

Касымова Д.С., Бакасова З.Б., Джумаев И.А., Шапакова Ч.К.

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛАЩЕНИЯ ГЛУТАМИНАТА ЛИТИЯ И ЕГО НОВЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

D.S. Kasymova, Z.B. Bakasova, I.A. Dzhumayev, Ch.K. Shapakova

INFRA-RED SPECTRUM OF ABSORPTION OF GLUTAMINAT LITHUM AND IT IS COMPLEXES COMPOUNDS

УДК:541.121.31.546.562

Из данных ИК-спектров глутамината лития и его новых комплексов установлено, что комплексообразование осуществляется через атом кислорода карбок-сильной группы и атом азота аминной группы.

From results of IR-spectors of research compounds of glutaminat lithium and it is complexes it is stated that complex formation of ions of research compounds of glutaminat lithium and it is complexes is carried out via atom of oxygen of carboxile group and atom of nitrogen of amino group.

Переходные металлы, также как и щелочно-земельные металлы играют важную роль в живых организмах, поскольку многие заболевания возникают из-за их дефицита. Поэтому не случайно, что такие исследования привлекают значительное внимание, и в первую очередь, обусловлены тем, что L- α -амино-кислоты являются мономерными единицами биопли-меров (белков), взаимодействие их с ионами металлов приводит к образованию комплексных соединений, которые, по сути, являюся простейшими моделями металлоферментов [1].

В этой связи несомненно ясно, что получение комплексных соединений аминокислот с ионами металлов является актуальной проблемой, имеющий как фундаментальное, так и прикладное значение в области биологии, химической, пищевой и фармацевтической индустрии. В фармакологии действие многих декарств основано на определенном, хотя часто еще не выявленном, механизме взаимодействия их с ферментами. В нашем исследовании изучены комплексные соединения переходных, металлов и хлориды магния и кальция с глутаминатом лития. Теоретически возможны комплексные соединения хелатного типа, образующиеся в результате координации металла через атом азота и кислорода карбок-сильной группы.

Для установления строения полученных соединений, а именно определения места координации металла с функциональными группами было проведено ИК-спектроскопическое исследование полученных соединений. Интерпретация ионизированной карбок-сильной группы в аминокислоте не вызывает особой трудности, в первую очередь, из-за характерной уширенной формы пика и их высокой интенсивности, связанной с наличием связи C-O-Me, имеющей большую полярность. В ИК-спектре органических соединений существует закономерность, чем более полярна связь, тем более интенсивна полоса поглощения этой связи. Свободные

первичные аминокислоты характеризуются следующими полосами поглощений.

1. Интенсивная уширенная NH_3^+ валентная полоса поглощения лежит в области 3100-2600 cm^{-1} . Множественные комбинации и обертоны полос продолжаются до 2000 cm^{-1} . Область обертонов обычно содержит заметную интенсивность, полос, лежащих ближе 2222-2000 cm^{-1} . Крутящие колебания встречаются в диапозоне 500 cm^{-1} для свободных аминокислот.

2. Слабые ассиметричные деформации NH_3^+ полосы поглощения находятся в области 1660-1610 cm^{-1} и довольно сильные симметричные деформационные полосы располагаются ближе 1550-1485 cm^{-1} .

3. Карбок-силатный ион (COO^-) имеет сильную полосу поглощения 1600-1590 cm^{-1} , а слабую полосу поглощения в области около 1400 cm^{-1} . Эти полосы являются результатом ассиметричной и симметричной валентной колебании (COO) группы. В нашем случае для глутаминовой кислоты 1541 cm^{-1} и 1415 cm^{-1} .

Солевая форма аминокислоты показывает нормальные полосы поглощения валентных колебаний первичной аминогруппы при 3400-3200 cm^{-1} . Характеристичный карбок-силатный ион проявляется в области 1600-1590 и ближе к 1400 cm^{-1} [2-4].

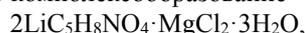
В ИК-спектре свободной глутаминовой кислоты (рис.1.) в области высоких значений волновых чисел 3424-3146 cm^{-1} присутствует характерный пик валентных колебаний первичной аминогруппы. В этой области находится группа пиков, находящихся в диапазоне 3100-2600 cm^{-1} и наблюдается уширенная полоса, связанная межмолекулярной водородной связью с комбинацией пиков – CH_2 , и CH -групп, и обертонов, находящихся в указанном интервале вплоть до 2000 cm^{-1} , так называемая «аммонийная полоса». Следует заметить, что в ИК-спектре кислоты имеется два типа колебаний карбок-сильной группы (1702 cm^{-1}), обусловленных наличием ионизированной – COO – группы и участвующих в образовании внутримолекулярной (цвиттер-ионной) соли, которая состоит из пяти близко лежащих пиков, отнесенных нами к валентному колебанию свободной карбок-сильной группы (ν – COOH 1721 cm^{-1}). Группа слабых полос поглощений, находящихся в области 1660-1610 cm^{-1} , принадлежит ассиметричным деформационным колебаниям NH_3^+

группы [5], а довольно сильные полосы поглощения, расположенные ближе $1550-1485\text{ см}^{-1}$, обусловлены симметричным деформационным колебанием NH_3^+ группы ($\nu_s \text{NH}_3^+$). Следует отметить, что пик в области 1721 см^{-1} и 1702 см^{-1} в спектре свободной кислоты, в глутаминате лития (рис.2.) исчезает и появляются два пика, расположенные в диапазоне волновых чисел $1642 - 1615\text{ см}^{-1}$, а также присутствует интенсивный пик, находящийся ближе 1541 см^{-1} , по-видимому, ответственный за колебание $-\text{COOLi}$. Исчезновение этих полос в глутаминовой кислоте свидетельствует о том, что обе карбоксильные группы находятся в ионизированном состоянии, а полосы поглощения, находящиеся в области $1642-1615\text{ см}^{-1}$, обусловлены деформационным колебанием свободной аминогруппы, способной участвовать в комплексообразовании.

