

Shodibek KASIMOV,
 Guliston davlat universiteti dotsenti,
 E-mail: shukrona1141603@mail.ru
Alimjon MATCHANOV,
 O'zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi,
 Bioorganik kimyo instituti tajriba-texnologik laboratoriya mudiri
 E-mail: olim_0172@mail.ru

JDPU kimyo fanlari doktori, Sultonov M. taqrizi asosida

SOME PHYSICAL AND CHEMICAL DIMENSIONS OF SUPRAMOLECULAR COMPLEXES OF GLYCYRRHIZIC ACID AND ITS SALTS WITH GALLIC ACID

Annotation

In this state, glycyrrhizic acid and its products are present in several different ratios of gallic acid, i.e. 1:2; 1:4; Information is provided on methods for obtaining new supramolecular compounds obtained in a molar ratio of 1:8, and some physicochemical properties of the resulting compounds. The results of the analysis of the chemical structure obtained by a new method of IR and UV spectroscopy are presented.

Key words: molar ratio, glycyrrhizic acid, gallic acid, spectrum, IR and UV spectroscopy, structure, physiologically active compounds.

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ РАЗМЕРЫ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СОЛЕЙ С ГАЛЛИРОВОЙ КИСЛОТОЙ

Аннотация

В данной статье глицирризиновая кислота и ее производные представлены в нескольких различных соотношениях галловой кислоты, т.е. 1:2; 1:4; Приведены сведения о методах получения новых супрамолекулярных соединений, полученных в мольном соотношении 1:8, и некоторых физико-химических свойствах полученных соединений. Представлены результаты анализа химической структуры полученных новых соединений методами ИК- и УФ-спектроскопии.

Ключевые слова: молярная соотношения, глицирризиновая кислота, галловая кислота, спектр, ИК- и УФ-спектроскопия, строение, физиологически активное соединения.

GLITSIRRIZIN KISLOTA VA UNING TUZLARINING GALL KISLOTASI BILAN SUPRAMOLEKULAR KOMPLEKSLARINING AYRIM FIZIK-KIMYOVIY KATTALIKLARI

Аннотация

Ushbu maqolada glitsirrizin kislota va uning hosilalari bilan gall kislotasining bir necha xil ya'ni 1:2; 1:4; 1:8 molyar nisbatlarda olingan yangi supramolekulyar birikmalarini olish usullari va olingan birikmalarning ayrim fizik-kimyoviy xususiyatlari to'g'risidagi ma'lumotlar berildi. Olingan yangi birikmalarning kimyoviy tuzilishini IQ- va UB-spektroskopiya usullaridagi tahlil natijalari keltirildi.

Kalit so'zlar: molyar nisbatlar, glitsirrizin kislota, gall kislota, spektr, IQ- va UB-spektroskopiya, struktura, fiziologik faol birikma.

Kirish. Mamlakatimiz o'simlik dunyosiga boy bo'lib, ulardan ajratib olinadigan biologik faol va oshlovchi moddalar oziq-ovqat sanoati, farmatsevtika va xalq xo'jaligining turli sohalarida keng qo'llaniladi. Shuni hisobga olganda, hozirda o'simlik moddalarining kimyoviy tarkib va xossalari tadqiq qilish hamda ularni modifikatsiyalashning amalga oshirilishiga qiziqish ortib bormoqda.

Mamlakatimizda A.A.Toychiev, D.N.Dalimov, A.A. Axunov, H.H.Qo'shiev, A.D.Matchanov, M.B.Gafurovlar tomonidan olib borilgan tadqiqotlarda ham ayrim qishloq xo'jaligi o'simliklarining o'sish va rivojlanishiga fiziologik faol moddalarning ta'siri tadqiq qilingan. Shunga ko'ra, tabiiy birikmalarni olish va ular asosida supramolekulyar komplekslarini olish, fizik-kimyoviy va o'simliklarning o'sishi hamda rivojlanishiga ta'sirini aniqlash bilan bog'liq ilmiy tadqiqotlarni amalga oshirish ilmiy-amaliy ahamiyatga ega. Ko'p hollarda modifikatsiyalangan tabiiy birikmalar o'zining ba'zi fizik va kimyoviy xossalari jihatidan tabiiy moddalardan ustunlik jihatlariga ega. Yuqorida ko'rsatilgan moddalar qatoriga glitsirrizin kislota va uning hosilalarini kiritish mumkin.

