ГЛИЦИННИНГ ОРАЛИҚ МЕТАЛЛАР БИЛАН ҲОСИЛ ҚИЛГАН КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРИ СИНТЕЗИ ВА УЛАРНИНГ СТИМУЛЯТОРЛИК ТАЪСИРИ

О.Ш.АБДУЛЛОЕВ, И.Р.АСҚАРОВ, Ш.Ҳ.АБДУЛЛАЕВ, Т.Ҳ.АБДУЛЛАЕВ

Мақолада синтез қилиб ажратиб олинган темир (III) асосидаги 3d-металларнинг гетероядроли глицинли комплекс бирикмалари кимёвий таркиби ва препаратив хоссаларини ўрганиш асосида, уларнинг μ_3-оксокластерлар синфига мансуб эканлиги асосланди. Тадқиқ этилган моддаларнинг барчаси ғўза чигитининг унишига юқори стимулятор таъсир этиши аниқланди ва уларнинг сувли эритмаларини амалиётга қўллаш бўйича тавсиялар берилди.

***Калит сўзлар**: 3d-металларнинг гетероядроли μ_3–оксоглицинат кластерлари, темир, оксокластер, стимулятор.*

В данной работе на основании аналогии химического состава и препаративних свойств синтезированных и выделенных гетероядерных глициновых комплексов 3d-металлов на основе железа(III) сделано заключение о том, что они относятся к классу μ_3-оксокластеров. Установлено, что все исследованные вещества проявляют высокое стимулирующее действие к проращиванию семян хлопчатника, на основании чего их водные растворы можно рекомендовать к применению в практике.

***Ключевые слова**: гетероядерные глициновые комплексы 3d-металлов, железо, оксокластер, стимулятор.*

Constructing its conclusions based on the analogy of the chemical composition and preparative properties of the synthesized and isolated heteronuclear glycine complexes of 3d-metals based on iron (III) this article states that they belong to the class μ_3-oxoclusters. It has been established that all the investigated substances exhibit high stimulating effect to the germination of cotton seeds, whereby the aqueous solutions can be recommended for use in practice.

***Key words**: heteronuclear glycine complexes of 3d-metals, iron, oxocluster, stimulant.*

Маълумки, кимёвий бирикмаларнинг биологик фаоллигини ўрганиш катта ютуқларга эришишга олиб келмоқда [1,2,3]. Хусусан, стимуляторлик таъсири юқори бўлган моддаларнинг қишлоқ хўжалигида қўлланилиши ўсимлик уруғларининг тезроқ унишига, ҳосилдорликнинг ортишига, маҳсулот сифатининг яхшиланишига сабаб бўлиб, катта иқтисодий самара бериши мумкин. Аксарият d-элементлар тирик организмдаги биологик жараёнларда комплекс бирикмалар ҳолида махсус вазифаларни бажаради. Бу элементлар «ҳаёт металлари» деб номланган [4,5]. Оралиқ металларнинг сувда эрувчан ва барқарор комплекс бирикмалари бу борада муҳим аҳамиятга эга, чунки бундай моддалар организмга осон кириб боради ва ўзлаштиришгача бўлган турли жараён ва шароитларда парчаланиб, биологик нофаол ҳолатдаги бирикмаларга айланиб қолмайди. Сўнгги йилларда синтез қилинаётган, таркибида 3d-металлар ва лиганд сифатида аминокислоталар вакили бўлган глициннинг формуласи $[Fe_2M^{II}O(Gly)_6(H_2O)_3](ClO_4)_6$ бўлган (бу формулада M^{II} – Mn, Fe, Co, Ni, Zn ва Gly – $NH_3^+CH_2COO^-$) гетероядроли μ_3–оксоглицинат кластерлари айнан юқорида таъкидланган хусусиятларга эга.

Ушбу ишда аминокислоталарнинг биринчи вакили бўлган глицин асосида юқорида кўрсатилган таркибли комлекс бирикмаларни синтезлаш усуллари, таркиб ва тузилиши ҳамда уларнинг ғўза чигити унишига стимуляторлик таъсирини ўрганиш борасида олинган натижаларни келтириб ўтамиз.

