AMINOKISLOTALARNING 3d-METALLAR BILAN KOORDINATSIYASI

Termiz davlat universiteti
"Organik moddalar va ular asosidagi materiallar texnologiyasi" ixtisosligi bo‘yicha tahsil olayotgan stajyor tadqiqotchi
Hayitaliyeva Xursandoy Abdulla qizi.

ANNOTATSIYA

Mazkur maqolada aminokislotalarning 3d-metallar, xususan, Mn(II), Fe(II/III), Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn(II) ionlari bilan koordinatsion birikmalar hosil qilishi nazariy va adabiyot ma’lumotlari asosida tahlil qilingan. Aminokislotalarning tarkibidagi aminoguruh va karboksil guruhlar metall ionlari bilan koordinatsion bog‘ hosil qilishda asosiy donor markazlar sifatida namoyon bo‘lishi, shuningdek, yon zanjirdagi funksional guruhlarning kompleks hosil bo‘lish jarayonidagi roli yoritilgan. Metall ionining elektron tuzilishi, oksidlanish darajasi, ion radiusi, ligandning protonlanish holati va muhit pH qiymatining komplekslarning tarkibi hamda geometrik tuzilishiga ta’siri ko‘rib chiqilgan. Aminokislota–3d-metall komplekslarida monodentat, bidentat va ko‘priklovchi koordinatsiya turlari mavjudligi, ularning biologik va analitik kimyodagi ahamiyati tahlil etilgan. Tadqiqot natijalari aminokislotalarning 3d-metallar bilan koordinatsiyasi metall ionlarining biologik tashilishi, fermentlarning faol markazlari shakllanishi, metall ionlarini aniqlash va yangi funksional koordinatsion materiallar yaratishda muhim ahamiyatga ega ekanligini ko‘rsatadi.

Kalit so‘zlar: aminokislotalar, 3d-metallar, koordinatsion birikmalar, metall-ligand bog‘i, kompleks hosil bo‘lish, aminoguruh, karboksil guruh, donor atom, koordinatsion geometriya, pH.

АННОТАЦИЯ

В статье рассмотрено образование координационных соединений аминокислот с 3d-металлами, в частности с ионами Mn(II), Fe(II/III), Co(II),

Ni(II), Cu(II) и Zn(II), на основе теоретических и литературных данных. Проанализирована роль аминогруппы и карбоксильной группы аминокислот как основных донорных центров при формировании координационных связей с ионами металлов, а также влияние функциональных групп боковых цепей на процесс комплексообразования. Рассмотрено влияние электронной конфигурации, степени окисления ионного радиуса металла, состояния протонирования лиганда и значения pH среды на состав и геометрическое строение комплексов. Показано, что в комплексах аминокислот с 3d-металлами могут реализовываться монодентатная, бидентатная и мостиковая координация. Отмечена значимость таких соединений для биологической и аналитической химии. Полученные обобщения свидетельствуют о том, что координация аминокислот с 3d-металлами имеет важное значение для транспорта ионов металлов в биологических системах, формирования активных центров металлоферментов, определения ионов металлов, а также разработки новых функциональных координационных материалов.

Ключевые слова: аминокислоты, 3d-металлы, координационные соединения, связь металл–лиганд, комплексообразование, аминогруппа, карбоксильная группа, донорный атом, координационная геометрия, pH.

ABSTRACT

This article examines the coordination of amino acids with 3d transition metals, particularly Mn(II), Fe(II/III), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II), based on theoretical concepts and published scientific data. The amino and carboxyl groups of amino acids are considered as the principal donor sites involved in metal–ligand coordination, while functional groups in amino acid side chains may provide additional coordination centers. The effects of the electronic configuration and oxidation state of the metal ion, ionic radius, protonation state of the ligand, and solution pH on the composition and geometry of the resulting complexes are discussed. Monodentate, bidentate, and bridging coordination modes are considered, with particular attention to their chemical and biological significance. The analysis

demonstrates that amino acid–3d metal complexes play an important role in metal-ion transport, the formation and functioning of metalloenzyme active sites, analytical determination of metal ions, and the design of new functional coordination materials.

