



Maral ASKAROVA,
Nukus davlat pedagogika instituti o'qituvchisi
Ug'ilay ABDURAXMANOVA,
Guliston davlat universiteti Kimyo kafedrasida mudiri, b.f.d., prof.
E-mail: ugi_lay.912@mail.ru

O'zR FA akad. O.S.Sodiqov nomidagi Bioorganik kimyo instituti laboratoriya mudiri, k.f.d., professor A.D.Matchanov taqrizi asosida

GOSSIPOLNING POLIFUNKSIONALLIGINING OG'IR METALLAR ANALIZIDAGI AHAMIYATI

Annotatsiya

Maqolada gossipol hosilalarining ayrim fizik-kimyoviy xossalarning molekula tuzilishi bilan bog'liqligi tadqiq qilindi. Shuningdek, gossipol sirka kislotasining simob metali bilan kompleks hosil qilishi uchun optimal sharoit tanlandi. Tanlangan optimal sharoitda optik zichlik bilan simobning konsentratsiyasi (2,0–38,0 mkg/25ml) orasida to'g'ri chiziqli bog'lanishga ega ekanligi aniqlanib, kompleksning tarkibi Asmus metodi yordamida o'rganildi. Usulning to'g'riligi va qayta tiklanuvchanligi o'rganildi.

Kalit so'zlar: Gossipolning stereokimyosi, tautomeriya, enantiomeriya, eruvchanlik, spektrofotometriya, IQ-spektroskopiya.

SIGNIFICANCE OF GOSSYPOL'S POLYFUNCTIONALITY IN THE ANALYSIS OF HEAVY METALS

Annotation

In the article, the connection of some physico-chemical properties of gossypol derivatives with the molecular structure was studied. Also, optimal conditions were selected for the formation of a complex of gossypol acetic acid with mercury metal. It was determined that optical density and mercury concentration (2.0–38.0 µg/25ml) have a linear relationship under the selected optimal conditions, and the composition of the complex was studied using the Asmus method. The accuracy and reproducibility of the method were studied.

Key words: Stereochemistry of gossypol, tautomerism, enantiomerism, solubility, spectrophotometry, IR-spectroscopy.

ЗНАЧЕНИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ГОССИПОЛА В АНАЛИЗЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Аннотация

В статье изучена связь некоторых физико-химических свойств производных госсипола со строением молекул. Также подобраны оптимальные условия образования комплекса госсиполуксусной кислоты с металлической ртутью. Установлено, что оптическая плотность и концентрация ртути (2,0–38,0 мкг/25 мл) имеют линейную зависимость при выбранных оптимальных условиях, а состав комплекса изучен методом Асмуса. Изучены точность и воспроизводимость метода.

Ключевые слова: Стереохимия госсипола, таутомерия, энантиомерия, растворимость, спектрофотометрия, ИК-спектроскопия.

Kirish. Gossipol va uning hosilalari molekularining polifunksionallik tuzilishga egaligi uning kimyoviy xossalarning keng imkoniyatlarini ta'minlaydi. Adabiyotlarda mualliflar tomonidan o'zining tuzilishi va tarkibi jihatdan elektronodonor xususiyatlariga ega bo'lgan atomlar saqlagan gossipol va uning hosilalarining tuzilishi, stereokimyosi va tautomeriyasi uning ba'zi fizik-kimyoviy xususiyatlariga bog'liqligi to'g'risidagi tadqiqot ishlari nazariy jihatdan ko'plab e'lon qilingan [1], lekin uning metallar analizidagi ahamiyatiga doir tadqiqotlar ko'p emas.

Shularni hisobga olganda gossipol sirka kislotasi yordamida turli xil tabiiy namunalar, sanoat oqava suvlari, ruda va qotishmalarning standart namunalari, shuningdek, ba'zi biologik namunalarning tarkibidagi og'ir va rangli metall ionlarini spektrofotometrik aniqlash va miqdorini nazorat qilish uchun yangi selektiv analitik reagentlar yaratishga bag'ishlangan ushbu tadqiqot ishi analitik kimyoning dolzarb muammolaridan biri hisoblanadi.

Tadqiqot ishining maqsadi gossipol sirka kislotasi asosida tabiiy namunalarning tarkibidagi og'ir va zaxarli metallardan simob metali ionini miqdoriy o'rganishda analizning to'g'riligi, qayta takrorlanuvchanligi, tanlanuvchanligi kabi ijobiy metrologik xarakteristikalariga ega bo'lgan spektrofotometrik analiz usulini ishlab chiqishga qaratilgan.

