

**GOSSIPOLNING AZO HOSILASI (NY-I) BILAN XROM(III)
KOMPLEKS HOSIL QILISHINI SPEKTROFOTOMETRIK
VA IQ-SPEKTROSKOPIK O'RGANISH**

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ
ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ХРОМА(III) С
АЗОПРОИЗВОДНЫМ ГОССИПОЛА (NY-I)

SPECTROPHOTOMETRIC AND IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF
COMPLEX FORMATION OF CHROMIUM(III) WITH AN AZO
DERIVATIVE OF GOSSYPOL (NY-I)



Ergashev Shohjahon Erkin o'g'li

*Guliston davlat universiteti, Tabiiy fanlar fakulteti, Kimyo
kafedrası (analitik kimyo)*

120100, Guliston shahri, 4-mavze, O'zbekiston

E-mail: Shohjahon2000ergashev@gmail.com

ORCID iD: 0009-0006-6782-2318

**Science ID (Scopus Author ID / Web of Science
ResearcherID):** MSR-0726-0114

ANNOTATSIYA. Dolzarblik va maqsad. Atrof-muhit obyektlarida xrom birikmalarini nazorat qilish arzon va mahalliy xom ashyoga asoslangan analitik reagentlarni talab qiladi. Ishning maqsadi — gossipolning azo hosilasi (NY-I) bilan Cr(III) ionining rangli kompleks hosil qilish sharoitlarini aniqlash va ajratib olingan qattiq mahsulotni IQ-spektroskopiya yordamida tavsiflashdir. **Usullar.** UV-Vis spektrofotometriya (360–800 nm, $l = 1,0$ sm), pH-metriya va universal bufer eritmalar (pH 1,81–11,98) qo'llanildi; to'lqin uzunligi, pH, bufer turi, vaqt, komponentlarni qo'shish tartibi, reagent hajmi va xrom miqdorining ta'siri o'rganildi. Qattiq mahsulot NY-I va $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ eritmalarini 50 °C da aralashtirib olindi va ATR-IQ usulida tahlil qilindi. **Natijalar.** Kompleks 485–500 nm sohada keng yutilish polosasini beradi (ish to'lqin uzunligi 492 nm). Optik zichlik pH 7,1 da maksimal; universal buferda ammiakli buferga nisbatan 7,4 baravar yuqori. Eritma 30 daqiqa barqaror; eng yuqori signal «reagent–xrom–bufer» tartibida olindi. Kalibrlash bog'lanishi 30–90 mkg/25 ml (1,2–3,6 mkg/ml) oralig'ida chiziqli ($A = 0,00113 \cdot m + 0,059$; $R^2 = 0,995$; $n = 3$ nuqta), yuqorida to'yinish kuzatildi; ko'rinma molyar yutilish ko'effitsienti $(1,5–4,0) \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$. IQ spektrda erkin ligandning 1702 cm^{-1} (aldegid C=O) polosasi yo'qoladi, 1613 cm^{-1} polosasi 1557 cm^{-1} ga siljiydi, O–H polosalari 3247 cm^{-1} da yagona keng polosaga birlashadi. **Xulosa.** Natijalar NY-I ning Cr(III) bilan kislorod-

donor guruhlarini orqali koordinatsiyalanishiga mos keladi. Usul o'rtacha sezuvchanlikka ega; kompleksning tarkibi, selektivligi, aniqlik va to'g'rilik ko'rsatkichlari keyingi bosqichda aniqlanishi lozim.

Kalit so'zlar: gossipol, azo hosilasi (NY-I), xrom(III), spektrofotometriya, IQ-spektroskopiya, kompleks hosil bo'lish, Buger–Lambert–Ber qonuni.

АННОТАЦИЯ. Актуальность и цель. Контроль соединений хрома в объектах окружающей среды требует недорогих аналитических реагентов на основе местного сырья. Цель работы — установить условия образования окрашенного комплекса Cr(III) с азопроизводным госсипола (NY-I) и охарактеризовать выделенный твёрдый продукт методом ИК-спектроскопии.

Методы. Применяли УФ-видимую спектрофотометрию (360–800 нм, $l = 1,0$ см), pH-метрию и универсальные буферные растворы (pH 1,81–11,98); изучали влияние длины волны, pH, типа буфера, времени, порядка смешивания, объёма реагента и количества хрома. Твёрдый продукт получали смешиванием растворов NY-I и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ при 50 °C и анализировали методом ИК-НПВО.

Результаты. Комплекс имеет широкую полосу поглощения в области 485–500 нм (рабочая длина волны 492 нм). Оптическая плотность максимальна при pH 7,1 и в универсальном буфере в 7,4 раза выше, чем в аммиачном. Раствор стабилен в течение 30 мин; наибольший сигнал получен при порядке «реагент–хром–буфер». Градуировочная зависимость линейна в интервале 30–90 мкг/25 мл (1,2–3,6 мкг/мл) ($A = 0,00113 \cdot m + 0,059$; $R^2 = 0,995$; $n = 3$ точки), выше наблюдается насыщение; кажущийся молярный коэффициент поглощения составляет $(1,5\text{--}4,0) \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В ИК-спектре комплекса исчезает полоса альдегидного $\text{C}=\text{O}$ лиганда (1702 см^{-1}), полоса 1613 см^{-1} смещается к 1557 см^{-1} , полосы $\text{O}-\text{H}$ объединяются в одну широкую полосу при 3247 см^{-1} . **Выводы.** Данные согласуются с координацией NY-I к Cr(III) через кислородсодержащие группы. Методика обладает умеренной чувствительностью; состав комплекса, селективность, правильность и воспроизводимость требуют дальнейшего изучения.

Ключевые слова: госсипол, азопроизводное (NY-I), хром(III), спектрофотометрия, ИК-спектроскопия, комплексообразование, закон Бугера–Ламберта–Бера.

ABSTRACT. Background and aim. Monitoring of chromium compounds in environmental samples calls for inexpensive analytical reagents based on local raw materials. The aim was to establish the conditions under which Cr(III) forms a coloured complex with an azo derivative of gossypol (NY-I) and to characterise the isolated solid product by IR spectroscopy. **Methods.** UV-Vis spectrophotometry (360–800 nm, $l = 1.0$ cm), pH measurements and universal buffer solutions (pH 1.81–11.98) were used to study the effects of wavelength, pH, buffer type, time, order of mixing, reagent

volume and chromium amount. The solid product was obtained by mixing NY-I and $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ solutions at 50 °C and analysed by ATR-IR. **Results.** The complex shows a broad absorption band at 485–500 nm (working wavelength 492 nm). Absorbance is maximal at pH 7.1 and 7.4 times higher in the universal buffer than in the ammonia buffer. The solution is stable for 30 min; the highest signal was obtained with the order “reagent–chromium–buffer”. The calibration plot is linear over 30–90 $\mu\text{g}/25\text{ mL}$ (1.2–3.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$) ($A = 0.00113 \cdot m + 0.059$; $R^2 = 0.995$; $n = 3$ points) and saturates at higher amounts; the apparent molar absorptivity is $(1.5\text{--}4.0) \cdot 10^3\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. In the IR spectrum of the product the aldehyde $\text{C}=\text{O}$ band of the ligand (1702 cm^{-1}) disappears, the 1613 cm^{-1} band shifts to 1557 cm^{-1} , and the $\text{O}-\text{H}$ bands merge into one broad band at 3247 cm^{-1} . **Conclusions.** The data are consistent with coordination of NY-I to $\text{Cr}(\text{III})$ through oxygen-donor groups. The method has moderate sensitivity; the composition of the complex, selectivity, trueness and precision remain to be determined.