Keywords: amino acids, 3d metals, coordination compounds, metal–ligand bond, complex formation, amino group, carboxyl group, donor atom, coordination geometry, pH.

KIRISH

Aminokislotalar tirik organizmlarda oqsillar va peptidlarning asosiy tarkibiy birliklari bo‘lishi bilan bir qatorda, metall ionlari bilan o‘zaro ta’sirlashuvchi muhim biologik ligandlar hisoblanadi. Ularning molekulyar tuzilishida mavjud bo‘lgan funksional guruhlar metall ionlari bilan koordinatsion bog‘lar hosil qilish imkonini beradi. Ayniqsa, 3d-o‘tish metallari bilan aminokislotalarning kompleks hosil qilishi koordinatsion kimyo, bioanorganik kimyo, analitik kimyo va materialshunoslikning muhim yo‘nalishlaridan biridir.

3d-metall ionlariga skandiydan keyingi birinchi o‘tish qatoridagi titan, vanadiy, xrom, marganes, temir, kobalt, nikel, mis va rux kabi elementlar kiradi. Ularning elektron tuzilishi va oksidlanish darajalarining xilma-xilligi ligandlar bilan turli xil koordinatsion tuzilmalar hosil qilishiga sabab bo‘ladi. Biologik tizimlarda esa Fe, Cu, Zn, Mn va Co kabi metallarning aminokislota qoldiqlari bilan bog‘lanishi metalloproteinlar va metallofermentlarning tuzilishi hamda funksiyasini belgilovchi omillardan biridir.

Aminokislotalarning metall ionlari bilan koordinatsiyasi oddiy kislota-asosli o‘zaro ta’sirdan farqli ravishda elektron juftining liganddan metall markaziga berilishi bilan tavsiflanadi. Bunda ligand tarkibidagi elektron donor atomlar, avvalo, kislorod va azot atomlari muhim ahamiyat kasb etadi. Karboksil guruhining deprotonlanishi koordinatsiya qobiliyatini oshirishi mumkin, aminoguruh esa azot atomidagi erkin elektron jufti hisobiga metall ioniga donorlik qiladi.

Ushbu maqolaning maqsadi aminokislotalarning 3d-metallar bilan koordinatsiyalanishining asosiy qonuniyatlarini tizimli ravishda yoritish, koordinatsion markazlarning tabiatini tahlil qilish va komplekslarning hosil bo‘lishiga ta’sir qiluvchi omillarni umumlashtirishdan iborat.

MATERIAL VA METODLAR

Tadqiqotning metodologik asosini koordinatsion kimyo, bioanorganik kimyo va aminokislotalar kimyosiga oid ilmiy manbalarni tahlil qilish tashkil etdi. Ma’lumotlarni umumlashtirish jarayonida metall–ligand o‘zaro ta’sirining elektron tabiati, aminokislotalarning funksional guruhlari, metall ionlarining koordinatsion xususiyatlari hamda muhit sharoitining kompleks hosil bo‘lishiga ta’siri asosiy mezon sifatida olindi.

Aminokislota–metall tizimlarini tavsiflashda quyidagi omillarga e’tibor qaratildi:

1 metall ionining elektron konfiguratsiyasi;

2 metallning oksidlanish darajasi;

3 metall ionining zaryadi va ion radiusi;

4 ligandning protonlanish yoki deprotonlanish darajasi;

5 donor atomlarning tabiati;

6 eritmaning pH qiymati;

7 ligand va metall ionining molyar nisbati;

8 koordinatsion son va geometrik tuzilish.

Komplekslarning umumiy hosil bo‘lish jarayoni shartli ravishda quyidagi tenglama orqali ifodalanishi mumkin:

$M2+ + L- \rightleftharpoons [ML]+$

Bu yerda M2+ metall ionini, L− esa deprotonlangan aminokislota ligandini ifodalaydi. Amalda esa kompleks hosil bo‘lish jarayoni bir bosqichli emas, balki ketma-ket proton ajralishi va metall bilan bog‘lanish reaksiyalarini o‘z ichiga olishi mumkin.