GK va ularning hosilalari asosida dori vositalari yaratilishida uning gel hosil qilish xususiyati asosiy omillardan biri bo'lib hizmat qiladi [1-2].

Shuni e'tiborga olgan holda ushbu tadqiqot ishida glitsirrizin kislota va uning monoalmashgan hosilalarining gall kislota ta'sirining kimyoviy mexanizmi va uning tuzilishini IQ- va UB- spektroskopik analiz usullarida tadqiq qilishni maqsad qildik.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Gall kislota tarkibi $C_6H_2(OH)_3COOH$ dan iborat bo'lgan polifenol birikmadir. Gall kislota monogidrat shaklida bo'lib, rangsiz kristall modda. Erish harorati 220-221°C. Eruvchanligi (g 100 ml erituvchida): suvda - 1,16 (25 °C), 33 (100°C); etanol-27,2 (25 °C); efir-2,5 (15 °C) [3]. Ishqoriy eritmalarda gall kislota kislorodni yutadi. Ohak suvi (kaltsiy gidroksid) va ammiak bilan gall kislota oq cho'kmalar hosil qiladi. Tanninlardan farqli o'laroq, gall kislota jelatinni cho'krtmaydi. U qizdirilganda oltin va kumush tuzlarini qaytara oladi, shuningdek, kislotali kaliy permanganat eritmasini beradi. Feling suyuqligi gall kislota bilan kamaymaydi. Gall kislota tabiatda eng ko'p uchraydigan organik kislotalardan biridir [3-4].

Tadqiqot metodologiyasi. Ushbu tadqiqot ishining maqsadi gall kislotasining tanlovchanlik xususiyatini oshirish va ularning suvda eruvchanlik muammolarini hal etish orqali farmakologik ta'sirini kengaytirish, zaharlilik darajasini

kamaytirish maqsadida glitserin kislota (GK) hosilalari bilan supramolekulyar birikmalarini olish va ularning fizik-kimyoviy xususiyatlarini o'rganishdan iborat.

Tadqiqot avvalida glitsirizin kislota (GK) va uning monoammoniyli tuz (GKMAT) bilan gall kislotasining 1:2, 1:4, 1:8 nisbatlardagi supromolekulyar birikmalari olindi. So'ngra ularning fizik-kimyoviy xususiyatlari o'rganildi. Sintez qilingan birikmalar tuzilishi IQ- va UB- spektroskopiya usullarida tadqiq qilindi.

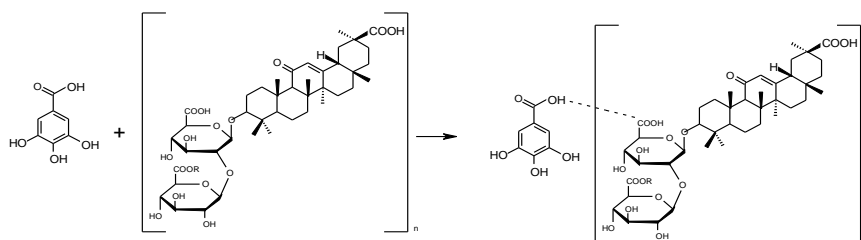
Tahlil va natijalar. GKMAT bilan gall kislotasining 1:2, 1:4, 1:8 nisbatlarda supromolekulyar birikmalarini olish uchun yangi sintez qilingan GK ning monoammoniyli tuzi, gall kislota, organik erituvchilardan; xloroform, benzol, atseton "k.t.", etil spirti "t.", atsetonitril, dietilefir, sulfat kislotalardan foydalanildi.

