



UDK: 547.79: 547; 222-224

Zulmira ABDIMURATOVA,

O'zbekiston Milliy universiteti magistranti

E-mail: zulmiraabdimuratova@gmail.com

Turdibek TOSHMURODOV,

O'zR FA S.Y.Yunusov nomidagi O'simlik moddalari kimyosi instituti katta ilmiy xodimi, PhD

Abduxakim ZIYA EV,

O'zR FA S.YU.Yunusov nomidagi O'simlik moddalari kimyosi instituti katta ilmiy xodimi, k.f.n

Baxrom BABAEV,

O'zbekiston Milliy universiteti professori, k.f.d

E-mail: bahrom-nur1963@rambler.ru

O'zR FA Bioorganik kimyo instituti katta ilmiy xodimi, k.f.n. H.Yuldashev taqrizi asosida

5-ARIL-2-AMINO-1,3,4-TIADIAZOLLARNING SHIFF ASOSLARI SINTEZI

Annotatsiya

2-(R-fenil)gidrazin-1-karbotioamidlar asosida olingan 5-(fenil, 2,4-dixlorfenil)-2-amino-1,3,4-tiadiazollarning aromatik aldegidlar bilan reaksiyalari qulay sharoitlari topildi. Sintez qilingan 5-(R-fenil)-2-amino-1,3,4-tiadiazollar va azometin (Shiff asoslari) hosilalari tuzilishi spektral usullar (IQ, ^1H YAMR, ^{13}C YAMR) yordamida tasdiqlangan, moddalarning fizik-kimyoviy konstantalari aniqlandi.

Kalit so'zlar: 2-(R-fenil)gidrazin-1-karbotioamidlar, 5-(R-fenil)-2-amino-1,3,4-tiadiazollar va azometin (Shiff asoslari), sintez, tuzilishi, IQ, ^1H YAMR, ^{13}C YAMR spektrlar.

СИНТЕЗ ОСНОВАНИЙ ШИФФА 5-АРИЛ-2-АМИНО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛОВ

Аннотация

Найдены оптимальные условия реакций 5-(фенил, 2,4-дихлорфенил)-2-амино-1,3,4-тиадиазолов с ароматическими альдегидами. Строение синтезированных 5-(R-фенил)-2-амино-1,3,4-тиадиазолов и азометиновых (Шиффовы основания) производных подтверждены спектральными (ИК, ^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР) методами, определены физико-химические константы веществ.

Ключевые слова: 2-(R-фенил)гидразин-1-карботиоамиды, 5-(R-фенил)-2-амино-1,3,4-тиадиазолы и азометины (Шиффовы основания), синтез, спектры ИК, ^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР.

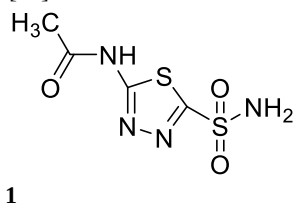
SYNTHESIS OF SCHIFF BASES 5-ARYL-2-AMINO-1,3,4-THIADIAZOLES

Annotation

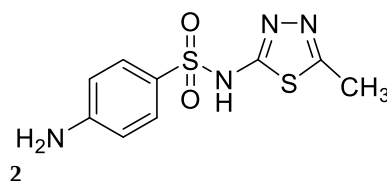
Optimal conditions for reactions of 5-(phenyl, 2,4-dichlorophenyl)-2-amino-1,3,4-thiadiazoles with aromatic aldehydes were found. The structure of the synthesized 5-(R-phenyl)-2-amino-1,3,4-thiadiazoles and azomethine (Schiff bases) derivatives was confirmed by spectral (IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR) methods, the physicochemical constants of the substances were determined.

Key words: 2-(R-phenyl)hydrazine-1-carbothioamides, 5-(R-phenyl)-2-amino-1,3,4-thiadiazoles and azomethines (Schiff bases), synthesis, IR spectra, ^1H NMR, ^{13}C NMR.

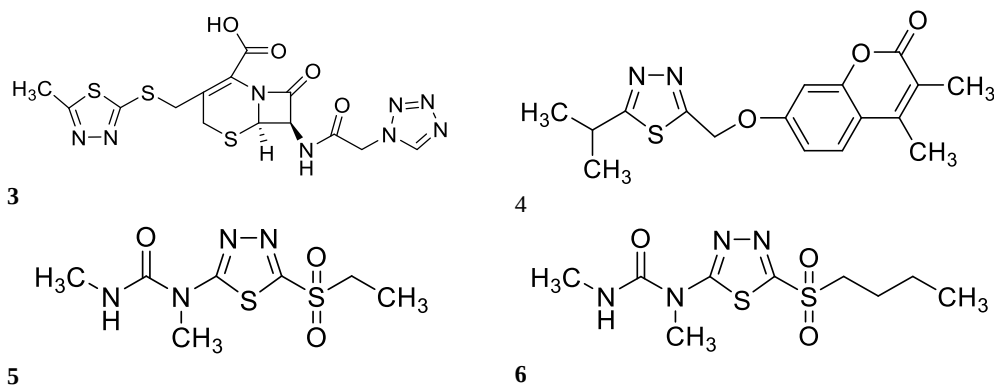
Kirish. Tarkibida azot, kislorod, oltingugurt kabi geteroatomlarni tutgan besh azoli geterohalqali birikmalar kimyosi organik kimyoning katta va muhim qismlaridan biri. Tiadiazollar, xususan, 5-almashingan-1,3,4-tiadiazollar va ularning 1,3,4-tiadiazol-2-tion, 1,3,4-tiadiazol-2-aminlar kabi analoglari ushbu geterotsiklik birikmalar sinfining jadal rivojlanayotgan hamda keng o'rganilayotgan vakillari hisoblanadi. 5-Almashingan-1,3,4-tiadiazollar tadqiqotchilar e'tiborini nafaqat kimyoviy o'zgarishlarni o'tkazish uchun keng imkoniyatlari mavjudligi bilan [1-3], balki ularning ko'plab hosilalari orasida turli biologik faolliklarga ega birikmalarning borligi bilan ham jalb qiladi [4-8]. Hozirgi vaqtda 5-almashingan-1,3,4-tiadiazollar asosida yaratilgan ko'plab preparatlar amaliyotda qo'llab kelinmoqda, bir qanchalari esa so'nggi klinik sinovlar o'tkazilmoqda. Ular orasidan tibbiyot va qishloq xo'jaligida keng qo'llanilayotgan quyidagi preparatlarni misol qilib keltirish mumkin: diuretik - atsetazolamid 1, antibakterial - sulfametazol 2, sefazolin 3, antidepressant - atibepron 4 [9], yalpi ta'sirli gerbitsidlar - etidibimuron 5, butiuron 6 [10]:



1

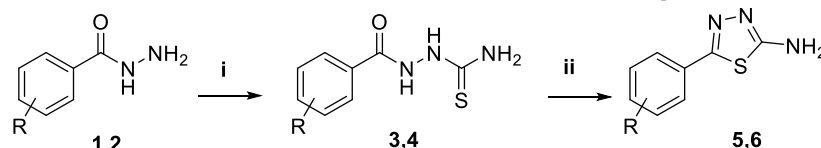


2



Adabiyotlarda 1,3,4-tiadiazollar va ular ishtirokidagi turli reaksiyalar haqidagi ma'lumotlar XIX asrning oxirlaridan boshlab paydo bo'la boshlagan. Tiadiazol to'g'risidagi birinchi ma'lumot 1894 yili Bush tadqiqotlarida uchraydi [11]. U gidrazin sulfatning uglerod disulfid bilan kaliy gidroksidining spirtli eritmasi ishtirokidagi ta'sirini amalga oshirgan. Tiadiazollar asosidagi tadqiqotlar ko'p yillardan beri olib borilishiga qaramay, ushbu geterotsiklni, hususan, 5-almashingan-2-amino-1,3,4-tiadiazollarni turli hosilalari sintezi va ulani keyingi kimyoviy o'zgarishlarini o'rganish hozirgi kunda ham dolzarb masalalardan biri.

Natijalar va ularning tahlili. Yuqoridagi fikrlardan kelib chiqib, ushbu tadqiqot ishimizda biz oldingi yillarda [12-16] boshlagan 5-almashingan-1,3,4-tiadiazollarni o'rganishni davom ettirib, bu gurux birikmalariga turdosh bo'lgan 2-amino-5-aril-1,3,4-tiadiazollar va ularning xosilalarini sintezi hamda kimyoviy o'zgarishlarini amalga oshirishni davom ettirdik. 5-Aril-2-amino-1,3,4-tiadiazollarni sintez qilib olishda adabiyotlarda yoritilgan almashingan benzoy kislotalar va tiosemikarbazidni sulfat kislotada qizdirish bilan olib borilgan tajribalarimiz kutilgan natijani bermadi. Bu xolatdan kelib chiqqan xolda biz tadqiqotlarimiz uchun tanlab olingan tiadiazollarni boshqa usul bilan sintezini amalga oshirdik. Sintezning birinchi bosqichida almashingan benzoy kislotalarining gidrazidlari (benzoy va 2,4-dixlorbenzoy kislotalarining gidrazidlari) va ammoniy rodanidning (NH_4SCN) ekvimolyar miqdorlarini etanolda (HCl ishtirokida) 7-8 soat davomida qaynatish bilan reaksiyalari amalga oshirildi. Natijada tegishli 2-(aril)gidrazin-1-karbotioamidlar mos ravishda **3,4** 78 va 85% unumlarda sintez qilib olindi:



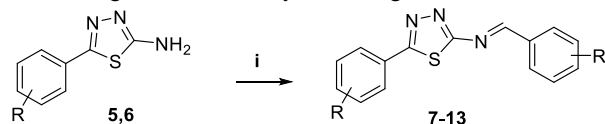
R = H (**1,3,5**), 2- Cl_2 (**2,4,6**). i = NH_4SCN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCl , 78 °C. ii = H_2SO_4 , 20-25 °C.

Olingan 2-(aril)gidrazin-1-karbotioamidlar **3,4** och qaymoq rangli kristallar bo'lib, ularning tuzilishi ^1H va ^{13}C YAMR spektarlari natijalari bilan tasdiqlandi. Masalan, 2-(2,4-dixlorbenzoyl)gidrazin-1-karbotioamid **4** ^1H YAMR spektrida 7.24, 7.34 va 7.78 m.u.da aromatik xalqa protonlariga tegishli singlet xamda dublet ko'rinishidagi signallar, 7.43 m.u. da esa, NH_2 guruxi protonlari singlet signali, 9.37 va 10.25 m.u. larda mos ravishda moddaning gidrazin guruxidagi NH protonlari singlet signallari kuzatildi. ^{13}C YAMR spektri ma'lumotlari ham olingan birikmaning tuzilishiga mos keladi: 127.15 m.u. (S-5'), 129.60 (C-6'), 131.86 (C-3'), 132.72 (C-1'), 133.23 (C-2'), 135.93 (C-4'), 165.09 (C-1), 182.39 (C-4).

