaH[Cu(ACP-2H)₂·4H₂O, birikmalar ajratib olingan va ularning IQ-spektrlari, ba'zi bir fizik-kimyoviy xossalari o'rganilgan.

Diaminokislotalar bilan ta'sirlashuvda -COOH guruhidan uzoqda turgan aminoguruhi tanlab ta'sir etishi ko'rsatilgan. Aminobutan kislotasi ornitin, lizin ishtirokida reaksiya davomida 40-70% unum bilan ROH ning halqalanish mahsulotlari γ -butirolakton, propin va pipakolin kislotalari hosil bo'ladi. Reaksiyaning kinetikasi ajralib chiqayotgan azot hajmini o'lchash bilan aniqlangan. Reaksiya tezligi qo'yidagi tenglama bo'yicha ifodalanadi:



k_1 va k_2 tezlik konstantalari murakkab tarzda muhitning asosligiga bog'liq bo'ladi. RNH_2 ning reaksiya qobiliyati aminning asosligiga, uglerod zanjiridagi nukleofil markazlarning sterik faktorlariga bog'liqligi aniqlangan.

Redoksimetriya usulida Fe(II) va Fe(III) ionlarining glitsin bilan suvli eritmada $\text{pH}=0-11$ oralig'ida, 308 K harorat va $I=1,0$ (NaClO_4) sharoitida kompleks hosil bo'lishi o'rganildi. Kislorod molekulasi yordamida sisteinni suvli eritmada oksidlanish jarayonida, hosil bo'lgan komplekslarning katalitik aktivligi tadqiqot qilindi.

Temir ionlarining glitsin bilan koordinatsion birikmalarini katalitik aktivligi keng $\text{pH}=5,0-8,0$ intervalida namoyon bo'lib, u bir vaqtning o'zida eritmada Fe(III) va Fe(II) komplekslari hosil bo'lishligi bilan bog'liq ekanligi ko'rsatilgan.

Spektrofotometrik va pH-metrik uslublarda Fe(III) ionlarining N-atsetil- va N,N-dimetil glitsilgidroksam kislotalari bilan kompleks hosil qilishi 25°C da suvli eritmada o'rganilgan. Komplekslarining tarkibi, bosqichli turg'unlik konstantalari aniqlangan, kompleks hosil bo'lishi gidroksam guruhidan vodorodni siqib chiqarish bilan, N,N-dimetil glitsilgidroksam kislotasi holatida esa dimetilga birikkan ammoniy guruhidagi vodorodni ham siqib chiqarish bilan borishi ko'rsatilgan. Temir(III)-N-atsetilglitsin gidroksam kislotasidan iborat sistema uchun: $\lg k_1=8,70$; $\lg k_2=7,90$; $\lg k_3=6,40$. Fe(III) N,N-dimetil glitsilgidroksam kislotalaridan iborat sistema uchun: $\lg k_1=13,05$; $\lg k_2=9,10$; $\lg k_3=5,78$ qiymatlarga egaligi aniqlangan.

YaMR- ^1H spektroskopiya usuli bilan «Fe(III)–asparagin kislotasi»dan iborat sistema eritmada $\text{CFe}^{3+}=5 \cdot 10^{-4}-5 \cdot 10^{-3}$ M va ligandning 40 marta ortiqcha miqdori sharoitida tadqiqot qilindi. Past konsentratsiyalarda ($\text{CFe}^{3+}=1,5 \cdot 10^{-3}$ m) eritmada tarkibi $\text{Fe}(\text{HA})_2$ bo'lgan kompleks miqdori nisbatan yuqoriligi, konsentratsiya $\text{Fe}^{3+}>1,5 \cdot 10^{-3}$ m bo'lganda uning tarkibi $\text{Fe}_2\text{H}_2\text{A}_3^{2+}$ va Fe_2HA_3 bo'lgan dimerga o'tishi aniqlandi. Hosil bo'ladigan komplekslar uchun bosqichli barqarorlik konstantalarining qiymatlari hisoblangan $\lg k_1=11$; $\lg k_2=10,44$ va dissotsilanish konstantasi $\lg k_{\text{diss}}=7,92$ hisoblab topilgan.

Fe(III) ionining glitsin, alanin, valin, metionin va fenilalaninlar bilan bir qator kompleks birikmalari sintez qilindi. Ajratib olingan komplekslarning tarkibi o'rganilib, ularda ligandlarning α -aminokarbok-silat guruhlaridagi N va O atomlari orqali koordinatsiyalanishi IQ-spektroskopik usuli bilan aniqlangan.

Turli metall- ionlarining aminokislotalar va peptidlarning eritmasida kompleks hosil qilishi pH-potensiometrik usulida o'rganilgan. Fe^{2+} va qator M^{2+} -ionlarining glitsin, prolin triptofan, asparagin, alanin, valin, fenilalanin, serin, metionin bilan $\text{pH} = 5,4-9,3$ oralig'ida kompleks hosil qilishi tadqiqot qilindi. Natijada tarkibi $\text{M}:\text{L}=1:2$ bo'lgan va aminokislotalar M^{2+} -ionlariga ikkala funksional guruhlar (NH_2 va COO^-) dagi N,O-atamlari orqali koordinatsiyalanib, xelat kompleks birikmalar hosil bo'lishi isbotlangan.

