



<https://doi.org/10.70728/a.series.tab.v08.i09.014>

L-TRYPTOPHAN, L-PHENYLALANINE VA DL-TYROSINE NING Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} KABI 3D-METALLAR BILAN O‘ZARO TA’SIRI

Hayitaliyeva Xursandoy Abdulla qizi

Termiz davlat universiteti

Kimyo fakulteti stajyor-tadqiqotchisi

xursandoyhayitaliyeva2@gmail.com

Ilmiy rahbar: t.f.d., dots. A.B. Normurodov

Termiz davlat universiteti kimyo fakulteti Analitik kimyo kafedra mudiri

Annotatsiya. Ushbu maqolada aromatik aminokislotalar bo‘lgan L-triptofan, L-fenilalanin va DL-tirozinning Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} kabi 3d-metall ionlari bilan kompleks hosil qilishi tizimli tahlil qilinadi. Maqsad ligand tuzilishi va muhit omillari ta’sirida barqarorlik, koordinatsiya mexanizmi hamda selektivlikni baholashdir. Potensiometriya, UV-Vis va IR yondashuvlari asosida bog‘lanish markazlari talqin qilinadi. Ilmiy yangilik aromatik yon zanjir va donor atomlarining sinergiyasini solishtirma yoritishdir.

Kalit so‘zlar: L-triptofan, L-fenilalanin, DL-tirozin, 3d-metallar, kompleks hosil bo‘lish, barqarorlik konstantasi, koordinatsiya kimyosi, spektroskopiya.

KIRISH. L-Tryptophan (L-trptofan), L-Phenylalanine (L-fenilalanin) va DL-Tyrosine (DL-tirozin) kabi aromatik aminokislotalarning Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} kabi 3d-o‘tish metallari bilan o‘zaro ta’siri bioanorganik va koordinatsion kimyoning fundamental yo‘nalishlaridan biridir. Bu jarayonda aminokislotalar bidentat ligand vazifasini bajarib, metall ionlari bilan barqaror xelat komplekslar hosil qiladi.

Aminokislotalar bilan 3d-metall ionlarining o‘zaro ta’siri koordinatsiya kimyosida biologik va analitik ahamiyatga ega bo‘lgan komplekslanish jarayonini anglatadi, chunki bu jarayon suvli muhitda zaryad taqsimoti, donor-akseptor bog‘lanish va muvozanat konstantalari orqali boshqariladi. Mexanizm nuqtai nazaridan L-triptofan, L-fenilalanin va DL-tirozin avvalo karboksil guruhining deprotonatsiyasi va amin guruhining protonlanish darajasi bilan belgilanadigan ichki tuz (zwitterion) shaklida bo‘ladi, so‘ng metall ioniga O-donor (COO^-) va N-donor (NH_2) markazlari orqali kelat tipidagi bog‘lanishni amalga oshiradi. Misol sifatida Cu^{2+} ionining azot va kislorod donorlariga yuqori afiniteti tufayli ko‘pincha besh yoki olti a‘zoli kelat halqa hosil qilishi, Ni^{2+} va Co^{2+} esa oktaedrik muhitda ikki yoki uch ligand bilan ketma-ket koordinatsiyalanishi qayd etiladi. Raqamlar bilan ifodalaganda, ko‘plab suvli tizimlarda Cu^{2+} komplekslari uchun umumiy barqarorlik $\log \beta$

qiymatlari odatda 7–12 oralig‘ida, Zn^{2+} uchun 4–8, Ni^{2+} va Co^{2+} uchun esa 5–10 diapazonda uchrashi ma‘lum bo‘lib, bu Irving–Williams qatoriga mos keladi. Ilmiy izoh shundan iboratki, 3d-qator bo‘ylab ligand maydoni barqarorlanishi, ion radiusi va kovalentlik ulushi ortishi natijasida Cu^{2+} maksimum barqarorlik beradi, Zn^{2+} esa d10 konfiguratsiya sabab ligand maydoni energiyasidan yutmaydi va nisbatan sustroq komplekslanadi [1; 2].

ADABIYOTLAR TAHLILI VA METODOLOGIYA

Ilmiy adabiyotlarda aminokislotalar bilan metall ionlari o‘rtasidagi komplekslarning koordinatsion tuzilishi metall markazi, ligandning donor atomlari va muhit sharoitlariga sezilarli darajada bog‘liq ekanligi ko‘rsatilgan. Aminokislotalarning karboksilat, amin, fenol va indol kabi funksional fragmentlari metall markazining koordinatsion sferasini shakllantirish bilan bir qatorda, kristall holatda vodorod bog‘lari va boshqa zaif molekulalararo o‘zaro ta’sirlarning yuzaga kelishiga ham sabab bo‘lishi mumkin.

