

Cu(II) TUZLARINING SETIRIZIN GIDROXLORID BILAN KOMPLEKSLARI SINTEZI VA TAHLILI

¹D.K.Nurmetova, ²T.R.Rustamov, ³Ya.K.Yakubova, ⁴D.D.Pirnafasov

⁵X.M.Azizjanov

¹Urganch davlat universiteti magistri, ²Xorazm Ma'mun akademiyasi 2-bosqich tayanch doktoranti, ³Urganch davlat universiteti 2-bosqich magistri, ⁴Urganch davlat universiteti 4-bosqich bakalavri, ⁵k.f.n., dots. Urganch davlat universiteti

Bugungi kunda dunyoda sotuvda mavjud bo'lgan biologik faol birikmalarning biometallar bilan metallokomplekslarini sintez qilish usullarini ishlab chiqish va ularning fizik-kimyoviy xossalari aniqlashga bo'lgan qiziqish ortib bormoqda. Ushbu birikmalar farmatsevtikada antibiotiklar va silga qarshi vositalar, tibbiyotda biologik faol moddalar hamda mikroorganizm hujayralari uchun bakteriyalarni o'sishini ingibirlovchi antibakterial faol moddalar sifatida foydalanish muhim ahamiyat kasb etadi. Jahonda biologik faol birikmalarning biometall kationlari bilan bir turli va aralash ligandli komplekslar hosil bo'lishini o'rGANISH, amaliyotda qo'llanilayotgan kimyoviy vositalar tarkibida bir turdag'i moddadidan ko'ra ikki yoki undan ortiq birikmalarning birgalikdagi ta'sir samarasi ancha yuqori bo'ladi, ya'ni sinergizm hodisasi kuzatiladi. Shuning uchun tarkibida turli kimyoviy birikmalar saqlagan bioligandli biofaol metallokomplekslarining sintezi, olinish sharoitlari, molekulyar va kristall tuzilishlari, fizik-kimyoviy xossalari hamda ularning biologik faolligini aniqlash bo'yicha keng ko'lamdagi tadqiqotlar olib borish muhim masalalardan biri hisoblanadi. Barcha iqtisodiy rivojlangan davlatlarda mikroelementlar tutuvchi biologik faol birikmalar qo'llash amaliyoti keng tarqalgan va hozirgi kunda bunday preparatlar 120 nomdan ortiqni tashkil qiladi. AQSH, GFR, Rossiya, Yaponiya, Chexiya davlatlarining 40 dan ortiq yirik kompaniyalari juda oz miqdorda faol modda tutgan kompleksyonatlar va ularning kompozitsiyalari

