

CO³⁺ KATIONINING GOSSIPOL 2-AMINO 4-METIL PIRIDIN BILAN KOMPLEKSINI OLIHNING OPTIMAL SHAROITLARINI ANIQLASH

¹Y.N.Bo'ronov, ²S.B.Raximov, ²Z.A.Smanova, Mamanazarov M.M.³

¹Toshkent Shahar Chilonzor tumani Pifagor Xususiy maktabi, O'qituvchi.

²Mirzo Ulugbek nomidagi O'zbekiston Milliy universiteti

³Farmatsevtika ta'lim va tadqiqot instituti

<https://doi.org/10.5281/zenodo.13763604>

Annotatsiya: Gossipol asosida olingan Shiff asoslari ayrim metallar bilan maxsus sharoitlarda o'ziga xos rangli birikmalar hosil qiladi. Gossipol birikmalarining ushbu xossalarga asoslanib ularni analitik kimyoda metall ionlarini aniqlashda reagent sifatida ishlatilishi mumkin. Ushbu maqolada Co³⁺ kationini miqdoriy va sifat tahlilini o'tkazishda 2-amino 4-metil piridindan foydalanish imkoniyatlari, ushbu kompleksni olish sharoitlari va xossalari o'rganildi. Gossipol 2-amino 4-metil piridinining kobalt (III) ion bilan kompleks hosil qilishining optimal sharoitlari ya'ni eritmaning pH muhiti, reagent miqdori, bufer tarkibiga bog'liqligi, vaqtga nisbatan barqarorligi va quyilish tartibi o'rganildi. Hosil bo'lgan komplekslar nur yutishga asoslangan spektrofotometr, IQ spektroskopiyasi, skanerlovchi elektron mikroskopiya usullari yordamida o'rganildi, shuningdek komplekslarning tarkibi Izomolyar serialar metodida tahlil qilindi va kompleks uchun Me:R o'zaro 1:3 nisbatta ekanligi aniqlandi. Kompleks hosil bo'lishidan olingan natijalar tahlil qilindi va matematik qayta ishlendi. Olingan natijalarga ko'ra hosil bo'lgan komplekslar o'rtacha barqarorlikka ega ekanligi aniqlandi.

Kalit so'zlar: gossipol, piridin, kobalt kationi, sifat analiz, miqdoriy analiz, kompleks birikma.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСА КАТИОНА СО³⁺ С ГОССИПОЛ 2-АМИНО 4-МЕТИЛПИРИДИНОМ

Аннотация: Основания Шиффа, полученные на основе госсипола, в особых условиях образуют с некоторыми металлами уникальные окрашенные соединения. Благодаря этим свойствам соединений госсипола можно использовать в качестве реагентов для определения ионов металлов в аналитической химии. В данной статье изучены возможности использования 2-амино-4-метилпиридина в количественном и качественном анализе катиона Со³⁺, условия получения и свойства этого комплекса. Изучены оптимальные условия образования комплекса госсипола 2-амино-4-метилпиридина с ионом кобальта (III) - pH раствора, количество реагента, зависимость от состава буфера, стабильность во времени и процедуры разлива. Образовавшиеся комплексы изучали с помощью абсорбционного спектрофотометра, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, анализировали состав комплексов методом изомольярной серии и установили, что соотношение Me:R для комплекса составляет 1:3. Результаты, полученные при формировании комплекса, были проанализированы и математически обработаны. По полученным результатам установлено, что образовавшиеся комплексы обладают умеренной устойчивостью.

Ключевые слова: госсипол, пиридин, катион кобальта, качественный анализ, количественный анализ, комплексное соединение.

DETERMINATION OF OPTIMAL CONDITIONS FOR OBTAINING THE COMPLEX OF Co^{3+} CATION WITH GOSSYPOL 2-AMINO 4-METHYL PYRIDINE

Abstract: Schiff bases obtained from gossypol form unique colored compounds with some metals under special conditions. Due to these properties, gossypol compounds can be used as reagents for determining metal ions in analytical chemistry. In this article, the possibilities of using 2-amino-4-methylpyridine in quantitative and qualitative analysis of the Co^{3+} cation, the conditions for obtaining and the properties of this complex are studied. Optimum conditions for the formation of the gossypol 2-amino-4-methylpyridine complex with the cobalt (III) ion - solution pH, reagent amount, dependence on the buffer composition, stability over time and pouring procedures - were studied. The resulting complexes were studied using an absorption spectrophotometer, IR spectroscopy, scanning electron microscopy, the composition of the complexes was analyzed by the isomolar series method and it was found that the Me:R ratio for the complex is 1:3. The results obtained during the formation of the complex were analyzed and mathematically processed. Based on the results obtained, it was established that the resulting complexes have moderate stability.