Keywords: gossypol, azo derivative (NY-I), chromium(III), spectrophotometry, IR spectroscopy, complex formation, Beer–Lambert law.

1. KIRISH (Introduction)

Xrom birikmalari galvanik, teri oshlash, bo'yoq ishlab chiqarish va metallurgiya sanoatining oqova suvlari bilan atrof-muhitga tushadi. Xromning toksikligi uning oksidlanish darajasiga bog'liq: $\text{Cr}(\text{VI})$ birikmalari Xalqaro saraton tadqiqotlari agentligi (IARC) tomonidan odam uchun kanserogen (1-guruh) deb tasniflangan [1], $\text{Cr}(\text{III})$ esa nisbatan kam toksik hisoblanadi. Jahon sog'liqni saqlash tashkiloti (JSST) ichimlik suvidagi umumiy xrom uchun 0,05 mg/l qiymatni vaqtinchalik me'yor sifatida tavsiya etgan [2]. Shu sababli suv va texnologik eritmalarda xrom miqdorini oddiy asbob-uskunalar yordamida aniqlash usullari amaliy ahamiyatga ega. Spektrofotometrik usullar orasida $\text{Cr}(\text{VI})$ ni aniqlashda difenilkarbazid reagenti keng qo'llaniladi [3]. Biz ko'rib chiqqan manbalarda esa $\text{Cr}(\text{III})$ ni gossipol hosilalari yordamida aniqlash haqida ma'lumot uchramadi.

Gossipol — g'o'za (*Gossypium*) urug'idan ajratiladigan, tarkibi $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_8$ bo'lgan polifenolik dialdegiddir [4, 5]. Uning molekulasida oltita fenol gidroksili va ikkita aldegid guruhi mavjud. Gossipolning azo- va iminoazo hosilalari O'zbekistonda sintez qilingan va ularning biologik faolligi o'rganilgan [6–8]. Gossipol Shiff asoslarining ba'zi metall kationlari bilan hosil qilgan komplekslari NMR, IQ-spektroskopiya va mass-spektrometriya usullari bilan tadqiq etilgan [9–11]. Metall ionlari bilan kompleks hosil bo'lishida asosan 1,1'-holatdagi gidroksil va 8,8'-holatdagi aldegid guruhlari ishtirok etadi [12].

Analitik kimyoda gossipol hosilalaridan foydalanishga misol sifatida gossipolsirka kislotasining $\text{Fe}(\text{III})$ bilan reaksiyasini keltirish mumkin: kompleks 460 nm da yutiladi, molyar yutilish koeffitsienti $5,4 \cdot 10^4\text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$, kalibrlash bog'lanishi

1,5–38 mg/25 ml oralig'ida chiziqli [12]. Gossipolning azo hosilalarining Cr(III) bilan o'zaro ta'siri haqida esa biz ko'rib chiqqan manbalarda tizimli ma'lumot keltirilmagan.

Ishning maqsadi — gossipolning 2-aminoetilgidrosulfat bilan azo hosilasi (NY-I) va Cr(III) o'rtasida rangli kompleks hosil bo'lishining sharoitlarini aniqlash, hosil bo'lgan tizimning analitik ko'rsatkichlarini baholash hamda ajratib olingan qattiq mahsulotni IQ-spektroskopiya yordamida tavsiflash. Buning uchun quyidagi vazifalar qo'yildi: (i) maksimal yutilish to'lqin uzunligi, pH, bufer turi, vaqt, komponentlarni qo'shish tartibi va reagent miqdorini tanlash; (ii) Buger–Lambert–Ber qonuniga bo'ysunish sohasini va sezuvchanlikni baholash; (iii) qattiq mahsulotni olish va uning IQ spektrini erkin ligand spektri bilan solishtirish.

2. MATERIALLAR VA USULLAR (Methods)

2.1. Asbob-uskunalar

Tajribalar Guliston davlat universiteti Kimyo kafedrasida laboratoriyasida o'tkazildi. Qo'llanilgan asboblarning 1-jadvalda keltirilgan.

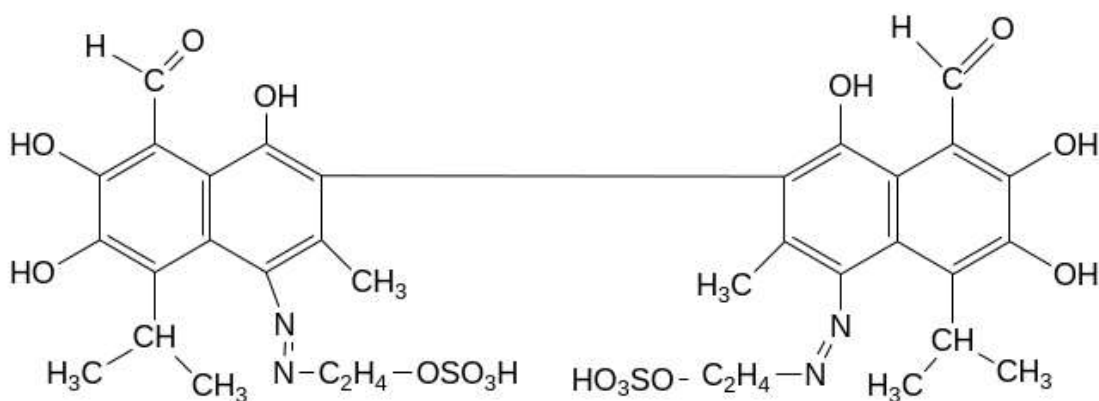
1-jadval. Qo'llanilgan asbob-uskunalar

Asbob	Model	Vazifasi
UV-Vis spektrofotometr	ISDB project: uzb_0077	Optik zichlik, 360–800 nm; kyuveta $l = 1,0$ sm
IQ spektrofotometr	Shimadzu (ATR ulanmasi, QATR)	IQ spektrlar, 4000–400 cm^{-1}
pH-metr	REX PXSJ-216F ion meter	Eritmalar pH ini o'lchash
Magnitli aralashtirgich	Biobase MS7-H550-Pro	Aralashtirish va qizdirish
Analitik tarozi	HERMES Zec21	Tortish, aniqligi 0,0001 g

2.2. Reagentlar va eritmalar

Reagent sifatida gossipolning 2-aminoetilgidrosulfat bilan azo hosilasi (NY-I, GAX-1; brutto formulasi $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{S}_2$, $M_r = 822,81$ g/mol) ishlatildi (1-rasm). Modda to'q sariq–jigarrang kukun bo'lib, atseton, DMSO, DMFA va etanolga yaxshi eriydi, qutbsiz erituvchilarda deyarli erimaydi; suyuqlanish harorati 230–240 °C.

