



UDK: 547.71,547.673,542.943

Gulnoza SHADIYEVA,
O'zbekiston Milliy universiteti tayanch doktoranti
Yulduz ERXONOVA,
Kimyo-texnologiya instituti tadqiqotchisi
E-mail: nurmonov_se@mail.ru
Orifjon KODIROV,
O'zbekiston Milliy universiteti, texnika fanlari doktori

K.f.d A.Parmonov taqrizi asosida

ANTRATSENNI NITRAT KISLOTA YORDAMIDA ANTRAXINONGACHA OKSIDLASH

Аннотасија

Ushbu ishda antrasenni turli oksidlovchilar yordamida oksidlab, 9,10-antraxinon olish jarayoni o'rganildi. Tadqiqotning dolzarbligi antraxinonning bo'yoqlar sanoatidagi muhim oraliq mahsulot sifatidagi ahamiyati bilan belgilanadi. Metodologik yondashuv sifatida turli oksidlovchilar ishtirokida reaksiyalar olib borilib, ularning samaradorligi tahlil qilindi. Natijada kislorod ishtirokida 56% azot kislotasi bilan oksidlash orqali, yuqori unumdagi antraxinon olish imkoniyati ko'rsatildi. Tadqiqot natijalari asosida antrasenning markaziy 9,10-holatidagi vodorodi faollikka ega ekanligi aniqlandi.

Kalit so'zlar: antrasen, antraxinon, oksidlash, azot kislotasi, IQ-spektroskopiyasi.

ОКИСЛЕНИЕ АНТРОЦЕНА В АНТРАХИНОН С ПОМОЩЬЮ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Аннотация

В данной работе изучен процесс окисления антрацена различными окислителями с получением 9,10-антрахинона. Актуальность исследования обусловлена значением антрахинона как важного полупродукта в красильной промышленности. В качестве методического подхода были проведены реакции с участием различных окислителей и проанализирована их эффективность. В результате показана возможность получения антрахинона с высоким выходом окислением 56%-ной азотной кислотой в присутствии кислорода. На основании результатов исследования установлено, что водород в центральном 9,10-положении антрацена активен.

Ключевые слова: антрацен, антрахинон, окисление, азотная кислота, ИК-спектроскопия.

OXIDATION OF ANTHROCENE TO ANTHRAQUINONE USING NITRIC ACID

Annotation

This study examines the oxidation of anthracene with various oxidizing agents to produce 9,10-anthraquinone. The relevance of the study lies in the importance of anthraquinone as an important intermediate in the dyeing industry. As a methodological approach, reactions involving various oxidizing agents were conducted and their effectiveness analyzed. The results demonstrate the possibility of producing anthraquinone in high yields by oxidation with 56% nitric acid in the presence of oxygen. Based on the results of the study, it was established that the hydrogen at the central 9,10-position of anthracene is active.

Keywords: anthracene, anthraquinone, oxidation, nitric acid, IR spectroscopy.

Kirish. Antrasenni oksidlash jarayonlari ko'plab ilmiy tadqiqotlarning markazida turadi, chunki oksidlanish mahsuloti - 9,10-antraxinon bo'lib u barqarorligi tufayli keng qo'llanilish sohasi tufayli muhim ahamiyatga ega. Adabiyotlarda antrasenni oksidlash uchun turli xil oksidlovchilar va katalitik sistemalarlar taklif etilgan bo'lib, ularning samaradorligi, selektivligi hamda ekologik xavfsizligi tahlil qilingan.

Adabiyotlar taxlili. Aromatik xalqali brikmalarni kaliy permanganat yordamida oksidlanish jarayonlari odatda neytral yoki kuchsiz ishqoriy muhitda olib boriladi. Tadqiqotlar natijasida 53–55% gacha antraxinon hosil bo'lishi qayd etilgan. Biroq marganets oksidlarining ko'p miqdorda hosil bo'lishi mahsulotni tozalash bosqichini qiyinlashtiradi, shu sababli bu usul sanoatda kam qo'llaniladi [1].

Xrom(VI) oksidi va dixromatlar ishtirokida oksidlash yaxshi natija beradi. Reaksiya ko'pincha sirka kislotasi muhitida olib boriladi. Ammo xrom brikmalari zaxarligi va hosil bo'ladigan cho'kmalarning mahsulot sifatiga salbiy ta'siri bu usulning ekologik xavfsizligini pasaytiradi [2].

Xlor yordamida oksidlashda esa antrasen 9,10-dixloroantrasen orqali antraxinonga aylanadi. Ushbu usulda 62% antraxinon hosil bo'ladi, qo'shimcha mahsulotlarning ko'pligi va jarayonning murakkabligi selektivlikni kamaytiradi [3].