Tadqiqot metodologiyasi. Tadqiqot uchun kimyoviy toza (k.t.) va analiz uchun toza (a.u.t.) kvalifikatsiyali kimyoviy reaktivlar, shuningdek, material va uskunalardan foydalanildi.

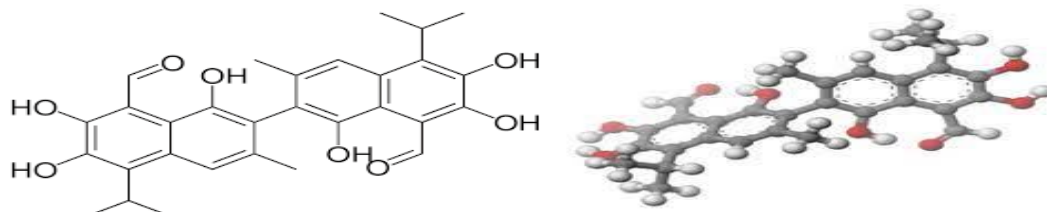
Ish eritmalarini tayyorlash: Tadqiqotlar uchun texnik gossipoldan toza gossipol olishda gossipol sirka kislotasi (GSK-1, GSK-2, GSK-3) shakllarida olindi. GSK o'zgaruvchan birikma bo'lib, issiq suvda gidrolizga uchraydi. Ikki marta suv-etanol sistemasida qayta kristallanish orqali tozalangan GSK reagenti bilan kompleks hosil qiladigan simob tuzi standart eritmasini $Hg(NO_3)_2$ (a.u.t.) tuzidan tayyorlandi. Yangi tayyorlangan NaOH-ishqor va mineral kislotalar eritmaları va organik erituvchilardan foydalanildi. Eritmalarning nur yutish koeffitsientlarini "UVG-Vis spectrophotometr Optizen III" (Janubiy Korea) spektrofotometrida, qalinligi 1 sm (lq1) bo'lgan kyuvetalarda o'lchandi. Eritmalar muhiti rN G' mVG' TEMP Meter R 25 rN metrida nazorat qilindi.

Aniqlash metodikasi: Simob metalining GSK bilan kompleks hosil qilish reaksiyalari kimyosini o'rganish uchun spektrofotometrik usul qo'llanildi. simob metali ionining gossipol hosilalari bilan kompleks hosil $Hg^{2+} - R_{gossipol}$ qilish reaksiyasining optimal sharoitini aniqlandi, kompleksining dastlabki yutilish spektri, molyar so'ndirish koeffitsienti va reaksiyaning sezgirligi va kompleksning tarkibi izomolyar seriyalar metodi bo'yicha o'rganildi.

Tahlil va natijalar. Gossipol – amorf, kristallik, limonsimon-sariq rangli, turli xil organik erituvchilarda erish xususiyatiga ega bo'lgan tabiiy biologik faol modda. Gossipol molekulasida turli xil qutbli guruhlar bo'lishi bilan bir qatorda, naftalin qoldig'ida gidrofob xususiyatini keltirib chiqaruvchi va uning eruvchanligiga ta'sir qiluvchi guruhlar ham mavjud.

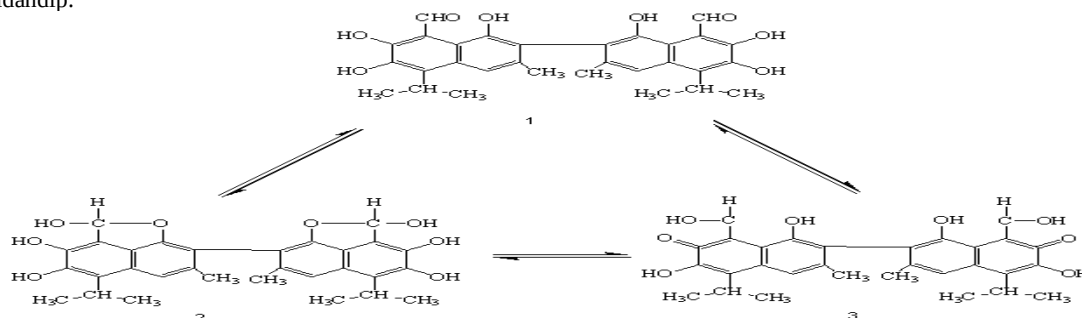
Shuning uchun u metil, etil, izopropil va butil spirtlarida, shuningdek, dietilenglikol, dioksan, atseton, dietil efiri, etilsetat, xloroform, uglerod tetraxlorid, dixloreten, fenol, piridin va qizdirilgan naftalin, qizdirilgan paxta yog'ida [1] yaxshi eriydi.