Aminokislotalarning koordinatsion xususiyatlarini baholashda spektroskopik, potensiometrik, rentgen-strukturaviy va termik tahlil natijalaridan foydalanish imkoniyatlari ham hisobga olindi. Ayniqsa, infraqizil spektroskopiyada karboksil guruhiga tegishli tebranish chastotalarining siljishi metall bilan koordinatsiyalanish haqida ma’lumot berishi mumkin. Rentgen-difraksion tahlil esa komplekslarning aniq kristall tuzilishini aniqlashda eng ishonchli usullardan biri hisoblanadi.

NATIJALAR

3.1. Aminokislotalarning koordinatsion markazlari

Aminokislotalarning umumiy formulasi NH2–CHR–COOH ko‘rinishida ifodalanadi. Neytral molekulada aminoguruh va karboksil guruh mavjud bo‘lib, suvli muhitda aminokislotalar ko‘pincha zwitterion shaklida, ya’ni NH3+–CHR–COO− holatida mavjud bo‘ladi.

Metall ionlari bilan koordinatsiyalanishda karboksilat guruhidagi kislorod atomlari va aminoguruhdagi azot atomi asosiy donor markazlar sifatida qatnashadi. Natijada bidentat koordinatsiya yuzaga kelib, besh a’zoli metallotsiklik halqa hosil bo‘lishi mumkin. Bunday koordinatsion holat ayniqsa α-aminokislotalarga xos bo‘lgan muhim strukturaviy xususiyatlardan biridir.

Ayrim aminokislotalarning yon zanjirlarida qo‘shimcha donor atomlar mavjud. Masalan, sistein tarkibidagi tiol guruhining oltingugurt atomi, histidindagi imidazol halqasining azot atomi va aspartat hamda glutamatdagi qo‘shimcha karboksilat guruhlari metall bilan qo‘shimcha koordinatsion bog‘ hosil qilishi mumkin. Shu sababli aminokislotalarning metall ionlariga nisbatan bog‘lanish qobiliyati faqat α-amin va α-karboksil guruhlari bilan cheklanmaydi.

3.2. 3d-metall ionlarining koordinatsion xususiyatlari

3d-metallarning aminokislotalar bilan kompleks hosil qilish xususiyatlari ularning elektron konfiguratsiyasi bilan bevosita bog‘liq. Metall ionlarining d-orbitallaridagi elektronlarning joylashishi komplekslarning magnit xossalari, rangi, geometriyasi va barqarorligiga ta’sir ko‘rsatadi.

Mn(II) ionining d5 elektron konfiguratsiyasi uning ko‘plab ligandlar bilan kompleks hosil qilishiga imkon beradi. Fe(II) va Fe(III) ionlari turli oksidlanish darajalarida mavjud bo‘lib, biologik tizimlarda redoks jarayonlarida alohida ahamiyatga ega.

Co(II) va Ni(II) ionlari aminokislotalar bilan turli koordinatsion sonlarga ega komplekslar hosil qilishi mumkin. Cu(II) esa d9 konfiguratsiyaga ega bo‘lib, Jahn–Teller effekti tufayli ko‘plab komplekslarda ideal oktaedrik geometriyadan ma’lum darajada og‘ish kuzatiladi. Zn(II) d10 konfiguratsiyaga ega bo‘lgani uchun uning komplekslarida ligand maydoniga bog‘liq rang va magnit xususiyatlar o‘tish metallari bilan taqqoslaganda boshqacharoq namoyon bo‘ladi.

3.3. Koordinatsiya turlari

Aminokislota metall ioniga bitta donor atom orqali bog‘langanda monodentat koordinatsiya yuzaga keladi. Agar bir ligand tarkibidagi ikki donor atom bir vaqtning o‘zida bitta metall markazi bilan bog‘lansa, bidentat koordinatsiya hosil bo‘ladi.