Dastlabki va sintez qilingan moddalarning tuzilishi IQ spektrlari - Elmer System 2000 FT-IR (Yaponiya) spektrometrida, UB spektri –UB 1280 spektrometrlarida (Yaponiya) tadqiq qilindi.

Ma'lum miqdordagi GK ga aralashtirib turgan holda etil spirti muhitida tanlangan qulay sharoitlarda gall kislota ta'sir ettirildi. Reaksiya oxiriga etgach, reaksiyon aralashma filtrlab olinib, erituvchi rotorli bug'latgich yordamida vakuumda haydab olindi, suvli qismi liofil quritgichda quritildi. Olingan supromolekulyar kompleks suvda yaxshi eriydi, 183 °C da parchalanadi.

-Gall kislotasining GK (1:2) hamda GKMAT bilan 1:2, 1:4 va 1:8 nisbatlarda supromolekulyar komplekslari quyidagi umumiy 1-sxemaga asosan olindi.

1-sxema



Gall kislotasining GKMAT bilan 1:2, 1:4 va 1:8 nisbatlarda supromolekulyar komplekslari suv-spirt sistemasida olindi. Olingan komplekslarning fizik-kimyoviy kattaliklari hamda eruvchanligi aniqlandi. Hosil qilingan supramolekulyar komplekslar och sariq rangli kukun holidagi moddalar bo'lib, barcha komplekslar suvda va suv-organik erituvchilardan iborat sistemalarda yaxshi eriydi, toza organik erituvchilarda esa erimaydi. Sintez qilingan moddalarning ayrim fizik-kimyoviy xususiyatlari 1- jadvalda keltirildi.

1-jadval

GK gallas tuzi va GKMAT ning gall kislota supramolekulyar komplekslarining ba'zi fizik-kimyoviy tavsiflari

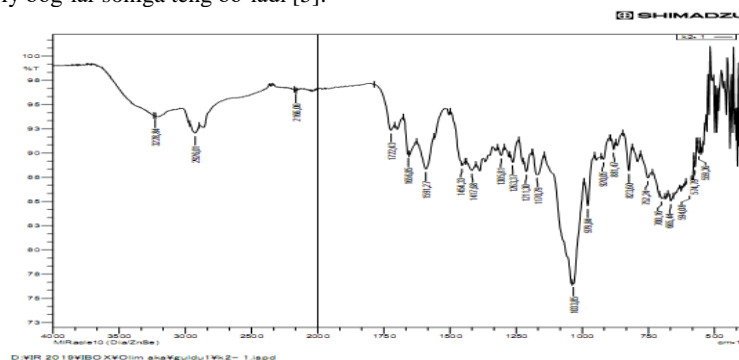
№	Sintez qilingan moddalar	Mol nisbatlar	T _{suyuq} , °S (par)	Unum %	Eruvchanlik
1	GK:GallK	1:2	183±3	98	Suv, suv-etanol, suv-atsetonitril
2	GKMAT:GallK	1:2	192°C ± 1	98	Suv, suv-etanol, suv-atsetonitril
3	GKMAT: GallK	1:4	194°C ± 1	97	Suv, suv-etanol, suv-atsetonitril
4	GKMAT: GallK	1:8	195°C ± 3	6	Suv, suv-etanol, suv-atsetonitril

GKMATning supromolekulyar komplekslari GK xosil qilgan komplekslarga nisbatan suvda eruvchanligi yuqori. Bundan tashqari GK va GKMATning bir xil modda bilan hosil qilgan komplekslarining biologik faolligi turlichadir.

Ma'lumki, IQ-spektroskopiya tekshirilayotgan modda tarkibidagi atom va molekularning tebranma harakati bilan bog'liq bo'lgan nazariyaning asosini tashkil etadi.

Bu usul yordamida alohida reagentlar va komplekslarning spektridagi yutilish chiziqlari orasidagi farqlar asosida yangi ta'sirlashuv hamda hosil bo'lgan yangi bog'lanishlar haqida xulosa chiqarish imkoni mavjudligini hisobga olib, tadqiqotlarimiz natijasida olingan yangi supramolekulyar komplekslarning tuzilishini tadqiq qilish uchun IQ – spektroskopiya usulidan foydalanildi.