Keywords: gossypol, pyridine, cobalt cation, qualitative analysis, quantitative analysis, complex compound.

KIRISH

Hozirgi vaqtda metall ionlarini aniqlash uchun turli usullar, masalan, olovli atom yutilish spektroskopiyasi, induktiv bog'langan plazma optik emissiya spektroskopiyasi, chiziqli voltametriya, rentgen-fluoresent spektrometriya va induktiv bog'langan plazma massa spektrometriyasi qo'llaniladi [1-3]. Biroq, bu usullarning aksariyati qimmatga tushadi, ko'p vaqt talab etadi (ayniqsa, namunani tayyorlash paytida) va past sezgirlikni namoyish etadi. Ushbu usullarning yuqorida aytib o'tilgan cheklovlarini yengib o'tish uchun metall ionlarini aniqlash uchun turli xil optik kimyosensorlar o'rganildi [4-5]. Shu maqsadda, Shiff bazasiga asoslangan tuzilmalar metall ionlarini aniqlash uchun ajoyib ishlashni namoyish etadi. Shiff asosi ligandlari sintez qilish qulayligi va deyarli barcha metallar bilan kompleks hosil qilish qobiliyati tufayli tadqiqotchilar tomonidan katta e'tiborga sazovor bo'ldi [6-8].

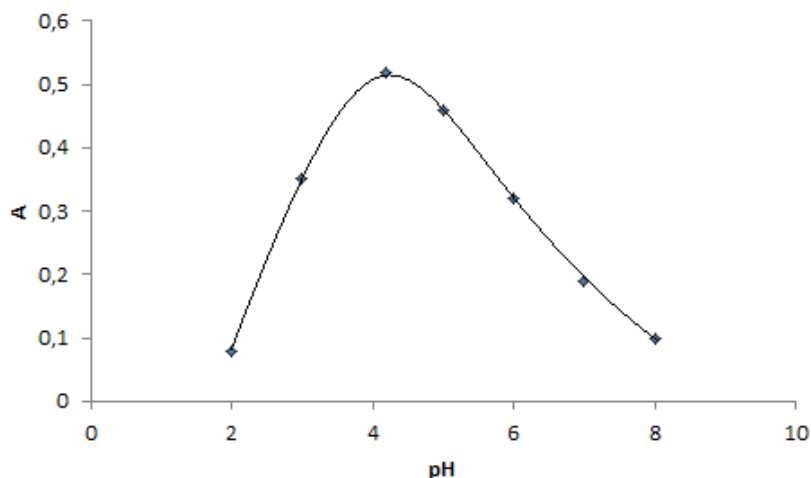
Turli metall ionlari gossypol birikmalarining suv-asetonli yoki suv-spirtli eritmalarida gossypolatlar deb nomlanadigan metallarning tuzlarini hosil qiladi. Odatda metall gossypolatlari suvda qiyin eriydigan birikmalar bo'ladi. Ammo gossypolatlar bir qancha organik erituvchilarda: benzol, xloroform, uglerod tetraxlorid, spirtlarda ma'lum miqdorda eriydi. Og'ir metallarning gossypolatlarini olish va xossalarini o'rganish hozirgi kungacha yetarlicha tadqiq qilinmagan, ko'plab gossypolatlarning strukturaviy tuzilishi ham o'rganilmagan. Faqatgina bir valentli kumush kationining gossypolati haqida ko'plab ma'lumotlar bor [9-10].