Keyingi bosqichda 2-(aril)gidrazin-1-karbotioamidlarni **3,4** uzoq vaqt (20 soat) xona xaroratida konsentrlangan H_2SO_4 da uzluksiz aralashtirish bilan olib borilgan geteroxalqalash natijasida maqsaddagi 5-(fenil, 2,4-dixlorfenil)-2-amino-1,3,4-tiadiazollar 82 va 85 % unumlarda olindi. Sintez qilingan 5-(2,4-dixlorfenil)-2-amin-1,3,4-tiadiazolning ^1H YAMR spektrida 7.24 m.u. soxasida keng singlet ko'rinishidagi NH_2 guruxi protonlari signallari xamda aromatik xalqadagi tegishli protonlarning 7.36 (1H, d, J=9.6, Ar-H-5'), 7.49 (1H, s, Ar-H-3'), 8.03 (1H, d, J=8.6, Ar-H-6') dublet va singlet signallari mavjud. Bu birikmaning ^{13}C YAMR spektridagi uglerod atomlari signallari ma'lumotlari uning tuzilishini to'liq isbotlaydi: 127.88 m.u. (S-5'), 129.43 (C-6'), 130.07 (C-3'), 131.55 (C-1'), 131.67 (C-2'), 135.02 (C-4'), 150.91 (C-5), 170.78 (C-2).

Shunday qilib, 5-aril-2-amino-1,3,4-tiadiazollarni yaxshi unumlarda sintez qilishning qulay usuli tegishli benzoiltiosemikarbazidlarni xona xaroratida sulfat kislotada geteroxalqalash ekanligi topildi.

Ma'lumki, 5-almashingan-2-amin-1,3,4-tiadiazollarning ko'plab xosilalari turli biologik faolliklarga ega [17-19]. Ana shunday biologik faolliklarga ega bo'lgan 5-almashingan-1,3,4-tiadiazollarning ko'plab xosilalarini olish va ularning turli xsusiyatlarini, shu jumladan, farmakologik faolliklarini o'rganish hozirgi vaqtda anchagini dolzarb vazifa hisoblanadi. Tadqiqotlarimizni sintez qilib olingan 5-(fenil, 2,4-dixlorfenil)-2-amino-1,3,4-tiadiazollarning **5,6** bir qator xosilalarini olish maqsadida ularning aromatik aldegidlar bilan reaksiyalarini o'rganish bilan davom ettirdik:



R = H, R' = 3-OH (**7**), 4-OH (**8**), 4- NO_2 (**9**), 4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (**10**), 3,4- $(\text{OCH}_3)_2$ (**11**), 4-Br (**12**). R = 2-4 Cl_2 , R' = 4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (**13**). i = $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_6H_6 , CH_3COOH , R' - $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$.

Reaksiyalarni olib borishni qulay sharoitlarini topish maqsadida tajribalar 5-fenil-2-amino-1,3,4-tiadiazol **5** va 4-dimetilamino-benzaldegidlar misolida o'tkazildi. Tajribalar reagentlarning teng miqdorlarini etil spirtida va quruq benzolda xona (22-25°C) va erituvchilarning qaynash xaroratlarida (78, 80°C) katalitik miqdordagi muz sirka kislotasi (CH_3COOH), uchtforsirka kislotasi (CF_3COOH) yoki sulfat kislotasi (H_2SO_4) ishtirokida olib borildi. Bunda ko'zlangan maqsaddagi 10 birikmani faqat benzolda muz sirka kislotasi ishtirokida 8 soat qaynatish natijasida 60% unum bilan ajratib olishga erishildi. Boshqa sharoitlarda

maxsulotlar ajratib olinmadi – ba'zi xollarda olingan xosilalar saqichlanib (osmolenie) qoldi, yoki individual ko'rinishda ajratib olishni imkoni bo'lmagan bir nechta moddalar aralashmasi olindi. Sintez qilingan (E)-N,N-dimetil-4-(((5-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-il)imino)metil)anilin 10 birikmasini etil spirtida qayta kristallanganda och sariq rangli kristallar ajratib olindi (R_f 0.61 (xlf: spirt 10:1), T_{suyluq} 199-200 °C). Birikmaning IQ- spektrida C=N guruxiga xos bo'lgan soxada $\nu_{\text{S-N}}$ 1614 cm^{-1} yutilish signali borligini ko'rishimiz mumkin. Moddaning ^1H YAMR spektrida dastlabki 5-fenil-2-amino-1,3,4-tiadiazolning 7.24 m.u. soxasida keng singlet ko'rinishidagi NH_2 guruxi signali yo'qolib, yangi azometin ($\text{N}=\text{CH}$) guruxining bitta protoni 8.70 m.u. soxasida singlet signali paydo bo'lishi amino gurux bo'yicha yangi xosila olinganini ko'rsatadi. SHu 10 birikmaning -N-(CH₃)₂ guruxi protonlari singlet ko'rinishida 3.11 m.u. soxada namoyon bo'lishi, ikki aromatik xalqa protonlari ularga xos bo'lgan soxalarda tegishli signallar berishi - 6.74 m.u. (2H, d., J=9, Ar-H-3'',5''), 7.43-7.49 (3H, m., Ar-H-3',5',4'), 7.81 (2H, d., J=8.9, Ar-H-2'',6''), 7.85-7.90 (2H, m., Ar-H-2',6') hamda ^{13}C YAMR spektri ma'lumotlari - 40,30 m.u. (S-9,10), 111.82 (S-3'',5''), 122.46 (C-2',6'), 126.71 (C-1''), 127.54 (C-3',5'), 129.41 (S-2'',6''), 130.89 (S-4'), 132.79 (C-1'), 154.17 (S-4''), 164.73 (C-5), 166.88 (C-7), 174.77 (S-2) sintez qilib olingan 10 hosilaning tuzilishiga to'liq isbotlaydi.

Analogik reaksiya sharoitlarida 5-(fenil, 2,4-dixlorfenil)-2-amino-1,3,4-tiadiazollarning boshqa aromatik aldegidlar (3-gidroksi-, 4- gidroksi-, 4-brom-, 4-nitro-, 3,4 dimetoksibenzaldegid) bilan tegishli 7-13 xosilalari (reagentlar nisbati 1:1, benzol, CH_3COOH , 80°S) 55-65% unum bilan sintez qilindi. Bunda eng yuqori unumlar 4-nitrobenzaldegid (67%), 3-gidroksi-, 4-gidroksi-, 4-dimetilamino-benzaldegidlar (65% dan) bilan olindi. 4-Brom benzaldegid va 3,4 dimetoksi-benzaldegid bilan olingan hosilalarning unumi nisbatan kamroq bo'lib, ular 55% ni tashkil etdi. Olingan barcha hosilalar etanolda qayta kristallangandan keyin och sariq yoki limon rangli kristal moddalar, ularning tuzilishi IQ-, ^1H va ^{13}C YAMR spektri ma'lumotlari asosida tasdiqlandi.

Sintez qilingan moddalarning ba'zi fizik-kimyoviy konstantalari jadvalda keltirilgan.

Tajriba qismi. 5-(2,4-Dixlorfenil)gidrazin-1-karbotioamid sintezi. Ekvimolyar miqdordagi almashingan 2,4-dixlorbenzoy kislota gidrazidi va ammoniy rodanidni (NH_4SCN) etanolda HCl ishtirokida 7-8 soat davomida qaynatildi. Reaksiya borishi YUQX bilan kuzatib borildi. Reaksiyon aralashma xona xaroratigacha sovitilganda tushgan cho'kma filtrlab olindi, 1-2 marotaba sovuq etanol va suv bilan yuvildi, olingan och qaymoq rangli kristallar ochiq havoda quritildi.

5-(Arl)-2-amino-1,3,4-tiadiazollar sintezi

2-(Arl)gidrazin-1-karbotioamidlar 3,4 (0,05 mol) va 20 ml. H_2SO_4 aralashmasini xona xaroratida magnit aralashtirgich bilan 24 soat aralashtirildi. Reaksiyon aralashmani maydalangan muz ustiga quyib, ammiak eritmasi bilan ishqoriy muxitgacha keltirildi. Xosil bo'lgan oq rangli cho'kma filtrlab olindi, suv bilan bir necha marotaba yuvildi. Olingan oq rangli moddalar ochiq xavoda quritildi.

5-(Fenil, 2-4 dixlorfenil)-2-amino-1,3,4-tiadiazollarning aromatik aldegidlar (3-gidroksi-, 4-gidroksi-, 4-brom-, 4-nitro-, 3-4 dimetoksi-benzaldegid) bilan kondensatsiyasi reaksiyalari (umumiy usul)

5-(Fenil, 2-4dixlorfenil)-2-amino-1,3,4-tiadiazol 5,6 (0,001 mol) va tegishli aromatik aldegid (0,001 mol) aralashmasi 0.2 ml muz sirka kislotasi ishtirokida benzolda (8 ml) 8-10 soat davomida qaynatildi. Reaksiya aralashmasi sovitib, hosil bo'lgan cho'kma filtrlab olindi va bir necha marotaba suv bilan yuvildi. Olingan sarg'ish rangli kukunsimon moddalar ochiq havoda quritildi va etanolda qayta kristallandi.

Sintez qilingan moddalarning fizik-kimyoviy konstantalari

T/p	Modda nomi	Rang	T_{suyluq} °C	R_f	Unum, %
1	Benzoigidrazid	ok	112-114	0,46	78
2	2-4-Dixlorbenzoigidrazid	ok	163-166	0,48	70
3	2-(fenil)gidrazin-1-karbotioamid	ok	153-157	0,47	78
4	2-(Dixlorfenil)gidrazin-1-karbotioamid	ok	89-91	0,61	85
5	5-fenil-2-amino-1,3,4-tiadiazol	ok	233-234	0,63	78
6	5-(Dixlorfenil)-2-amino-1,3,4-tiadiazol	ok	102-103	0,48	86
7	(E)-3-((5-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-il)imino)metil)fenol	och sariq	218-220	0,46	65
8	(E)-4-((5-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-il)imino)metil)fenol	och sariq	259-260	0,48	65
9	(E)-1-(4-nitrofenil)-N-(5-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-il)metanamin	och sariq	238-239	0,64	67
10	(E)-N,N-dimetil-4-(((5-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-il)imino)metil)anilin	och sariq	199-200	0,61	65
11	(E)-1-(3,4-dimetoksifenil)-N-(5-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-il) metanamin	och sariq	159-160	0,51	55
12	(E)-1-(4-bromofenil)-N-(5-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-il)metanamin	och sariq	200-201	0,62	55
13	(E)-4-(((5-(2,4-dixlorfenil)-1,3,4-tiadiazol-2-il) imino) metil)-N, N-dimetil anilin	t'uk sariq	219-220	0,66	72

Xromatografik sistema: xloroform-etanol, 24-1

Xulosa. Shunday qilib, 2-(R-fenil)gidrazin-1-karbotioamidlar asosida olingan 5-(fenil, 2,4-dixlorfenil)-2-amino-1,3,4-tiadiazollarning bir qator aromatik aldegidlar bilan reaksiyalari qulay sharoitlari topildi. Sintez qilib olingan 5-(R-fenil)- 2-amino-1,3,4-tiadiazollar va azometin (SHiff asoslari) hosilalari tuzilishi spektral usullar (IQ, ^1H YAMR, ^{13}C YAMR) yordamida to'liq tavsiflandi, moddalarning fizik-kimyoviy konstantalari aniqlandi.