Xrom manbai sifatida $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 400,13$ g/mol) ishlatildi. Boshqa reaktivlar sifatida atseton, H_3PO_4 , CH_3COOH , H_3BO_3 , NaOH, NH_4Cl , NH_4OH , distillangan suv va etanol qo'llanildi.



1-rasm. NY-I (GAX-1) reagentining tuzilish formulasi: gossipolning 2-aminoetilgidrosulfat bilan azo hosilasi.

NY-I eritmasi: 0,0411 g modda 25 ml atsetonda eritildi ($c \approx 2,0 \cdot 10^{-3}$ M). Cr(III) ning asosiy eritmasi: 0,0250 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 25 ml distillangan suvda eritildi ($c = 2,5 \cdot 10^{-3}$ M; eritma pH $\approx 3,1$). Ishchi eritmalar asosiy eritmalarini suyultirish yo'li bilan tayyorlandi.

Universal bufer eritmasi (pH 1,81–11,98) 1000 ml hajmda tayyorlandi: H_3PO_4 (80 %, $\rho = 1,625$ g/ml; $c = 13,24$ M) dan 3,02 ml, CH_3COOH (98 %, $\rho = 1,055$ g/ml; $c = 17,2$ M) dan 2,33 ml va 2,48 g H_3BO_3 (har bir komponent 0,04 M) olib aralashtirildi. Boshlang'ich pH ≈ 2 bo'lgan aralashmaga 0,2 N NaOH (4 g NaOH, 500 ml) eritmasi oz-ozdan qo'shib, pH qiymatlari bir-biridan 0,6 birlikka farq qiladigan bufer qatori tayyorlandi; pH pH-metrda nazorat qilindi. Taqqoslash uchun pH 7,1 bo'lgan ammiakli bufer ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) ishlatildi.

2.3. Optimal sharoitlarni tanlash

Optimallashtirish bir omilli usulda bajarildi: har safar faqat bitta omil o'zgartirildi, qolganlari oldingi bosqichda topilgan qiymatda saqlandi. Barcha o'lchashlar $l = 1,0$ sm kyuvetada, solishtirma eritmaga nisbatan bajarildi. Parallel o'lchashlar soni $n = 2-3$ (jadval va rasm izohlarida ko'rsatilgan). Bosqichlar:

(1) **To'lqin uzunligi.** 2 ml Cr(III) eritmasi va 4 ml NY-I eritmasi aralashtirildi (mol nisbati $\approx 1 : 1,6$). Spektr 360–800 nm oralig'ida 20 nm qadam bilan, so'ngra 480–520 nm oralig'ida, 485–495 nm oralig'ida esa 1 nm qadam bilan o'lchandi.

(2) **pH.** 2 ml Cr(III), 2 ml NY-I va 2 ml universal bufer aralashmasining optik zichligi 492 nm da pH 1,81–11,2 oralig'ida (qadam 0,6), so'ngra pH 6,6–7,8 oralig'ida 0,1 pH qadam bilan o'lchandi.

(3) **Bufer turi.** pH 7,1 bo'lgan universal va ammiakli buferlar (har biridan 2 ml) taqqoslandi ($n = 3$).

(4) **Barqarorlik.** 2 ml bufer (pH 7,1), 2 ml NY-I va 2 ml Cr(III) aralashmasining optik zichligi 1–40 daqiqa davomida kuzatildi ($n = 2$).

(5) **Qo'shish tartibi.** Bufer (B), reagent (R) va xrom (Cr) eritmalarini qo'shishning barcha oltita ketma-ketligi sinaldi ($n = 2$).

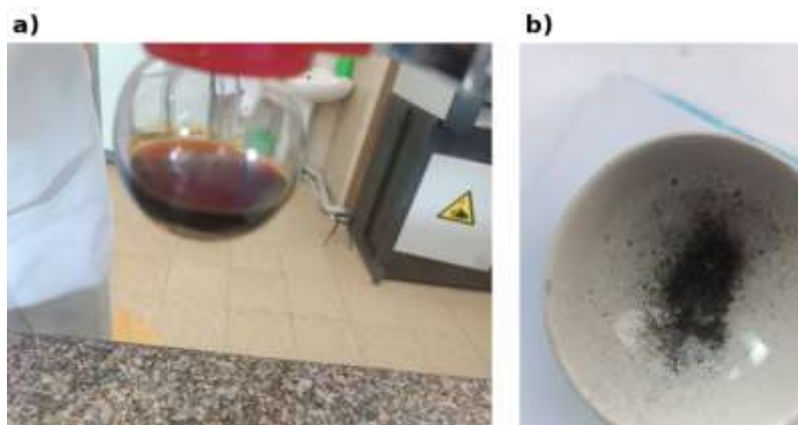
(6) **Reagent miqdori.** 25 ml li o'lchov kolbalarida 2 ml bufer (pH 7,1) va 2 ml Cr(III) eritmasiga 0,25–6,5 ml NY-I eritmasi qo'shildi ($n = 2$).

(7) **Buger–Lambert–Ber qonuni.** 25 ml li kolbalarda 2 ml bufer (pH 7,1), 6 ml NY-I eritmasi va 2 ml hajmda 30–240 mkg Cr(III) (15–120 mkg/ml) saqlagan eritmalar aralashtirildi; 492 nm da A o'lchandi ($n = 2$).

Qo'shimcha sifat tajribalarida Fe(III), Cd(II), Hg(II) va Pb(II) ionlarining gossipol azo hosilasi bilan reaksiyasi turli pH da rang o'zgarishi bo'yicha kuzatildi (3.6-bo'lim).

2.4. Qattiq kompleksni olish va IQ-spektroskopik tahlil

Qattiq mahsulot olish uchun 15 ml Cr(III) eritmasi ($2,5 \cdot 10^{-3}$ M) va 30 ml NY-I eritmasi ($\approx 2,0 \cdot 10^{-3}$ M) kolbada aralashtirildi (mol nisbati Cr : NY-I $\approx 1 : 1,6$). Reaksiyani tezlashtirish uchun aralashma magnitli aralashtirgichda 50 °C da 300 ayl/daq tezlikda aralashtirildi, so'ngra erituvchi bug'latildi. Hosil bo'lgan qora amorf cho'kma (2-rasm) kukun holiga keltirilib, IQ spektrofotometrda (ATR) 4000–400 cm^{-1} oralig'ida yozildi. Taqqoslash uchun erkin NY-I ning IQ spektri ham yozildi.