Глицинли комплексларни синтез қилиш учун «Ч» русумли глицин, темир (III) ва темир (II), марганец (II), кобальт (II), никель (II), рух перхлоратлари ва натрий, калий, литий, аммоний, кальций карбонат ва гидрокарбонатларидан фойдаланилди. Оралиқ металларнинг перхлоратлари кам учрагани учун уларнинг кенгроқ тарқалган кристаллогидратларидан фойдаланиш анча қулайлик туғдиради.

Экспериментал қисм. Комплекс бирикмаларнинг синтези сувли эритмада хона ҳароратида қуйидаги умумий реакция асосида содир бўлади:

$2Fe(ClO_4)_3 + M(ClO_4)_2 + 6NH_2CH_2COOH + 2XHCO_3 \rightarrow$

→ $[Fe_2MO(^+NH_3CH_2COO^-)_6(H_2O)_3](ClO_4)_6$ + $2XClO_4$ + $2CO_2$;

(бу ерда M – Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}; X – Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, NH_4^+).

Синтез жараёнида карбонат (ёки гидрокарбонат)лар қўшилгандан сўнг эритма pH 2,6–3,5 қийматга эга бўлади. Водород кўрсаткичнинг айнан шу интервалида ҳосил бўлаётган комплекс бирикмаларнинг унуми энг юқори бўлиши аниқланди.

$[Fe_2Mn(Gly)_6(H_2O)_3](ClO_4)_6$ **(I)** таркибли комплекснинг синтези қуйидагича амалга оширилди. 4,5 г (0,06 моль) глицин 20 мл сувда эритилди ва унга 3,62 г (0,01 моль) $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ қўшилди. Сўнг туз эриб бўлгач, 10,33 г (0,02 моль) $Fe(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$ солинди ва эритилди. Ҳосил бўлган эритмага доимий аралаштириб турган ҳолда 1,68 г (0,02 моль) $NaHCO_3$ қўшиб эритилди. Реакцион аралашманинг усти фильтр қоғоз билан ёпилиб 7–10 кун давомида хона ҳароратида табиий буғлатилиб концентрланганда, тўқ қўнғир тусдаги кичик кристаллар (2 мм) ҳосил бўлди. Кристаллар йирик тешикли Шотт фильтрида фильтрланиб аввал гептан, сўнгра хлороформ билан ювилди ва 60°C дан юқори бўлмаган ҳароратда вакуумда қуритилди. Олинган кристалл комплекс бирикма **(I)** сувда, ацетонда яхши эрийди, диоксан, углерод (IV) хлорид, диэтил эфирда эримайди. Маҳсулот чиқиши 11,5 г (90 %).

$[Fe_2CoO(Gly)_6(H_2O)_3](ClO_4)_6$ таркибли комплекс **(II)** синтези комплекс **(I)** синтези каби амалга оширилиб 3,62 г (0,01 моль) $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ўрнига 3,66 г (0,01 моль) $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ қўшилди. Бу модда қиррали устунчалар (6-8 мм) шаклида тўқ қўнғир тусли кристаллар ҳосил қилади. Комплекс **(II)** сувда ва ацетонда эрийди, диоксан ҳамда углерод (IV) хлоридда эримайди. Маҳсулот унуми 11 г (85 %).

$[Fe^{+3}{}_2Fe^{+2}O(Gly)_6(H_2O)_3](ClO_4)_6$ таркибли комплекс **(III)** комплекс **(I)** синтези каби амалга оширилиб, 4,5 г (0,06 моль) глицин ва 10,33 г (0,02 моль) $Fe(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$ нинг 20 мл сувдаги эритмасига 3,63 г (0,01 моль) $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ қўшилиб, аралаштириб турган ҳолда 1,68 г (0,02 моль) $NaHCO_3$ қўшилди. 8-10 кунда бир-бирига туташган тўқ қўнғир кристаллар чўкди. Комплекс **(III)** бирикма **(I)** каби ажратиб олинди. Унинг эрувчанлиги ҳам комплекс **(I)** каби бўлиб, маҳсулотнинг ҳосил бўлиш унуми 8 г (62 %).

