

БИОМЕДИЦИНА ВА АМАЛИЁТ ЖУРНАЛИ ЖУРНАЛ БИОМЕДИЦИНЫ И ПРАКТИКИ JOURNAL OF BIOMEDICINE AND PRACTICE

PHARMACOLOGY AND CLINICAL PHARMACOLOGY

Гульчехра Гайбуллаевна СУЛЕЙМАНОВА

кандидат химических наук, доцент кафедры медицинской
и биологической химии, медицинской биологии, общей генетики,

Зулфия Адилевна ИКРАМОВА

кандидат технических наук, доцент кафедры медицинской
и биологической химии, медицинской биологии, общей генетики,

Гулзира Оринбаевна ИСМАИЛОВА,

кандидат химических наук, доцент кафедры медицинской
и биологической химии, медицинской биологии, общей генетики,

Абдурахим Мирзажонович АЗИМОВ

ассистент кафедры медицинской и биологической химии,
медицинской биологии, общей генетики,
Ташкентский педиатрический медицинский институт, Узбекистан

СМЕШАНО ЛИГАНДНЫЕ ДВУЯДЕРНЫЕ ВНУТРИ КОМПЛЕКСНО МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА (II) С α -АМИНОКИСЛОТАМИ

For citation: G.G. Suleymanova, Z.A. Ikramova, G.O. Ismailova, A.M. Azimov MIXED LIGAND BINUCULAR INTRA-MOLECULAR ZINC (II) COMPOUNDS WITH α -AMINO ACIDS Journal of Biomedicine and Practice. 2021, vol. 6, issue 3, pp. 419-423

 <http://dx.doi.org/10.26739/2181-9300-2021-3-63>

АННОТАЦИЯ

На основе разработанной методики синтеза получены двужадерные внутрикомплексномолекулярные соединения Zn (II) с витамином U и рядом α -аминокислот. Для комплексов установлен состав, изучены некоторые физико-химические свойства. Исследованием ИК и электронных спектров установлены способы координации и конфигурации комплексов.

Ключевые слова: координация, смешаннолигандные, бидентатные, лиганд, комплексообразование.

Гульчехра Гайбуллаевна СУЛЕЙМАНОВА

Химия фанлари номзоди, доцент,

Зулфия Адилевна ИКРАМОВА

Техника фанлари номзоди, доцент,

Гулзира Оринбаевна ИСМАИЛОВА,

Химия фанлари номзоди, доцент,

Абдурахим Мирзажонович АЗИМОВ

Кафедра ассистенти
Тиббий ва биологик химия, тиббий биология, умумий генетика кафедрси,
Тошкент педиатрия медицинский институти, Ўзбекистон

ЦИНК (II)НИНГ α -АМИНОКИСЛОТАЛАР БИЛАН ҲОСИЛ ҚИЛГАН АРАЛАШЛИГАНДЛИ ИККИ ЯДРОЛИ ИЧКИ КОМПЛЕКС МОЛЕКУЛЯР ТИПЛИ КОМПЛЕКСЛАРИ

АННОТАЦИЯ

Ишлаб чиқилган усулга асосан Zn (II)нинг витамини U ва α -аминокислоталар билан ҳосил қилган аралашлигандли икки ядроли ички комплекс молекуляр типли комплекслари олинди. Уларнинг таркиби аниқланган ва физикавий-кимёвий хоссалари ўрнатилган. ИК ва ЭСДО спектрлари орқали лигандларнинг металл-ионига координацияланиши ва комплексларнинг конфигурацияси аниқланган.

Калит сўзлар: координация, аралашлигандли, бидентатли, лиганд, комплексланиш.

Gulchekhra Gaybullaevna SULEYMANOVA

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Medical and biological chemistry, medical biology, general genetics,

Zulfiya Adilovna IKRAMOVA

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Medical and biological chemistry, medical biology, general genetics,

Gulzira Orinbaevna ISMAILOVA,

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Medical and biological chemistry, medical biology, general genetics,

Abdurakhim Mirzazhonovich AZIMOV

Assistant of the Department of Medical and Biological Chemistry, medical biology, general genetics,
Tashkent Pediatric Medical Institute, Uzbekistan

MIXED LIGAND BINUCULAR INTRA-MOLECULAR ZINC (II) COMPOUNDS WITH α -AMINO ACIDS

ANNOTATION

Based on the developed synthesis method, two-core intra-complex molecular compounds Zn (II) with vitamin U and a number of α -amino acids were obtained. The composition of the complexes has been established and some physical and chemical properties have been studied. The study of IR and electronic spectra established methods of coordination and configuration of complexes.