ADABIYOTLAR

- Sharma B., Verma A., Prajapati S. and Sharma U.K. Synthetic Methods, Chemistry and the Anticonvulsant Activity of Thiadiazoles // Int. J. Medicinal Chemistry. 2013. -P. 1-16.
- Serban G. Synthetic Compounds with 2-Amino-1,3,4-Thiadiazole Moiety Against Viral Infections // Molecules. 2020. -Vol. 25. -№ 4. - R. 942.
- Hu Y., Li C.-Y., Wang X.-M., Yang Y.-H. & Zhu H.-L. 1,3,4-Thiadiazole: Synthesis, Reactions, and Applications in Medicinal, Agricultural, and Materials // Chem.&Chem.Rev. 2014. -Vol. 114. -№ 10, - R. 5572-5610.
- Ahmed A. J. Pharmacological activity of 1,3,4-thiadiazole derivatives and its complexes: Areview // Int. Res. J. Pharm. 2018.-Vol. 9. -№ 10, -P. 4-15.
- Janowska S., Paneth A. and Wujec M. Cytotoxic Properties of 1,3,4-Thiadiazole Derivatives-A Review // Molecules. 2020. -Vol. 25, -P. 1-41.
- Othman A. Adil, Kihel Mebrouk, Amara Sarah. 1,3,4-Oxadiazole, 1,3,4-thiadiazole and 1,2,4-triazole derivatives as potential antibacterial agents // Arabian Journal of Chemistry. 2014. -P. 1-29.
- Ramalingam D. J., Chandy V. 1,3,4-Thiadiazoles: An Overview // Curr. Res. Bioorg. Org. Chem. 2018. -Vol. 18. -P. 1-9.

8. Kamal M. Dawood & Thoraya A. Farghaly. Thiadiazole inhibitors: a patent review // Expert Opinion on Therapeutic Patents. 2016. –P. 1-81.
9. Barbosa G. A. D., de Aguiar A.P. Synthesis of 1,3,4-Thiadiazole Derivatives and Microbiological Activities: A Review // Rev. Virtual Quim. 2019. –Vol. 11. -№ 3. –P. 806-848.
10. Jablonowski D. Nicolai, Linden Andreas, Köppchen Stephan, Thiele Björn, Hofmann Diana, Mittelstaedt Werner, Pütz Thomas, Burael Peter. Long-term persistence of various ¹⁴C-labeled pesticides in soils // Environmental Pollution. 2012. – Vol. 168. –P. 29-36.
11. Losanitch S. M. Decomposition of dithiocarbazates // J. Chem. Soc. 1922. –Vol. 121. 2542.
12. Toshmurodov T.T., Ziyaev A.A., Elmurodov B.Z., Ismailova D.S., Kurbanova E.R. Highly Selective Synthesis and Fungicidal Activity of the Novel 2-Alkylthio-5-Amino-1,3,4-Thiadiazoles // Journal of Chemistry and Chemical Sciences. 2016. –Vol. 6. -№ 3. –P. 199-204.
13. Makhmudov U.S., Toshmurodov T.T., Ziyaev A.A., Turgunov K.K., Elmurodov B.Zh., Tashkhodjaev B. Structural Investigation of 5-amino-1,3,4-thiadiazoles containing different alkyl groups // Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology (JMEST). 2017. –Vol. 4. -№ 1. –P. 6488-6490.
14. Тошмуродов Т.Т., Зияев А.А. Синтез новых тиазолидин-4-он производных 2-алкилтио-5-амино-1,3,4-тиадиазолов // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021» Москва. 12-23 апреля 2021г. С. 733.
15. Toshmurodov T.T. Ziyaev A.A. Synthesis of new (5-alkylsulphonyl-[1,3,4]thiadiazol-2-yl)-(3,4-diphenyl-3H-thiazol-2-ylidene)amines // 14th Inter-national Symposium on the Chemistry of Natural Compounds, October 7-8, 2021 Tashkent, Uzbekistan. -P. 69.
16. Abdimuratova Z.E., Toshmurodov T.T., Boboev B.N., Ziyaev A.A. 2-Amino-5-aryl-1,3,4-thiadiazol va 2-alkiltio-5-amino-1,3,4-thiadiazol hosilalari sintezi // Zamonaviy organik kimyo: yutuqlar, muammolar, echimlar. 2024, 20-21 sentyabr, 52-53 b.
17. Georgeta Serban, Oana Stanasel, Eugenia Serban, Sanda Bota 2-Amino-1,3,4-thiadiazole as a potential scaffold for promising antimicrobial agents // Drug Design, Development and Therapy. 2018. Vol.12. P. 1545-1566.
18. Ahmed H. Shamroukh, Mohamed I. Hegab A Review on Synthesis, Therapeutic, and Computational Studies of Substituted 1,3,4 Thiadiazole Derivatives // Egypt. J. Chem. 2020. Vol. 63., No. 11. P. 4387-4408.
19. Vinit Raj, Amit Rai, Sudipta Saha Human Cancer Cell Line Based Approach of 1,3,4-thiadiazole and its Fused Ring: A Comprehensive Review // Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry. 2017. Vol. 17. P. 500-523



UDK: 666.24

Xidir ADINAYEV,

Denov tadbirkorlik va pedagogika instituti dotsenti, k.f.d

E-mail: Xidir72@mail.ru

TerDMAU professori, k.f.d F.Eshqurbonov taqrizi asosida

SYNTHESIS OF COLORED GLASSES AND THEIR PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Annotation

On the basis of a three-component system were synthesized transparent and colored glass containing Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Ni_2O_3 , Y_2O_3 , Ce_2O_3 , Nd_2O_3 and Er_2O_3 . There were investigated physicochemical properties of the obtained glass samples, including the ability to transmit light using the IR spectrum. Glass mixtures were analyzed using the differential thermal method and glass samples were analyzed using the electron microscopic method. There were shown possibilities of using synthesized colored glass at the processing of art panels and stained glass.

Key words: stained glass, transparent, colored glass, density, light refractive index, chromium, manganese, iron, nickel, yttrium, cerium, neodymium, erbium.

СИНТЕЗ ЦВЕТНЫХ СТЕКОЛ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Аннотация

На основе трехкомпонентной системы синтезированы прозрачные и цветные стекла, содержащие Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Ni_2O_3 , Y_2O_3 , Ce_2O_3 , Nd_2O_3 и Er_2O_3 . Исследованы физико-химические свойства полученных образцов стекла, в том числе способность пропускать свет с использованием ИК-спектра. Смеси стекла анализировались с использованием дифференциально-термического метода, а образцы стекла анализировались с использованием электронно-микроскопического метода. Показаны возможности использования синтезированного цветного стекла при разработке художественных панно и витражей.

Ключевые слова: витраж, прозрачное, цветное стекло, плотность, показатель преломления света, хром, марганец, железо, никель, иттрий, срий, неодим, эрбий.

GAMMA RANGLI SHISHALAR SINTEZI VA ULARNING FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI

Аннотация

Uch komponentli sistema asosida quyidagi tarkibida Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Ni_2O_3 , Y_2O_3 , Ce_2O_3 , Nd_2O_3 va Er_2O_3 bo'lgan shaffof va rangli shishalar sintez qilingan. Olingan shisha namunalarning fizik-kimyoviy xossalari, jumladan IQ spektri yordamida nurni o'tkazish qobiliyati o'rganilgan. Shisha omuxtalari differensial-termik usulida va shisha namunalari esa elektron mikroskopik usulida tahlil qilingan. Sintez qilingan rangli shishalarni badiiy panно va vitrajlar ishlab chiqishga foydalanish imkoniyatlari ko'rsatilgan.

Kalit so'zlar: vitraj, shaffof, rangli shisha, zichlik, nur sindirish ko'rsatkichi, xrom, marganes, temir, nikel, ittriy, seriy, neodim, erbiy.

Kirish. Respublikada bugunni kunda shisha materiallari sintez qilish va ularni olish texnologiyasini yaratish sohasida keng qamrovli chora tadbirlar amalga oshirilib, muayyan ilmiy va amaliy natijalarga erishilmoqda. 2022-2026 yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning Taraqqiyot Strategiyasida noan'anaviy xomashyo va ikkilamchi resurslarni jalb qilish hisobiga xomashyo bazasini kengaytirish, "Yashil iqtisodiyot" doirasida chiqindisiz texnologiyalarni ishlab chiqish va joriy etish belgilangan [1]. Bundan kelib chiqqan holda mahalliy xomashyo komponentlari asosida, turli sanoat chiqindilaridan foydalangan holda talab darajasidagi materiallar, hamda butlovchi qismlar ishlab chiqarish texnologiyalarni yaratish va ularni o'zlashtirish kabi muhim vazifalar belgilab berilgan.

Shisha materiallari shaffof holda rangsiz va turli hil gamma rangni namoyon etish xossasiga egaligi bilan, ularning iste'molchilari hisoblangan xo'jalik-maishiy, avtomobil, qurilish, farmasevtika, kosmetika va bir qator sanoat sohaslarining asosiy, hamda butlovchi qismi sifatida foydalaniladigan materiallari hisoblanadi. Shuningdek, shisha materiallari har bir hudud iqtisodiyotining rivojida strategik jihatdan muhim joy egallagan. Shisha materiallari ekologik toza, shaffof, yuqori nur o'tkazish hususiyatiga ega, atmosferaga chidamli, agressiv muhitlarga kimyoviy turg'un, estetik jihatdan badiiy bezakli materiallar bo'lganligi tufayli muhim ilmiy va amaliy ahamiyatga ega.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Bezakli shishalar va vitrajlar qurilish sohasida oynalar va eshiklarga hamda bino va inshootlarning kirish qismida eng nafis va nozik badiiy bezak beruvchilar hisoblanadi [2-4]. Vitrajli shishalar metalli sinchlar orqali ajratilgan rangli shishalar kompozitsiyasi bo'lib, afsuski, bunday rangli shishalar olishda qo'llaniladigan ingrediylar hozirgi kunda O'zbekiston Respublikasiga chet eldan valyuta hisobiga keltiriladi. Ammo, respublikamizda rangli shishalar olishda qo'llaniladigan rang beruvchi xomashyolar bazasi yetarli bo'lib, ishlab chiqarishni yo'lga qo'yish orqali yuqoridagi muammolarni hal qilish mumkin.

Hozirgi vaqtda dunyoda ishlab chiqarish va xizmat ko'rsatish sohaslarining ehtiyojlarini ta'minlash uchun, turli hildagi tabiiy va sun'iy xomashyo komponentlari asosida, rangsiz, rangli, shaffof va o'ziga xos funksional hususiyatlarga ega bo'lgan

shisha materiallari sintez qilish, ularning tarkibini va olish texnologiyalarini ishlab chiqish bo'yicha ilmiy izlanishlar olib borilmoqda [5-7].

PbO-SiO₂ sistemasi asosida rang beruvchi oksidlar - Cr₂O₃, Mn₂O₃, Fe₂O₃, Ni₂O₃ va noyob yer elementlari oksidlari - Y₂O₃, Ce₂O₃, Nd₂O₃, Er₂O₃ dan foydalanib bir qator konsentratsion tarkiblardagi shisha namunalari omuxta tarkiblari tuzilgan va rangli shisha namunalari sintez qilingan, hamda ularning fizik-kimyoviy va funksional xossalari tadqiq etilgan [8, 9].