Комплекс **(IV)** $[Fe_2ZnO(Gly)_6(H_2O)_3](ClO_4)_6$ ни комплекс **(I)** каби синтез қилинди. Бунда $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0,01 моль) ўрнига $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0,01 моль) қўшилди. Тахминан 7 кун ўтгач, пушти тусли кичик кристаллар, яна бир кун ўтиб эса тўқ қўнғир тусли йирикроқ кристаллар чўкмага тушди. Унинг эрувчанлиги кристалл **(I)** каби.

$[Fe_2NiO(Gly)_6(H_2O)_3](ClO_4)_6$ таркибли комплекс **(V)** синтези комплекс **(I)** синтези каби амалга оширилиб $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ўрнига 3,65 г (0,01 моль) $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ қўшилди. 7-10 кундан сўнг қизил-қўнғир тусдаги узун шаклли кристаллар ҳосил бўлди. Комплекс **(V)** ҳам сувда ва ацетонда эрийди, диоксан, диэтил эфир ҳамда углерод (IV) хлоридда эримайди. Маҳсулот унуми 11 г (87 %).

$[Fe_2NiO(Gly)_6(H_2O)_3](ClO_4)_6$ таркибли комплекс **(V)** нинг кристалларининг ҳосил бўлиш вақтига ва унумига эритма муҳити ҳамда муҳит ҳосил қилувчи модданинг таъсирини ўрганиш мақсадида унинг синтезини амалга ошириш учун $NaHCO_3$ ўрнига бошқа моддалардан фойдаланилди.

Комплекс **(V.a)** синтези комплекс **(V)** каби амалга оширилиб, $NaHCO_3$ ўрнига 1,00 г (0,01 моль) $CaCO_3$ қўшилди. 6-7 кунда тўқ қўнғир рангли узун-узун кристаллар ҳосил бўлди. Маҳсулот унуми 9,80 г (77 %).

Комплекс **(V.b)** синтезида $NaHCO_3$ ўрнига 1,58 г (0,02 моль) NH_4HCO_3 дан фойдаланилди. 5-6 кунда тўқ-қўнғир рангли кристалл ҳосил бўлди. Маҳсулот унуми 9,45 г (75 %).

Комплекс **(V.c)** ни синтез қилиш учун $NaHCO_3$ ўрнига 0,74 г (0,01 моль) Na_2CO_3 қўшилди. 5-7 кунда ҳосил бўлган кристаллар хлороформ ёрдамида бош эритмадан ажратилиб, вакуумда қуритилди. Қуруқ комплекс сакслет аппаратига жойлаштирилиб диэтил эфир билан экстрактланди. Маҳсулот унуми 10,6 г (84 %).

Комплекс **(V.d)** синтезининг методикаси комплекс **(V)** синтезига ўхшаш бўлиб, $NaHCO_3$ ўрнига 0,138 г (0,01 моль) K_2CO_3 олинди. Калий карбонат қўшилиши биланоқ сувли эритмада кам эрувчан калий перхлорат оқ чўкмаси ҳосил бўлди. $KClO_4$ совитилган (0 °C) ҳолда фильтрлаб олиниб, фильтрат хона ҳароратида очиқ қолдирилди. 4-6 кун ўтиб, етарлича ўсган (10 мм гача) туташ кристаллчалар ҳосил бўлди. Маҳсулот унуми 11,6 г (88%).

