

SYNTHESIS AND STUDY OF COORDINATION COMPOUNDS OF ZINC(II) ION WITH GLUTAMIC ACID AND 2,2'-BIPYRIDINE

Qahorova Sojida Isomiddinovna

Department of Organic and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical
Technologies, Karakalpak State University named after Berdakh

Abstract

This article presents the synthesis of a mixed-ligand coordination compound of zinc(II) with L-glutamic acid and 2,2'-bipyridine. The complex compound $[ZnCl(L-Glu)(2,2'-bip)] \cdot H_2O$ was synthesized under laboratory conditions. The study examines the coordination and complexation behavior of L-glutamic acid and the nitrogen-donor heterocyclic ligand toward the zinc(II) ion.

Keywords

zinc(II), L-glutamic acid, 2,2'-bipyridine, coordination compounds, synthesis, N,N-donor ligands, physicochemical properties.

RUX(II) IONINING GLUTAMIN KISLOTASI VA 2,2'-BIPIRIDIN BILAN KOORDINATSION BIRIKMALARI SINTEZI VA TADQIQOTI

Qahorova Sojida Isomiddinovna -Berdaq nomidagi Qoraqalpoq davlat universiteti

Kimyoviy texnologiyalar fakulteti Organik va noorganik kimyo kafedrası

E-mail: sojida_qahorova@gmail.com

Annotatsiya. Ushbu maqolada rux(II) ionining L-glutamin kislotasi va 2,2'-bipiridin bilan aralash ligandli koordinatsion birikmalarining sintezi yoritilgan. Laboratoriya sharoitida $[ZnCl(L-Glu)(2,2'-bip)] \cdot H_2O$ tarkibli kompleks birikmasi sintez qilindi. Tadqiqotda L-glutamin kislotasi va azot donorli geterosiklik ligandlarning rux(II) ion bilan koordinatsion birikmalar hosil qilish xususiyatlari ko'rib chiqildi.

Kalit so'zlar: rux(II), L-glutamin kislotasi, 2,2'-bipiridin, koordinatsion birikmalar, sintez, N,N-donor ligandlar, fizik-kimyoviy xossalalar.

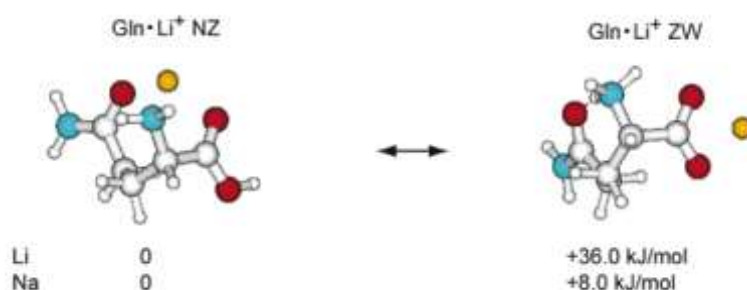
Аннотация. В данной статье представлены результаты синтеза смешаннолигандного координационного соединения цинка(II) с L-глутаминовой кислотой и 2,2'-бипиридином. В лабораторных условиях синтезировано комплексное соединение состава $[ZnCl(L-Glu)(2,2'-bip)] \cdot H_2O$. В ходе исследования рассмотрены особенности комплексообразования L-глутаминовой кислоты и азотсодержащего гетероциклического лиганда с ионом цинка(II).

Ключевые слова: цинк(II), L-глутаминовая кислота, 2,2'-бипиридин, координационные соединения, синтез, N,N-донорные лиганды, физико-химические свойства.