Turli ishlab chiqarish va sanoat tarmoqlarida Co^{3+} kationini sifat va miqdoriy analiz qilishda ayrim shiff asoslarini analitik reagent sifatida qo'llanilishini o'rganish maqsadida gossypol 2-amino 4-metil piridin Co^{3+} kationi bilan komplekslarini olish sharoitlari va usullari tadqiq qilindi. Tadqiqotda Co^{3+} ioninining gossypol 2-amino 4-metil piridin reagenti bilan kompleks hosil qilish spektrofotometrik reaksiyasini o'rganish uchun reaksiyaning optimal sharoitlari tanlandi.

ASOSIY QISM

Kompleks quyidagi usulda sintez qilindi: 50 ml li o'lchov kolbasiga 0,015mol/l li kobalt (III) tuzi eritmasidan 1,0 ml, 0,015 mol/l li gossypol 2-amino 4-metil piridin reagenti eritmasidan hamda turli bufer eritmalaridan har xil pH muhit hosil qilgan holda 5 ml solinib, idish belgisigacha

aseton bilan to'ldirildi va solishtirma eritmaga nisbatan ($\lambda_{\max}=380$, $l=1$ sm) o'lchandi. Tadqiqot natijalari 1-rasmda grafik shaklida ifodalangan.



1-rasm. Optik zichlikni muhitga bog'liqlik grafigi

Olingan natijalardan ko'rinib turibdiki, kuchli kislotali muhit kamayishi bilan optik zichlik ortib bordi. Eritmaning pH qiymati 4,2 ga yetganda optik zichlik eng yuqori qiymatga ega bo'ldi. Keyingi ishlar pH=4,2 bo'lgan bufer eritmalaridan foydalanildi.

50 ml o'lchov kolbasiga 0.015 mol/l li Co^{3+} eritmasidan 1,0 ml, 0.015 mol/l li gossipol 2-amino 4-metil piridin reagentining asetonidagi eritmasidan 1,0 ml, 5,0 ml dan pH= 4,2 bo'lgan bufer eritmalaridan alohida solib, idish belgisigacha aseton bilan to'ldirildi. Hosil qilingan har xil eritmaning optik zichligi ($\lambda_{\max}=380$ nm, $\alpha=1,0$ sm) solishtirma eritmaga nisbatan o'lchandi. Olingan natijalar 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval. Optimal bufer eritma tanlash

Bufer eritma	Bufer eritmaning tarkibi	pH	$\bar{A}_{\text{ypr}}$
Universal	$(\text{H}_3\text{PO}_4+\text{CH}_3\text{COOH}+\text{H}_3\text{BO}_3+\text{NaOH})$	4,23	0,525
Na-fosfatli	$(\text{KH}_2\text{PO}_4+\text{Na}_2\text{HPO}_4)$	4,23	0,220
Na-sitratli	$(\text{HCl}+\text{NaH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6)$	4,23	0,385

Olingan natijalardan ko'rinadiki eng katta optik zichlikka pH=4,2 bo'lgan universal bufer eritmada erishildi. Keyingi tadqiqotlarni olib borishda pH=4,2 bo'lgan universal buferdan foydalindi.

Komponentlarning quyilish tartibini aniqlashda turli quyilish tartiblarida kompleks birikma hosil qilindi. Bunda, 50 ml o'lchov kolbasiga 0.015 mol/l li Co^{3+} eritmasidan 1,0 ml, 0.015 mol/l li gossipol 2-amino 4-metil piridin reagenti asetonidagi eritmasidan 1,0 ml, 5,0 ml dan pH= 4,2 bo'lgan bufer eritmalaridan alohida solib, idish belgisigacha aseton bilan to'ldirildi. Hosil qilingan har bir eritmaning optik zichliklari ($\lambda_{\max}=380$ nm, $l=1,0$ sm) solishtirma eritmaga nisbatan o'lchandi. Ko'zlangan maqsadga erishish uchun reagentlarning quyilish tartiblari 6 xil bo'lgan holda eritmalar tayyorlandi. O'lchash natijalari 2-jadvalda keltirildi.