Tadqiqot metodologiyasi. Termografiya usulining turlari juda ko'p bo'lib, ulardan eng asosiylaridan biri differensial termik taxlil usulidir (DTT). Dastlabki moddalar va sistemalaridagi issiqlik effektlarini doimiy ravishda ro'yhatga olish, qizdirish vaqtida moddaning haroratini muntazam ravishda o'lchash yo'li bilan amalga oshirildi. Moddaning harorati va vaqti yozish koordinatalarida amalga oshirildi. Shisha omuxtlarini 1000°C haroratgacha qizdirilganda isitish tezligi minutiga 10°C ni tashkil etdi [10-12].

Shishani xususiyatlarini aniqlash uchun birinchi navbatda tegishli kompozitsiyalarning partiyalari tayyorlandi. Buning uchun "kimyoviy toza" va "analiz uchun toza" markali materiallar ishlatildi. Shishani eritish 1050-1100 °C da silikat pechida korund tigellarida amalga oshirildi. Shisha hosil bo'lish maydoni vizual tarzda va MIN-4 mikroskopidan foydalangan holda o'rganildi. Rangli shisha uchun tayyorlangan shisha omuxtlari differensial-termik usulida va sintez qilingan rangli shisha namunalari esa elektron mikroskopik usulida tahlil qilingan. Shishaning zichligi distillangan suvda gidrostatik tortish usuli orqali o'lchandi. Shishalarning nur sindirish ko'rsatkichi esa immersion usuli bilan aniqlandi.

Tahlil va natijalar. PbO-SiO₂ sistemasi asosida rangli shishalar ishlab chiqarish jarayoni ikki bosqichdan iborat bo'lib, birinchi bosqichda rang beruvchi komponentlar sifatida o'tish elementlarining oksidlaridan - Cr₂O₃, Mn₂O₃, Fe₂O₃, Ni₂O₃ foydalanilgan.

Jadval

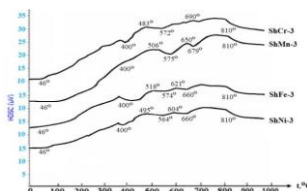
Rangli shisha namunalari omuxta tarkiblari va xossalari

Shisha namunalari	Omuxta tarkibi, mas. %			Pishi-rishdagi yo'qotishlar, %	Pishirish harorati, °C	Nur sindirish ko'rsatkichi, n _D	Sintez qilingan shisha namunasi rangi
	PbO	R ₂ O ₃	SiO ₂				
ShCr-3	77,72	1,36 Cr ₂ O ₃	20,92	1,7636	1100	1,9145	To'q-yashil
ShMn-3	77,68	1,41 Mn ₂ O ₃	20,91	1,9037	1100	1,9134	Binafsa
ShFe-3	77,67	1,42 Fe ₂ O ₃	20,91	1,7625	1100	1,9128	To'q-qo'ng'ir
ShNi-3	77,63	1,47 Ni ₂ O ₃	20,90	1,7616	1100	1,9105	Yashil
ShY-3	78,00	1,00 Y ₂ O ₃	21,00	1,7542	1100	1,9223	Och sariq
ShCe-3	77,65	1,45 Se ₂ O ₃	20,90	1,8355	1100	1,9195	Sariq
ShNd-3	77,62	1,48 Nd ₂ O ₃	20,90	1,7610	1100	1,9185	Yashil
ShEr-3	77,47	1,68 Er ₂ O ₃	20,85	1,7575	1100	1,9182	Pushti

Ikkinchi bosqichda esa, noyob yer elementlarining oksidlari - Y₂O₃, Ce₂O₃, Nd₂O₃ va Er₂O₃ ishlatilgan bo'lib, ularning shisha namunasining kristallanishga ijobiy ta'sir etishi sababli, shisha omuxtasini tuzishdagi asosiy komponentlari sifatida ishlatishning maqsadga muvofiqligi ko'rsatilgan.

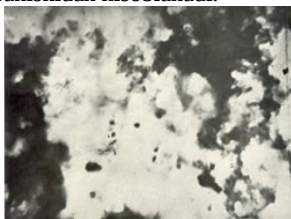
Tadqiqot ishlari uchun shisha omuxtasining namunalari amaldagi reaktiv oksidlardan foydalanib tayyorlanganda, shisha omuxtasi pishirishning maksimal harorati 1050-1100°C ni, ushlab turish davomiyligi 60 minutni tashkil etgan.

Rangli shisha uchun tayyorlangan shisha omuxtlari namunalari ShCr-3, ShMn-3, ShFe-3, ShNi-3 differensial-termik tahlili 1-rasm natijalariga ko'ra, quyidagilarni ta'kidlash lozim: DTT termik egri chizig'ida 5 ta endotermik va 2 ta ekzotermik effektlar yuzaga kelganligi kuzatiladi. Hosil bo'lgan endoeffektlar – 46°C dagi adsorbsion suvning chiqishiga, 400°C dagi qo'rg'oshin oksidining parchalanishiga, 572-575°C oraligidagi kvarts polimorfizmiga, 660-690°C oraligidagi qo'rg'oshin silikati kristall fazasining hosil bo'lishiga, 810°C dagi qo'rg'oshin silikat kristall fazasining suyuqlanishiga bog'liq bo'ladi. Yuzaga kelgan ekzotermik effektlar – 483°C dagi qo'rg'oshin ikki silikatining, hamda 690°C dagi ekzoeffekt esa qo'rg'oshin silikati kristall fazalarining hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi.



1-Rasm. ShCr-3, ShMn-3, ShFe-3 va ShNi-3 shisha omuxtasi namunalari termogrammlari

Sintez qilingan rangli shishalarning strukturaviy xususiyatlari IQ - spektroskopik usuli yordamida o'rganilgan bo'lib, ularning zanjirli, qatlamli va [SiO₄]⁴⁻ tetraedrik karkas hosil qiluvchi anion tebranishlariga mos kelgan yutilish chiziqlarini yuzaga kelganligini ko'rsatadi. Bunda Cr₂O₃, Mn₂O₃, Fe₂O₃ va Ni₂O₃ oksidlari tutgan shishalarning yutilish spektrida 900-1100 sm⁻¹ to'liq uzunligi oralig'ida keng yutilish chiziqlarining ayniqsa, 920-980 sm⁻¹ to'liq uzunligida chuqur maksimumga erishganini va 600-800 sm⁻¹ da kuchsiz maksimum to'liq uzunligi kuzatiladi. 900-1000 sm⁻¹ to'liq uzunligidagi yutilish chizig'i Si-O-Si fazaviy to'r holatidagi birikmalar valent tebranishidan hisoblanadi.



a



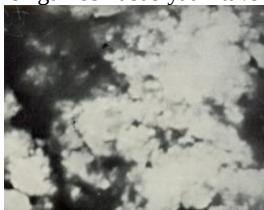
b



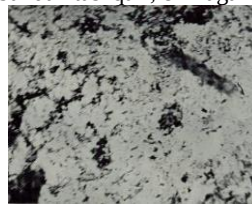
v

2-Rasm. Tarkibida Ce_2O_3 bo'lgan rangli shisha namunasining elektron mikroskop tasvirlari: x6700

Sintez qilingan rangli shisha namunalarining elektron mikroskopda olib borilgan tahlil natijalariga ko'ra, 2-rasmda shuni ta'kidlash lozimki, tarkibida Ce_2O_3 bo'lgan rangli shisha namunasidagi asosiy o'zgarishlar shishasimon tuzilishga ega bo'lib, 2-rasmdagi (a), (b) va (v) tasvirlar amorfga xos xususiyatni tavsiflaydi, bundan tashqari, erimagan kvarts zarralari ham kuzatiladi.



a



b



v

3-Rasm. Tarkibida Er_2O_3 bo'lgan rangli shisha namunasining elektron mikroskop tasvirlari: x6700

Tarkibida erbiy oksidi bo'lgan rangli shisha namunasini 3a-rasmdagi tasviri amorf tuzilish bilan tavsiflanadi, 3b-rasm va 3v-rasm tasvirlari kvartsning kolomorf mikrotuzilishining kichik qismiga ega, umumiy hajmining 40% silliqlangan teksturaga egaligi aniqlangan.

Xulosa va takliflar. Xulosa qilib aytganda, qo'rg'oshin-silikatli rangli shisha namunalarini sintez qilishda Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Ni_2O_3 , Y_2O_3 , Ce_2O_3 , Nd_2O_3 va Er_2O_3 lardan foydalanib, gamma rangdagi shisha materiallarining namunalari sintez qilingan va ularning asosiy funksional, estetik va fizik-kimyoviy xossalari kompleks tadqiq etilgan. Rangli shisha omuxtalari differensial-termik usulida va sintez qilingan rangli shisha namunalari esa elektron mikroskopik usulida tahlil qilingan.

ADABIYOTLAR

1. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28 yanvardagi PF 60-son «2022-2026 yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning Taraqqiyot Strategiyasi» to'g'risidagi Farmoni.
2. Исмамов А.А., Зенхум М.А. Цветные силикатные стекла для современной декорации // Архитектура и строительство Узбекистана. – 1989. – № 1. – С. 2-41.
3. Higgins M. Antique-Stained glass Windows for the House. 2nd Edition. Atglen, PA: Schiffer Publishing Ltd. – 2004. – P. 22-23.
4. Исмамов А.А., Адинаев Х.А., Худойберганова С.М., Шарипов Д., Ибрагимов Ш.Т. Особенности варки цветных стекол для декоративных композиций // «Mahalliy xomashyolar va mahsulotlarni qayta ishlashning texnologiyalari» Respublika ilmiy-texnika anjumanining maqolalar to'plami. – Toshkent: TKTI, 2009. – 198-199 betlar.
5. Шелби, Дж. Структура, свойства и технология стекла / Дж. Шелби; пер. с англ. Е. Ф. Медведева. -М.: Мир, 2006. - 288 с.
6. Маневич В.Е. Сырьевые материалы, шихта и стекловарение. –Москва: «Стройматериалы», 2008. – 223 с.
7. Ахмаджонов А.А., Кадырова З.Р., Усманов Х.Л. // «Кварцевые пески Тамдинского месторождения – перспективное сырье для получения стекла», Стекло и керамика. 2022. Т.95. №7. С. 15-21.
8. Ismatov A.A. Silikat va zo'rg'asuyuluvchan materiallar fizik-kimyoviy tahlilining zamonaviy usullari. – T.: "Fan va texnologiya". – 2006, – 75-112 betlar.
9. Алов Н.В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2-х т. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: Учебник. – М.: ИЦ Академия, 2012. – 768 с.
10. Ситникова В.Е., Пономарева А.А., Успенская М.В. Методы термического анализа. Практикум. – СПб: Университет ИТМО, 2021. –152 с.
11. Хайруллина З.З. Метод термического анализа. Методические указания к лабораторной работе. – Казан. нац. иссл. технол. ун-т. Казань, 2020. – 26 с.
12. Альтах О.Л., Гулюкин М.Н., Орлова В.Ю. Термический и термогравиметрический анализ стекла и стеклокристаллических материалов Учебное пособие. – Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1996. – 44 с.