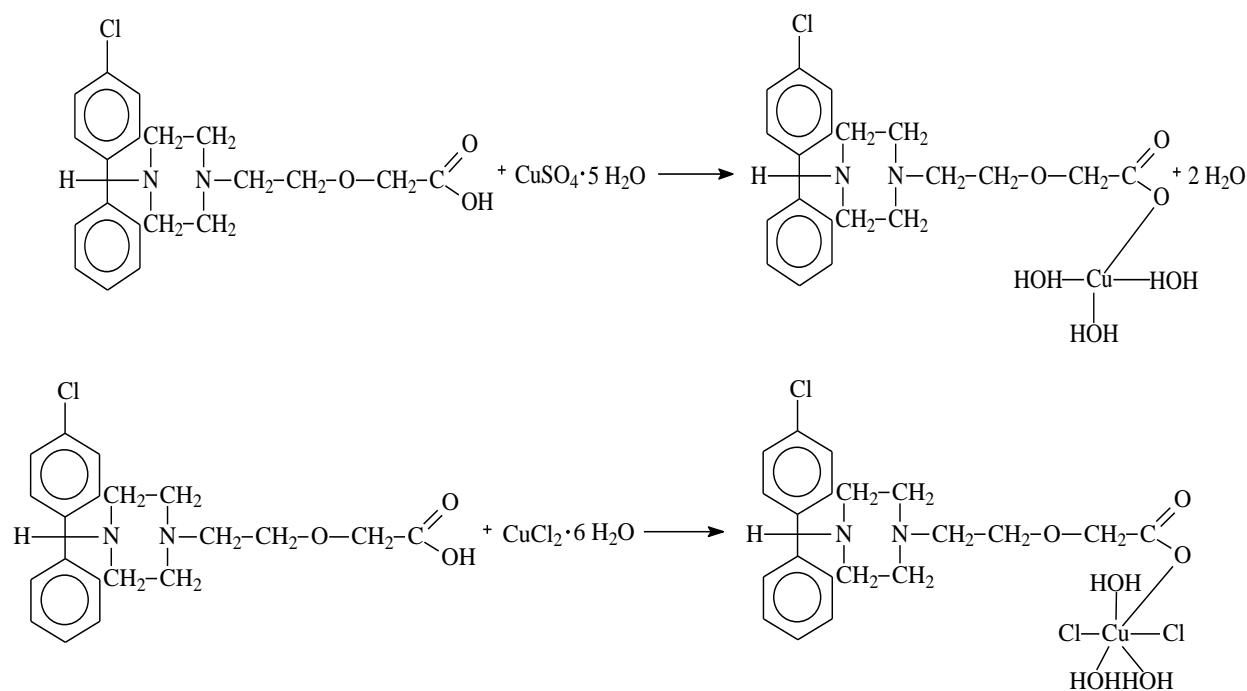
shaklidagi kompleks birikmalar ishlab chiqarmoqda. Respublikamizda hozirgi kunda koordinatsion birikmalar asosida biologik faol moddalar sintez qilish, mavjud assortimentni kengaytirish bo'yicha bir qator ishlar amalga oshirilayotgan bo'lsada, hozirgacha mavjud preparatlar soni juda kam. Agrar sohani keng rivojlantirish, suv tanqisligi va aholi soni oshishi hisobiga ekin maydonlari kamayib borishi sharoitida mavjud maydonlardan yuqori hosil olishni ta'minlovchi biologik faol moddalar olish esa hozirgi kunning dolzARB masalasi bo'lib qolmoqda. Metall ionlarini turli anionlar bilan koordinatsion birikmalar hosil qilish jarayonini tahlil qilish natijasida nafaqat olingan birikmalar tarkibi, qo'llanilish sohasi, molekulyar va ion zarrachalarning termodinamik kattaliklari haqida, balki koordinatsion birikmalarni sintez qilish va eritmalaridan ajratib olishning optimal sharoitlari bo'yicha ma'lumotga ega bo'lish mumkin.

Cu(II) tuzlarining setirizin gidroxlorid bilan yangi 2 ta koordinatsion birikmalarini sintez qilindi, shuningdek yangi kompleks birikmalarining tarkibi, tuzilishi zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari natijalariga tayangan holda amalga oshirildi.

mis (II) tuzlarining setirizin gidroxlorid bilan komplekslarini geometriyasi, energetik parametrlari va reaksiyon qobiliyatini kvant kimyoviy hisoblash usullari yordamida aniqlandi.