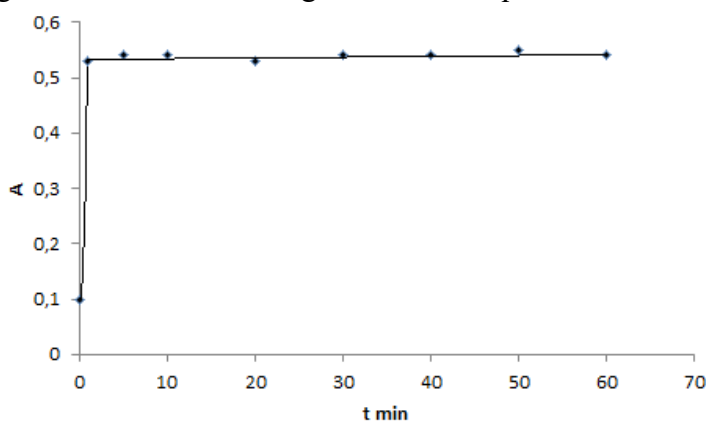
2-jadval. Komponentlarning quyilish tartibini aniqlash

№	Quyilish tartibi	$\bar{A}$
1	$\text{Co}^{+3}+\text{bufer}+\text{R}$	0,5300

2	$\text{Co}^{+3} + \text{R} + \text{bufer}$	0,450
3	$\text{bufer} + \text{R} + \text{Co}^{+3}$	0,390
4	$\text{bufer} + \text{Co}^{+3} + \text{R}$	0,450
5	$\text{R} + \text{bufer} + \text{Co}^{+3}$	0,410
6	$\text{R} + \text{Co}^{+3} + \text{bufer}$	0,400

Olingan natijalarga ko'ra 1-quyilish tartibida yani $\text{Co}^{+3} + \text{bufer} + \text{R}$ ketma-ketligida kompleks maksimal optik zichlikka ega bo'ldi. Keyingi tekshirishlarda esa aynan 1-quyilish tartibidan foydalanilgan holda tadqiqotlar o'tkazildi.

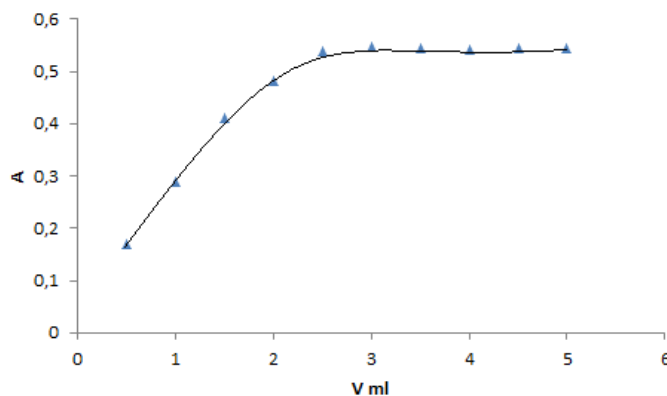
Kompleks birikma hosil bo'lishida optik zichlikning vaqtga bog'liqligini aniqlash maqsadida yuqoridagi usulda kompleks sintez qilindi va optik zichlikning vaqt davomida o'zgarishi tadqiq qilindi. Hosil bo'lgan kompleks birikmaning optik zichligi $\lambda_{\text{max}} = 380 \text{ nm}$, $\alpha = 1,0 \text{ sm}$ da ma'lum vaqt oralig'ida solishtirma eritmaga nisbatan aniqlandi.



2-rasm. Kompleks birikma hosil bo'lishida optik zichlikning vaqtga bog'liq ravishda o'zgarish grafigi