Molekularidagi atomlar va atom guruhlariga xos bo'lgan tebranishlar shakli ayni chastotada tebranyotgan barcha atomlarning tebranish amplitudasiga va o'z navbatda, normal tebranish vaqtidagi kimyoviy bog' uzunligi va bog'lararo burchakning o'zgarishiga bog'liq bo'ladi. Agar molekula tebranishi natijasida atomlararo kimyoviy bog' (yoki bog'lar) qisqarsa yoki uzaysa molekulaning bunday xarakati shakli valent tebranish deb ataladi. Valent tebranishlar soni molekuladagi kimyoviy bog'lar soniga teng bo'ladi [5].



1-rasm. Gall kislota va GKMATning 2:1 nisbatidagi kompleksining IQ- spektri.

Alohida Gall kislotaning IQ- spektri va GKMATning Gall kislota bilan 1:2 nisbatidagi supramolekulyar kompleksining IQ- spektri taqqoslanganda taxlil natijalari ko'rsatishicha, supramolekulyar komplekslarning spektrlarida

kompleks birikmalar tarkibidagi gidroksil (OH) guruhlarining valent tebranishlari 3228,84 sm^{-1} sohada kuzatilgan bo'lsa, 8-oksixinolinda gidroksil (OH) guruhlarining valent tebranishlar 3028,24 sm^{-1} sohada namoyon bo'ladi. supramolekulyar kompleksdagi karboksil guruhi karbonlarining valent tebranishlari 1722,43- 1656,85 (CO) sm^{-1} sohalarda kuzatilsa, GK tarkibidagi karboksil guruhlarining valent tebranishlari 1725-1690 sm^{-1} sohada kuzatiladi (1-rasm).

Kompleks molekulasidagi ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$) guruhlariga tegishli 1591,17 sm^{-1} tebranishlar, GK tarkibidagi 1454,33 sm^{-1} ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$) sohada kuzatiladi. Spektral sohalardagi yutilish chiziqlari orasidagi tegishli farqlar yangi ta'sirlashuv hamda hosil bo'lgan yangi bog'lanishlar haqida xulosa chiqarish imkoni beradi. Olingan yangi supramolekulyar komplekslarning UB-spektrlari va IQ-spektrlarining qiymatlari 2-jadvalda keltirildi.

2-jadval

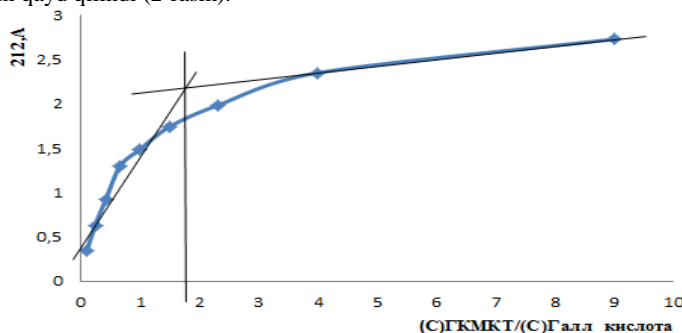
Olingan moddalarning UB-spektr va IQ-spektrlari