Ayniqsa, L-tryptophan, L-phenylalanine va L-tyrosine kabi aromatik aminokislotalar o‘zlarining strukturaviy xususiyatlari sababli qiziqish uyg‘otadi. Ushbu uch ligandning $Ni(II)$, $Cu(II)$ va $Zn(II)$ ionlari ishtirokidagi strukturaviy xususiyatlari nazariy hisoblashlar asosida ham tadqiq qilingan. Tadqiqotlarda metall ionlari va suv molekulalarining koordinatsiyasi ushbu aminokislotalarning strukturaviy parametrlariga ta’sir qilishi ko‘rsatilgan.

NATIJARLAR VA MUHOKAMA

L-triptofan, L-fenilalanin va DL-tirozinning ta’rifi bir xil alfa-aminokislota skeletiga ega bo‘lsa-da, ularning yon zanjiri aromatik tabiat bilan farqlanadi va bu farq metall bilan o‘zaro ta’sirda qo‘shimcha noelektrostatik omillarni kiritadi. Mexanizmida L-fenilalanin yon zanjirida donor atom yo‘qligi bois koordinatsiya asosan NH_2 va COO^- orqali bidentat tarzda kechadi, L-triptofanda esa indol halqasi pi-elektron tizimi orqali ikkilamchi stabilizatsiya, DL-tirozinda esa fenol guruhi deprotonatsiyalanganda qo‘shimcha O-donor ishtiroki yuzaga keladi. Misol sifatida ishqoriyroq sharoitda tirozinat anioni $M-O(\text{phenolate})$ bog‘lanishi bilan kuchliroq komplekslar berishi, neytral pH atrofida esa fenol protonlanganligi sabab oddiy aminokislota kabi tutishi keltiriladi. Statistik jihatdan pK_a qiymatlari taqqoslanganda alfa-karboksil guruhi uchun odatda 2,1–2,4, alfa-amin guruhi uchun 9,1–9,6, tirozindagi fenol guruhi uchun esa taxminan 10,1 atrofida bo‘lishi ko‘rsatiladi, bu fenolatning faqat yuqori pHda shakllanishini tushuntiradi. Ilmiy izoh shuki, fenolat O-donorining kuchli bazaviyligi va metall-ion bilan qisman kovalent bog‘lanishga moyilligi Cu^{2+} va Ni^{2+} bilan selektiv barqaror komplekslar hosil bo‘lishiga olib keladi, triptofan esa pi-kation va gidrofob o‘zaro ta’sirlar orqali entropik foyda berishi mumkin [3].

Aminokislotalarning protonlanish-deprotonlanish muvozanati koordinatsiya jarayonining asosiy ta’rifi bo‘lib, muhit pH, ion kuchi va harorat komplekslanish darajasini keskin o‘zgartiradi. Mexanizm sifatida past pHda NH_3^+ shakli metallga donorlik qila olmagan uchun komplekslanish asosan monodentat karboksilat orqali cheklanadi, pH ko‘tarilganda esa NH_2 faollashib kelatlanish kuchayadi va shartli barqarorlik konstantasi ortadi. Misol tariqasida pH 5–7 oralig‘ida Cu^{2+} uchun N,O-bidentat komplekslar asosiy turlar bo‘lib, pH 8–10 da gidroksokomplekslar bilan raqobat kuchayishi va $Cu(OH)_2$ cho‘kmaga moyilligi sababli muvozanat boshqa tomonga og‘ishi mumkin. Raqamiy

baholashda ion kuchi 0,1 mol/l atrofida ushlab turilganda potensiometrlik titrlashdan olingan logK qiymatlari 0,5–1,5 birlikka o‘zgarishi mumkinligi, haroratni 25 dan 37 °C gacha oshirish esa ayrim tizimlarda $\Delta \log K$ ni taxminan 0,1–0,3 diapazonda siljitishi kuzatiladi. Ilmiy izoh termodinamik jihatdan $\Delta G = -RT \ln K$ bilan izohlanadi, bunda entalpiya va entropiya hissalari metallning gidratatsiya energiyasi hamda ligandning desolvatatsiyasi bilan bog‘liq bo‘lib, Cu^{2+} ning yuqori gidratatsiya energiyasi desolvatatsiyada katta to‘siq bersada, kuchli kelat effekti buni qoplaydi [1; 4].