2-rasm. Kompleksni olish: a) NY-I va Cr(III) eritmalarining aralashmasi (aralashtirish jarayonida); b) erituvchi bug'latilgandan so'ng ajralgan qora amorf mahsulot.

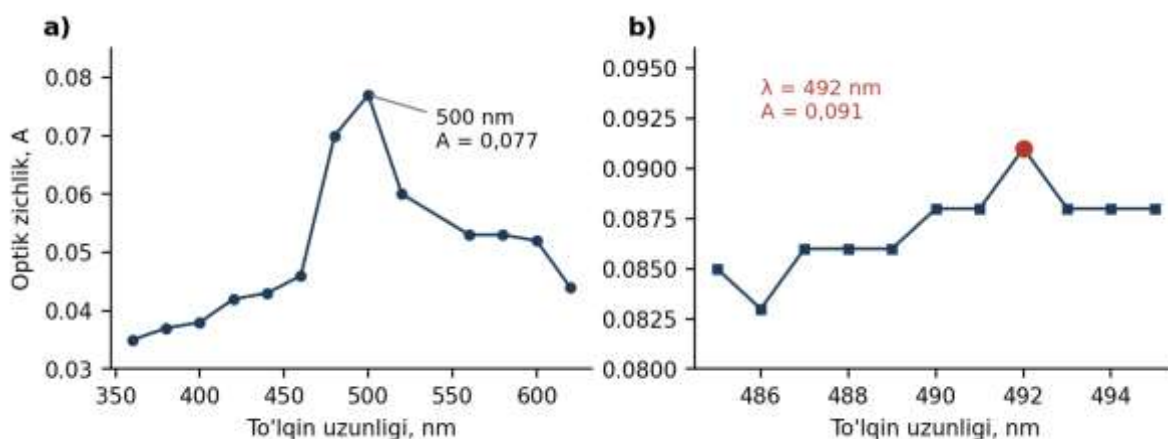
2.5. Ma'lumotlarni qayta ishlash

Kalibrlash bog'lanishi eng kichik kvadratlar usulida chiziqli regressiya bilan qayta ishlandi (determinatsiya koeffitsienti R^2). Ko'rinma molyar yutilish koeffitsienti $\varepsilon = A/(c \cdot l)$ formula bilan hisoblandi; bunda c — kolbadagi (25 ml) Cr(III) ning molyar konsentratsiyasi ($A_r(\text{Cr}) = 51,996$). Sandell sezgirligi $S = M/\varepsilon$ ($\text{mkg} \cdot \text{cm}^{-2}$) sifatida baholandi (bunda M — xromning molyar massasi, 51,996 g/mol). Parallel o'lchashlarning alohida qiymatlari saqlanmagani uchun jadval va rasmlarda o'rtacha qiymatlar keltirilgan; standart og'ish hisoblanmadi.

3. NATIJALAR (Results)

3.1. Yutilish spektri va ish to'lqin uzunligi

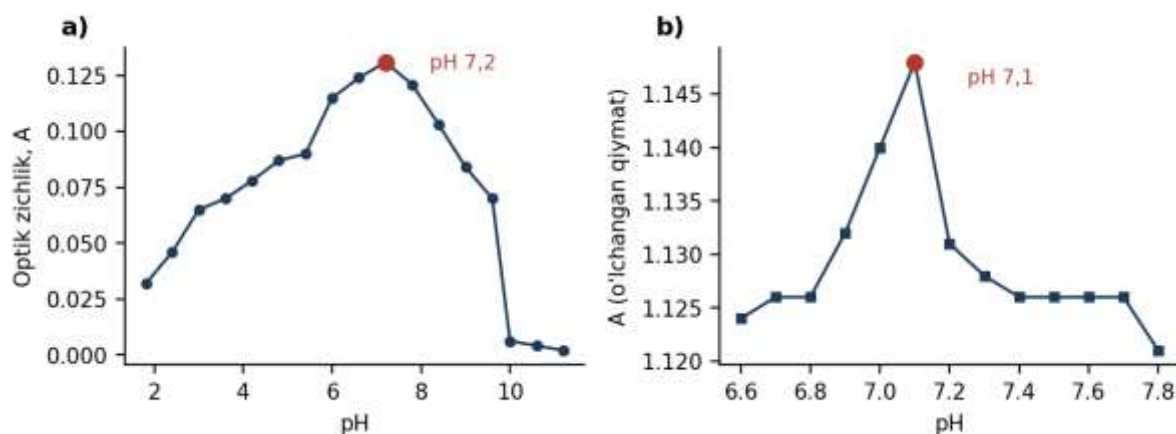
NY-I va Cr(III) eritmalari aralashtirilganda eritma rangi o'zgardi. 360–620 nm oralig'ida optik zichlik 360 nm dagi 0,035 dan 500 nm da 0,077 gacha oshdi, undan keyin kamaydi (3-rasm, a). Kengaytirilgan skanerlashda (485–495 nm) eng yuqori qiymat 492 nm da ($A = 0,091$) kuzatildi (3-rasm, b). Qo'shni nuqtalar orasidagi farq kichik (0,083–0,088), ya'ni polosa keng; shu sababli 492 nm ish to'lqin uzunligi sifatida tanlandi, lekin aniq $\lambda_{\max}$ ni bu ma'lumotlardan yuqori aniqlikda belgilash mumkin emas.



3-rasm. Cr(III)–NY-I tizimining yutilish spektri: a) 360–620 nm; b) 485–495 nm (1 nm qadam). Chizilgan nuqtalar — o'lchangan qiymatlar.

3.2. Muhit pH ining ta'siri

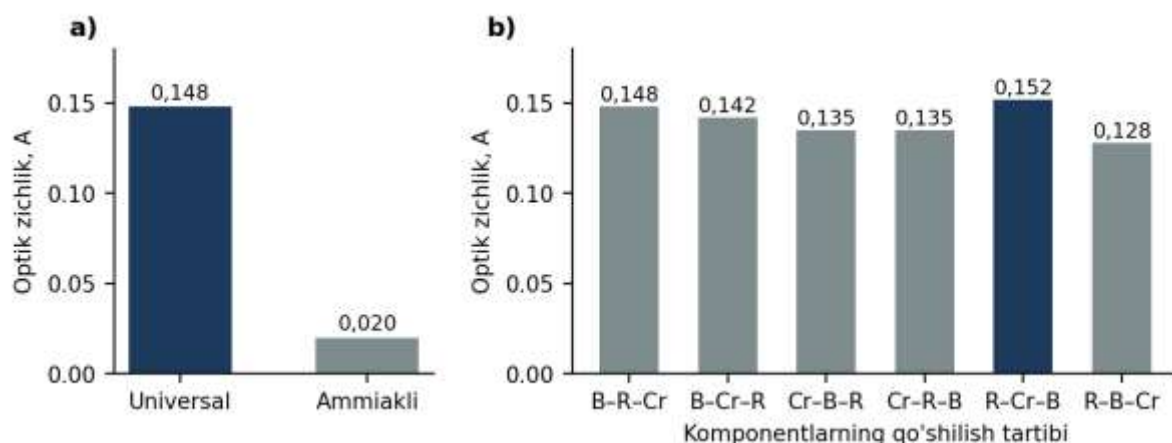
Universal buferlarda optik zichlik pH 1,81 da 0,032 dan pH 7,2 da 0,131 gacha oshdi, so'ng pasaydi: pH 9,6 da 0,070, pH 10 da esa atigi 0,006 ga tushdi (4-rasm, a). pH 6,6–7,8 oralig'ida 0,1 qadam bilan o'tkazilgan aniqlashtiruvchi o'lchashlarda maksimum pH 7,1 da topildi (4-rasm, b); bu sohada o'zgarish kichik (taxminan 2 %), ya'ni signal pH 6,6–7,8 oralig'ida nisbatan kam o'zgaradi. Optimal qiymat sifatida pH 7,1 qabul qilindi.