No	Olingan moddalar	UB-spektr (50 % etanol, λ_{max} , nm) (lg ϵ)	IQ-spektr (ν , sm^{-1})
1	GK: GallK	257(4,7)	3375(OH), 2920, 23-2858, 15(CH), 1714, 72(C=O), 1645, 28(C=O), 1595, 13($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1556, 559(CH), 1504, 48-1454, 33(CH), 1386, 82(COO), 1307, 74-1261, 45(CH), 1211, 30(CH), 1165(C-O-C, C-OH), 1041, 56(C-O-C, C-OH), 981, 71(=CH)
2	GKMAT: GallK (1:4)	258(4,9) 222(4,3)	$\nu(\text{OH})=3319$, $\nu(\text{CH}, \text{CH}_2, \text{CH}_3)=2948$, $\nu(\text{C=O})=1716$, $\nu(\text{C}_{11}=\text{O}, \text{C}=\text{C})=1621$, $\nu(\text{COO}^-)=1595$, $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)=1452$, $\delta(\text{CH})=1347, 1212$, $\delta(\text{C-O-C}, \text{C-OH})=1173$, $\nu(\text{C-O-C})=1032$, $\delta(=\text{CH})=978$
3	GKMAT: GallK (1:8)	257(4,8)	$\nu(\text{OH})=3387$, $\nu(\text{CH}, \text{CH}_2, \text{CH}_3)=2942$, $\nu(\text{C=O})=1700$, $\nu(\text{C}_{11}=\text{O}, \text{C}=\text{C})=1645$, $\nu(\text{COO}^-)=1590$, $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)=1388$, $\delta(\text{CH})=1362, 1213$, $\delta(\text{C-O-C}, \text{C-OH})=1172$, $\nu(\text{C-O-C})=1031$, $\delta(=\text{CH})=980$

Adabiyotlarda qayd etilishicha, GK molekulasining "mehmon-mezbon" holidagi klatrat birikmalar hosil qilish xususiyati, uning tibbiyotda qo'llaniladigan bir qator dori vositalari bilan bir qator supramolekulyar komplekslarini olish va ularning molekulyar kapsullash samarasi hisobiga faolligini oshirish hamda davolash indeksini kengaytirish maqsadida qo'llanilgan [6-7].

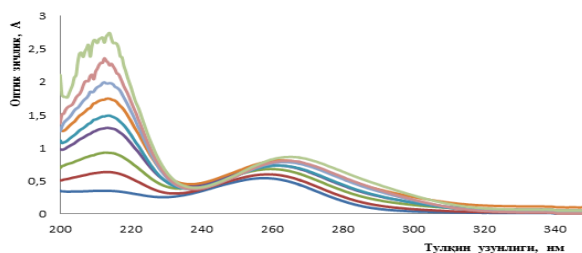
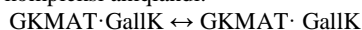
Odatda supramolekulyar birikmalar hosil bo'lish jarayonida mezbon molekulada bir necha bog'lanish hosil qiluvchi faol markazlar mavjudligi va bu molekuladagi komplementarlik xususiyati mezbon molekulaning mehmonlarni aniq belgilangan tuzilma bo'yicha tanlab olish imkonini beradi. Bu esa mezbon va mehmon molekularining geometrik tuzilishi ya'ni retseptor molekulasidagi bo'shliqning diametri substrat molekulasining radiusiga mos kelishi kerakligi bilan izohlanadi [8].

GKMATning Gall kislota bilan supramolekulyar komplekslari stexiometrik tarkibi Ostrom'slenskiy-Jobaning izomolyar tizim metodi bilan aniqlandi. Tadqiqot natijalari ko'rsatishicha, komplekslarning tarkibiy qismlari 2:1 nisbatda hosil bo'ladi. Quyidagi grafikaviy egri chiziqda ko'rsatilganidek, komponentlarning nisbatiga ko'ra optik zichlikning o'zgarishidan kompleksning izomolyar tizimi ko'rsatkichi $\approx 2,0$ ga teng bo'lib, shunga asosan kompleksdagi komponentlar nisbati 2:1 nisbatda bo'lishi qayd qilindi (2-rasm).



2-rasm. $\lambda=212$ nm da ($S(\text{GallK})=10^{-4}$ M, $S(\text{GKMAT})=10^{-4}$ M, $\text{pH}=7,2$) komponentlar izomolyar tizimi nisbatiga ko'ra optik zichligi (ΔA) ning o'zgarishi.