Kirish. Aminokislotalar va azot donorli geterosiklik ligandlar asosidagi metall komplekslarining sintezi, tuzilishi hamda fizik-kimyoviy xossalarni tadqiq etish koordinatsion kimyoning dolzarb yo'nalishlaridan biridir. Aminokislotalar tarkibidagi amin va karboksil guruhlari metall ionlari bilan koordinatsion bog'lanishlar hosil qilish imkoniyatiga ega bo'lib, ularning koordinatsiyalanish xususiyatlari ligandning kimyoviy tuzilishi, metall ionining tabiati va sintez sharoitlariga bog'liq. Xususan, L-glutamin kislotasi tarkibida bitta amin va ikkita karboksil guruhining mavjudligi uning turli koordinatsion shakllarda ishtirok etishiga imkon yaratadi. Li M.-X. va hammualliflar [1] L-glutamat va L-aspartat asosidagi kompleks birikmalarning sintezi, fizik-kimyoviy tavsifi hamda kristall tuzilishini tadqiq etgan. Ushbu tadqiqot aminodikarboksil kislotalarning koordinatsion birikmalar hosil qilishdagi ahamiyatini ko'rsatadi. Kanmazalp S.D. va hammualliflar [2] esa mis(II) ionining karboksilat va 2,2'-bipiridin ligandlari bilan hosil qilgan $[Cu(4-mba)_2(bipy)(H_2O)]$ tarkibli kompleksining kristall tuzilishini o'rgangan. Mazkur ish karboksilat va N,N-donor ligandlarning birgalikda metall markazining koordinatsion muhitini shakllantirish imkoniyatlarini yoritadi. Jennifer S.J. va Muthiah P.T. [3] aromatik N,N'-donor xelatlovchi ligandlar ishtirokidagi kvadrat-piramidal Cu(II) komplekslarining sintezi,

kristall tuzilishi va supramolekulyar arxitekturasini tadqiq etib, bunday ligandlarning koordinatsion birikmalar tuzilishidagi ahamiyatini ko'rsatgan.

Aminokislotalarning metall ionlari bilan o'zaro ta'siri va koordinatsion xususiyatlarini aniqlashga qaratilgan tadqiqotlarda glutamin asosidagi birikmalar ham o'rganilgan. Lemoff A.S. va hammualliflar [4] gaz fazasida kationlangan glutamin va uning strukturaviy analoglarining tuzilishi hamda gidratlanish entalpiyalarini tadqiq etgan.



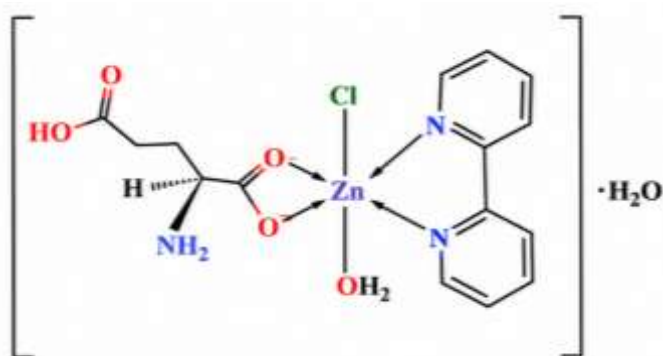
1-rasm. B3LYP/6-31++G bazisida hisoblangan Gln·Li⁺ va Gln·Na⁺ komplekslarining eng kam energiyali tuzilishlari.**

Glutamin svitter-ioni M⁺ bilan -COO⁻ guruhi ikkala kislorodilari (O,O) orqali bog'langani va α-NH₂— ning protonlanishi yon zanjirdagi muqobil protonlanish markazlariga nisbatan energiya jihatidan afzalligi isbotlagan. Svitterion holidagi [Gln·M]⁺ ni Gaussian dasturi B3LYP/6-31++G usulida, shu jumladan nol energiya nuqtasi va ΔH₂₉₈ (M = Li⁺ va Na⁺) deprotonlangan shakldan mos ravishda 36,0 va 8,0 kJ/mol ga farq qilishi aniqlangan. Schveigkardt J.M. va hammualliflar [5] mis(II)–L-glutamin kompleksining kristall tuzilishi va elektron paramagnit rezonans xususiyatlarini o'rganib, sin–anti karboksilat ko'priklari orqali kuchsiz almashinuv ta'sirlari mavjudligini ko'rsatgan. Adabiyotlar tahlili aminokislotalar va N,N-donor geterosiklik ligandlar asosidagi koordinatsion birikmalarni o'rganish bo'yicha muhim natijalar olinganini ko'rsatadi. Biroq ko'rib chiqilgan manbalarning asosiy qismi mis(II) komplekslari, glutamin asosidagi birikmalar yoki rux(II) ionining oddiy aminokislota