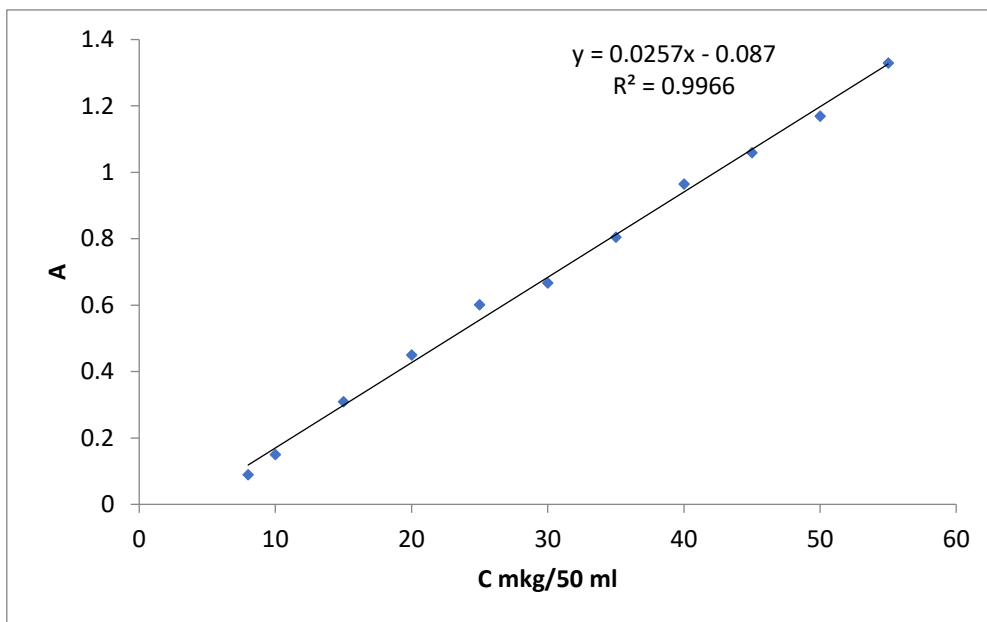
O'tkazilgan tadqiqot natijalaridan xulosa qilish mumkinki, komponentlar to'liq reaksiyaga kirishib kompleks hosil bo'lishi uchun 1 daqiqa vaqt yetarli bo'lar ekan.

Kompleks birikma hosil bo'lishining quyilgan reagent miqdoriga bog'liqligi ham o'rganildi. Buning uchun 50 ml o'lchov kolbasiga 0,015 mol/l li Co^{3+} eritmasidan 1,0 ml, 0.015mol/l li gossipol 2-amino 4-metil piridin reagentidan 0,5 ml dan 3,0 ml gacha va universaldan bufer eritmadan ($\text{pH} = 4,2$) 5,0 ml olib kolbaning belgisigacha aseton bilan suyultirildi va hosil bo'lgan kompleks birikmalarning optik zichligi solishtirma eritmaga nisbatan o'lchandi.



3 -rasm. Kompleks birikma hosil bo'lishining quyilgan reagent miqdoriga bog'liqligi grafigi

O'tkazilgan tadqiqot natijalaridan shuni kuzatish mumkinki aralashma tarkibida reagent miqdori ortishi bilan optik zichli ham ortib bordi. Tarkibida 0.015mol/l Co^{3+} tutgan 1,0 ml eritma va 0.015mol/l reagent tutgan 3,0 ml eritma bilan o'zaro reaksiyasida natijasida optik zichlik eng yuqori qiymatga ega bo'ldi. Reagent miqdori 2,50 ml dan oshganda optik zichlikning pasayishi kuzatildi.



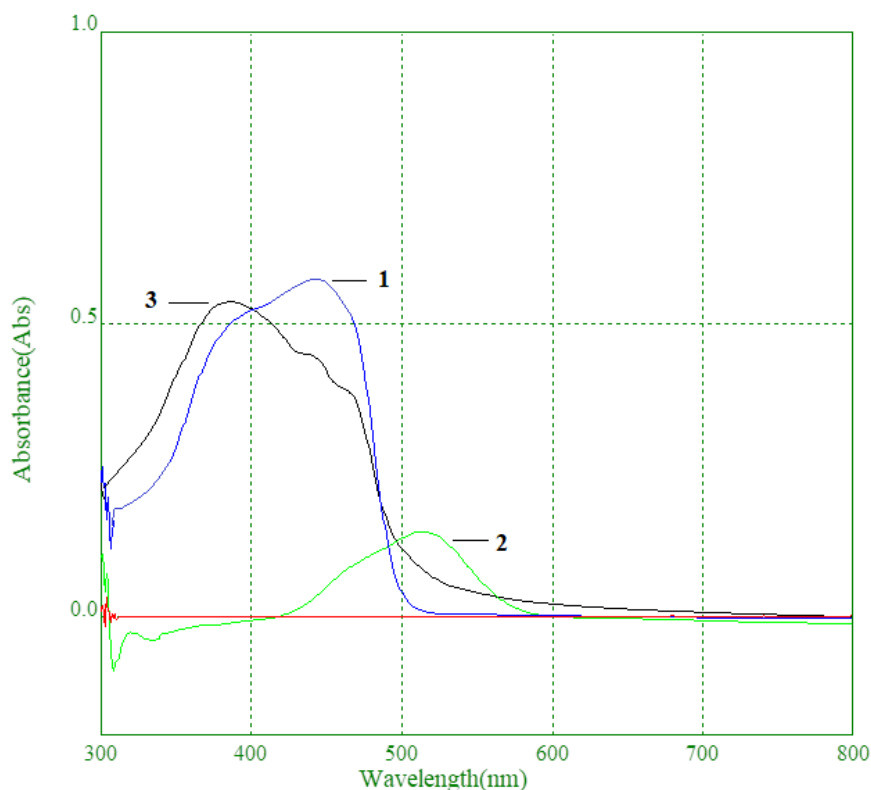
4-rasm. Optik zichlikning Co^{3+} miqdoriga bog'liqlik grafigi.