В ИК-спектре (рис.3.) комплекса $2\text{LiC}_5\text{H}_8\text{NO}_4 \rightarrow \text{MgCl}_2 \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$ в длинноволновой области сохранился пик в районе $3424-3150\text{ см}^{-1}$, обусловленный валентным колебанием аминогруппы, причем

следует особо отметить, что в комплексе наблюдается сдвиг асимметричных колебаний аминогруппы в сторону низких значений длин волн с 1642 см^{-1} до 1605 см^{-1} , что, по-видимому, свидетельствует о комплексообразовании, в котором принимает участие аминогруппа. Кроме того, наблюдается сдвиг полосы поглощения $-\text{COOLi}$ в глутаминате лития (1541 см^{-1}) на 40 см^{-1} в комплексе (1581 см^{-1}) в длинноволновую область, а увеличение интенсивности этого пика только подтверждает возможность комплексообразования через атом кислорода карбоксильной группы, связанной с атомом α -углерода.

Таким образом, на основании вышеуказанных данных ИК-спектров (рис.4,5.) можно сделать вывод, что комплексообразование



$\text{LiC}_5\text{H}_8\text{NO}_4 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiC}_5\text{H}_8\text{NO}_4 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ происходит через атом кислорода карбоксильной группы и атом азота аминной группы. Комплекс имеет следующий вид:

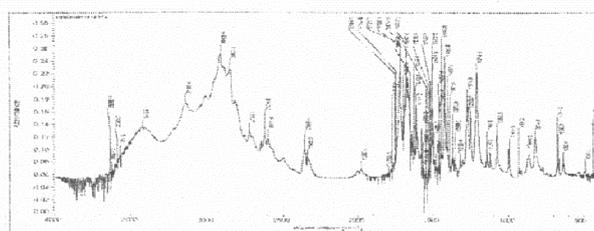
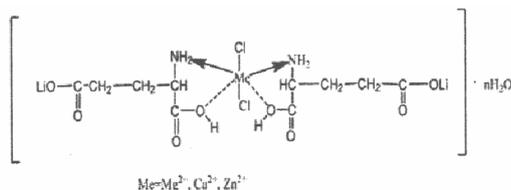


Рис. 1. ИК-спектр $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$

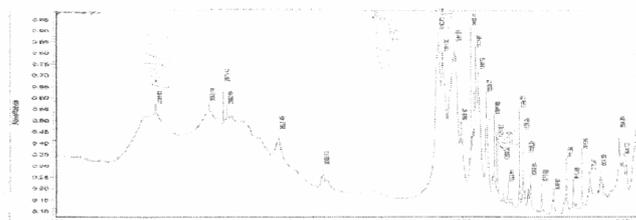


Рис. 2. ИК-спектр $\text{Li C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$

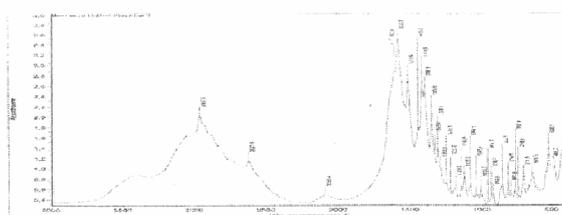


Рис. 3. ИК-спектр $2\text{Li C}_5\text{H}_9\text{NO}_4 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Рис. 4. ИК-спектр $2\text{Li C}_5\text{H}_9\text{NO}_4 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

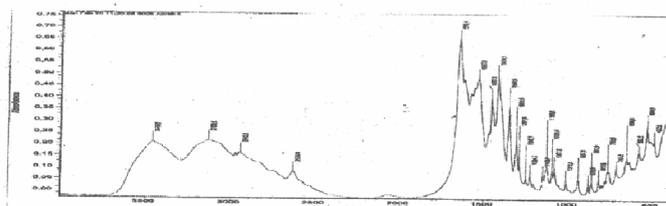


Рис. 5. ИК-спектр $2\text{LiC}_5\text{H}_8\text{NO}_4 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Литература:

1. Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф. Биологическая химия. Изд. Третье, переработанное и дополненное. М.: Медицина, 1998. С. 704.
2. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов./В.А. Углянская, Г.А. Чикин, В.Ф. Селеменов, Т.А. Завьялова – Воронеж: Изд-во Воронежского гос. ун-та 1989.-205 с.
3. Накамото К. ИК – спектр КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. 535 с.
4. Балуева Г.Р. Терсков И.А. Инфракрасные спектры твердых аминокислот //Применение молекулярной спектроскопии в химии – М.. 1969. –С. 140-145.
5. Silverstein R.M., Webster F.X. Spectrometric identification of organic compounds. John Wiley Sons. Inc./Sil Ed., P.97.

Рецензент: д.хим.н., член-корр. НАН КР Усубакунов М.