komplekslariga bag‘ishlangan. Mazkur manbalarda rux(II) ionining L-glutamin kislotalari, 1,10-fenantrolin va 2,2'-bipiridin ishtirokidagi aralash ligandli koordinatsion birikmalari bevosita tavsiflanmagan. Shu nuqtayi nazardan, ushbu ligandlar asosidagi rux(II) komplekslarini sintez qilish, ularning tarkibi, tuzilishi va fizik-kimyoviy xossalari qiyosiy o‘rganish koordinatsion kimyo uchun ilmiy ahamiyatga ega.

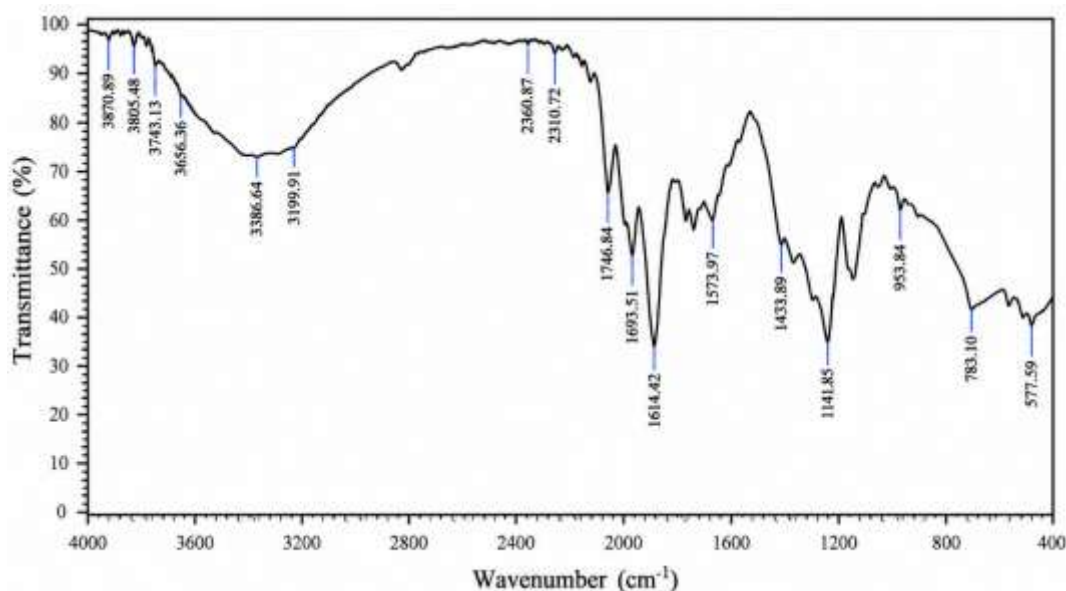
Researcha Methodology.