Комплекс **(V.e)** ни синтез қилиш учун 5 г (0,06 моль) глицин 20 мл сувда эритилиб, 0,01 моль никель гидроксокарбонат (гидроксокарбонатдаги никелнинг масса улуши (45,4 %) гравиметрик усулда аниқланган), 10,33 г (0,02 моль) $Fe(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$ қўшилди. Эритма яхшилаб аралаштирилиб, очиқ ҳавога қўйилди. 10-12 кундан сўнг кристаллар ҳосил бўлди. Кристалларни эритмадан тозалаш учун йирик тешикли Шотт фильтрида хлороформ билан ювилди, вакуумда 60°C да қуритилди. Маҳсулот унуми 9,8 г (77 %).

Синтез қилинган моддалардаги темир миқдори аскорбинометрик метод [6], никель диметилгли-

оксим, перхлорат иони нитрон ацетат ёрдамида тортма анализ методлари билан [7] аниқланди. Марганец (II), кобальт (II) ва рух ионларининг миқдорларини аниқлашда комплексонометрик титрлаш методидан фойдаландик [8]. Миқдорий анализ натижалари **I-V, V.a, V.b, V.c, V.d** ва **V.e** моддаларга тегишли кимёвий формулаларни тўла тасдиқлайди. Тажрибада олинган анализ натижалари ва кимёвий формулалар бўйича ҳисобланган натижалар фарқи 0,5 % дан ортиқ эмаслиги аниқланди.

Натижалар таҳлили. $[Fe_2NiO(Gly)_6(H_2O)_3](ClO_4)_6$ таркибли комплекс **(V)** ни турли усуллар (**a-e**) воситасида синтез қилиш бўйича олинган натижаларнинг таҳлили қўлланилган усуллар маҳсулотнинг кимёвий таркибига ва хоссаларига таъсир этмаслигини кўрсатди. Маҳсулот **(V)** кристалларининг шаклланиш муддати синтез усулига кўра 5-12 суткани, унуми эса 75-88 % ни ташкил этди. Синтез муддати энг қисқа ва маҳсулот унуми энг юқори бўлган усул деб $NaHCO_3$ ўрнига K_2CO_3 ишлатилган, яъни **d** усулни кўрсатиб ўтамиз.

Синтез қилинган темир (III) асосидаги 3d-металларнинг гетероядроли глицинли комплекс бирикмалари кимёвий таркиби ва препаратив хоссалари бўйича айни металл ионларининг карбон кислоталар билан ҳосил қилган турдош бирикмаларига ўхшайди [9]. Шунинг учун уларнинг μ_3-оксокластерлар синфига мансуб эканлиги ҳақида хулосага келиш мумкин.

Юқорида таъкидланганидек, барча синтез қилинган комплекс бирикмалар сувда яхши эрийди ва темирнинг бошқа тузларидан фарқли ўлароқ, сувли эритмада барқарор бўлиб, узоқ муддат гидролизга учрамайди. Бу эса уларнинг биологик фаол модда сифатида қўлланилишига имкон яратади. Синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг биологик фаоллигини тадқиқ этиш мақсадида уларнинг суюлтирилган сувли эритмаларининг ғўза чигити унишига стимуляторлик таъсири ўрганилди. Бунинг учун [10] да баён қилинган методика бўйича «Тошкент-1» навли ғўза чигитининг ўсиш энергияси ва унувчанлигига синтезланган комплексларнинг 0,1 %, 0,05 % ва 0,01 % ли эритмалари таъсири тажрибаларда синалди. Экспериментал натижаларни таққослаш учун эталон сифатида FeГА препаратининг 0,1 %, 0,05 % ва 0,01 % ли эритмалари [11] ҳамда назорат сифатида дистилланган сувдан фойдаланилди.

Олинган натижалар 1-жадвалда келтирилган. Бу натижаларга кўра, барча тадқиқ этилувчи бирикмалар назорат вариант, яъни дистилланган сувга нисбатан чигитнинг униш энергиясини 13-20 % гача, унувчанлигини эса 2- 10% гача оширишга олиб келади. **(II)**, **(III)** ва **(V)** комплекслар эталонга нисбатан чигитнинг униш энергиясини мос равишда 6,8 ва 8 % га, унувчанлигини эса 3,8 ва 8 % га оширганлигини қайд этамиз.