α-aminokislotalarda amin azoti va karboksilat kislorodining bir metall markaziga birgalikda koordinatsiyalanishi keng tarqalgan bidentat bog‘lanish turidir. Karboksilat guruhi esa bir vaqtning o‘zida ikki metall markazini bog‘lab, ko‘priklovchi ligand vazifasini bajarishi mumkin. Bunday holat polimerik yoki ko‘p yadroli koordinatsion strukturalarning hosil bo‘lishiga olib keladi.

Koordinatsiya geometriyasi metall ionining elektron konfiguratsiyasi, koordinatsion soni va ligandlarning fazoviy joylashuviga bog‘liq. 3d-metallar bilan hosil bo‘ladigan komplekslarda tetraedrik, kvadrat-planar, trigonal-bipiramidal va oktaedrik geometriyalar uchrashi mumkin.

3.4. Muhit pH qiymatining ta’siri

Aminokislotalarning metall ionlari bilan kompleks hosil qilishida pH muhim omillardan biridir. Kislotali muhitda aminokislotalarning karboksil guruhi protonlangan holatda bo‘lishi sababli uning metall ioniga donorlik qobiliyati

kamayishi mumkin. pH oshishi bilan karboksil guruhining deprotonlanishi kuchayadi va koordinatsiya uchun qulayroq karboksilat shakli hosil bo‘ladi.

Biroq pH qiymatining haddan tashqari yuqori bo‘lishi metall ionlarining gidroksidlar shaklida cho‘kishiga olib kelishi mumkin. Shuning uchun kompleks hosil bo‘lish jarayonida metall ionining gidrolizlanishi va ligandning protonlanish muvozanati birgalikda hisobga olinishi zarur.

Umuman olganda, metall–aminokislota tizimining muvozanati quyidagi jarayonlar bilan bog‘liq:

$H2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$

$HL^- \rightleftharpoons L2^- + H^+$

$M2^+ + L2^- \rightleftharpoons ML$

Bu tenglamalar soddalashtirilgan ko‘rinishda berilgan bo‘lib, real eritmalarda bir nechta protonlanish bosqichlari va metall–ligand komplekslari bir vaqtda mavjud bo‘lishi mumkin.

MUHOKAMA

Olingan nazariy umumlashtirishlar aminokislotalarning 3d-metallar bilan koordinatsiyasi ko‘p omilli jarayon ekanligini ko‘rsatadi. Kompleks hosil bo‘lishni faqat metall ionining tabiati yoki ligandning funksional guruhlari bilan izohlash yetarli emas. Metallning elektron konfiguratsiyasi, ligandning fazoviy tuzilishi, eritma muhiti va donor atomlarning qattiq-yumshoqlik xususiyatlari o‘zaro bog‘liq holda kompleksning yakuniy tuzilishini belgilaydi.

Aminokislotalarning muhim xususiyatlaridan biri ularning bir vaqtning o‘zida bir nechta donor markazga ega bo‘lishidir. Bu xususiyat ularni oddiy monofunksional ligandlardan ajratib turadi. Masalan, amin va karboksilat guruhlarining birgalikdagi koordinatsiyasi metall markazini nisbatan barqaror halqasimon tuzilma bilan o‘rab olishi mumkin. Bunday holat chelat effekti bilan izohlanadi. Chelat hosil bo‘lishi ko‘pincha kompleksning termodinamik barqarorligini oshiradi.

Yon zanjir tarkibidagi qo‘shimcha donor guruhlar esa koordinatsion sferaning kengayishiga imkon beradi. Sistein mis, nikel va boshqa metall ionlari bilan oltingugurt orqali kuchli bog‘lanishi mumkin. Histidinning imidazol azoti metalloproteinlarda keng tarqalgan koordinatsion markazlardan biri hisoblanadi. Aspartat va glutamat qoldiqlarining karboksilat guruhlari esa metall markazini bir yoki bir nechta kislorod atomlari orqali bog‘lash imkonini beradi.