Rux(II) ionining L-glutamin kislotalari va 2,2'-bipiridin (2,2'-bip) bilan aralash ligandli koordinatsion birikmasini sintez qilishda $ZnCl_2$, L-glutamin kislotalari ($C_5H_9NO_4$) va 2,2'-bipiridin ($C_{10}H_8N_2$) boshlang‘ich reagentlar sifatida tanlanadi. Dastlab $ZnCl_2$ distillangan suvda eritiladi. Alohida tayyorlangan L-glutamin kislotalari eritmasi doimiy aralashtirish sharoitida metall tuzi eritmasiga qo‘shiladi. Keyingi bosqichda 2,2'-bipiridin suv-etanol aralashmasida eritilib, reaksiya muhitiga asta-sekin kiritiladi. Boshlang‘ich reagentlarning molyar nisbati $Zn(II):L-Glu:2,2'-bip = 1:1:1$ qilib olinadi. Reaksiya davomida eritmaning pH qiymati nazorat qilinadi va rux(II) gidroksidining hosil bo‘lishiga olib keluvchi kuchli ishqoriy muhitdan saqlaniladi. Reaksiya aralashmasi aralashtirilgach, filtrlanadi va kristallanish uchun qoldiriladi. Hosil bo‘lgan mahsulot filtrlab ajratiladi, DMFA da yuviladi va quritiladi (1-rasm). Sintez mahsulotining taklif etilgan tarkibi $[ZnCl(L-Glu)(2,2'-bip)] \cdot H_2O$ formulasi bilan ifodalanadi. Sintez qilingan $[ZnCl(L-Glu)(2,2'-bip)] \cdot H_2O$ tarkibli aralash ligandli koordinatsion birikmalarning nazariy element tarkibi hisoblandi [6].



2-rasm. $[\text{ZnCl}(\text{L-Glu})(2,2'\text{-bip})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ koordinatsion birikmasining molekulasining tuzilishi

Hisoblash natijalariga ko'ra,. Kompleks birikma ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_5\text{Zn}$, $M = 421,155$ g/mol) uchun esa C – 42,78%, H – 4,31%, N – 9,98%, O – 18,99%, Cl – 8,42% va Zn – 15,52% qiymatlar hisoblandi. Shuningdek, sintez qilingan birikmalar IQ-spektroskopiya usulida ham o'rganildi (2-rasm). Spektrning yuqori chastotali sohasida 3656,36; 3386,64 va 3199,91 cm^{-1} da qayd etilgan yutilish chiziqlari O–H va N–H bog'larining valent tebranishlari bilan bog'liq bo'lib, ular aminokislota fragmenti hamda suv molekulalarining mavjudligiga mos keladi. Shuningdek, 3870,89; 3805,48 va 3743,13 cm^{-1} chastotalardagi kuchsiz yutilish chiziqlari yuqori chastotali O–H tebranishlari yoki spektrni qayd etish sharoitlari bilan bog'liq bo'lishi mumkin. 1746,84 va 1693,51 cm^{-1} chastotalardagi yutilish chiziqlari glutamat ligandining karboksil guruhlariga xos C=O valent tebranishlari bilan bog'liq [7].



3-rasm. $[\text{ZnCl}(\text{L-Glu})(2,2'\text{-bip})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ aralash ligandli rux(II) kompleks birikmasining IQ-spektri

1614,42 va 1573,97 cm^{-1} sohalarida kuzatilgan intensiv yutilish chiziqlari karboksilat guruhining assimetrik valent tebranishlari $\nu(\text{COO}^-)$, shuningdek, 2,2'-bipiridin aromatik halqasidagi $\text{C}=\text{N}$ va $\text{C}=\text{C}$ bog'larining tebranishlari bilan izohlanadi. Mazkur sohalarida bir nechta tebranishlarning ustma-ust tushishi ehtimoli mavjudligi sababli ularni aniq identifikatsiya qilishda erkin ligandlarning IQ-spektrlari bilan qiyosiy tahlil muhim ahamiyatga ega.