УДК:546.562-31:538.915

Дильноза АДИНАЕВА,
Базовый докторант Национального университета Узбекистана
Шахло САИДОВА,
Базовый докторант Национального университета Узбекистана
Нуриддин КАТТАЕВ,
Профессор Национального университета Узбекистана, д.х.н.
Хамдам АКБАРОВ,
Профессор Национального университета Узбекистана, д.х.н.
E-mail: ntkattaev@gmail.com

Статья представлена профессором ИОНХ АН РУз, д.х.н. И. Эшметовым

KINETIC AND THERMODYNAMIC ANALYSIS OF NON-ISOTHERMAL DECOMPOSITION OF WEAKLY BASED ANION EXCHANGER

Annotation

Thermal analysis of a weakly basic anion exchanger with amidine groups based on a copolymer of acrylonitrile with divinylbenzene was carried out. Two decomposition ranges were found: I (26.39–278.63 °C) – dehydration and destruction of labile fragments ($E_a \approx 55$ kJ/mol), II (278.63–600.89 °C) – destruction of the polymer chain and functional groups ($E_a \approx 180$ kJ/mol). Thermodynamic parameters were calculated. It was found that the material is stable up to 400 °C and suitable for high temperature applications.

Key words: TGA, DSC, anion exchanger, amidine groups, thermal stability, activation energy, thermokinetics.

КИНЕТИЧЕСКИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СЛАБОУСНОВНОГО АНИОНИТА

Аннотация

Проведён термический анализ слабоосновного анионита с амидиновыми группами на основе сополимера акрилонитрила с дивинилбензолом. Обнаружены два интервала разложения: I (26,39–278,63 °C) – дегидратация и разрушение лабильных фрагментов ($E_a \approx 55$ кДж/моль), II (278,63–600,89 °C) – деструкция полимерной цепи и функциональных групп ($E_a \approx 180$ кДж/моль). Рассчитаны термодинамические параметры. Установлено, что материал устойчив до 400 °C и пригоден для высокотемпературных применений

Ключевые слова: ТГА, ДСК, анионит, амидиновые группы, термостойкость, энергия активации, термокинетика.

KUCHSIZ ASOSLI ANIONITNING NOIZOTERMIK PARCHALANISHI KINETIK VA TERMODINAMIK TAHLILI

Annotasiya

Akriilonitrilning divinilbenzol bilan sopolimeri asosidagi amidin guruhli kuchsiz asosli anion almashinuvchining termik tahlili o'tkazildi. Ikki parchalanish oralig'i aniqlandi: I (26,39–278,63 °C) – labil bo'laklarni suvsizlantirish va destruksiya ($E_a \approx 55$ kJ/mol), II (278,63–600,89 °C) – polimer zanjiri va funktsional guruhlarining destruksiya ($E_a \approx 180$ kJ/mol). Termodinamik parametrlar hisoblab chiqilgan. Materialning 400 °C gacha chidamliligi va yuqori haroratlarda ishlatilish mumkinligi aniqlangan.

Kalit so'zlar: TGA, DSC, anionit, amidin guruhlari, issiqlikka chidamlilik, aktivlanish energiyasi, termokinetika.

Введение. Известно, что фундаментальное понимание процессов деструкции полимеров имеет важное теоретическое и практическое значение, так как изучение термического поведения полимеров, в частности, ионообменных материалов позволяет раскрыть механизмы разложения полимерной матрицы и функциональных групп, а также взаимодействие между ними при повышенных температурах. При этом знание кинетических и термодинамических параметров необходимо для построения достоверных моделей, описывающих процессы деструкции, дегградации и химических превращений [1-2].

Сополимеры акрилонитрила с дивинилбензолом являются одними из наиболее часто используемых полимеров, служащих основой для функционализированных анионитов, сочетающих механическую прочность и химическую активность. Исследование термической устойчивости анионита имеет практическую значимость в промышленности, поскольку она влияет на долговечность анионита, его рабочий ресурс, устойчивость при сушке, термообработке и хранении. Поэтому в условиях эксплуатации при температурных колебаниях необходимо обеспечить минимальные изменения сорбционных свойств [3-4]. Помимо этого устойчивость к термической деструкции позволяет многократно использовать аниониты, снижая отходы и затраты на утилизацию. По этой причине понимание путей термодеструкции необходимо для разработки экологически безопасных методов утилизации и термической переработки отработанных ионитов. Вместе с тем, анализ термостабильности помогает выявить слабые места в структуре материала и провести направленную модификацию – например, усиление шовки, введение термостабилизирующих групп, изменение условий полимеризации.

В этой связи, изучение термической устойчивости нового анионита с амидиновыми группам является ключевым этапом при его разработке, внедрении и промышленной эксплуатации как в сорбционных технологиях, так и в смежных

330–450	40.54	$2.46 \cdot 10^1$	35.94	-223.45	159.70	0.9594
450–600	-9.93	$-1.47 \cdot 10^{-3}$	-14.54	—	—	0.9991

Механизм первого порядка адекватен до 450 °С, далее лучше описываются диффузионные модели. В интервале 450–600 °С наблюдается диффузионный контроль, формирование углеродного остатка. В интервале 450–600 °С расчёты показали отрицательную энергию активации и отрицательное значение А, что указывает на: невозможность применения модели первого порядка в этом температурном диапазоне, а также вероятное завершение активного разложения, переход к карбонизации или структурной стабилизации остатка.

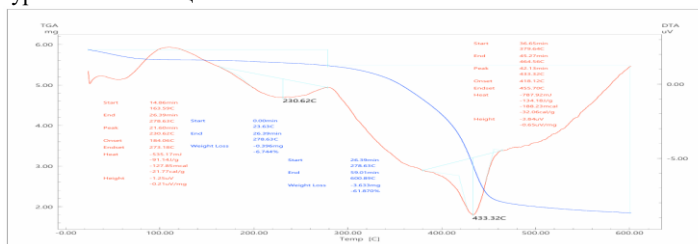


Рис.2. Кривые ТГА и ДСК анализа анионита АН-ДВБ-ТЭА

На основании зависимости $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ от $1/T$ установлено, что в интервалах до 450 °С механизм подчиняется реакции первого порядка. Для интервала 450–600 °С лучшее соответствие показала диффузионная модель D_3 (трёхмерная диффузия).

На рис.2 представлены кривые ТГА и ДСК анализов анионита АН-ДВБ-ТЭА.

На основе кривых ТГА и ДСК были выявлены два температурных интервала термического разложения.

Интервал I охватывает диапазон температур 26,39–278,63 °С и характеризуется пиком на ДТА при 230,60 °С, сопровождающимся эндотермическим эффектом (–91,14 Дж/г). Потеря массы составляет 6,744 % и обусловлена удалением адсорбированной влаги, разрушением слабо связанных фрагментов, таких как гидроксильные группы, остатки аминокислот и фрагменты $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Механизм реакции, по всей видимости, соответствует диффузионной модели или нулевому порядку.

Предполагаемый порядок реакции: $n \approx 0-1$. Термодинамические параметры для этого интервала:

- Энтальпия (ΔH) ≈ 45 кДж/моль – невысокое значение, указывающее на легкость разрыва водородных связей;
- Энтропия (ΔS) ≈ -20 Дж/(моль·К) – слабое снижение беспорядка, вероятно вследствие испарения воды и частичного упорядочивания при разложении ОН-групп;
- Энергия Гиббса (ΔG) $\approx 50-80$ кДж/моль – соответствует умеренному энергетическому барьеру.

Таблица 2. Термокинетические параметры для слабоосновного анионита АН-ДВБ-ТЭА

Параметр	Интервал I	Интервал II
Температурный интервал (°С)	26,39 – 278,63	278,63 – 600,89
Пик ДТА (°С)	230,60	433,32
Эффект (Дж/г)	-91,14	-134,18
Потеря массы (%)	6,744	≈ 62
Предполагаемый порядок реакции (n)	$\approx 0-1$	$\approx 1-1,5$
Модель реакции	Диффузионная/ нулевой порядок	Первый/ автокаталитический порядок
ΔH (кДж/моль)	≈ 45	114,1
ΔS (Дж/(моль·К))	≈ -20	-127
ΔG (кДж/моль)	50-80	204,8
Энергия активации E_a (кДж/моль)	≈ 55	≈ 180

Интервал II находится в диапазоне 278,63–600,89 °С, характеризуется пиком на ДТА при 433,32 °С и выраженным эндотермическим эффектом (–134,18 Дж/г). В этом интервале наблюдается основная потеря массы (≈ 62 %), связанная с разложением амидиновых групп, деструкцией основной цепи сополимера акрилонитрила, процессами окисления и образованием остаточного углерода (сажи). Механизм реакции, предположительно, соответствует реакциям первого порядка или автокаталитическим процессам. Предполагаемый порядок реакции: $n \approx 1-1,5$.

Термодинамические параметры:

Энтальпия (ΔH) = 114,1 кДж/моль – соответствует разрыву прочных ковалентных связей в макромолекулярной структуре и амидиновых группах;

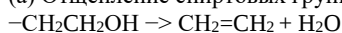
Энтропия (ΔS) = –127 Дж/(моль·К) – указывает на значительно более упорядоченное переходное состояние, вероятно из-за жесткости макроцепей;

Энергия Гиббса (ΔG) = 204,8 кДж/моль – высокий энергетический барьер, требующий температур в диапазоне 400–600 °С.

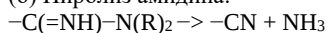
Схемы реакций термического разложения анионита АН-ДВБ-ТЭА можно представить следующим образом:

1. Разложение амидиновой группы (фрагмент – $-\text{C}(=\text{NH})-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$) включает следующие основные стадии:

(а) Отщепление спиртовых групп:



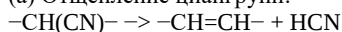
(б) Пиролиз амидина:



(в) Образование циклических или конденсированных структур (межмолекулярная реакция между $-\text{NH}_2$ и $-\text{CN}$).

2. Разрушение основного ПАН-ДВБ скелета (фрагмент – $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-$) включает следующие основные стадии:

(а) Отщепление циангрупп:



(б) Образование ароматических и углеродных структур (карбонизация):



Заклучение и рекомендации. Таким образом, проведенные анализы свидетельствуют о том, что, на основе TGA/DTA-анализа для слабоосновного анионита АН-ДВБ-ТЭА с амидиновыми группами, проводили кинетико-термодинамический анализ термической устойчивости. Установлено, что разложение протекает в два этапа: до 280 °С – удаление влаги и слабосвязанных групп; выше – разрушение амидинов и полимерной основы. Энергии активации (~55 и ~180 кДж/моль) отражают различную прочность связей. Материал термически стабилен до 400 °С и пригоден для высокотемпературных применений.

ЛИТЕРАТУРА

1. P.E. Tulupov, N.G. Polyanskii. Thermal Stability of Anion-exchange Resins. Russian Chemical Reviews, 1973, 42 (9), 754-771.
2. Cornelia Luca et al. Trends in Weak Base Anion Exchangers Resins. Revue Roumaine de Chimie, 2009, 54(2), 107–117.
3. Danielle J. Chun et. al. Physical and Chemical Responses of Amidine-Containing Polymers in the Capture and Release of CO₂. Macromolecules, 2024, 57, 23, 11177–11189.
4. Nichita I, Lupa L, Visa A, Dragan ES, Dinu MV, Popa A. Chemical Modification of Acrylonitrile-Divinylbenzene Polymer Supports with Aminophosphonate Groups and Their Antibacterial Activity Testing. Molecules. 2024, 29(24), 6054.
5. Violeta Neagu, I. Bunia. Acrylic weak base anion exchangers and their chemical stability in aggressive media. Polymer Degradation and Stability, 2004, 83 (1), 33-138.
6. Luiz Claudio de Santa Maria et.al. Chemical modification of cross-linked resin based on acrylonitrile for anchoring metal ions. Reactive & Functional Polymers 49 (2001) 133–143.
7. Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М. Структура ионитов на основе сополимеров акрилонитрила // Композиционные материалы. – Ташкент, 2013. – № 4. – С. 26-28.
8. Каттаев Н.Т. Изучение термостойкости новых ионитов на основе акрилонитрила // Universum: технические науки. – Россия, 2016. – № 10 (31).