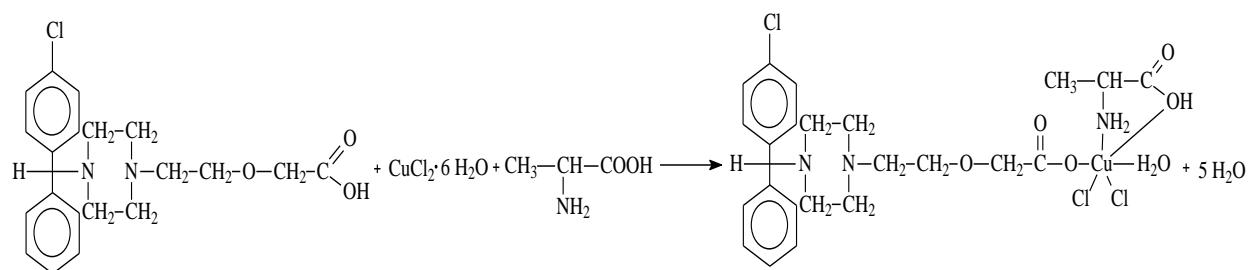
Koordinatsion birikmalarni sintez qilish uchun "t.u.t." va "k.t." markali ikki valentli mis sulfat va xloridlari: CuSO₄·5H₂O, CuCl₂·6H₂O shuningdek NaOH, absolyut spirt, setirizin gidroxlorid, alanin qo'llanildi. Sintez qilingan birikmalarning element tahlili rentgen-fluorescent usulida aniqlandi. Sintez qilingan birikmalarning individualligini isbotlash uchun rentgenogrammalar DRON-2,0 Cu-antikatodli qurilmada olindi. IQ-spektrlar Shimadzu firmasini «IRAffinity-1S» qurilmasida KBr bilan presslab tabletkalash usulida olindi. O'lchash sohasi 4000÷400 sm⁻¹; aniqligi - 4 sm⁻¹, signal/shovqin nisbati sezgirligi - 60,000:1; skanerlash tezligi – sekundiga 20 spektr). Kvant-kimyoviy hisoblashlar HyperChem dasturlar paketida PM3

yaqinlashuvida to'liq optimallash rejimida olib borildi. Kompleks birikmalarni sintez qilish uchun 35 g 2,331 g (0,006 mol) setirizin kislota eritmasiga 0,24 g (0,006 mol) natriy gidroksidi qo'shildi. Bunda reaksiya aralashmasining harorati 35°C ga ko'tariladi, 10 daqiqa ushlab turiladi va 60°C gacha qiziydi. 1,5g (0,006 mol) mis (II) sulfat, CuSO₄·5H₂O shaklida qo'shildi va 20-25 daqiqa davomida 55-60°C da saqlandi. Keyin reaksiya aralashmasi 10°C gacha sovitildi, cho'kkан, yorqin ko'k rangdagi kristalli mahsulot filtrlandi, sovuq suv bilan yuvilib, sulfatlar (BaCl₂ bilan sifat nazorati), eritmalari olindi va xona haroratida quritildi. 1,422 g (93,60%) mis (II) setiriznat trigidrat [C₂₁H₂₅O₃N₂]Cu·3H₂O olindi. Mis (II) setirizat - ochiq ko'k rangdagi kristalli mahsulot, 80° gacha qizdirilganda suvda qisman eriydi, spirt, asetonda erimaydi.



Mis (II) setirizinatning alanin bilan kompleks birikmasi sintezini amalga oshirish uchun 35 g suvda 5 g (0,057 mol) β-alanin eritmasiga 2,27 g (0,057 mol) natriy gidroksidi qo'shiladi. Bunda reaksiya aralashmasining harorati 35°C ga ko'tariladi, 10 daqiqa ushlab turiladi va 60°C gacha qiziydi. 4,54 g (0,028 mol) mis (II) sulfat, CuSO₄·5H₂O ga hisoblab qo'shiladi va 20-25 daqiqa davomida 55-60°C haroratda saqlandi. Keyin reaksiya aralashmasi xona haroratigacha sovitildi, cho'kkан, och ko'k

rangdagi kristall mahsulot filtrlanadi, sovuq suv bilan yuviladi va xona haroratida quritiladi. 7,0 g (95,94%) mis (II) setirizinatning alanin bilan kompleks birikmasi $[C_{24}H_{32}O_5N_3]Cu \cdot H_2O$ olinadi. Mis (II) setirizinatning alaninli kompleks birikmasi - yaxshi eriydigan, och ko'k rangdagi kristalli mahsulot, $80^{\circ}C$ ga qizdirilganda suvda qisman eriydi, spirt, asetonda erimaydi [2;211b].