Yuqoridagi tajriba orqali aniqlangan optimal sharoitlarga amal qilgan holda, 50 ml li o'lchov kolbalariga har xil miqdordagi (2.0 mkg/ml dan 110 mkg/ml) Co^{3+} eritmalaridan 1,0 ml gossipol 2-amino 4-metil piridin eritmasidan 2,0 ml va bufer eritma (pH=4,2 universal) dan 5,0 ml olib kolbaning belgisigacha disstillagan suv bilan suyultiriladi. Hosil qilingan kompleks birikmaning optik zichligi solishtirma eritma nisbatan o'lchandi. Olingan natijalar 4-rasmda keltirildi.

Olingan natijalardan ko'rinib turibdiki, Buger-Lambert-Ber qonuniga bo'ysunish Co^{3+} ning 8 mkg dan 55 mkg konsentrasiyalari oralig'ida kuzatiladi. Undan yuqori konsentrasiyalarda to'g'ri chiziqli bog'lanishdan chetlanish ro'y berdi.

Gossipol 2-amino 4-metil piridin reagenti va kobalt(III) bilan hosil qilgan kompleksini tanlangan optimal sharoitda nur yutilish spektrlari olindi.

Aniqlash uslubi: Co^{3+} ionini gossipol 2-amino 4-metil piridin reagenti bilan kompleks hosil qilishi, uning optik zichligining o'zgarishiga asoslangan holda spektrofotometrda aniqlandi. 50 ml li o'lchov kolbasiga 0.015 mol/l li Co (III) eritmasidan 1,0 ml, 0.015 mol/l li gossipol 2-amino 4-metil piridin reagentining asetonli eritmasidan 1,0 ml va 5 ml pH =4,2 universal bufer eritmasidan solib kolbani chizig'igacha aseton bilan keltirildi. Eritma aralashtirildi va kompleksni optik zichligi EMC-30PC-UV spektrofotometrda o'lchandi. Natijalari 5-rasmda keltirildi.



5-rasm. Co (III) kompleksining maksimal nur yutilish sohasi (EMC-30PC-UV spektrofotometrida)

Olingan natijalardan ko‘rinib, turibdiki kompleks birikma (3) 380 nm to‘lqin uzunligida maksimal optik zichlikka ega bo‘ldi va reagent (1) $\lambda_{\max} = 440$ nm bo‘lgan to‘lqin uzunligida maksimal cho‘qqi berar ekan. Reagent va hosil bo‘lgan kompleksning spektrlari orasidagi kontrastlik $\Delta\lambda = 60$ nm teng, bu esa kompleks hosil bo‘lgan degan xulosani beradi.

$$E = A/C \cdot \alpha$$

Bu yerda:

E- $\lambda = 380$ nm dagi molyar so‘ndirish koeffitsiyenti,

C- Co^{3+} ning konsentratsiyasi (mol),

L-yutuvchi qatlam qalinligi (sm),

A-kompleks birikmaning solishtirma eritmasiga nisbatan o‘lchangan optik zichligi.