УДК: 546.562-31:538.915

Алтынай АЙТМУРАТОВА,

Базовый докторант Национального университета Узбекистана

Гоззал СИДРАСУЛИЕВА,

Докторант Национального университета Узбекистана

Нуритдин КАТТАЕВ,

Профессор Национального университета Узбекистана, д.х.н

Хамдам АКБАРОВ,

Профессор Национального университета Узбекистана, д.х.н

Абдулла ДАДАХОДЖАЕВ,

Профессор Ташкентского государственного политехнического университета, д.т.н

E-mail: aytmuratovaaltinay@gmail.com

Статья представлена профессором ИОХ АН РУз, д.х.н. И. Эшметовым

PREPARATION AND STUDYING THE STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF NANO-SIZED NiO

Annotation

This article shares the findings of a study on the structure and shape of tiny NiO particles made from the used industrial methanation catalyst TO-2. The clear crystalline structure of NiO is shown, consisting predominantly of particles with an average hydrodynamic size of 159 nm and crystallites with sizes of 23 and 27 nm.

Key words: spent methanation catalyst TO-2, NiCO₃, calcification, NiO, structural morphology.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНОГО NiO

Аннотация

В данной статье представлены результаты исследования структурно-морфологических свойств наноразмерного NiO, полученного на основе отработанного промышленного катализатора метанирования TO-2. Показана явная кристаллическая структура NiO, состоящая преимущественно из частиц со средним гидродинамическим размером 159 нм и кристаллитов с размером 23 и 27 нм.

Ключевые слова: отработанный катализатор метанирования TO-2, NiCO₃, кальцинация, NiO, структурная морфология.

NANOO'LCHAMLI NiO NING OLINISHI VA TUZILISH – MORFOLOGIK XUSUSIYATLARI TADQIQI

Annotasiya

Mazkur maqolada ishlatilgan sanoat metanatsiya katalizatori TO-2 asosida olingan nano o'lchamdagi NiO ning strukturaviy va morfologik xususiyatlarini o'rganish natijalari keltirilgan. NiO ning asosan o'rtacha gidrodinamik o'lchami 159 nm bo'lgan zarrachalar va ~23 va 27 nm o'lchamdagi kristallitlardan iborat aniq kristalli struktura egaligi ko'rsatilgan.

Kalit so'zlar: ishlatilgan metanatsiya katalizatori TO-2, NiCO₃, kalsinatsiya, NiO, strukturaviy morfologiya.

Введение. В последнее время во всех развитых и развивающихся странах использование вторичных сырьевых материалов рассматривается как наиболее эффективное решение проблемы рационального использования природных ресурсов. Как известно, отработанные промышленные катализаторы как вторичные сырьевые материалы являются крупными источниками не только токсичных химических отходов, накопление которых приводит к значительному ухудшению экологической обстановки, но и цветных и редких металлов [1-2]. В этой связи актуальной становится задача переработки отработанного многотоннажного промышленного катализатора метанирования TO-2 для получения наноразмерного NiO с комплексом особых свойств, которая является целью данного исследования.

Обзор литературы. Катализаторы типа TO-2, применяемые в нефтепереработке и гидроочистке, содержат значительное количество никеля (до 20–30%) в виде его оксидов или сульфидов. По истечении срока службы такие катализаторы становятся опасными отходами, но одновременно ценным источником вторичных ресурсов. Получение оксида никеля (NiO) из отработанного материала позволяет его повторно использовать в производстве аккумуляторов, керамики и новых катализаторов [3-4].

Как показывает обзор литературы, для извлечения никеля из отработанных катализаторов в основном используются методы кислотного выщелачивания, щелочного выщелачивания и пирометаллургической обработки. Среди перечисленных методов наиболее эффективным и широко применяемым является метод кислотного выщелачивания, использующий минеральные кислоты (H₂SO₄, HCl, HNO₃) [5-6]. При щелочном выщелачивании применяется NaOH или NH₄OH, которые отличаются меньшей эффективностью для Ni по сравнению с кислотами и подходит для катализаторов с высоким содержанием Al₂O₃. Пирометаллургическая обработка предусматривает термический обжиг (600–800 °C) с последующим кислотным выщелачиванием HCl, где Ni переходит в форму NiO и извлекается с хорошим выходом [7].

Методология исследования. Для исследований использовали отработанный катализатор процесса гидрориформинга природного газа ТО-2, содержащего, в зависимости от партии, от 6 – 8 % до 34 – 35 % никеля. Отработанный катализатор ТО-2 растворили путем кислотного выщелачивания с использованием 30 %-ным водным раствором азотной кислоты. Никель осадили никель в виде гидроксида щелочным выщелачиванием 2 М NaOH (pH 10–11) с последующей кальцинацией при 400°C в течение 2 часов [8].

Состав, структура и размерно-морфологические особенности полученного наноразмерного NiO исследовали с помощью методов Раман-спектроскопии, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, энерго-дисперсионной спектроскопии и динамического рассеяния света.

Анализ и результаты. На рис.1 представлен Раман-спектр полученного NiO, в котором обнаруживаются ряд пиков, которые хорошо соответствуют известным модам NiO, проявляющимся при антиферромагнитном порядке (2 магнона), дефектах структуры (вакансии, нарушения симметрии), наноразмерах (активация запрещённых мод). Это подтверждает, что ваш образец NiO содержит структурные и магнитные особенности, типичные для высокодисперсного материала. При этом обнаруженные пики вызваны дефектной фононной модой (~390 см⁻¹), активированной модификацией симметрии (420 см⁻¹), двумямагнонным рассеянием, типичного для антиферромагнитного NiO (490 см⁻¹) и комбинационные моды и оберстки (515 и 540 см⁻¹), подтверждающие, что структура NiO наноструктурирована.

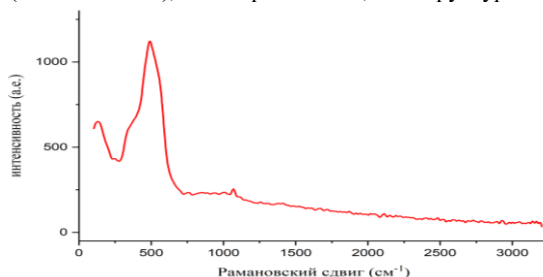


Рис.1. Рамановский спектр NiO

При исследовании нанокристаллической структуры NiO с помощью рентгенофазового анализа обнаружены сигналы, характерные для кристаллической фазы. Основные пики NiO обычно наблюдаются при $2\theta \approx 37.2^\circ, 43.3^\circ, 62.9^\circ$, соответствующие плоскостям (111), (200), (220) (стандарт JCPDS 47-1049).

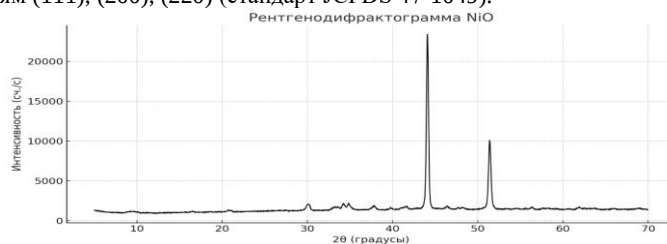


Рис.2. Рентгенодифрактограмма NiO.

На основании данных рентгенофазового анализа рассчитаны размер кристаллитов D по формуле Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

где: K=0,9 – константа формы, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ (Cu K α), β – FWHM (в радианах), θ – половина угла 2θ .

Таблица 1. Размеры основных кристаллитов NiO, рассчитанные с помощью уравнения Шеррера

№	2θ (градусы)	Интенсивность	FWHM ($^\circ$)	Размер кристаллита, нм
1	44,1	23388	0,32	26,79
2	51,4	10116	0,38	23,20

Из данных таблицы 1 следует, что полученный NiO обладает нанокристаллической структурой, где основные кристаллиты имеют размеры порядка ~ 23 и ~27 нм. Данные рентгенофазового анализа сравнили с результатами, полученными с помощью методов динамического рассеяния света (ДРС) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (см. рис.3-4).

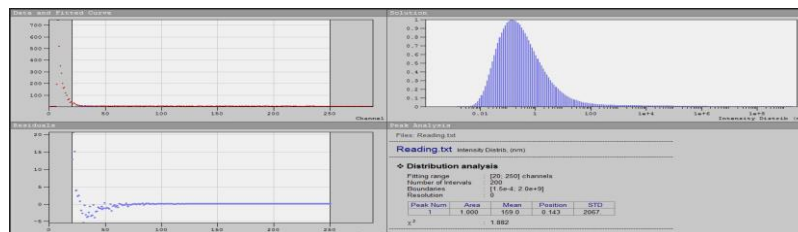


Рис.3. Результаты ДРС – анализа суспензии NiO

Как видно из данных ДРС-анализа (рис. 3), гидродинамические размеры частиц NiO преимущественно находятся в нанометровом диапазоне со средним значением 159 нм. С учетом сольватной оболочки этот показатель демонстрирует хорошую корреляцию с результатами рентгенофазового анализа.

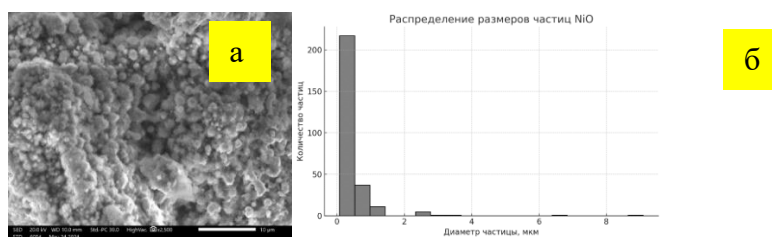


Рис.4. СЭМ-микрофотография (x2500) (а) и распределение размеров частиц (б) NiO

Как можно видеть из данных рис.4, частицы распределены асимметрично, с явным смещением в сторону малых частиц и наличием небольшого количества крупных агломератов. NiO в основном состоит из наночастиц NiO диаметром менее 0,5 мкм (минимальный размер – ~0,073 мкм или 73 нм), но присутствуют и агломераты вплоть до 9 мкм.