1433,89 cm^{-1} chastotadagi yutilish chizig'i karboksilat guruhining simmetrik valent tebranishlari $\nu_s(\text{COO}^-)$ bilan bog'liq bo'lishi mumkin. Agar 1614,42 cm^{-1} chizig'i $\nu(\text{COO}^-)$, 1433,89 cm^{-1} esa $\nu_s(\text{COO}^-)$ tebranishiga tegishli deb qabul qilinsa, ular orasidagi chastotalar farqi $\Delta\nu = 180,53 \text{ cm}^{-1}$ ni tashkil etadi. Biroq ushbu qiymatning o'zi karboksilat guruhining monodentat, bidentat yoki ko'priksimon koordinatsiyalanishini qat'iy belgilash uchun yetarli emas. 1141,85 cm^{-1} sohasidagi yutilish chizig'i esa ligandlarning $\text{C}-\text{N}$ va $\text{C}-\text{O}$ bog'lari bilan bog'liq tebranishlarga mos keladi. Spektrning quyi chastotali sohasida 783,10 cm^{-1} da kuzatilgan yutilish chizig'i 2,2'-bipiridin aromatik halqasidagi $\text{C}-\text{H}$ bog'larining tekislikdan tashqari deformatsion tebranishlari bilan izohlanadi. 577,59 cm^{-1} chastotadagi yutilish chizig'i metall–ligand bog'lari $\text{Zn}-\text{N}$ yoki $\text{Zn}-\text{O}$ valent tebranishi bilan bog'liq tebranishlarga tegishli xisoblanadi.

Xulosa. Tadqiqot davomida rux(II) ionining L-glutamin kislotasi va N,N-donor geterosiklik ligand-2,2'-bipiridin bilan $[\text{ZnCl}(\text{L-Glu})(2,2'\text{-bip})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ tarkibli aralash ligandli koordinatsion birikmalari sintez qilindi. Komplekslarning nazariy element tarkibi hisoblandi va IQ-spektroskopik xususiyatlari o'rganildi. IQ-spektrlarida O–H, N–H, $\text{C}=\text{O}$, COO^- hamda aromatik $\text{C}=\text{N}$ va $\text{C}=\text{C}$ guruhlariga xos yutilish chiziqlari aniqlandi. 1614,42–1573,97 cm^{-1} sohalaridagi yutilish chiziqlari karboksilat va geterosiklik ligandlarning tebranishlari bilan bog'liq bo'lib, quyi chastotali 577,59 cm^{-1} dagi chiziq metall–ligand o'zaro ta'siri bilan bog'liq ekanligi aniqlandi.

References:

1. Li M.-X., Zhao H.-J., Shao M., Liang S.-W. Synthesis, characterization and crystal structures of two binary acid complexes based on L-glutamate and L-aspartate // Journal of Coordination Chemistry. – 2007. – Vol. 60. – No. 23. – P. 2549–2557. – DOI: 10.1080/00958970701283711.
2. Kanmazalp S.D., Qadir A., Dege N. Synthesis and crystal structure of the copper(II) carboxylate with 2,2-bipyridine, $[\text{Cu}(4\text{-mba})_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]$ // European Journal of Chemistry. – 2023. – Vol. 14. – No. 1. – P. 109–113.
3. Jennifer S.J., Muthiah P.T. Synthesis, crystal structures and supramolecular architectures of square pyramidal Cu(II) complexes containing aromatic chelating N,N'-donor ligands // Chemistry Central Journal. – 2014. – Vol. 8. – Article No. 42.
4. Lemoff A.S., Bush M.F., Wu C.C., Williams E.R. Structures and hydration enthalpies of cationized glutamine and structural analogues in the gas phase // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – Vol. 127. – No. 29. – P. 10276–10286.
5. Schveigkardt J.M. et al. Structural and single crystal EPR studies of the complex copper L-glutamine: A weakly exchange-coupled system with syn-anti carboxylate bridges // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2002. – P. 2913–2919.
6. Mohamed G. G., El-Gamel N. E. A. Synthesis, investigation and spectroscopic characterization of piroxicam ternary complexes of Fe (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) with glycine and dl-phenylalanine // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2004. – T. 60. – №. 13. – C. 3141–3154.
7. Ефимова А. И., Головань Л. А., Кашкаров П. К., Сенявин В. М., Тимошенко В. Ю. Инфракрасная спектроскопия систем пониженной размерности : учебное пособие. - Санкт-Петербург : Лань, 2016. - 246 с.