Ishlab chiqarilgan usulning sendol bo‘yicha sezgirlik 0,001 birlik uchun quyidagi formula bilan hisoblanadi.

$$C.C. = \frac{q_{\text{MKZ}} \cdot \ell \cdot 0,001}{A \cdot 25} = \frac{90 \cdot 1 \cdot 0,001}{0,510 \cdot 25} = 0,0071 = 7,1 \cdot 10^{-3} \text{ MKZ} / \text{CM}^2$$

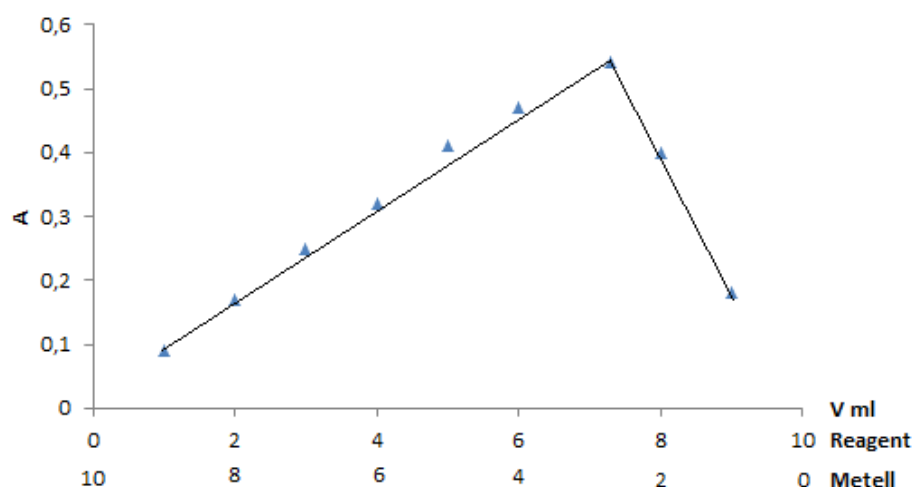
3-jadval. Gossipol 2-amino 4-metil piridin bilan hosil qilingan kompleksining va reagentning spektral tavsifi ($\ell = 1,0$ sm, $\text{S}_{\text{Co}^{+3}} = 90$ mkg)

pH	$\lambda_{\max}$ Co R nm	$\lambda_{\max}$ R nm	$\Delta\lambda$	$\text{C}_{\text{Co}^{+3}}$ mol/l- 10^{-5}	$\text{C}_{\text{Co}^{+3}}$, mkg	A	ϵ , 10^4	Sendal bo‘yicha sezgirlik
4,20	380	440	60	1.5	90,0	0,53	3,53	0,0071

Olingan natijalardan aytish mumkinki gossipol 2-amino 4-metil piridin bilan Co (III) ionining reaksiyasi yetarlicha sezgir ekan.

50 ml o'ldov 1- kolbalariga o'zgaras miqdorda Co^{3+} eritmasidan ($\text{Co}^{3+} = 0.02 \text{ mol/l}$) va 50 ml o'ldov 2-kolbaga o'zgaras miqdorda (0.02 mol/l) gossipol 2-amino 4-metil piridin eritmasidan tayorlab olinib va $\text{pH} = 4,2$ bo'lgan (universal) bufer eritmasida komponentlar teskari hajimlar nisbatida o'zaro aralashtirilib kompleks hosil qilindi. Tayorlangan spektrofotometrik eritma optik zichligi (III) solishtirma eritmaga nisbatan o'ldandi.

Reaksiyaga kirishuvchi tarkibiy qismlarning stexiometrik nisbatlarini aniqlash uchun izomolyar serialar grafik usulidan foydalanildi. Agar biz ordinatalar o'qi bo'ylab $1-10/V_R$, $1-10/V_{Me}$ va absissalar o'qi bo'ylab - mos keladigan optik zichlik qiymatlari bog'liqligini o'rnatdik, koordinatalarda egri chiziqlar to'plamini olamiz.



6-rasm. Kompleks birikma tarkibiy mollar nisbatini izomolyar serialar usuli yordamida aniqlash grafigi

6-rasmdagi grafikdan ko'rinib turibdiki, 8- pik nuqtada **izomolyar serialar** usuli to'g'riligi talabini qanoatlantiradi. Bu to'g'ri chiziq Co^{3+} va reagentning 1:3 mollar nisbatiga to'g'ri kelar ekan.