4-rasm. Optik zichlikning pH ga bog'liqligi ($\lambda = 492 \text{ nm}$): a) pH 1,81–11,2 (qadam 0,6); b) pH 6,6–7,8 (qadam 0,1). b) panelda o'lchangan qiymatlar o'lchov asbobidagi ko'rsatkich bo'yicha keltirilgan; ordinata o'qi qisqartirilgan.

3.3. Bufer turi va komponentlarni qo'shish tartibi

Bir xil pH (7,1) da universal buferda $A = 0,148$, ammiakli buferda esa $A = 0,020$ bo'ldi, ya'ni farq 7,4 baravar (5-rasm, a). Komponentlarni qo'shish tartibi optik zichlikka ta'sir ko'rsatdi: eng yuqori qiymat «reagent–xrom–bufer» tartibida (0,152), eng past qiymat «reagent–bufer–xrom» tartibida (0,128) olindi (5-rasm, b). Birinchi ikki variant («bufer–reagent–xrom», 0,148 va «reagent–xrom–bufer», 0,152) orasidagi farq 2,6 % bo'lib, $n = 2$ da ehtimol tajriba xatosi doirasida; qolgan variantlar 7–16 % past. Keyingi tajribalarda «reagent–xrom–bufer» tartibi qo'llanildi.

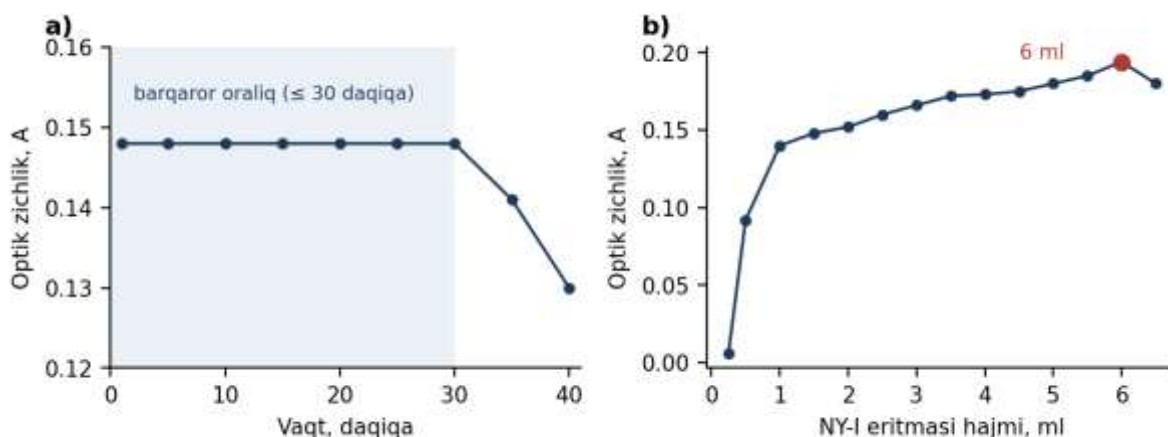


5-rasm. a) Bufer turining ta'siri (pH 7,1; $n = 3$); b) komponentlarni qo'shish tartibining ta'siri ($n = 2$). B — bufer, R — reagent (NY-I), Cr — Cr(III) eritmasi; to'q rang — tanlangan variant.

3.4. Vaqt bo'yicha barqarorlik va reagent miqdori

Optik zichlik aralashtirilgandan keyingi 1–30 daqiqa davomida o'zgarmadi ($A = 0,148$); 35 daqiqada 0,141 gacha (–4,7 %), 40 daqiqada 0,130 gacha (–12,2 %) kamaydi (6-rasm, a). Demak, o'lchashlarni aralashtirilgandan keyin 30 daqiqa ichida bajarish kerak.

Reagent hajmi oshirilganda signal avval keskin (0,25 ml da 0,006; 1 ml da 0,140), so'ngra sekinroq o'sdi va 6 ml da maksimumga ($A = 0,194$) yetdi; 6,5 ml da 0,180 gacha kamaydi (6-rasm, b). Ishchi hajm sifatida 6 ml NY-I eritmasi (≈ 12 mkmol) tanlandi. Egri chiziq 4 ml dan keyin ham sekin o'sishda davom etgani ($0,173 \rightarrow 0,194$) uchun reagent miqdori bir-biridan kam farq qiluvchi variantlar orasidan tanlanganini ta'kidlash lozim.



6-rasm. a) Kompleks optik zichligining vaqtga bog'liqligi ($\lambda = 492$ nm, pH 7,1; $n = 2$); b) optik zichlikning qo'shilgan NY-I eritmasi hajmiga bog'liqligi (25 ml kolba; $n = 2$).

3.5. Buger–Lambert–Ber qonuniga bo'ysunish va sezuvchanlik

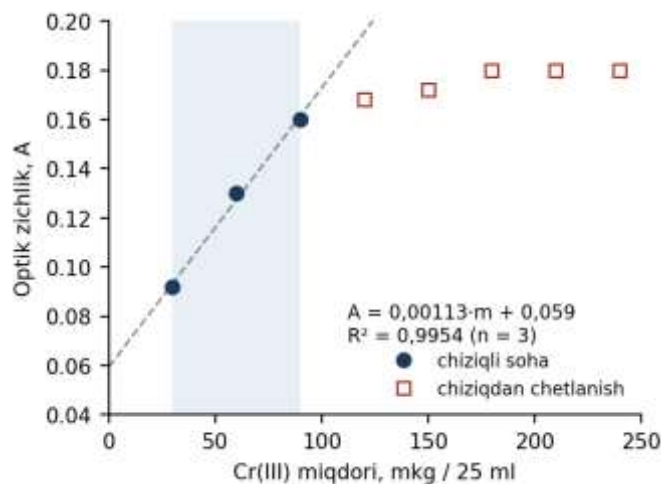
Cr(III) miqdori 30 dan 240 mkg/25 ml gacha oshirilganda optik zichlik 0,092 dan 0,180 gacha o'sdi va 180 mkg dan boshlab o'zgarmadi (2-jadval, 7-rasm). Chiziqli bog'lanish 30–90 mkg/25 ml (1,2–3,6 mkg/ml) oralig'ida kuzatildi: $A = 0,00113 \cdot m + 0,059$ ($R^2 = 0,9954$; uchta nuqta). 60–180 mkg oralig'ida regressiya sifati sezilarli yomon ($R^2 = 0,84$), ya'ni bu sohada bog'lanish chiziqli emas. Ko'rinma molyar yutilish koeffitsienti Cr(III) miqdori oshishi bilan $4,0 \cdot 10^3$ dan (30 mkg) $0,97 \cdot 10^3$ gacha (240 mkg) kamaydi; chiziqli sohaning qiyaligidan $\varepsilon = 1,5 \cdot 10^3$ l·mol⁻¹·sm⁻¹ va Sandell sezgirliги $S \approx 0,035$ mkg·sm⁻² hisoblandi. Bog'lanishning nolga teng bo'lmagan kesmasi (0,059) reagent va bufer hissasining mavjudligini ko'rsatadi.