Keywords: coordination, mixed ligand, bidentate, ligand, complexation.

Одним из интересных и перспективных направлений в современной координационной химии является исследование реакционной способности координационных соединений, в частности координированных лигандов.

В последнее время довольно большое число работ посвящается исследованию смешаннолигандных комплексов биометаллов с физиологически активными лигандами. Динамический характер биопроцессов, протекаемых в живом организме, а также полиметаллическая и полилигандная природы важнейших биохимических процессов, дает основание полагать, что смешаннолигандные комплексы представляют собой одну из наиболее приближенных форм существования компонентов комплексообразования и их состоянию в живом организме [1-2].

Комплексообразование между металл-ионами и лигандами органической природы приводит к существенному уменьшению токсичности, улучшению известных и появлению новых полезных в терапевтическом отношении свойств. Это дает возможность получения новых лекарственных средств с широким спектром терапевтического действия. Также

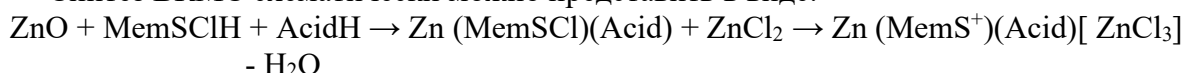
перспективным является определение особенностей взаимосвязи физико-химических свойств комплексов с показателями их специфической активности.

Материалы и методы исследования. Комплексообразующие свойства витамина U (MemSCIH) с ионами 3d-металлов в соединениях внутрикомплексного и молекулярного типов исследованы достаточно хорошо [3-6]. Установлено, что (MemSCIH) в составе однородно- и смешанолигандных соединений внутрикомплексного типа выступает как билентатные O, N – лиганд [5], а в молекулярных ацидокомплексах связывается со внутренней координационной средой по типу противоионов за счет подвижного хлорид-иона [6-7]. Особенности ее строения, в том числе подвижность иона хлора, дает возможность получить двудерные внутрикомплексномолекулярные соединения (ВКМС).

Мы занимались синтезом и исследованием ВКМС цинка, содержащего ионы MemSCIH, ряда таких α -аминокислот (AcidH) как глицин (GlyH), α -аланин (AlaH), аспарагиновую (AspH₂) и глутаминовую (GluH₂) кислоты, отвечающие общей формуле $Zn(MemS^+)(Acid)[ZnCl_3] \cdot nH_2O$. Использовались окись цинка марки ч.д.а., хлорид цинка ч., MemSCIH производства Уфимского витаминного завода, GlyH, AlaH, AspH₂ и GluH₂ - фирмы Reanal (Венгрия).

Способ получения комплексов заключается в следующем: к порошкообразным внутрикомплексным соединениям типа $Zn(MemSCI)(Acid) \cdot nH_2O$ полученным согласно [4-7], добавляют эквимолярное количество спиртового раствора хлорида цинка. Реакционную среду перемешивают в течении 5 суток. Порошкообразный целевой продукт обрабатывают этанолом до отрицательной реакции на хлорид-ион в слое спирта.

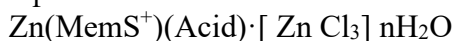
Синтез ВКМС схематически можно представить в виде:



Результаты исследования. Общепринятыми методами элементного анализа установлен состав полученных комплексов и изучены их некоторые физико-химические свойства (табл. 1).