Sanoatda keng qo'llaniladigan usullardan biri - gaz fazasida katalitik oksidlanish bo'lib, bunda V_2O_5 asosidagi katalizatorlar ishlatiladi. An'anaviy sharoitlarda bunday jarayon 380–400 °C atrofida olib boriladi, biroq so'nggi yillarda katalizator sifatida V_2O_5/SiO_2 tizimidan foydalanish orqali 218–220 °C da yuqori selektivlik bilan antraxinon olish imkoniyati aniqlangan [4].

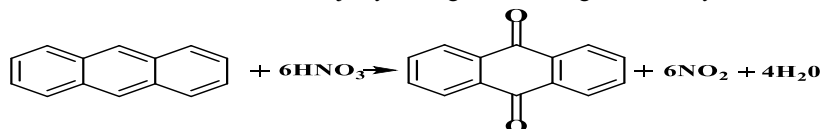
Fotooksidlash usullari ham aromatik xalqada keto guruh tutgan brikmalar olishda qo'llanilmoqda. Ko'rindigan yorug'lik nuri ta'sirida antrasenning antraxinonga aylanishida, oraliq mahsulotsiz deyarli hosil bo'lishi kuzatilgan. Bu usul yuqori selektivlikka ega bo'lib, ekologik xavfsiz jarayon hisoblanadi [5].

Shuningdek, yuqori valentli metall-okso komplekslar, jumladan, porfirin guruhiga ega bo'lmagan [(Bn-TPEN)Mn(IV)(O)]²⁺ kabi komplekslari yordamida ko'p elektronli oksidlanish mexanizmlari taklif etilgan. Bu tizimlar past

haroratda ham yuqori faollik ko'rsatadi va mexanizmi chuqur tahlil qilish imkonini beradi, biroq ularning murakkab sintezi va qimmatligi sanoatda qo'llanilishini cheklaydi [6].

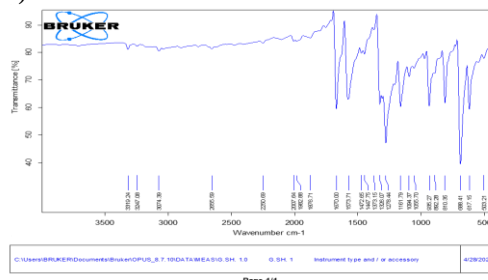
Adabiyotlar sharhi shuni ko'rsatadiki, antrasenni oksidlanishida ishlatiladigan usullar ichida V_2O_5/SiO_2 asosidagi katalitik oksidlanish va yorug'lik nuri yordamida olib boriladigan fotooksidlanish eng istiqbolli texnologiyalar hisoblanadi. Birinchi usul sanoat miqyosida samaradorligi bilan ajralib tursa, ikkinchisi ekologik xavfsiz va energiya tejankor usul sifatida ishda ilmiy-amaliy ahamiyat kasb etadi.

Tadqiqot metodologiyasi. Ushbu ishda antrasenning 56% li azot kislotasi (HNO_3) ishtirokida oksidlanishi o'rganildi. Olib borilgan tajribalar shuni ko'rsatadiki, HNO_3 reaksiya jarayonida bir vaqtning o'zida xam oksidlovchi xam erituvchi vazifasini bajaradi. Jarayon davomida HNO_3 qisman nitrit kislotasigacha qaytarilib, kislorod ta'sirida yana HNO_3 ga aylanishi hisobiga reaksiya uzluksiz davom etdi. Bu mexanizm oksidlanish jarayonining samaradorligini ta'minlaydi:



Reaksiya uch og'izli kolbada, qaytar sovutgich, termometr va tomizgich varonkasi bilan jihozlangan sharoitda olib borildi. Aralashma magnitli aralashtirgich yordamida 300 ayl/min tezlikda doimiy aralashtirib turildi, bu esa reaktivlarning bir xilda taqsimlanishini va issiqlikning samarali o'tkazilishini ta'minlaydi. Reaksiya turli haroratda turli vaqt davomida olib borildi. Sistemaga nitrat kislotasi qo'shilishi vaqti 20 daqiqa davom etdi. Jarayonida jigarrang rangli gaz ajralishi kuzatildi, bu esa NO_2 gazi hosil bo'layotganidan dalolat berdi. 40 daqiqa o'tib, aralashmaning to'liq erishi kuzatildi. Tajriba davomida aralashmaga $3,0 \text{ dm}^3 \cdot \text{soat}^{-1}$ tezlikda havo yuborib turilishi oksidlovchi muhitni barqarorlashtirishga xizmat qildi. Reaksiya yakunlangach, hosil bo'lgan qattiq mahsulot vakuum filtrlash orqali ajratildi, neytrallashtirish jarayonidan so'ng xona haroratida quritildi va FTIR spektroskopiyasi yordamida tahlil qilindi.