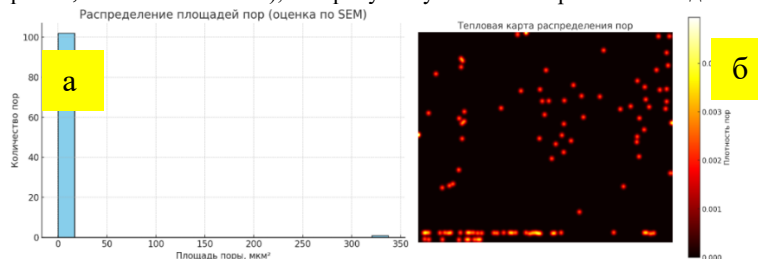


Рис. 5. Распределение площадей пор (а) и тепловая карта распределения пор (б) NiO

Наноструктура полученного NiO также подтверждена проведением анализа пористости на основе СЭМ-микрофотографии, результаты которого представлены на рис.5. Из данных рис.5а следует, что основная часть пор – мелкие мезо- и макропоры с площадью до 1 мкм², что указывает на высокую удельную поверхность. Присутствует несколько крупных межаггратных пор (>100 мкм²), вероятно, образованных между агломератами. В тепловой карте распределения пор NiO видны яркие зоны (жёлто-красные) – области с высокой концентрацией пор, чаще всего между агломератами, тёмные зоны – области с низкой пористостью или плотно упакованными частицами. В общем на изображении наблюдается неравномерное распределение пор, что типично для агрегированных наноматериалов.

Закключение и рекомендации. Таким образом, проведенные анализы свидетельствуют о том, что, NiO, полученный из отработанного промышленного катализатора процесса метанирования TO-2, обладает явной нанокристаллической структурой. Данный материал состоит из агломератов нано- и микроразмерного диапазона, содержащих между собой соразмерные поры и пустоты. Следует отметить, что такая морфология говорит о высокой удельной поверхности и потенциальной возможности использования в катализе, сенсорах, суперконденсаторах и других целях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nazemi, M.; Rashchi, F. Recovery of nickel from spent NiO/Al₂O₃ catalyst through sulfuric acid leaching, precipitation and solvent extraction. *Waste Management & Research*, 2012, 30(5), 492–497.
2. N.M Al-Mansi, N.M Abdel Monem. Recovery of nickel oxide from spent catalyst. *Waste Management*, 2002, 22, 85–90.
3. Koteswara R. Vuyyuru, Kamal K. Pant, Venkatesan V. Krishnan, and Krishna D. P. Nigam. Recovery of Nickel from Spent Industrial Catalysts Using Chelating Agents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 2014–2024.
4. P.K. Parhi et al. A kinetic study on hydrochloric acid leaching of nickel from Ni–Al₂O₃ spent catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (2013) 589–594.
5. P.T.H. Pham et al. A comprehensive review of catalyst deactivation and regeneration in heavy oil hydroprocessing. *Fuel Processing Technology* 267 (2025) 108170.
6. Sahu K. K., Agarwal A., Pandey B. D. (2005). Nickel recovery from spent nickel catalyst. *Waste Management & Research*, 23(2), 148–154.
7. Ibraheem F. H., Mahmoud H. E., Saleh D. I., et al. (2025). Extraction of Nickel Oxide from Spent Catalyst for Environmentally Safe Disposal. *ARO-The Scientific Journal of Koya University*, 13(24).
8. Дадаходжаев А.Т., Маматалиев Н.Н. Способы извлечения никеля из отходов производств и его применение // *Universum: технические науки: электрон. научн. журн.* 2019. № 4 (61). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/7217>.
9. Сотиболдиев Б.С., Гулямов Б.Б., Рахмонов Ж.А., Каттаев Н.Т., Боймирзаев А.С., Акбаров Х.И. Синтез и характеристика гидрофобного кремнезема // *Universum: химия и биология*, 2023, 10(112). DOI - 10.32743/UniChem.2023.112.10.16060.
10. Ж.К. Маматов, О.Н. Рузимурадов, Н.Т. Каттаев, Х.И. Акбаров. Изучение капиллярно-пористой структуры гибридных ПАН-кремнеземных композиций // *Узб. хим. журн.*, 2020. – № 3. – С. 16-22.



UO'K: 546, 541.39, 547

Guloy ALIYEVA,

O'zbekiston Milliy universiteti dots.v.b., PhD

Email: alievaguloy@gmail.com

Dilnoza RAXMONOVA,

O'zbekiston Milliy universiteti umumiy va noorganik kimyo kafedrası mudiri v.b., k.f.d., dots.

Shaxnoza KADIROVA,

O'zbekiston Milliy universiteti kimyo fakulteti dekani, k.f.d., prof.

O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti katta ilmiy xodimi, k.f.n., M.R. Ibragimova taqrizi asosida

STUDY OF COMPLEX COMPOUNDS OF SOME 3d-METALS BASED ON 2-(1-BENZOTRIASOLYL) ETHANAMINE

Annotation

The work synthesized new complex compounds of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn salts based on 2-(1-benzotriazolil) ethanamine and studied their composition, structure, and properties using physicochemical methods such as scanning electron microscopy with energy-dispersive analysis (SEM-EDX), thermal analysis, and IR spectroscopy. It has been shown that the metal atom in the 2-(1-benzotriazolil) ethanamine molecule is bidentally coordinated through the nitrogen atoms in the triazole ring and amino group, and also monodentately coordinated through the oxygen atoms of water molecules.

Key words: Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn salts, ligand, 2-(1-benzotriazolil) ethanamine, monoethanolamine, complex compound, IR spectroscopy, thermal analysis, SEM-EDX.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ 2-(1- БЕНЗОТРИАЗОЛИЛ) ЭТАНАМИНА

Аннотация

В работе синтезированы новые комплексные соединения солей Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn на основе 2-(1-бензотриазолил)этанамин и изучены их состав, строение и свойства с помощью физико-химических методов, таких как: сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом (SEM-EDX), термический анализ и ИК-спектроскопия. Показано, что атом металла в молекуле 2-(1-бензотриазолил)этанамин бидентатно координируется через атомы азота в триазольном кольце и в аминогруппе, а также монодентатно координируется через атомы кислорода молекул воды.

Ключевые слова: Соли Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn, лиганд, 2-(1-бензотриазолил)этанамин, комплексное соединение, ИК-спектроскопия, термический анализ, SEM-EDX.

AYRIM 3d-METALLARINING 2-(1-BENZOTRIAZOLIL) ETANAMIN ASOSIDAGI KOMPLEKS BIRIKMALARI TADQIQOTI

Annotatsiya

Maqolada Co(II), Ni(II) Cu(II) va Zn tuzlarining 2-(1-benzotriazolil) ethanamin asosidagi yangi kompleks birikmalari sintez qilingan va ularning tarkibi, tuzilishi va xossalari fizik-kimyoviy metodlar, jumladan: skanerlovchi elektron mikroskop – energiya dispersion tahlil (SEM-EDX), termik analiz va IQ-spektroskopiyasi yordamida o'rganilgan. Metall atomi 2-(1-benzotriazolil) ethanamin molekulasidagi triazol halqasidagi va aminoguruhdagi azot atomlari orqali bidentat hamda suv molekulasidagi kislorod atomlari orqali monodentat koordinatsiyalanishi ko'rsatilgan.

Kalit so'zlar: Co(II), Ni(II) Cu(II) va Zn tuzlari, ligand, 2-(1-benzotriazolil) ethanamin, kompleks birikma, IQ-spektroskopiya, termik analiz, SEM-EDX.

Kirish. Triazol halqasi o'zida turli xil farmakologik ta'sirlarni namoyon etuvchi strukturaviy fragment hisoblanadi. Metall ionlari bilan kompleks hosil qilish orqali yangi sinergetik ta'sirga ega bo'lgan biologik faol birikmalar olish imkoniyati mavjud. Metall ionlari bilan triazol hosilalarining koordinatsiyasi yangi turdagi tuzilmalarga ega bo'lgan kompleks birikmalar sinteziga olib keladi. Bu esa, o'z navbatida, kutilmagan fizik-kimyoviy xossalarga, jumladan, katalitik, magnit yoki optik xususiyatlarga ega bo'lgan materiallar yaratish uchun zamin yaratadi. Ligand tuzilishini o'zgartirish orqali metall ionining koordinatsion qobiliyatini nazorat qilish va shu orqali hosil bo'lgan kompleksning xossalari maqsadli ravishda boshqarish mumkin. Turli funksional guruhlarni kiritish orqali esa, kompleksning eruvchanligi, barqarorligi va biologik nishonga bog'lanishini optimallashtirish imkoniyati paydo bo'ladi.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Bugungi kunda geterotsiklik birikmalar kimyosi organik kimyoning jadal sur'atlar bilan rivojlanayotgan yo'nalishlaridan biri hisoblanadi. Xususan, tarkibida azot atomini tutuvchi geterotsiklik birikmalar samarali dori vositalari sifatida o'z tasdig'ini topgan. Azotli geterotsiklik birikmalar sinfida triazol va uning hosilalari alohida ahamiyat kasb etadi. Adabiyot manbalariga ko'ra, ushbu birikmalar antioksidant, antituberkulyoz, antibakterial, antidepressiya, gerbitsid, fungitsid, ingibitor va boshqa biologik faolliklarni namoyon etadi [1-7].

Mazkur tadqiqotning maqsadi ayrim 3d-oraliq metallarning 2-(1-benzotriazolil)ethanamin (L) asosida yangi metallokompleks birikmalarini sintez qilish, ularning tarkibi va tuzilishini fizik-kimyoviy usullar yordamida o'rganish hamda kompleks hosil bo'lish qonuniyatlarini aniqlashdan iborat.

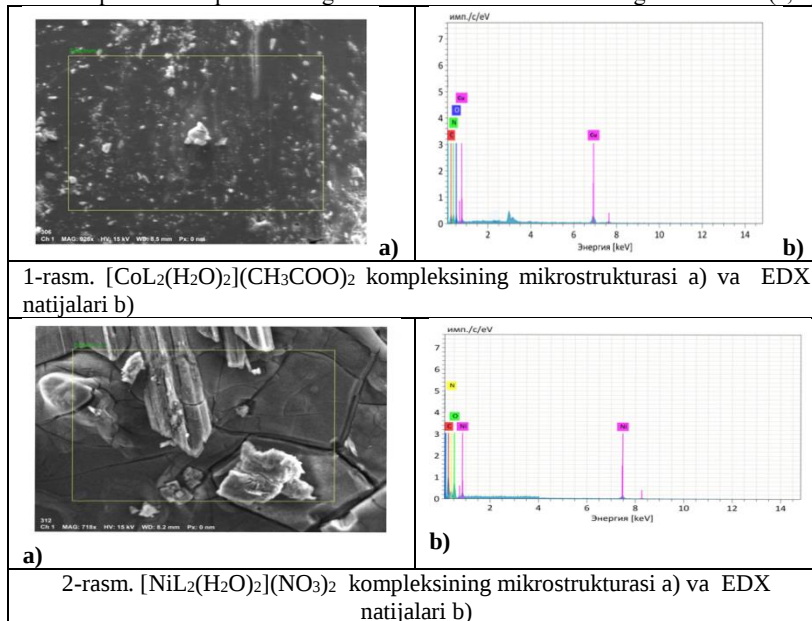
Tadqiqot metodologiyasi. Ushbu maqsadga erishish uchun 3d-metall tuzlarining 2-(1-benzotriazolil)ethanamin bilan kompleks birikmalarini sintez qilish usullari ishlab chiqilgan va sintez amalga oshirilgan. Sintez qilingan birikmalarning tarkibi, tuzilishi IQ-spektroskopiyasi, element va termik analizlar yordamida o'rganilgan.

Kompleks birikmalar sintez qilish uchun metallarning kristallogidrat ko'rinishidagi tuzlaridan: Co(II), Ni(II) va Cu(II) va Zn nitrat va xlorid «k.a.t.» markasidan foydalanildi.