Setirizin gidroxlorid va alanin molekulasidan iborat aralash ligandli kompleks birikmalarning tuzilishini o'rghanish maqsadida IQ-spektroskopiya usulidan foydalanildi. 3d metallarning alanine bilan hosil qilgan kompleks birikmalarini IQ-spektrlari adabiyotlardan ma'lumki [3;318b] to'liq o'rghanilgan. Ushbu ishda 3d metallardan Cu(II) ionining alaninli tuzlariga yangi qo'shimcha setirizin gidroxlorid molekulasini kiritdik. Dastlab alaninning Cu(II) ioni bilan birga hosil qilgan kompleks birikmalarining to'lqin uzunliklari o'rghanildi (1-jadval, 1-rasm). Alanin molekulasidagi amino (NH_2) guruhining valent tebranishlari 3169 sm^{-1} chastotada namoyon bo'lgan bo'lsa, metallarning alaninli birikmalaridagi aminoguruhning valent tebranishlari $27-64\text{ sm}^{-1}$ qisqa chastotaga siljiganligini ko'rishimiz mumkin. Alanin molekulasidagi bog'lanmagan karbonil guruhining $1700-1750\text{ sm}^{-1}$ chastotada valent tebranishlarni namoyon etishi adabiyotlardan ma'lum [4;305b]. Mis(II) ning alaninli birikmasida bog'langan karbonil guruhining simmetrik $1596-1603\text{ sm}^{-1}$ va assimetrik $1406-1440\text{ sm}^{-1}$ chastotada valent tebranishlari namoyon bo'ldi. Alanin metall atomi bilan o'zining amino guruhdagi azot atomi va karbonil guruhdagi kislород atomi orqali kompleks birikma hosil qilganligini ko'rishimiz mumkin. Mis(II) ning alaninli birikmalarini 2:1 nisbatda Ala-Cu kompleks birikma hosil qilib, tekis kvadrat tuzilishga ega ekanligi xulosa qilindi va bu adabiyotlardagi ma'lumotlar bilan bir xil ekanligi

tasdiqlandi. Alanin molekulasidagi amino (NH_2) guruhining valent tebranishlari 3153 cm^{-1} chastotada namoyon bo‘lgan bo‘lsa, mis(II)-setirizininatidagi karboksil guruhning valent tebranishlari $25-61 \text{ cm}^{-1}$ qisqa chastotaga siljiganligini ko‘rishimiz mumkin. Alanin molekulasidagi bog‘lanmagan karbonil guruhining $1700-1750 \text{ cm}^{-1}$ chastotada valent tebranishlarni namoyon etishi adabiyotlardan ma'lum [1]. Cu(II)-alaninatlarda bog‘langan karbonil guruhining simmetrik $1591-1600 \text{ cm}^{-1}$ va assimetrik $1400-1438 \text{ cm}^{-1}$ chastotada valent tebranishlari namoyon bo‘lgan. Alanin mis atomi bilan o‘zining amino guruhdagi azot atomi va karbonil guruhdagi kislород atomi orqali kompleks birikma hosil qilganligini ko‘rishimiz mumkin. Cu(II)-alaninati 2:1 nisbatda Ala-H-Cu kompleks birikma hosil qilib, tekis kvadrat tuzilishga ega ekanligi xulosa qilindi va bu adabiyotlardi ma'lumotlar bilan bir xil ekanligi tasdiqlandi.

1-jadval

Setirizin gidroxlorid va uning kompleks birikmalaridagi IQ-spektrlarining asosiy tebranish chastotalari (cm^{-1})