Тадқиқ қилинаётган комплекс бирикмаларнинг турли концентрацияли эритмалари физиологик фаоллигини ўрганиш шуни кўрсатдики, эритма концентрацияси 0,1 % дан 0,01 % га пасайтирилиши чигитнинг униш энергиясига ва унувчанлик кўрсаткичларига сезиларли таъсир этмайди. Шунинг учун ҳаражатларни камайтириш мақсадида ғўза чигитига ишлов бериш учун 0,01 % ли эритмадан фойдаланишни тавсия этамиз.

Тадқиқ этилувчи комплекс бирикмаларнинг синтези жараёнида тоза моддани кристалл ҳолида ажратиб олиш учун бир неча босқичли ишлар амалга оширилди. Бу бирикмаларни физиологик стимуляторлар сифатида ишлатиш учун эса уларнинг ўта тоза ҳолатдаги кристаллари эмас, балки сувли эритмаларидан фойдаланилади. Глицинат комплексларнинг кристалларини бошланғич сувли эритмадан ажратиб олиш учун кўп вақт ва ҳаражат талаб этилади. Чунки синтез маҳсулотларининг сувда эрувчанлиги жуда юқори бўлиб, кристалларнинг шаклланишини айнан хона ҳароратида амалга ошириш зарур. Бунга сабаб синтез қилинган глицинли комплекс бирикмалар таркибида юқори оксидловчилик хусусиятига эга перхлорат ионларининг кўп миқдорда мавжудлигидир. Юқори ҳароратда сувсиз кристалларнинг портлаш хавфи бор. Бизнинг фикримизча, физиологик фаолликка эга бўлган комплекс бирикма уни синтезлаш учун бошланғич моддалар (глицин, темир ва металл перхлоратлари, тегишли карбонатлар)нинг стехиометрик нисбатларда олинган миқдорларини сувда эритгандаёқ (ҳосил бўлган эритмани «бош эритма» деб атаймиз) вужудга кела бошлайди. Эритма рангининг ўзгариши бунга далолат беради. Шундай экан, комплекс бирикмани стимулятор сифатида қўллаш учун уни кристалл ҳолатда бош эритмадан ажратиб олиш, ювиш ва қуритиш ишларини бажариш шарт бўлмай қолади. «Бош эритма»даги комплекснинг миқдорини ҳисобга олган ҳолда сув билан суюлтириш орқали тегишли концентрацияли эритма тайёрлаш мумкин. Натижада стимуляторлик фаолликка эга бўлган керакли эритма тайёрлаш учун жуда кўп вақт (10-11 сутка) ва сарф-ҳаражат тежалади.

1-жадвал

$[Fe_2M^{II}O(Gly)_6(H_2O)_3](ClO_4)_6$ таркибли комплекс бирикмаларнинг чигит унишига таъсирини ўрганиш бўйича олинган натижалар

Вариант №	Препарат	Металл М	Эритма концентрацияси, %	Униш энергияси, %			Унувчанлик,%		
				Ўртача қиймат	Четланиш		Ўртача қиймат	Четланиш	
					Назоратга нисбатан	Эталонга нисбатан		Назоратга нисбатан	Эталонга нисбатан
1	I	Mn	0,1	82*	+13	+1	87	+2	0
2	II	Co	0,1	87	+16	+6	90	+5	+3
3	III	Fe	0,1	89	+20	+8	95	+10	+8
4	IV	Zn	0,1	83	+14	+2	89	+4	+2
5	V	Ni	0,1	89	+20	+8	95	+10	+8
6	V	Ni	0,05	88	+19	+7	92	+7	+5
7	V	Ni	0,01	88	+19	+7	93	+8	+6
8	V.a	Ni	0,1	87	+18	+6	94	+9	+7
9	V.b	Ni	0,1	88	+19	+7	93	+8	+6
10	V.c	Ni	0,1	88	+19	+7	92	+7	+5
11	V.d	Ni	0,1	86	+17	+5	94	+9	+7
12	V.e	Ni	0,1	87	+18	+6	91	+6	+4
13	V.f **	Ni	0,1	87	+18	+6	93	+8	+6
14	Назорат-H_2O		-	69	0	-12	85	0	-2
15	Эталон-FeГА		0,1	81	+12	0	87	+2	0