Geterosiklik aminli Shiff asosi bo'lgan gossipol 2-amino 4-metil piridinni nur yutish sohasi, kobalt (III) bilan kompleks hosil qilish imkoniyatlari o'rganildi. Gossipol 2-amino 4-metil piridinni kobalt (III) ion bilan kompleks hosil bo'lishining optimal sharoitlari: eritma pH muhiti, reagent miqdori, bufer tarkibiga bog'liqligi, vaqtga nisbatan barqarorligi va quyilish tartibi o'rganildi. Hosil bo'lgan kompleksning haqiqiy molyar so'ndirish ko'effitsienti aniqlandi ($\text{Co} \epsilon_{\text{haq}} = 5,43 \cdot 10^4$). Kompleks birikmaning tarkibiy mollar nisbati Izomolyar seriyalar metodi yordamida aniqlandi va ikkala kompleks tarkibi ham $\text{Me}:\text{R}=1:3$ ekanligi tasdiqlandi. Ber qonuniga bo'ysunish sohasi kobalt uchun ($8-55 \text{ mkg/ml}$) va Sendel bo'yicha sezgirliги $\text{S.b.s} = 7,1 \cdot 10^{-3} \text{ mkg/ml}$ ekanligi topildi. Gossipol 2-amino 4-metil piridin kobalt (III) kationi uchun analitik reagent sifatida tavsiya etildi.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Laura Trzonkowska, Barbara Le'sniewska. Beata Godlewska-Zylkiewicz. Development of Solid Phase Extraction Method Based on Ion Imprinted Polymer for Determination of Cr(III) // Ions by ETAAS in Waters. Water. -2022. -№14. -P.529.

2. Elahe Kazemi, Ali Mohammad Haji Shabani, Shayessteh Dadfarnia. Fatemeh Izadi. Speciation and determination of chromium ions by dispersive micro solid phase extraction using magnetic graphene oxide followed by flame atomic absorption spectrometry // International Journal Of Environmental Analytical Chemistry. -2017. -P.3-15.
3. Krull I. S., Bushee D., Savage R. N., Schleicher R. G. Smith S. B. (1982) Speciation of Cr (III) and Cr (VI) via Reversed Phase HPLC with Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopic Detection (HPLC-ICP)24 // Analytical Letters. -2006. -P.267-281.
4. Zohreh S. Mahboobeh M. Determination of Ultra Trace Cr(III) and Cr(VI) Species by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry after Simultaneous Magnetic Solid Phase Extraction with the Aid of a Novel ImidazoliumFunctionalized Magnetite Graphene Oxide Nanocomposite Bull // Chem. Soc. Jpn. -2017. -№.90. -P.746–753.
5. Mohammad H. Mitra M. Atomic absorption spectrometric determination of Al^{3+} and Cr^{3+} after preconcentration and separation on 3-mercaptopropionic acid modified silica coated- Fe_3O_4 nanoparticles // J. Anal. At. Spectrom. -2013. -№28. -P.251–258.
6. Ibrahim N., Ayse K., Mustafa S. A novel solid phase extraction procedure on Amberlite XAD-1180 for speciation of Cr(III), Cr(VI) and total chromium in environmental and pharmaceutical samples // Journal of Hazardous Materials 150. -2008. -P.453–458.
7. Paulina J., Beata Z., Ewa T., Rafal S. Selective adsorption and determination of hexavalent chromium ions using graphene oxide modified with amino silanes // Microchimica Acta. - 2017. -P.15.
8. Aleksandra T., Patryk O., Ryszard D. Sorption and desorption of Cr(VI) ions from water by biochars in different environmental conditions // Environ Sci Pollut Res. -2015. -P.18.
9. Abdellah M., Ahmed H., Takashi K. Speciation of chromium in water samples using microfluidic paper-based analytical devices with online oxidation of trivalent chromium. // Okayama 700-8530, Japan. Addis Ababa, Ethiopia. -P.1-23.
10. Yang Y., Chen X., Wang Y., Wu M., Ma Y. Yang X. A Novel Fluorescent Test Papers Based on Carbon Dots for Selective and Sensitive Detection of Cr (VI). // Front. Chem. 8:595628. - 2020. -P.38.