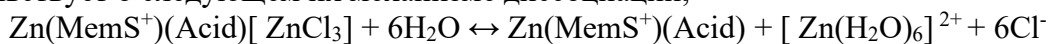
Таблица 1

Некоторые физико-химические свойства комплексов



Соединение	Комплекс	Т. пл., °C	Молярная электропроводность, Ом ⁻¹ см ² (C=10 ⁻³ моль/л, 25°C), моль ⁻¹
I	$Zn(MemS^+)(Gly)[ZnCl_3] \cdot 3H_2O$	126	410
II	$Zn(MemS^+)(Ala)[ZnCl_3] \cdot 4H_2O$	123	408
III	$Zn(MemS^+)(AspH)[ZnCl_3] \cdot 4H_2O$	168	440
IV	$Zn(MemS^+)(GluH)[ZnCl_3] \cdot 2H_2O$	165	454

Найдено, что значение молекулярной электропроводности обсуждаемых комплексов выше относительно соединений общего состава $Zn(MemSCI)(Acid) \cdot nH_2O$ [5-6]. Значения pH в отличие от молекулярных ацидокомплексов типа $[ZnCl_3](MemS^+H)(AcidH)nH_2O$, находятся в основном слабощелочной области. Это является следствием различия типов комплексов и свидетельствует о следующем их механизме диссоциации,



подтверждающем наличие двух различающихся по природе координационных сфер.

Для выявления конкурентной координации донорных групп исследуемых полифункциональных лигандов к центральным атомам, а также для определения конфигураций обеих координационных сфер были сняты ИК с образцов, диспергированных в таблетки с KBr записанные на Specord-75IR (ГДР) в области 4000-250 см⁻¹.

ИК спектры ВКМС, содержащих в качестве Acid-ионов Gly (I) или Ala (II) представлены рядом полос поглощения, характерных для лигандов с O, N – типом координации (табл. 2).

Таблица 2

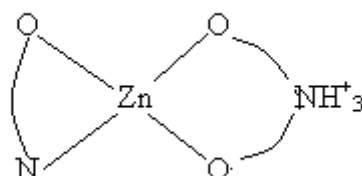
ИК спектры комплексов $Zn(MemS^+)(Acid) \cdot [ZnCl_3] \cdot nH_2O$

Соединение	$\nu_s(OCO)$	$\nu_{as}(OCO)$	$\nu(NH_3^+)$	$\delta(NH_3^+)$	$\nu(NH_2)$	$\nu(CH_3)$
I	1400	1610,1550	-	-	3310, 3280, 3250	3000, 2910
II	1420	1610, 1580	-	-	3280, 3230	3000, 2920
III	1415	1680, 1600	3170-3100	1580, 1490	3320, 3250, 32000	3010, 2920
IV	1405	1605, 1665	3180-3110	1585, 1490	3330, 3250, 3210	3015, 2920

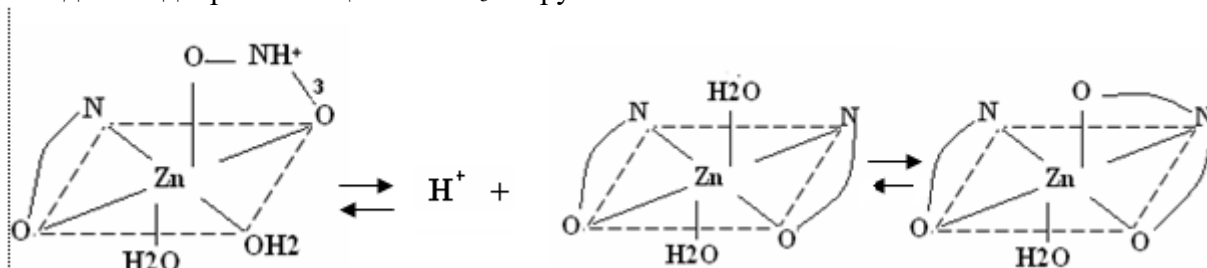
В них, в отличие от ИК спектров свободных лигандов [8,9], исчезают различные колебания NH_3^+ - группы. В то же время в области $3370-3170\text{ см}^{-1}$ обнаруживаются сильные полосы поглощения характерные $\nu(NH_2)$ для координированной аминогруппы.

Изменяются также волновые числа $\nu(OCO)$, смещения максимумов которых свидетельствует о связывании карбоксила с металлом – комплексообразователем. При этом численные значения $\Delta\nu(OCO)$ находятся в пределах $220-150\text{ см}^{-1}$ [10,11],.