Gossipolning sturukturaviy formulasi [1]:

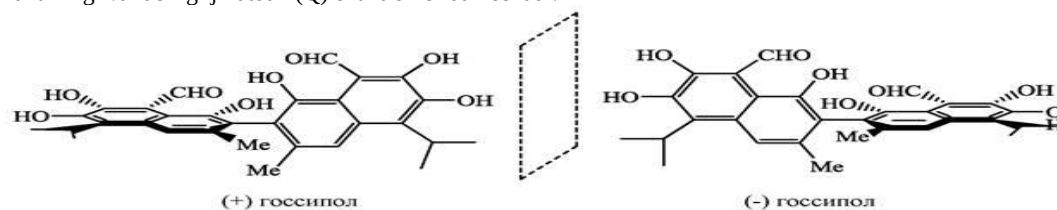


Gossipolning xossalarini tadqiq qilishda avvalo molekulaning tuzilishini, stereokimyosini, tautomeriyasini va undagi vodorod bog'larni hisobga olish lozim. Molekulada 1,1'- holatdagi uglerod atomlariga bog'langan gidroksil guruhlar boshqa uglerod atomlaridagi 6,6'- va 7,7'-pozitsiyalarda to'rtta gidroksil guruhlariga nisbatan reaksion qobiliyati yuqori bo'lib 8,8'-pozitsiyalarda joylashgan aldegid guruhlariga yaqinligi bilan gossipol molekulasiagina xos bo'lgan ko'pgina kimyoviy xususiyatlar va vodorod bog'lanishlarning hosil bo'lishiga sabab bo'ladi [2].

Gossipol – kimyoviy jixatdan faol modda, unda kislotali xususiyat yaqqol namoyon bo'lib, bu xususiyati unga fenol va aldegid sifatida reaksiyalarga kirishish imkonini beradi. Biroq, molekulada bir vaqtning o'zida –ON va –S(O)N- guruhlarining mavjudligi ularning o'zaro ta'siri gossipolning fenol va aldegid sifatida xususiyatlarini biroz o'zgartiradi. Gossipolning polifunksionallik xossasiga ega bo'lishi ham uning aldegid-laktol (2) va benzoid-xinoid (3) holatlapining muvozanatda bo'lishidandip:



Mualliflar qayd etishlaricha chigit mag'zidan ajratib olinganda gossipol moddasi (-) va (Q) enantiomerlarining ratsematik aralashmasidan iborat bo'lib, ularni bir-biridan ajratish mumkin. Enantiomerning (-) shakli ratsematik aralashmada o'zining zaharliligi va faolligi jihatdan (Q) enantiomeridan oshadi.



Gossipol enantiomerlari: (Q va -) tuzilishi. R – shakl yoki gossipolning (S) - (Q) enantiomeri. M- shakl yoki gossipolning (R) - (-) enantiomeri.

Enantiomerizmga qo'shimcha ravishda, gossipol molekulasida nosimmetrik va asimmetrik tautomerizm bilan ajralib turadi [4].

Eritmada gossipolning ikki xil tautomer va konformasion holatlarga ega bo'lishi ham adabiyotlarda qayd etilgan, Adams va hamkasblari gossipolda boradigan reaksiyalarning ko'pchiligini uning tautomeriyasi bilan bog'lagan [2]. Keltirilgan mulohazalarga asoslanib, mualliflar tomonidan gossipol xosilalarining temir, simob, kobalt kabi metall ionlari bilan kompleks birikma hosil qilishi eritmada o'rganildi [5].