Изоҳ:

*Униш энергияси ва унувчанликнинг ҳар бир ўртача қиймати 4 та параллел тажрибалар натижалари бўйича олинган бўлиб, нисбий хатолик $\pm$ 3 % ни ташкил қилиши аниқланди.

** V.f вариантдаги эритма комплекс бирикма (V) ни синтезлаш учун тайёрланган эритма бўлиб, 1 суткадан сўнг ундан суюлтириш йўли билан тажрибалар учун 0,1% ли эритма тайёрланди.

1-жадвал 13-вариантдаги комплекс эритмаси (**V.f)** айнан шу йўл билан, яъни комплекс (**V)** ни синтезлаш «бош эритма»сидан тайёрланган. Бу вариантдаги эритма, фикримизча, комплекс (**V)** эритмасининг аналоги бўлиб ҳисобланади. Жадвалдан кўриниб турганидек, 5 ва 13 вариантлар (**V** ва **V.f** препаратлар**)** учун тажрибада олинган стимуляторлик кўрсаткичларнинг деярли фарқ қилмаслиги юқоридаги фикримизни тасдиқлайди.

Якун ўрнида шуни таъкидлаш жоизки, барча синтез қилинган темир (III) асосидаги 3d-металларнинг гетероядроли глицинли комплекс бирикмаларининг кимёвий таркиби ва препаратив хоссаларини ўрганиш асосида уларни μ_3-оксокластерлар синфига мансуб эканлиги ҳақида хулосага келиш мумкин. Тадқиқ этилган моддаларнинг барчаси ғўза чигитининг унишига юқори стимулятор таъсир кўрсатган-

лигини ва уларнинг сувли эритмаларини амалиётга қўллаш мумкинлигини ҳисобга олиб, ўрнатилган тартибда токсикологик ва бошқа хусусиятларини текширишни тавсия этамиз.

Адабиётлар:

1. Асқаров И.Р. Производные ферроцена. – Фергана, 1999.

2. Асқаров И.Р., Ҳожиматов М.М., Камолова Г.Й. Ферроценнинг метилолдимочевина билан реакциясини ўрганиш. // Илмий хабарнома.- АДУ.- № 1.- 2012.- Б.51-52

3. Авторское свидетельство СССР. № 1477275. //Абдуллаев Ш.Х. Насонова Т.А.Якубов Х.М. и др. - Стимулятор прорастания семян хлопчатника.- От 07.05.1989 г.

4. Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов. – М.: Мир, 1983.

5. Бендер М., Бергерон Р., Комияма М. Биоорганическая химия ферментативного катализа. – М.: Мир, 1987

6. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Т 2. – М.: Химия, 1970.

7. Уильямс Ч.Дж. Определение анионов.: Справочник. – М.: Химия, 1982

8. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970

9. Абдуллаев Ш.Х., Абдуллаев О.Ш. Электропроводность растворов трехъядерных карбоксилатных комплексов 3d-металлов на основе железа (III). // Научный вестник АГУ.- № 3.- 2010. – С.25-28

10. ГОСТ 21820.1 – 76. Семена хлопчатника. Метод определения всхожести. //Посевной материал хлопчатника. Методы отбора проб анализа. – М., 1980

11. Авторское свидетельство № 904640 (СССР). Способ стимулирования семян хлопчатника. (Якубов Х.М., Юсупов З.Н., Нурматов Т.М. и др.). // Бюллетень изобретений.- 1982. - №6.

Андижон давлат университети,
Тожикистон қишлоқ хўжалик институти
2014 йил 15 январда қабул қилинган
(Тақризчи: проф. И.Абдуғафуров)