2-jadval. Optik zichlikning Cr(III) miqdoriga bog'liqligi ($\lambda = 492$ nm, pH 7,1, l = 1,0 sm, $n = 2$)

Cr(III), mkg/25 ml	c, mkg/ml	c, 10^{-5} mol/l	A	ε (ko'rinma), l·mol ⁻¹ ·sm ⁻¹
30	1,2	2,31	0,092	$3,99 \cdot 10^3$
60	2,4	4,62	0,130	$2,82 \cdot 10^3$
90	3,6	6,92	0,160	$2,31 \cdot 10^3$
120	4,8	9,23	0,168	$1,82 \cdot 10^3$

Cr(III), mkg/25 ml	c, mkg/ml	c, 10 ⁻⁵ mol/l	A	ε (ko'rinma), l·mol ⁻¹ ·sm ⁻¹
150	6,0	11,5	0,172	1,49·10 ³
180	7,2	13,8	0,180	1,30·10 ³
210	8,4	16,2	0,180	1,11·10 ³
240	9,6	18,5	0,180	0,97·10 ³

Chiziqli soha: 30–90 mkg/25 ml. Yuqori miqdorlarda to'yinish kuzatiladi.



7-rasm. Kalibrlash bog'lanishi. To'ldirilgan doiralar — chiziqli soha (30–90 mkg/25 ml, soya bilan ajratilgan), bo'sh kvadratlar — chiziqdan chetlanish; uzilgan chiziq — chiziqli sohadagi regressiyaning ekstrapolyatsiyasi.

3.6. Boshqa metall ionlari bilan sifat reaksiyalari

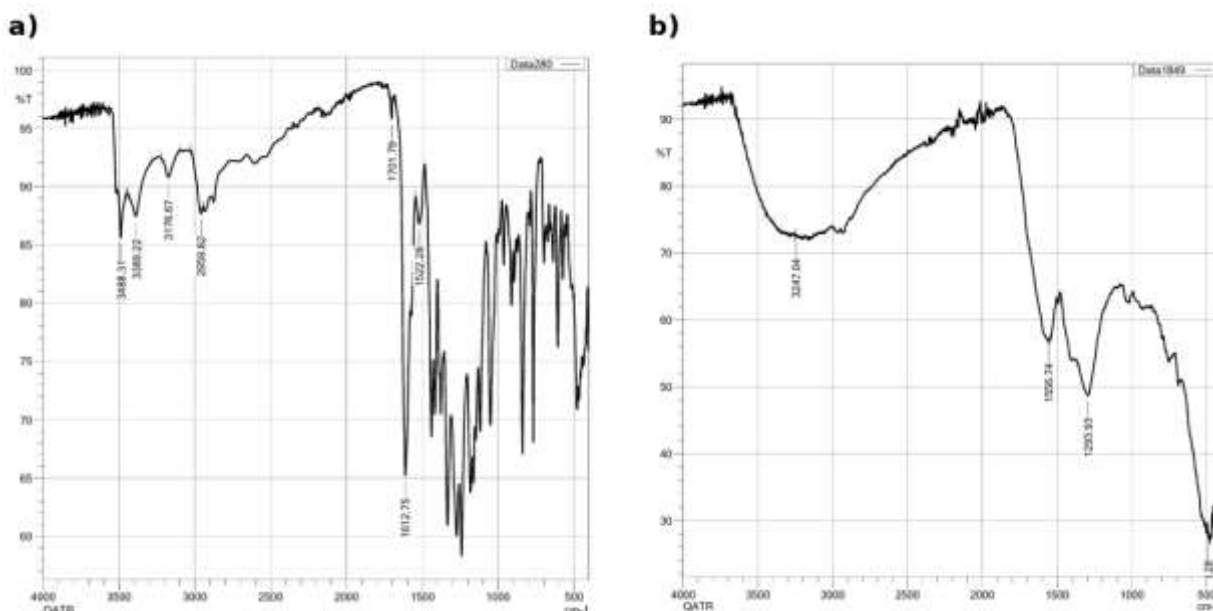
Gossipol azo hosilasining Fe(III), Cd(II), Hg(II) va Pb(II) bilan reaksiyalarida faqat Fe(III) da aniq rang (to'q yashil, pH 10,11) kuzatildi; Cd(II) (pH 9,4), Hg(II) (pH 8,6) va Pb(II) (pH 9,2) da esa eritma rangsiz qoldi (3-jadval). Bu tajribalar Cr(III) dan farqli pH da o'tkazilgan va miqdoriy xalaqit beruvchi ta'sir o'rganilmagan, shu sababli ular selektivlik haqida xulosa chiqarishga asos bermaydi.

3-jadval. Gossipol azo hosilasining ayrim metall ionlari bilan sifat reaksiyalari

Metall ioni	Eritma rangi	Muhit pH i	Rang hosil bo'lishi
Fe ³⁺	to'q yashil	10,11	ha
Cd ²⁺	rangsiz	9,4	yo'q
Hg ²⁺	rangsiz	8,6	yo'q
Pb ²⁺	rangsiz	9,2	yo'q

3.7. Qattiq mahsulotning IQ spektri

Erkin NY-I va ajratilgan qora mahsulotning IQ spektrlari 8-rasmda, asosiy polosalar va ularning taxminiy talqini 4-jadvalda berilgan. Ligand spektrida O–H tebranishlariga mansub o'tkir polosalar (3488 , 3389 sm^{-1}) va 3177 sm^{-1} dagi polosa, alifatik C–H polosasi (2960 sm^{-1}), aldegid guruhi C=O ning 1702 sm^{-1} dagi polosasi va 1613 sm^{-1} dagi kuchli polosa ko'rinadi. Mahsulot spektrida: (i) 1702 sm^{-1} polosasi kuzatilmaydi; (ii) 1613 sm^{-1} polosasi 1557 sm^{-1} ga ($\Delta\nu = -56\text{ sm}^{-1}$) siljigan; (iii) o'tkir O–H polosalari o'rniga 3247 sm^{-1} da yagona keng polosa mavjud; (iv) spektr umuman kengroq, polosalari kamroq ajralgan, 500 sm^{-1} atrofida yutilish ortadi.