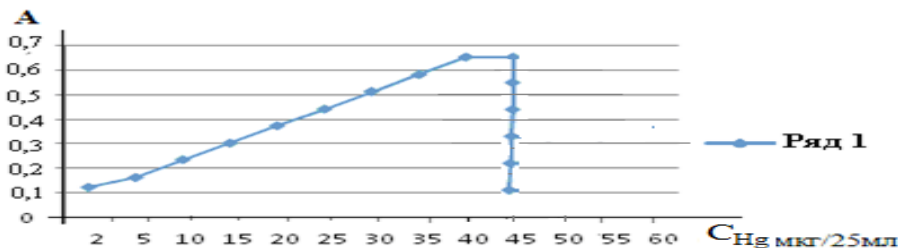
Simob ionining GSK bilan kompleks hosil qilish reaksiyasini o'rganish uchun analizning optimal sharoiti aniqlandi. Tanlangan optimal sharoitda eritmaning nur yutilish spektrlari olindi. Reagentning yutilish spektri esa distillangan suvga nisbatan olindi. GSK reagentining simob (II) bilan kompleksining maksimal nur yutish sohasi $\lambda_{komp} 395 \text{ nm}$ ga tengligi aniqlandi, GSK reagentining maksimal nur yutish sohasi kompleksga nisbatan qisqaroq spektral to'lqinlar sohasida ($\lambda_{reagent} 320 \text{ nm}$) kuzatildi.

Analizni olib borishda maksimal nur yutilishi rN q9,0 dan iborat bo'lgan optimal muhitda kuzatildi va barcha navbatdagi o'lchashlar rN ko'rsatkichi 9,0 ga teng bo'lgan universal bufer eritma ishtirokida o'lchov olib borildi. O'lchash natijalaridan

optik zichlik qiymati eritmalarning quyilish tartibiga, reagent va metall ioni konsentratsiyasi, eritma muhiti va eritmaning bufer tabiatiga bog'liq ekanligi aniqlandi.

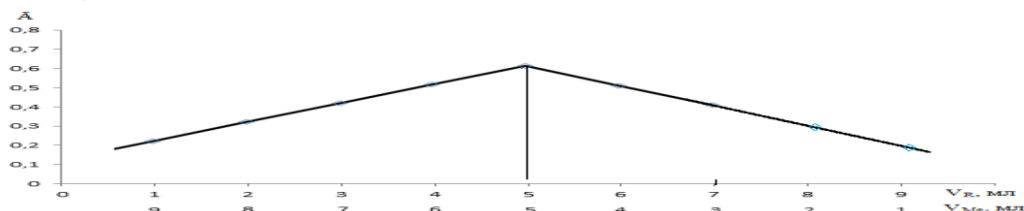
$Hg^{2+} - R_{реагент}$ eritmasining Sendel bo'yicha sezgirligi 25ml da 0,0045 mkgG·sm² ga teng bo'lib, molyar so'ndirish

koeffitsient, ϵ_{395}^{max} q1,37·10⁴ ni tashkil etishi aniqlandi. Eritma optik zichligining kobalt ionlari miqdoriga bog'liqligi ya'ni Buger–Lambert–Ber qonuniga bo'ysunishi graduirkali grafik usulida o'rganildi. $Hg^{2+} - R_{реагент}$ kompleksining optik zichligi bilan aniqlanayotgan elementning haqiqiy qiymati orasidagi to'g'ri chiziqli bog'lanish mavjud bo'lib, nur yutilishi qonuni metall ionining 2-38 mkgG·25ml oralig'ida 3-4% aniqlikda bajarilishi kuzatildi (1-rasm).



1-rasm. $Hg^{2+} - R_{реагент}$ kompleksi eritmasining Ber qonuniga bo'ysunishining grafik tasviri.

Undan yuqori konsentratsiyalarda esa to'g'ri chiziqli bog'lanishdan chetlanish ro'y berishi kuzatildi. $Hg^{2+} - R_{реагент}$ kompleks tarkibidagi komponentlarning mollar nisbatlari izomolyar seriyalar va Asmusning to'g'ri chiziqlar metodlari bilan aniqlandi. Grafikdan ko'rinib turibdiki, simob (II) ionlari bilan GSK reagentining hosil qilgan kompleksining tarkibi $Co^{2+} - R_{реагент}$ mollar 1:1 nisbatga to'g'ri keladi (2-rasm).



2-rasm. Kompleks birikma $Hg^{2+} - R_{реагент}$ tarkibini Izomolyar seriyalar metodi yordamida aniqlash egrisi.