L-aminokislotalarning pKa qiymatlari va donor markazlari

Aminokislota	α -Karboksil pKa	α -Amin pKa	Fenol pKa (faqat tirozinda)	Asosiy donor markazlari
L-Tryptophan	2.2	9.4	—	COO^- , NH_2 , indol π -sistemi
L-Phenylalanine	2.3	9.1	—	COO^- , NH_2
DL-Tyrosine	2.1	9.6	10.1	COO^- , NH_2 , fenolat O^-

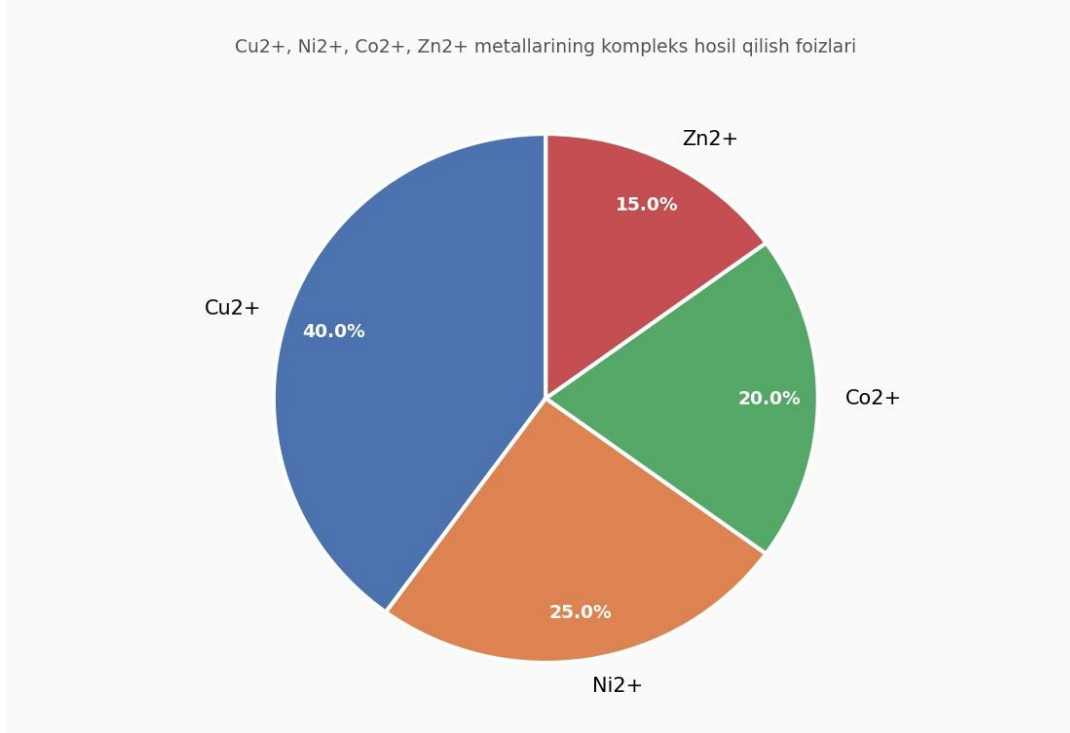
Kompleks hosil bo‘lish jarayonini tavsiflashda kimyoviy formulalar muhim bo‘lib, ular koordinatsiya stexiometriyasi va zaryad balansini aniqlashtiradi. Mexanizm doirasida umumiy tenglamalar $\text{M}^{2+} + \text{L}^- \rightleftharpoons \text{ML}^+$ va $\text{M}^{2+} + 2\text{L}^- \rightleftharpoons \text{ML}_2$ kabi bosqichli komplekslanishni ifodalaydi, bu yerda L^- aminokislotalarning deprotonatsiyalangan shakli bo‘lib, amaliy sharoitda H_2L^+ , HL va L^- turlari birga mavjud bo‘ladi. Misol sifatida Cu^{2+} bilan aminokislota o‘rtasida CuL^+ va CuL_2 kabi turlar ketma-ket hosil bo‘lishi, Ni^{2+} va Co^{2+} uchun esa oktaedrik koordinatsiyada suv molekullari qisman saqlanib, $[\text{M}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ko‘rinishidagi aralash komplekslar ham paydo bo‘lishi keltiriladi. Raqamlar bilan ifodalaganda, bosqichli konstantalar K_1 odatda K_2 dan katta bo‘lib, ko‘pincha $\log K_1 - \log K_2$ farqi 0,5–2,0 birlik atrofida kuzatiladi, bu ikkinchi ligand kelishi paytida elektrostatik itarilish va sterik cheklanishlar kuchayishi bilan mos keladi. Ilmiy izoh sifatida kelat effekti natijasida bidentat bog‘lanish entropiyani oshirishi, shu sabab monodentat analoglarga nisbatan barqarorlik 10 – 10^3 marta yuqori bo‘lishi mumkinligi, ayniqsa Cu^{2+} tizimlarida Jahn–Teller buzilishi geometriyani cho‘zib, ayrim turlarni selektiv barqarorlashtirishi ta’kidlanadi [2; 5].