Supramolekulyar kompleks (I) tizimi egri chizig'iga ko'ra ko'rsatilganidek, 240 va 300 nm oraliq'idagi nuqtalarda spektrlarning yutilishi kuzatiladi (3-rasm). Ma'lumki, spektrdagi izobestik nuqtalarning mavjudligi ma'lum oraliqda sistemadagi komponentlardan bitta tipga mansub kompleks shakllanganligini izohlaydi. Shunga ko'ra eritmada GKMAT va GallK komponentlari asosida GKMAT: GallK kompleksi aniqlandi:



3-rasm. Eritmalarning izomolyar seriyasida spektrlarning yutilish egri chizig'i ($S(\text{GallK})$ q 10^{-4} M, $S(\text{GKMAT})$ q 10^{-4} M, pH 7,2).

Tarkibi 2:1 nisbatda bo'lgan eritmada komplekslar nisbati bo'yicha K koeffitsienti hisoblanib, shu asosida kompleks hosil bo'lish jarayoni uchun Gibbs erkin energiyasi (ΔG) hisoblandi.

Xulosa va takliflar. Shunday qilib Gall kislotaning GKMAT bilan olingan supramolekulyar komplekslari stabillashishida GKMAT molekulasida tarkibidagi karbonil guruhi kislorodi va Gall kislotaning molekulasidagi gidroksil guruhi hamda o'zida umulashmagan juft elektronlarni saqlagan azot atomi molekulararo dipol-dipol o'zaro ta'sir va vodorod bog'lari ishtirok qilishi aniqlandi.

Kompleks birikmalar vodorod bilan bog'lanadigan qo'shimcha umumlashmagan juft elektronlar yordamida elektromanfiyligi yuqori bo'lgan atom saqlagan ta'sirlashayotgan molekular orasida ikki juft atomlarning o'zini-o'zi yig'ishi jarayoni supramolekulyar birikmaning hosil bo'lishi asosida yuzaga kelishi imkonini beradi.

GKMATning Gall kislota bilan 1:2, 1:4, 1:8 nisbatlardagi supromolekulyar komplekslari va GK ning gallat tuzini olish metodikasi ishlab chiqildi, ularning fizik kimyoviy xossalari o'rganilib, tuzilishi IQ- va UB- spektroskopiya usulida tadqiq qilindi.

ADABIYOTLAR

1. Г.А.Толстиков, Л.А. Балтина, Э.Э Шульц, А.Г Покровский// Глицирризиновая кислота. 1997.Т 23. № 9 С.691-709.
2. Г.А.Толстиков, Л.А.Балтина, В.П.Гранкина и др. Солодка биоразнообразии, химия, применение в медицине. Новосибирск. "ГЕО". 2007. 312 с.
3. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. – Москва:"Химия", 1979. – 531-536 с.
4. Y. Absalan, E. A. Fortalnova, N. N. Lobanov, E. V. Dobrokhotova, O. V. Kovalchukova, J. Organometal. Chem., 2018, P.859, 80.
5. Крылов А.С., Втюрин А.Н., Герасимов Ю.В. Обработка данных инфракрасной Фурье-спектроскопии, Методич. пособие, №832 Ф., Красноярск, Институт физики СО РАН, 2005, 48 с.
6. Юлдашев Х.А., Абдушукурова С.Э., Выпова Н.Л., Гафуров М.Б. Противовоспалительная активность супрамолекулярных комплексов некоторых производных глицирризиновой кислоты с ацетилсалициловой кислотой // Академик С.Ю. Юнусов хотирасига бағишланган ёш олимлар илмий анжумани ЎМКИ: Тез. тўп. 18-19 март 2004. – Тошкент, 2004. - Б 65.
7. Далимов Д.Н., Мухамедиев М.Г., Хамидова Г.Р., Гафуров М.Б., Абдуллаев Н.Дж., Левкович М.Г., Юлдашев Х.А., Матчанов А.Д.. Физико-химические свойства водных растворов клатратов моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты с бензойной и салициловой кислотами. Полимерлар фанининг хозирги замон муаммолари.-Тошкент.-2011-Б.164-165.
8. Дж. В. Стил, Дж.Л. Этвуд Супрамолекулярная химия. – Москва: ИКЦ "Академкнига", 2007. - Т №1. - 480 с.