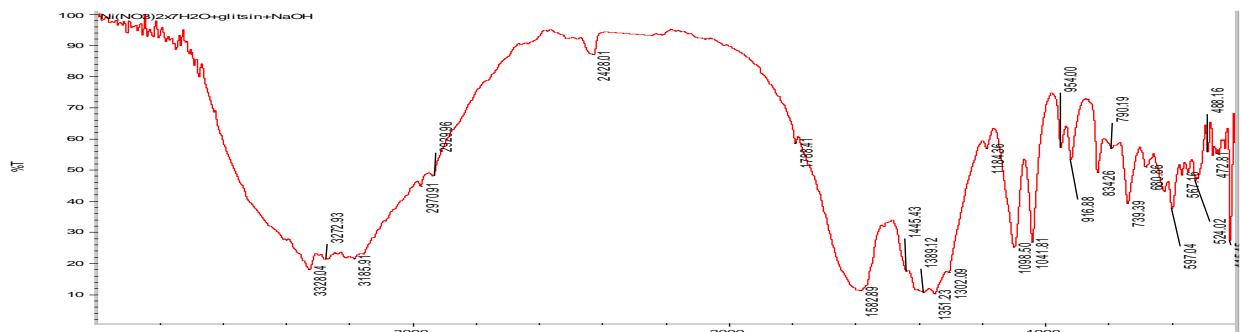
Birikma	ν_{as} (COO^-)	ν_s (COO^-)	ν_{as} (CCN)	ν (NH_2)	ν (O-M)	ν (N-M)
1	2	3	4	5	6	7
Setirizin gidroxlorid	1611	1411	1032	3169	-	-
$[\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{H}_2\text{O})_3]$	1638	1415	1041	3130	498	441
Alanin	1597	1400	1042	3153	-	-
$[\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Ala})(\text{Cl})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	1581	1417	1054	3159	488	446

Demak, alanin molekulasi aminoguruhdagi azot va karbonil guruhidagi kislород atomlari metall atomi bilan koordinatsion bog‘ orqali bog‘langan degan ma'lumotlar adabiyotlar bilan mos bo‘lib, olingan natijalar ushbu ishda ham o‘z aksini topdi.

Sintez qilib olingan Cu(II)-alaninati, setirizin gidroxlorid bilan birga hosil qilgan aralash ligandli kompleks birikmalarning tebranish chastotalar ham alohida o‘rganildi (1-jadval).

Cu(II)-alaninatlarni setirizin gidroxlorid bilan hosil qilgan aralash ligandli kompleks birikmalarning IQ-spektrlarida keskin o‘zgarishlar kuzatildi (1-rasm). Solishtirishlar asosida Cu(II)-alaninatdagi C=O bog‘ining simmetrik va assimetrik

valent tebranishlarida xarakterli o‘zgarishlarni kuzatish mumkin. Karbonil guruhining $1596\text{-}1603\text{ cm}^{-1}$ sohasida ko‘ringan valent tebranishlari setirizin gidroxlorid bilan hosil qilgan aralash ligandli kompleks birikmalarning IQ-spektrida ikkita mayda chiziqlı chastotalarga ajralgan bo‘lib, $24\text{-}52\text{ cm}^{-1}$ chastotaga siljiganligi kuzatildi.



1- rasm. $[\text{Cu}(\text{L}_1)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ning IQ-spektri

Adabiyotlarda keltirishicha, karbonil guruhi kompleks birikmalarda ikkita mayda chiziqlarga ajralsa, qiyshiq oktaedr konfiguratsiya tuzilishga ega kompleks birikmalar hosil qilishi keltirilgan.