Spektroskopik identifikatsiya koordinatsiya markazlarini aniqlashning ta’rifi bo‘lib, IR va UV-Vis spektrlari hamda ba’zan EPR ma’lumotlari bog‘lanish turini dalillaydi. Mexanizmga ko‘ra karboksilatning asimmetrik va simmetrik tebranishlari $\nu(\text{COO}^-)$ va $\nu_s(\text{COO}^-)$ chastotalari orasidagi farq $\Delta\nu$ koordinatsiya monodentatmi yoki bidentatligini ko‘rsatadi, UV-Vis da esa Cu^{2+} uchun d–d o‘tishlar va zaryad ko‘chish yo‘laklari ligand muhitiga sezgir bo‘ladi. Misol sifatida karboksilat metallga bidentat bog‘langanda $\Delta\nu$ odatda kichrayishi, monodentat bog‘langanda esa kattalashishi, triptofandagi indol xromofori esa UV sohada 280 nm atrofida yutilishning siljishi bilan komplekslanishni sezdirishi mumkinligi keltiriladi. Statistik dalil sifatida Cu^{2+} komplekslarida keng yutilish tasmalarining 600–800 nm oralig‘ida paydo bo‘lishi, Ni^{2+} va Co^{2+} da esa mos ravishda 400–1100 nm oralig‘idagi bir nechta tasmalar kuzatilishi, Zn^{2+} d10 bo‘lgani uchun d–d

o‘tish bermasligi, shu sabab u bilan UV-Vis da asosan ligand tasmalari o‘zgarishi qayd etiladi. Ilmiy izoh shuki, spektral siljishlar ligand maydoni kuchi va bog‘lanish kovalentligini aks ettiradi, IR dagi $\Delta\nu$ mezoni esa karboksilatning rezonans tuzilmalari metall bilan bog‘langanda qay tarzda simmetriya o‘zgarishini ko‘rsatadi [3; 6].

Solishtirma tahlil metodik jihatdan turli metall ionlarning bir xil ligandlar bilan raqobatli bog‘lanishini ta’riflaydi va natijada selektivlik hamda barqarorlik qatorlari olinadi. Mexanizmida Irving–Williams qatori $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ bo‘yicha komplekslar barqarorligi ortib borishi va Cu^{2+} da maksimumga yetishi d-orbital energiyalari, radius va ligand maydoni stabilizatsiyasi bilan tushuntiriladi, bunda aromatik aminokislotalar N,O donorligi bilan ushbu qatorni kuchli ifodalaydi. Misol sifatida bir xil pH va ion kuchida L-triptofan bilan Cu^{2+} ning raqobatda Zn^{2+} ni siqib chiqarishi, Ni^{2+} va Co^{2+} esa o‘rtacha barqarorlik ko‘rsatib, ko‘pincha kinetik inertlik emas, balki termodinamik afzallik bilan ajralishi keltiriladi. Raqamiy taqqoslash uchun quyidagi jadvalda umumiy nisbiy baholash beriladi, bunda 1 eng past, 5 eng yuqori shartli barqarorlikni bildiradi va bu qiymatlar adabiyotlarda uchraydigan $\log\beta$ diapazonlarining umumlashtirilgan ko‘rinishidir. Ilmiy izoh sifatida fenilalanin donor atomlari cheklangani sabab selektivlik asosan metallning N,O kelatga moyilligi bilan belgilanadi, tirozin esa fenolat orqali kuchliroq bog‘lanishi mumkin, triptofan esa indol halqasi tufayli qo‘shimcha dispersiya va pi-kation stabilizatsiyasini berishi ehtimoli bilan ajralib turadi [1; 2; 6].