8-rasm. IQ spektrlar (ATR): a) erkin NY-I; b) Cr(III)–NY-I mahsuloti. Raqamlar — polosalar maksimumi, sm^{-1} .

4-jadval. IQ polosalari (sm^{-1}) va ularning taxminiy talqini

NY-I	Mahsulot	Taxminiy talqin
3488, 3389	—	$\nu(\text{O-H})$, erkin yoki kuchsiz vodorod bog'li fenol gidroksillari
3177	—	$\nu(\text{O-H})$, vodorod bog'li gidroksil
—	3247 (keng)	$\nu(\text{O-H})$, koordinatsiyalangan/vodorod bog'li gidroksil (adsorbsiyalangan suv hissiati istisno etilmaydi)
2960	keng polosa fonida ajralmaydi	$\nu(\text{C-H})$, alifatik (izopropil, metil)
1702	—	$\nu(\text{C=O})$, aldegid guruhi

NY-I	Mahsulot	Taxminiy talqin
1613	1557	$\nu(\text{C}=\text{O})$ vodorod bog'li/konjugatsiyalangan va $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatik; siljish $\Delta\nu = -56$
1200–1300 (bir necha intensiv polosa)	1294 (intensiv)	$\nu(\text{C}-\text{O})$ fenol va $\nu(\text{S}=\text{O})$ sulfat guruhi; aniq ajratish qo'shimcha ma'lumot talab qiladi

3.8. Optimal sharoitlar va analitik ko'rsatkichlar

5-jadval. Cr(III)–NY-I tizimi uchun topilgan sharoitlar va ko'rsatkichlar

Ko'rsatkich	Qiymat
Ish to'lqin uzunligi	492 nm (keng polosa, 485–500 nm)
Optimal pH / bufer	7,1 / universal bufer
Reagent hajmi	6 ml NY-I eritmasi (≈ 12 mkmol)
Qo'shish tartibi	reagent – xrom – bufer
Yechim barqarorligi	30 daqiqagacha
Chiziqli soha	30–90 mkg/25 ml (1,2–3,6 mkg/ml)
Kalibrlash tenglamasi	$A = 0,00113 \cdot m + 0,059$; $R^2 = 0,9954$ ($n = 3$ nuqta)
Ko'rinma ε	$(1,5-4,0) \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$
Sandell sezgirligi	$\approx 0,035 \text{ mkg} \cdot \text{sm}^{-2}$

4. MUHOKAMA (Discussion)

Optimal sharoitlar. Signalning pH ga bog'liqligi (4-rasm) kompleks hosil bo'lishi uchun ligandning fenol gidroksillari deprotonlanishi zarur ekanligiga mos keladi: kislotali sohada signal past, neytral sohada maksimal. pH 9,6 dan 10 gacha oshganda signalning keskin yo'qolishi ($0,070 \rightarrow 0,006$) Cr(III) ning gidrokso-shakllarga o'tishi yoki ligandning ishqoriy muhitda parchalanishi bilan bog'liq bo'lishi mumkin — gossipolatlarining ishqoriy muhitda oksidlanishga moyilligi adabiyotda qayd etilgan [4, 5]; biroq biz bu farazlarni alohida tajribalarda tekshirmadik. Cr(III) ning ligand almashinish reaksiyalari odatda sekin kechishi (d^3 -konfiguratsiya) ma'lum; bu tizimda rang bir daqiqa ichida paydo bo'lgani uchun, o'lchangan yutilishning bir

qismi gidrolizlangan Cr(III) shakllari yoki tashqi sferali o'zaro ta'sirga tegishli bo'lishi ehtimoli bor.

Universal va ammiakli buferlar orasidagi katta farq (7,4 baravar) faqat «tarkib» ta'siri deb talqin qilinmasligi kerak: $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ juftligining bufer sig'imi pH 7,1 da ($\text{pK}_a \approx 9,25$) juda past, shu sababli ammiakli buferda tajriba davomida pH siljishi mumkin; bundan tashqari, NH_3 Cr(III) uchun raqobatchi ligand bo'lishi mumkin. Bu masalani aniqlash uchun pH 7,1 da samarali bo'lgan boshqa buferlar (masalan, fosfatli) bilan solishtirish kerak. Komponentlarni qo'shish tartibi bo'yicha farqlar (2,6–16 %) $n = 2$ bo'lganda kichik: ular tartibni tanlashda amaliy yo'l-yo'riq bo'la oladi, ammo mexanizm haqida xulosa chiqarish uchun yetarli emas.

Yutilish polosasining tabiati. Topilgan ko'rinma ε (10^3 tartibida) oktaedrik Cr(III) ning spin-ruxsat etilgan d–d o'tishlari uchun odatiy qiymatlardan ($\varepsilon < 10^2$) kamida o'n baravar yuqori. Demak, 492 nm atrofidagi polosa asosan ligand ichidagi o'tishlarning koordinatsiya yoki deprotonlanish natijasida o'zgarishi yoki zaryad ko'chish o'tishlari bilan bog'liq bo'lishi ehtimoli yuqori. Buni aniqlash uchun erkin ligandning bir xil pH va bir xil erituvchi tarkibidagi spektrini yozish zarur; bu ma'lumot hozirgi ishda yo'q.

Analitik imkoniyatlar. Tizimning sezuvchanligi ($\varepsilon \approx 1,5\text{--}4,0 \cdot 10^3$) gossipolsirka kislotasining Fe(III) kompleksi uchun keltirilgan qiymatdan ($5,4 \cdot 10^4$) [12] taxminan 13–36 baravar past. Chiziqli soha (1,2–3,6 mkg/ml, ya'ni mg/l tartibida) JSST ning ichimlik suvi uchun tavsiya etgan 0,05 mg/l qiymatidan [2] taxminan 24–72 baravar yuqori, shuning uchun taklif etilgan sharoitlar ichimlik suvini to'g'ridan-to'g'ri nazorat qilish uchun yaroqsiz. Ular xrom konsentratsiyasi yuqori bo'lgan texnologik eritmalar va oqova suvlar uchun yoki dastlabki konsentrlashdan keyin ko'rib chiqilishi mumkin; buning uchun usulni real namunalarda sinash zarur. Kalibrlash chizig'ining 90 mkg dan yuqorida egilishi va 180 mkg dan boshlab to'yinishi kompleksning kam eruvchanligi (qattiq mahsulot cho'kma sifatida ajraladi) yoki reagent bilan bir necha tarkibli birikmalar hosil bo'lishi bilan izohlanishi mumkin; buni ham alohida tekshirish kerak.