Fe^{3+} ionlarining ushbu aminokislotalar bilan yuqoridagi sharoitlarda kompleks hosil qilmasligi, serin va treonin eritmada temir(II) ionlari bilan tarkibi $\text{FeA}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ bo'lgan kompleks hosil qilishi, ularda metall-ioni ligandning ham karboksil, ham amino guruhi orqali bog'lanib, ligandlarning –OH guruhi koordinatsiyada ishtirok etmasligi, markaziy atomlarining oltinchi koordinatsion o'rni suvning kislorod atomlari bilan to'lishi to'g'risida xulosa qilingan.

Tarkibida karboksil, oltingugurt va azot tutgan aminokislotalarni $\text{H}_2\text{NCH}(\text{R})\text{COOH}$ qattiq fazali termik o'zgarishlarini o'rganishga bag'ishlagan. Kinetik o'lchashlar statik sharoitlarda vakuumli sistemada kompensatsion usulda olib borilgan. Termik parchalanish mahsulotlari tarkibini IQ-



spektroskopiya, mass-xromatografik o'ldashlar yordamida aniqlangan tadqiqotlar natijasida reaksiya qobiliyatlari bo'yicha aminokislotalar quyidagi ketma-ketlikda joylashishlari ko'rsatilgan: Trp<His<Met<Asn<Cys2<Asp<Lys<Arg<Pro<Cys<Gln<Glu.

Aminokislotalarni oligomerlargacha qattiq fazali o'zgarishlarini IQ-spektroskopiya, xromatogramma spektrometriya va MALDI MS usullari yordamida o'rganish bilan to'g'ridan to'g'ri isbotlangan.

Turli tarkibli sistemalar: turli oksidlanish darajali bir xil metall-ionlari temir(II) va temir(III); kobalt(III) va kobalt(II); marganets(II) va marganets(I); mis(I) va mis(II) ning organik bir asosli (chumoli, sirka va uning galogen almashingan hosilalari, propan, moy, izomoy, valerian, izovalerian) va ko'p asosli (qaxrabo, limon, salitsil, etilendiamin,) karbon kislotalari va aminokislotalar (glitsin, norvalin, asparagin) bilan koordinatsion birikmalarining hosil bo'lish jarayonlarini modellashtirish prinsiplarini ishlab chiqdi. 34 ta sistema uchun koordinatsion muvozanat modeli ishlab chiqilib, komplekslarning hosil bo'lish konstantasi hisoblangan, mono- va aralashligandli gomo- va geteroyadroli komplekslarning hosil bo'lish sohalari va ajratib olish sharoitlari o'rganilgan.

Koordinatsion muvozanatni ishlab chiqilgan modellari va hisoblangan modeli parametrlaridan foydalanib Fe^{+2} va Fe^{+3} ionlarining atsetat, suksinat, salitsilat va sitrat ionlari bilan geterovalentli koordinatsion birikmalarini sintezi qilingach, paxta urug'lariga ishlov berish uchun kompozitsiya tarkibiga va davolash vannalarida mineral tuzlari holda qo'llash sharoitlari aniqlangan.

s-, d- yoki f – metall ionlari bilan Fe(III) ning turli yadroli komplekslari olingan. Ajratib olingan kompleks birikmalarining tarkibi, tuzilishi va fizik-kimyoviy xossalari RSA, RFA, IQ-spektroskopiya, magnit xossalari, myossbauer spektroskopiya usullarini qo'llab tadqiqot olib borilgan.

Temir(II), kobalt(II), nikel(II) va mis(II) ionlari azot tutgan geterotsiklik ligandlar: 1,2,3-triazol, pirazol, piridin, izoksol, tetrazol, benzimidazol hosilalari bilan yangi koordinatsion birikmalarining sintez usullari ishlab chiqilgan, 25 ta monokristallar uchun RSA natijalari keltirilgan.

Ikkilamchi sistema uchun ligandlarni kompleks hosil qilish kuchini, shuningdek reagentlar konsentratsiyasini tanlash va uchlamchi sistemadagi komplekslarda metall ionlarini maksimal bog'lanishini ta'minlovchi, muhitni kislotalik oralig'ini aniqlab, baholash imkoniyati o'rganilgan.

Tadqiq qilingan metall ionlarini kompleks birikmalar hosil qilishini o'rganilgan sistemalarni polikomponentligi nuqtayi nazaridan ko'rib chiqilganda, eritmada bir vaqtda turlicha raqobatlashuvchi reaksiyalar borishi taxmin qilingan.

Bunda, $\lg(C_m) = f(pH)$ bog'lanish egrisi ikkilamchi sistemalarda kompleks hosil bo'lishi to'g'risidagi nazariy ma'lumotlarga asosan tuzilishi va eksperiment o'tkazmasdan uchlamchi sistemada geteroligandli kompleks hosil bo'lishi yoxud gomoligandli komplekslar sharoitida asosan raqobatli reaksiyalarni borishi to'g'risida taxmin qilish imkoniyatlari aniqlangan.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов 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. Бухоро давлат университети илмий ахбороти, №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 benzoylacetate 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 benzoylacetate 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. 5,5-диметил-2,4-диоксогексан кислота метил эфирини квант-кимёвий ҳисоблаш. Ta'lim va rivojlanish tahlili onlayn ilmiy jurnali. 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.YAvezov., 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., Авезов 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., Авезов 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., Авезов К.Г. β -кетоальдегидлар ацилгидразонлари мис (II) комплекс бирикмаларининг тузилиши. БухДУ илмий ахборотлари. 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., Авезов 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., Авезов К.Г., Абдурахмонов С.Ф., Худоёрова Э.А. Комплексы никеля (II) и цинка (II) с ацилгидразонами β -кетоальдегидов. Актуальные проблемы химической технологии. Материалы Республиканской научно.3.2014.