3d-metallarning biologik ahamiyati ham ularning aminokislotalar bilan koordinatsiyasi bilan chambarchas bog‘liq. Temirning oqsil tarkibidagi donor atomlar bilan koordinatsiyasi kislorod tashish va elektron almashinuvi kabi jarayonlarda muhim rol o‘ynaydi. Rux ko‘plab fermentlarning katalitik faol markazlarida uchraydi. Mis oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida ishtirok etuvchi metalloproteinlarning tarkibiy qismi bo‘lishi mumkin. Marganes esa ayrim fermentativ jarayonlarda katalitik markaz vazifasini bajaradi.

Shu bilan birga, metall ionining konsentratsiyasi va koordinatsion shakli biologik tizim uchun muhimdir. Foydali metall ionlarining ortiqcha miqdori ham hujayraviy jarayonlarga salbiy ta’sir ko‘rsatishi mumkin. Shu sababli aminokislota–metall komplekslarining hosil bo‘lish konstantalarini va ularning muhitga bog‘liq barqarorligini o‘rganish bioanorganik kimyoning muhim vazifalaridan biri hisoblanadi.

Koordinatsion komplekslarning xususiyatlari analitik kimyoda ham qo‘llanilishi mumkin. Metall ionlarining ma’lum aminokislotalar bilan selektiv bog‘lanishi ularni aniqlash va ajratish jarayonlarida foydalanish imkonini beradi. Bundan tashqari, aminokislota ligandlari asosida yangi koordinatsion polimerlar, metall-organik materiallar va funksional gibrid tuzilmalarni ishlab chiqish istiqbolli yo‘nalishlardan biridir.

XULOSA

Aminokislotalarning 3d-metallar bilan koordinatsiyasi metall ionlari va biologik ligandlar o‘rtasidagi murakkab kimyoviy o‘zaro ta’sirning muhim ko‘rinishidir. Tahlil natijasida aminoguruh va karboksilat guruhlarining asosiy

koordinatsion markazlar sifatidagi roli aniqlandi. Ayrim aminokislotalarning yon zanjirlaridagi oltingugurt, azot yoki qo‘shimcha kislorod donor atomlari esa metall ionlari bilan qo‘shimcha bog‘lanish imkonini beradi.

Komplekslarning tarkibi va tuzilishi metall ionining elektron konfiguratsiyasi, oksidlanish darajasi, koordinatsion soni, ligandning protonlanish holati va eritma pH qiymatiga bog‘liq. Bidentat va ko‘priklovchi koordinatsiya turlarining mavjudligi aminokislota–metall tizimlarining strukturaviy xilma-xilligini ta’minlaydi.

Aminokislotalar bilan 3d-metallar o‘rtasidagi koordinatsion jarayonlarni chuqur o‘rganish metalloproteinlarning tuzilishi va funksiyasini tushunish, metall ionlarini analitik aniqlash, yangi biologik faol komplekslarni yaratish hamda zamonaviy koordinatsion materiallarni ishlab chiqish uchun nazariy asos bo‘lib xizmat qiladi.

Kelgusidagi tadqiqotlarda aminokislota–3d-metall komplekslarining termodinamik barqarorligi, eritmadagi speciyalanishi, kristall tuzilishi, spektroskopik xususiyatlari va biologik faolligini kompleks ravishda o‘rganish maqsadga muvofiqdir.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1 Housecroft C. E., Sharpe A. G. Inorganic Chemistry. Pearson Education.

2 Miessler G. L., Fischer P. J., Tarr D. A. Inorganic Chemistry. Pearson.

3 Bertini I., Gray H. B., Stiefel E. I., Valentine J. S. Biological Inorganic Chemistry: 4 Structure and Reactivity. University Science Books.

5 Lippard S. J., Berg J. M. Principles of Bioinorganic Chemistry. University Science Books.

6 Sillén L. G., Martell A. E. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. The Chemical Society.

7 Martell A. E., Smith R. M. Critical Stability Constants. Plenum Press.

8 Cotton F. A., Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. Wiley.

9 Berg J. M., Tymoczko J. L., Gatto G. J., Stryer L. Biochemistry. W. H. Freeman.

10 Nelson D. L., Cox M. M. Lehninger Principles of Biochemistry. W. H. Freeman.

Schwarzenbach G. Complexometric Titrations. Methuen.