IQ ma'lumotlarining talqini. Aldegid $\text{C}=\text{O}$ polosasining (1702 cm^{-1}) yo'qolishi, 1613 cm^{-1} polosasining 56 cm^{-1} ga pastroq to'lqin sonlariga siljishi hamda o'tkir O–H polosalarining yagona keng polosaga aylanishi karbonil va fenol kislorodlarining metallga bog'lanishida kutiladigan o'zgarishlarga [13, 14] sifat jihatdan mos keladi va gossipol hosilalarida kompleks hosil bo'lish markazlari sifatida 1,1'-gidroksil hamda 8,8'-aldegid guruhlari ko'rsatilgan adabiyot ma'lumotlari [12] bilan mos tushadi. Shu bilan birga, IQ-spektroskopiya o'zi kompleksning tarkibi yoki tuzilishini isbotlamaydi. Mahsulot spektrining kengligi amorf, ehtimol ko'p yadroli yoki aralash tarkibli mahsulotga ishora qiladi. Shuningdek, qattiq mahsulot eritmadagi analitik shakldan farqli sharoitda (50°C , uzoq aralashtirish, erituvchi bug'latish) olingani uchun, eritmadagi va qattiq holatdagi birikmalar bir xil ekani isbotlanmagan.

Ishning cheklovlari va keyingi qadamlar. Hozirgi ma'lumotlar quyidagilarni aniqlamagan: (1) kompleksning tarkibi (Jobning uzluksiz o'zgarishlar usuli yoki mol nisbatlar usuli) va barqarorlik doimiysi; (2) erkin reagentning bir xil sharoitdagi spektri; (3) aniqlash chegarasi, takrorlanuvchanlik (SD , S_r) va to'g'rilik (qo'shib topish usuli); (4) begona ionlarning (xususan, $Fe(III)$, $Cu(II)$) xalaqit berishi va $Cr(VI)$ bilan munosabat; (5) qattiq mahsulotning elementlar tarkibi, termik (TGA) va rentgenografik (XRD) tavsifi hamda unum hisobi; (6) real namunalarda sinov. Kalibrlash bog'lanishi uchta nuqtaga asoslangan, shu sababli chiziqli sohani 10–100 mkg/25 ml oralig'ida ko'proq nuqtalar bilan qayta o'lchash tavsiya etiladi.

5. XULOSA

1. Gossipolning azo hosilasi (NY-I) $Cr(III)$ bilan neytral muhitda rangli birikma hosil qiladi; yutilish polosasi keng bo'lib, ish to'lqin uzunligi 492 nm.

2. Signal pH 7,1 da maksimal (universal bufer); ammiakli buferga nisbatan optik zichlik 7,4 baravar yuqori. pH 9,6 dan yuqorida signal keskin kamayadi.

3. Eritma 30 daqiqa davomida barqaror; eng yuqori signal «reagent–xrom–bufer» tartibida, 6 ml NY-I eritmasi bilan olindi.

4. Kalibrlash bog'lanishi 30–90 mkg/25 ml (1,2–3,6 mkg/ml) da chiziqli ($R^2 = 0,995$; $n = 3$ nuqta); yuqorida to'yinish kuzatiladi. Ko'rinma $\varepsilon = (1,5–4,0) \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$, ya'ni sezuvchanlik o'rtacha.

5. Qattiq mahsulotning IQ spektrida aldegid $C=O$ polosasi yo'qoladi, 1613 cm^{-1} polosasi 1557 cm^{-1} ga siljiydi va $O-H$ polosalari birlashadi; bu NY-I ning $Cr(III)$ bilan kislorod-donor guruhlari orqali bog'lanishiga mos keladi.

6. Kompleksning tarkibi, selektivligi, aniqlik va to'g'rilik ko'rsatkichlari hamda real namunalardagi qo'llanilishi keyingi tadqiqotlarda aniqlanishi lozim.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR (References)

1. IARC. Chromium (VI) compounds. In: A Review of Human Carcinogens: Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 100C. Lyon: International Agency for Research on Cancer, 2012.

2. World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality: 4th edition incorporating the 1st addendum. Geneva: WHO, 2017.

3. APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd ed. Method 3500-Cr B (Colorimetric method). Washington, DC: APHA, 2017.

4. Маркман А.Л., Ржехин В.П. Госсипол и его производные. — М.: Пищевая промышленность, 1965. — 250 с.

5. Kenar J.A. Reaction chemistry of gossypol and its derivatives // J. Am. Oil Chem. Soc. — 2006. — Vol. 83, No. 4. — P. 269–302.

6. Baram N.I., Ismailov A.I., Ziyaev Kh.L., Rezhepov K.Zh. Biological activity of gossypol and its derivatives // Chem. Nat. Compd. — 2004. — Vol. 40. — DOI: 10.1023/B:CONC.0000039123.09208.79.
7. Rezhepov K.Zh., Ziyaev Kh.L., Baram N.I., Ismailov A.I., Kamaev F.G., Saiitkulov A.M. Synthesis and interferon-inducing activity of azo derivatives of gossypol and its imines // Chem. Nat. Compd. — 2002. — Vol. 38. — DOI: 10.1023/A:1021613705698.
8. Rezhepov K.Zh., Ziyaev Kh.L., Baram N.I., Kamaev F.G., Levkovich M.G., Saiitkulov A.M., Ismailov A.I. Azo derivatives of gossypol and its imines // Chem. Nat. Compd. — 2003. — Vol. 39. — DOI: 10.1023/B:CONC.0000003416.49975.25.
9. Przybylski P., Brzezinski B. The complexes between Schiff base of gossypol with L-phenylalanine methyl ester and some monovalent cations studied by ^1H NMR, ESI MS, FT-IR as well as PM5 semiempirical methods // J. Mol. Struct. — 2003. — Vol. 654. — P. 167–176.
10. Przybylski P., Schroeder G., Brzezinski B. Complexes of Schiff base of gossypol with 5-hydroxy-3-oxapentylamine and Ca^{2+} , Ba^{2+} or Pb^{2+} cations studied by NMR, FT-IR, ESI MS as well as PM5 semiempirical methods // J. Mol. Struct. — 2003. — Vol. 658. — P. 115–124.
11. Przybylski P., Schroeder G., Brzezinski B. The Schiff base of gossypol with 2-(aminomethyl)-18-crown-6 complexes and H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ cations studied by ESI MS, ^1H NMR, FT-IR and PM5 semiempirical methods // J. Mol. Struct. — 2004. — Vol. 699. — P. 65–77.
12. Abdurakhmanova U.K., Askarova M.R., Egamberdiev H.K. Application of gossypol acetic acid as a reagent for iron(III) ions // J. Korean Chem. Soc. — 2024. — Vol. 68, No. 1. — P. 20–24. — DOI: 10.5012/jkcs.2024.68.1.20.
13. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. — М.: Изд-во МГУ, 1979. — 240 с.
14. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A–B, 6th ed. — Hoboken: Wiley, 2009.
15. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1979. — 480 с.
16. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. — Л.: Химия, 1986.