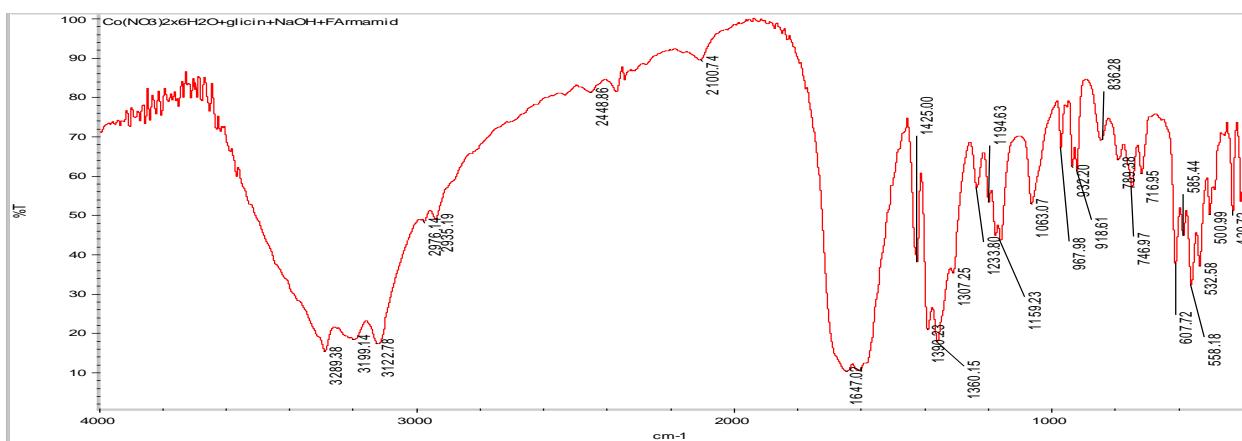
2-jadval

Metall alaninatlarining setirizin gidroxlorid bilan aralash ligandli kompleks

birikmalari IQ -spektrlarining asosiy tebranish chastotalari (cm^{-1})

Birikma	ν_{as} (COO^-)	ν_s (COO^-)	ν_{as} (CCN)	ν (NH_2)	ν (O-M)	ν (N-M)
$[\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Ala})(\text{Cl})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1647	1425	1063	3122	429	500
$[\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Ala})(\text{H}_2\text{O})]$	1668	1405	1048	3172	436	512

Metall alaninatlaridagi karbonil guruhining kislород atomi bilan metall ioni kompleks hosil qilishda ishtirok etib, donor-akseptor bog‘ini hosil qiladi. Markaziy atom o‘zining vakant o‘rniga bitta setirizin molekulasini bog‘lab, koordinatsion sonini oltiga yetkazadi. Setirizin gidroxlorid molekulasi esa o‘zining C=O bog‘i orqali koordinatsiyaga uchrashi mumkin. Setirizin gidroxlorid molekulasidagi aminoguruuh koordinatsiyada ishtirok etmaydi.



2-rasm. $[\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{Ala})(\text{H}_2\text{O})]$ ning IQ-spektri

Kvant-kimyoviy hisoblashlar asosida alanin molekulasiidagi amino guruhdagi azot atomi va karbonil guruhining kislorod atomlari orqali, setirizin gidroxlorid molekulalaridagi karbonil guruhining kislorod atomlari orqali koordinatsiyada ishtirok etishi kerak edi, haqiqatdan ham bu atomlarning reaksiyaga uchrashi komplekslarning IQ-spektrida Cu-O va Cu-N bog‘larining valent tebranishlari $428\text{-}456$ va $460\text{-}498 \text{ sm}^{-1}$ chastotalarda namoyon bo‘lishi bilan tasdiqlandi. Bu natijalar asosida alanin bidentat, setirizin gidroxlorid monodentat holda Mis(II) ioni bilan barqaror metalloxelatli kompleks hosil qilishi o‘z tasdig‘ini topdi[5,6].

Foydalanilgan adabiyotlar.

1. Антоников С.А., Буков Н.Н., Панюшкин В.Т. Биядерные комплексные соединения меди(II) с дигидробензоксазином // IX Международный семинар по магнитному резонансу. – Ростов-на-Дону. – 2008. – С. 68.
2. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. / М.: Мир, 1991. 344 б.
3. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, М. Мир, 1971, 318 с.
4. Khandpur R.S. Handbook of Analytical Instruments. McGraw Hill Educ. Ltd.-New Delhi.-2015.-P.768.
5. Кадирова Ш.А. Руководство по квантово-химическому расчету молекул гетероциклов – лигандов координационных соединений // Тошкент,: «НУУз», 2007. 43 б.
6. Романова Т. А., Краснова П.О., Качина С.В., Аврамова П.В. Теория и практика компьютерного моделированияnanoобъектов / Учебное пособие, изд. «Красноярский гос. Универ.», 2002, 247 б.