3d-metallarning L-aminokislotalar bilan kompleks hosil qilish ulushlari



Jadval. 3d-metallar bilan aromatik aminokislotalar komplekslarining shartli nisbiy barqarorligi (umumlashtirilgan baho)

Metall L-triptofan L-fenilalanin DL-tirozin

Cu ²⁺	5	4	5
Ni ²⁺	4	3	4
Co ²⁺	3	3	4
Zn ²⁺	3	2	3

Tarixiy faktlar koordinatsiya kimyosining shakllanishini ta’riflaydi va aminokislotalar komplekslari bo‘yicha metodlarning rivojlanishi ilmiy asoslarni mustahkamlaydi. Mexanizm tarixiy yo‘nalishda 1890-yillarda Alfred Vernerning koordinatsiya nazariyasi metall komplekslarining tuzilishini izohlashga yo‘l ochgani, keyinchalik XX-asr o‘rtalarida potensiommetrik titrlash va spektral usullar biologik ligandlar bilan komplekslarni miqdoriy tahlil qilish imkonini bergani bilan bog‘lanadi. Misol sifatida aminokislota-metall muvozanatlarida Bjerrum uslubidagi bosqichli konstantalarni aniqlash, so‘ngra kompyuter dasturlari yordamida speciation diagrammalarini qurish amaliyoti kengaygani keltiriladi. Raqamiy ko‘rsatkich sifatida biologik suvlarda (qon plazmasi modelida) erkin Cu^{2+} konsentratsiyasi odatda juda past bo‘lib, ko‘pincha 10^{-12} – 10^{-10} mol/l tartibida baholanadi, bu esa kichik molekulali ligandlar bilan ham kuchli bog‘lanish muvozanatlarini nazariy va amaliy ahamiyatli qiladi. Ilmiy izoh shundan iboratki, mikro miqyosdagi erkin metall ionlarni tartibga solish oksidlanish-qaytarilish faolligi va toksiklik bilan uzviy bog‘liq bo‘lib, aromatik aminokislotalar komplekslari biologik muhitlarda tamponlovchi va transportga oid yordamchi model sifatida ko‘riladi [4; 5].

XULOSA

L-triptofan, L-fenilalanin va DL-tirozinning Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} ionlari bilan o‘zaro ta’siri N,O donor markazlari orqali kelat komplekslar hosil bo‘lishi bilan tavsiflanadi va muhit pH hamda ligandning yon zanjir funksionalligi barqarorlikni belgilovchi hal qiluvchi omil bo‘lib xizmat qiladi. Tahlil natijalari Cu^{2+} komplekslarining eng barqaror bo‘lishini, Ni^{2+} va Co^{2+} o‘rtacha barqarorlik ko‘rsatishini, Zn^{2+} esa d10 konfiguratsiya sabab spektral va termodinamik jihatdan nisbatan sustroq komplekslanishini umumlashtiradi. DL-tirozin ishqoriy sharoitda fenolat O-donori orqali selektiv kuchayish berishi, L-triptofan esa indol tizimi hisobiga ikkilamchi stabilizatsiya ehtimolini namoyon etishi bilan ajralib turadi. Spektroskopik va potensiommetrik yondashuvlar birgalikda qo‘llanganda bog‘lanish markazlari, stexiometriya va shartli barqarorlik izchil talqin qilinadi hamda aromatik aminokislotalar asosidagi metall-kompleks tizimlari uchun solishtirma kimyoviy mezonlar shakllantiriladi.

Foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxati

1. Martell A. E., Smith R. M. Critical Stability Constants. Volume 1: Amino Acids. New York, Plenum Press, 1974. 469 p.
2. Cotton F. A., Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. New York, Wiley, 1988. 1455 p.
3. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York, Wiley, 1997. 484 p.
4. Ахмедов Н. А., Каримов III. X. Координационные соединения переходных металлов с аминокислотами. Ташкент, Фан, 1985. 220 с.
5. Алиев Б. С., Рахимов А. Р. Химия комплексных соединений. Ташкент, Ўзбекистон, 2004. 312 с.
6. Lippard S. J., Berg J. M. Principles of Bioinorganic Chemistry. Mill Valley, University Science Books, 1994. 411 p.