Taxlil va xulosalar. IQ-spektri natijalariga ko'ra, $1660\text{--}1675 \text{ cm}^{-1}$ sohada kuzatilgan intensiv yutilish chizig'i karbonil ($C=O$) guruhiga xos bo'lib, antrasenning oksidlanishi natijasida 9,10-antraxinon hosil bo'lganini isbotlaydi. Bundan tashqari, $3050\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$ sohadagi signallar aromatik $C-H$ bog'larining tebranishlariga, $1580\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ sohadagi yutilish esa aromatik halqa $C=C$ bog'lariga mos keladi. $750\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$ sohada kuzatilgan yutilishlar esa aromatik halqaning tashqi $C-H$ tebranishlarini ifodalaydi. Bu natijalar aromatik xalqani saqlanib qolganini ko'rsatadi. Shunday qilib, IQ-spektri oksidlash mahsuloti 9,10-antraxinon ekanligini tasdiqlaydi (rasm).



Rasm. 9,10-antraxinonning IQ-spektori

Ma'lumki, antrasenning faqatgina kislorod ishtirokida (azot kislotasiz) oksidlanishi atmosfera bosim va $90\text{--}110 \text{ }^\circ\text{C}$ da amalga oshmaydi. Shu bois azot kislotasi zaruriy oksidlovchi sifatida qo'llaniladi va, jarayonning davom etishini ta'minlaydi. Tajribalar davomida turli haroratlarda ($90, 100$ va $110 \text{ }^\circ\text{C}$) o'tkazilgan sinovlar shuni ko'rsatdiki, optimal reaksiya harorati $110 \text{ }^\circ\text{C}$ hisoblanadi. Aynan shu sharoitda antrasenning oksidlanishi tez va yuqori darajada selektivlikda borib, asosiy mahsulot sifatida 9,10-antraxinon hosil bo'ladi.

O'tkazilgan tajribalar natijalari shuni ko'rsatadiki, antrasenning oksidlanish reaksiyasi harorat va vaqt parametrlariga sezilarli darajada bog'liq. $90 \text{ }^\circ\text{C}$ da jarayon sekin borib, mahsulot unumi $100\text{--}120$ minut oralig'ida $37,7\text{--}43\%$ ni tashkil etdi, 140 minutda esa $55,7\%$ gacha oshadi. Ammo 160 minutda mahsulot unumi kamaydi va $53,3\%$ ni tashkil etadi. $100 \text{ }^\circ\text{C}$ da reaksiyaning faolligi nisbatan oshdi: 100 minutda $40,4\%$, 120 minutda 53% va 140 minutda $60,2\%$ ga yetdi. Lekin 160 minut davom ettirilganda natija deyarli o'zgarmadi (60%), bu esa reaksiyaning to'liq yakunlanganini va unumning yuqori darajaga chiqmaganini ko'rsatadi.

Eng yuqori samaradorlik $110 \text{ }^\circ\text{C}$ da kuzatildi. 100 minutda unum $50,3\%$ bo'lsa, 120 minutda $76,6\%$ ga va 140 minutda $81,7\%$ gacha yetdi. 160 minut davom ettirilganda esa mahsulot unumi biroz pasayib, 79% ga tushdi. Ushbu natija reaksiyaning optimal sharoiti $110 \text{ }^\circ\text{C}$ va 140 minut ekanligini ko'rsatadi (jadval).

Mazkur sharoitda molekulalarning kinetik energiyasi yetarli bo'lib, oksidlanish jarayoni tez va selektiv kechadi. Shu bilan birga, juda uzoq vaqt davom ettirish yoki haroratni oshirish yon reaksiyalarni kuchaytirib, asosiy mahsulot unumining kamayishiga olib keladi. Shunday qilib, $110 \text{ }^\circ\text{C}$ da 140 minut davomida o'tkazilgan oksidlanish eng maqbul sharoit hisoblanadi, chunki u eng yuqori unum ($81,7\%$) bilan ajralib turadi hamda ortiqcha energiya sarfi va yon mahsulotlarning hosil bo'lishini cheklaydi [7-8].

Antratsenni nitrat kislotasi bilan reaksiyasi unumining vaqt va haroratga bog'liqlik jadvali

jadval

Harorat $^\circ\text{C}$	Vaqt (min)	Mahsulot unumi (%)
90	100	37,7
	120	43
	140	55,7
	160	53,3
100	100	40,4
	120	53
	140	60,2
	160	60
110	100	50,3
	120	76,6
	140	81,7

	160	79
--	-----	----

Xulosa. Natijalar shuni ko'rsatadiki, 56% li HNO₃ ishtirokida olib borilgan oksidlanish jarayoni yuqori selektivlik va samaradorlikka ega bo'lib, 9,10-antrakxinon olish uchun samarali usul hisoblanadi. Bu usulni qo'llash antrasen asosidagi yuqori qiymatli hosilalarni olishda istiqbolli yo'nalishlardan biri sifatida qaralishi mumkin.