Undan yuqori konsentratsiyalarda esa to'g'ri chiziqli bog'lanishdan chetlanish ro'y berishi kuzatildi. $Hg^{2+} - R_{реагент}$ kompleks tarkibidagi komponentlarning mollar nisbatlari izomolyar seriyalar va Asmusning to'g'ri chiziqlar metodlari bilan aniqlandi. Grafikdan ko'rinib turibdiki, simob (II) ionlari bilan GSK reagentining hosil qilgan kompleksining tarkibi $Co^{2+} - R_{реагент}$ mollar 1:1 nisbatga to'g'ri keladi (2-rasm).

Eritmalarning har bir konsentratsiyasi uchun 3 martadan parallel o'lchashlar o'tkazilib, o'lchash natijalari matematik statistika usuli bilan qayta hisoblandi. Graduirkali grafikning a va b parametrlari eng kichik kvadratlar usuli yordamida hisoblandi. Gossipol sirka kislotasi bilan kobalt ionini miqdoriy analiz usulining aniqligi va takrorlanuvchanligi graduirkali grafik asosida "kiritildi-topildi" usuli bilan aniqlangan optimal sharoitlarda usulning to'g'riligi va qayta tiklanuvchanligi o'rganildi.

Model eritmalarida simob ionini aniqlash usulining tekshirish natijalari (nq3, P=0,95)

Kiritilgan kobalt, mg/l	Topilgan kobalt, mg/l	s	S _r
5,00	5,18	0,083	0,016
	5,10		
	5,01		

Izoh: n- parallel o'lchashlar soni, P- ishonchlilik darajasi, s- standart chetlashish, S_r- nisbiy standart chetlashish.

Olingan natijalar simob (II) ionini GSK reagenti bilan spektrofotometrik aniqlash usulining to'g'rligi va qayta tiklanuvchanligini tasdiqlaydi, simob (II) ionining olingan miqdori bilan topilgan miqdori bir-biriga to'g'ri keladi va bunda nisbiy standart chetlanish (S_r) 0,016 dan oshmadi.

Shunday qilib, ushbu simob ionini aniqlash uchun tavsiya etilayotgan usul o'zining yuqori selektivligi, qayta tiklanuvchanligi va analiz usulining soddaligi bilan simob ionini turli xil ob'ektlardan kimyoviy analiz qilish amaliyotida qo'llash imkonini beradi.

Xulosa va takliflar. Simob metalining GSK bilan aniqlashda optimal sharoit aniqlandi. Shuningdek, $Hg^{2+} - R_{реагент}$ kompleksining optik zichligi bilan aniqlanayotgan elementning haqiqiy qiymati orasidagi to'g'ri chiziqli bog'lanish mavjudligi simobning miqdori eritmada 2-38 mkgG·25ml bo'lgan oraliqda bajarilishi bilan asoslandi. Kompleksning $Hg^{2+} - R_{реагент}$ tarkibi 1:1 nisbatda ekanligi aniqlanib, nisbiy standart chetlanish qiymati 0,016 dan oshmaydi.

АДАБИЙОТЛАР

1. Маркман А.Л., Ржехин В.П. Госсипол и его производные. М.: Пищ. промыш.-т. 1965. -250 с.
2. Adams R. Geissman T.A., Structure of Gossypol VIII. Derivatives of the Ether of Gossypol. Amer J. chem. Soc. 1938, p.2166-2170.

3. Adams R., Geissman T.A., Dial W.R., and Fitzpatrick J.T., Structure of Gossypol. XXVI. Gossypolic Acid, // Ibid. - 1941. -Vol. 63. -P.2439-2441.
4. James A. Kenar Reaction Chemistry of Gossypol and Its Derivatives // JAOCS, Vol. 83, no. 4 (2006). on p.269-302.
5. Абдурахманова У.К., Аскарова М.Р. Аналитические свойства госсипол уксусной кислоты Россия. Универсум: Химия и биология. Выпуск: 12(78) 2020.30-35с.
6. Абдурахманова У.К., Аскарова М.Р., Якубова Н.Х., Гафуров М.Б. Спектрофотометрическое определение железа (III) с азопроизводными госсипола Россия, Universum (Химия и биология). -2022. 3(93). -С. 52-58.
7. Аскарова М.Р., Абдурахманова У.К., Абдуазимова З.У., Якубова Н.Х., Гафуров М.Б. Атроф-мухит объектларидан симоб (II) ни госсиполнинг азохосилалари билан аниқлаш // Композицион материаллар.-2022. -№3. -Б.182-186.