В ИК спектре комплексов (III) и (IV), в отличие от (I) и (II), наряду с $\nu(NH_2)$ наблюдаются полосы поглощения от протонированной аминогруппы $\nu(NH_3^+) = 3180-3100$, $\delta_s(NH_3^+) = 1400$ и $\delta_d(NH_3^+) = 1585-1580\text{ см}^{-1}$. Наличие протонированной NH_3^+ - группы подтверждается и элиминированием частот колебаний $\nu(ОСОН)$ от «периферийных» карбоксилов аспарагинат- и глутаминат - ионов. Различия в ИК-спектрах обсуждаемых комплексов позволяют предположить бидентатную координацию однозамещенных AspH (III) и GlyH (IV) к цинку посредством двух карбоксилатных групп, т.е. в качестве O, O'- лигандов (NH_3^+ -группа в координации не участвует). В тоже время, способ координации MemSCl-иона не изменяется и отвечает глицинатному типу:



Сравнение численных значений молярной электропроводимости и pH растворов (III) и (IV) с (I) и (II) показало, что для (III) и (IV) pH находится в кислой области, а численные значения электропроводимости несколько выше ($\Delta\mu - 30-45\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}\text{ моль}^{-1}$) относительно (I) и (II). Следовательно, способ координации AspH и GlyH - ионов в водном растворе изменяется вследствие депротонизации их NH_3^+ - групп:



Что в целом характерно для комплексов аспарагинат- и глутаминат - ионов [6].

Выводы. Интерес к этим типам соединений объясняется с позиции как химии координационных соединений, так и бионеорганической химии, как веществ, представляющих собой отдельные этапы биометаболизма лигандов, протекающего в живом организме. Кроме того, пользование в синтезе биогенных металл-ионов и фармако-

физиологически активных лигандов является одним из предопределяющих факторов, наличия в их комплексах высокой специфической активности [12-14].

Литература:

1. Фридман Я.Д., Горохов С.Д., Ильясов Л.Г. // Корд.химия. – 1982. – Т8. – № 3. – С. 362-366.
2. Акбаров А.Б., Муталибов А.С., Журн.неорган.химии. 1990. Т.35. Вып.1. С. 70 – 76.
3. Акбаров А.Б., Муталибов А.С. // Журн.общ.химии. 1990. Т.60. Вып.8. С. 1892 – 1897.
4. Муталибов А.С. Синтез и свойства смешанолигандных комплексов некоторых 3d-ионов с витамином U и L-аминокислотами. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Ташкент, 1989. С. 5-7.
5. Акбарова А.Б., Муталибов А.С. // Журн. общ. химии. 1990. Т.35. № 4. С. 952-956.
6. Акбарова А.Б., Муталибов А.С. // Журн. общ. химии. 1990. Т.605. Вып. 8. С. 1892-1897.
7. Акбаров А.Б., Харитонов Ю.Я. Бионеорганическая химия металлов, аминокислот и биок комплексов. Ташкент: Фан, 1994. С.101, 138.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ. 1963. С. 334-349.
9. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координированных соединений. М.: Мир, 1966. С. 275.
10. Ибрагимова М.Р. Азизов Т.А. Шарипова Л.А. Координационные соединения нитрата цинка с карбамидом, нитрокарбамидом и никотиновой кислотой// universum: химия и биология архив выпусков журнала "Химия и биология" 2018 № 12 (54)
11. Синтез и исследование координационных соединений цинка (II) с парааминобензойной кислотой и ацетазоламидом тема диссертации и автореферата по ВАК РФ 02.00.01, кандидат химических наук Бобоева Б.Т.
12. Кабиров Г.Ф., Кадырова Р.Г., Муллахметов Р.Р. Синтез комплексонатов аспарагиновой кислоты с двухвалентными биогенными металлами. // Ученые записки КГАВМ. Казань. 2010, Т. 204. с. 115-121.
13. Кадырова Р.Г., Кабиров Г.Ф., Муллахметов Р.Р. Синтез внутрикомплексных соединений L-глутаминовой кислоты с двухвалентными биогенными металлами. Ученые записки КГАВМ им. Н. Э. Баумана. Казань. 2013, с. 1-6.
14. Козихонов А.У. Джулаев У.Н. Исследование процессов образования координационных соединений цинка (II) с аминокислотами // Доклады Академии наук республики Таджикистан. 2015, с. 1-7.