Antrasenning kontsentratsiyalangan azot kislotasi bilan oksidlanishi natijasida asosiy mahsulot sifatida 9,10-antraxinon hosil bo'ladi. Ushbu birikma turli xil azo va antraxinonli bo'yoqlar sintezida keng qo'llaniladigan muhim sanoat oraliq mahsulotidir. Mazkur reaksiyada azot kislotasi oddatdagi sharoitlarda kuzatiladigan nitrolovchi emas, balki sof oksidlovchi xususiyatini namoyon etadi. Bu uning parchalanishi jarayonida faol oksidlovchi zarrachalar - NO₂, NO₂⁺ va atomar kislorod hosil bo'lishi bilan izohlanadi.

Antrasen molekulasining reaksiya qobiliyati markaziy 9 va 10-ho'latlarda eng yuqori darajada namoyon bo'ladi. Buning sababi π -elektron tizimining notekis taqsimlanishi, ushbu markazlarda elektron zichligining yuqoriligi hamda oksidlanish jarayonida hosil bo'ladigan oraliq radikal-kation zarrachalarning rezonanslanish ta'sirida samarali barqarorlashuvi bilan izohlanadi. Shuning uchun elektrofil hamda oksidlovchi reagentlar birinchi navbatda 9,10-o'rinlarga hujum qiladi [9].

Oksidlanish jarayonida π -elektron tizimi qayta tashkil topadi va markaziy halqadagi ikkita uglerod atomida ketma-ket oksidlanish sodir bo'ladi. Natijada ular karbonil (C=O) guruhlariga aylanib, aromatiklikni saqlagan holda dion tipidagi mahsulot - 9,10-antraxinon shakllanadi. Shu selektiv oksidlanish xususiyati antrasenni organik sintezda, ayniqsa bo'yoqlar sanoatida, qimmatli oraliq mahsulot sifatida qo'llash imkonini beradi [10].

ADABIYOTLAR

1. Шадиева, Г.; Нурмонов, С.; Кадиров, О. Выделение антрацена из вторичного продукта и его использование в синтезе ионообменных материалов. В кн.: *Kimyo fanining muammolari, sanoat sohalariga tatbiqi va yashil texnologiyalar mavzusidagi xalqaro anjuman materiallari*, Toshkent, O'zbekiston, 18–19 aprel 2025 yil; ISBN 978-9910-695-76-6; ss. 1227–1229.
2. Шадиева Г.К. Антраценни турли оксидловчилар ёрдамида 9,10-антрахинонга оксидлаш усуллари. “Келажакка кимё билан интиламиз” мавзусидаги илмий-амалий анжуман материаллари. Тошкент, Ўзбекистон, 22-23 май 2025 йил; 66.72-74
3. Brown GS, Barton LL, Thomson BM. Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons. *Waste Manag.* 2003;23(8):737-40.
4. Bonfranceschi, A.; Briand, L. E.; Thomas, H. J. Selective Oxidation of Anthracene to 9,10-Anthraquinone over Silica Supported Vanadium Catalyst. *React. Kinet. Catal. Lett.* 2002, 77 (1), 59–64.
5. Sharma, N.; Jung, J.; Lee, Y.-M.; Seo, M. S.; Nam, W.; Fukuzumi, S. Multi-Electron Oxidation of Anthracene Derivatives by Nonheme Manganese (IV)-Oxo Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49 (28), 5164–5167.
6. Krumova, K.; Cosa, G. Chapter 1: Overview of reactive oxygen species. In *Singlet Oxygen: Applications in Biosciences and Nanosciences*, 1st ed.; RSC: London, UK, 2016; pp. 1–21.
7. Kumar, R.; Singh, S.; Singh, A. “Electrochemical Behavior of Anthraquinone Derivatives in Energy Storage Applications.” *ACS Appl. Energy Mater.* 2019, 2 (7), 4727–4736.
8. Sharma, V.; Kumar, A.; Rana, S. “Anthraquinone Functionalized Materials for Dye-Sensitized Solar Cells.” *J. Phys. Chem. C* 2018, 122 (14), 7798–7808.
9. Routoula, E.; Patwardhan, S. V. Degradation of Anthraquinone Dyes from Effluents: A Review Focusing on Enzymatic Dye Degradation with Industrial Potential. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020, 8 (12), 4813–4830.
10. Díaz-Urbe C., Méndez-Romero D., Reyes-Santiago J., et al. Physical-Chemical Study of Anthracene Selective Oxidation by Hydroxyl Radicals // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2020. – Vol.21, №2. – P.345-356.