Mis (II) xloridning 2-(1-benzotriazolil)ethanamin asosidagi kompleks birikmasining sintezi quyidagi metodika bo'yicha sintez qilindi: mis (II) xloridi (0,001 mol) eritmasi 15 ml etanolga eritilib, uning ustiga M:L 1:2 molyar nisbatda (0,002 mol) ligand 2-(1-benzotriazolil)ethanaminning 20 ml etanolidagi eritmasi tomchilatib qo'shildi. Aralashma 1.5 soat davomida qaynatilib, issiq holda filtrlandi va kristallanish uchun olib qo'yildi. Besh kundan keyin yashil rangdagi mayda kristallar tushdi, so'ngra bir necha marta etanol bilan yuvildi. Mahsulotning unumi 65 % ni va T_{suyuq} 261-262°C ni tashkil etdi.

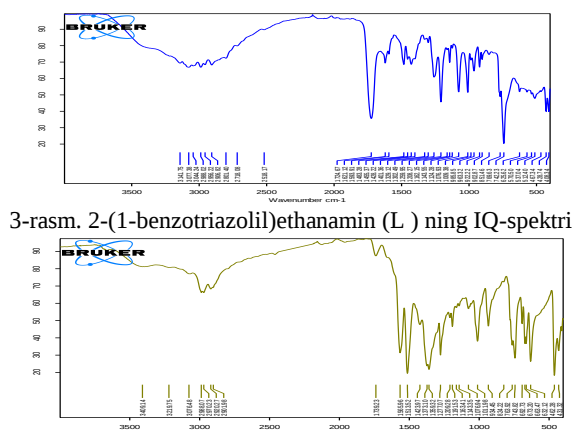
Cu(II), Zn(II), Ni(II) va Co(II) xloridli, nitratli, atsetatli tuzlari L bilan kompleks birikmalari shu tarzda sintez qilindi.

Sintez qilingan komplekslardagi elementlarning miqdorlari (uglerod, azot, kislorod, oltingugurt va metall atomlari) SEM-EDX metodi yordamida analiz qilindi. Komplekslarning mikrostrukturalari va EDX diagrammalari 1 (a, b) rasmlarda keltirildi.



Tahlil va natijalar. Kompleks birikmalar tarkibida metall atomini ligand bilan hosil qilgan kompleks birikmalarning tarkibi va tuzilishini o'rganish bir qancha tadqiqotlarni talab etadi. Ishda 2-(1-benzotriazolil)ethanaminning Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn metallari bilan hosil qilgan kompleks birikmalarining IQ-spektrlari o'rganildi. Metall tuzlari va L bilan etanolli eritmasida M:L 1:2 nisbatda $[\text{ML}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_2$ tarkibga ega bo'lgan kompleks birikmalar sintez qilindi. L - 2-(1-benzotriazolil)ethanamin; M – o'rniaga Co(II), Ni(II) va Cu(II); X - o'rniaga CH_3COOH , NO_3 , Cl.

3-4 rasmlarda 2-(1-benzotriazolil)ethanamin va ular asosida sintez qilingan kompleks birikmaning IQ-spektri natijalari keltirilgan.



4-rasm. $[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ kompleksining IQ- spektri

2-(1-benzotriazolil)ethanaminning IQ-spektri tahlil qilinganda, 2906-3062 cm^{-1} sohada uzun to'liqinli turli intensivdagi chiziqlar benzol halqasidagi C-H guruhining valent tebranishlari borligi aniqlandi. Benzol halqasidagi C-H guruhining deformatsion tebranishlari 1259 cm^{-1} sohada hamda 963 cm^{-1} sohada kuzatiladi. 2-(1-benzotriazolil)ethanaminning benzol halqasidagi C=C guruhi 1455 cm^{-1} sohada valent tebranish kuzatiladi. 2-(1-benzotriazolil)ethanaminning triazol halqasidagi N-N guruhining xarakterli valent tebranish yutilish chiziqlari 1076 cm^{-1} sohada kuzatiladi. 1483 cm^{-1} sohada ligandning triazol

halqasidagi N=N guruhi valent assimetrik hamda 1329 cm^{-1} sohada valent simmetrik tebranishlarni namoyon qiladi. 2-(1-benzotriazolil)ethanaminning benzol halqadagi C-N guruhi $1124\text{--}1208\text{ cm}^{-1}$ sohada valent tebranishlarni kuzatish mumkin.

Metall tuzlarining ligand bilan hosil qilgan kompleks birikmalarining IQ- spektrlari solishtirilganda ayrim spektrlarda yutilish chiziqlari qisqarishi va yoyilishi kuzatildi. 2-(1-benzotriazolil)ethanamin va uning Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn tuzlari bilan kompleks birikmalarining IQ-spektrlarini taqqoslash shuni ko'rsatadiki, $552\text{--}639\text{ cm}^{-1}$ sohalarida IQ-spektrlarda O-M bog'iga tegishli bo'lgan va ligand spektrlarida mavjud bo'lmagan yutilish chiziqlarining kuzatilishi markaziy atom suv molekulasidagi kislorod atomi bilan koordinatsion bog' orqali bog'lanishidan dalolat beradi [8].

[CoL₂(H₂O)₂](CH₃COO)₂ kompleksining IQ-spektrida 2901 cm^{-1} sohada benzol halqasidagi C-H bog'ining valent tebranishlari kuzatiladi. Bundan tashqari, 3409 cm^{-1} keng sohada suv molekulasiga tegishli bo'lgan valent tebranish chastotalari aniqlanadi. Aminoguruhning valent tebranishi ham 3219 cm^{-1} sohada namoyon bo'ladi. Ligandning spektrida kuzatilmagan M-O va M-N bog'larining valent tebranishlarining mos ravishda 632 va 462 cm^{-1} chastotalarda [8] paydo bo'lishi 2-(1-benzotriazolil)ethanamin ligandining benzotriazol halqasidagi azot atomi hamda aminoguruhdagi azot atomi orqali bidentat koordinatsiyasi natijasida barqaror metalloxelatli kompleks hosil qilganligini tasdiqlaydi.

[NiL₂(H₂O)₂](NO₃)₂ tarkibli kompleksning IQ-spektri tahlil qilinganda 2901 cm^{-1} sohada benzol halqasiga tegishli C-H guruhining valent tebranishlari namoyon bo'ladi. Shuningdek, 3335 cm^{-1} keng sohada suv molekulasiga tegishli (OH) valent tebranish chastotalari kuzatiladi. Aminoguruhning 3217 cm^{-1} sohada xarakteristik yutilish chizig'i namoyon bo'ladi. Ligandda uchramagan M-O va M-N bog'larining valent tebranishlari 557 va 433 cm^{-1} sohalarida namoyon bo'lishi 2-(1-benzotriazolil)ethanamin halqasidagi va aminoguruhdagi azot atomlari bilan bidentat holatda koordinatsiyalanganligini ko'rsatadi.

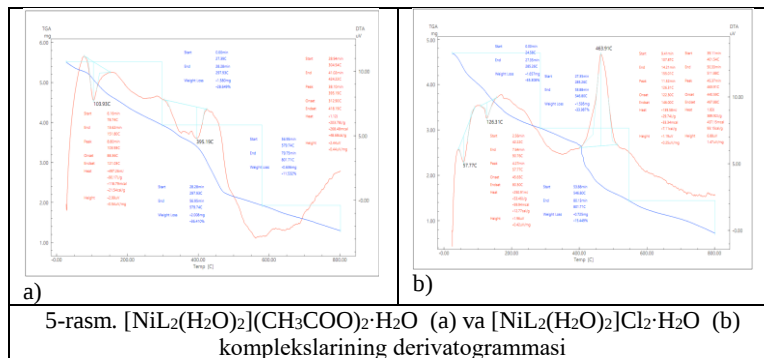
Shunday qilib, IQ-spektroskopik tahlil natijasiga ko'ra komplekslarning IQ-spektrida metall tuzlari 2-(1-benzotriazolil)ethanamin halqasidagi va aminoguruhdagi azot atomlari bilan metall ioni kompleks hosil qilishi aniqlandi. Co(II), Cu(II), Ni(II) metall tuzlarining L asosidagi 1:2 nisbatda M:L kompleks birikma hosil qilib, oktaedr tuzilishli komplekslar hosil bo'lishi xulosa qilindi.

Co(II), Ni(II) Cu(II) va Zn tuzlarining 2-(1-benzotriazolil)ethanamin bilan yangi aralash ligandli komplekslarining termik barqarorligi va tarkibida suv molekullari mavjudligini aniqlash maqsadida termik analiz o'tkazildi.

Termik analiz termoanalitik asbob – derivatografda olib borilib, bir vaqtning o'zida namuna massasining kamayish tezligi, kompleksning parchalanish massasi va termik barqarorligi aniqlanadi. Termik analiz natijasida komplekslarning parchalanishi va suyuqlanishi, ligandlarning koordinatsiyalanish sifati va koordinatsiyalanmasligi, komplekslarning oxirgi mahsulotlari aniqlanadi [9-11].

Termik analiz natijalari: birikmalarni termik parchalanish bilan boruvchi issiqlik effekti tabiati, temperatura effekti intervallari va ularning tabiati, massani mg larda kamayishi 5 (a, b) - rasmlarda keltirilgan.

[NiL₂(H₂O)₂](CH₃COO)₂·H₂O kompleks birikmasining differensial termogravimetrik analiz (DTGA) egri chizig'i tahlili shuni ko'rsatadiki, DTGA egri chizig'ining umumiy parchalanish oralig'i $49,45$ dan $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ gacha bo'lgan temperatura intervaliga mos keladi. Kompleksni qizdirish egri chizig'ida ikkita endoeffekt mos ravishda $103,93$ va $395,19\text{ }^{\circ}\text{C}$ da kuzatildi. Birinchi endoeffekt kompleksning tashqi sferasidagi kristallizatsion surning ajralib chiqishiga mos keladi. Shu bilan birga, ichki sferadagi suvning yo'qotilishi $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ gacha davom etadi. Keyingi termoeffektlar kompleks tarkibidagi ligand molekulasining bosqichma-bosqich parchalanishi bilan izohlanadi. $297,93\text{--}579,74\text{ }^{\circ}\text{C}$ intervalda termogravimetrik (TG) egri chizig'i bo'yicha eng ko'p massa yo'qotilishi $36,41\%$ ni yoki $2,008\text{ mg}$ ni tashkil etadi. Keyingi 580 va $801\text{ }^{\circ}\text{C}$ oraliqdagi effektlar ligandni parchalanish mahsulotlarining yonishiga mos keladi va massaning $11,532\%$, $0,636\text{ mg}$ yo'qotilishi kuzatiladi. Termoliz mahsuloti sifatida nikel(II) oksidi qoladi.

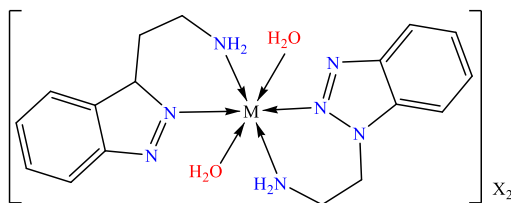


5-rasm. [NiL₂(H₂O)₂](CH₃COO)₂·H₂O (a) va [NiL₂(H₂O)₂]Cl₂·H₂O (b) komplekslarining derivatogrammasi

Komplekslarning derivatografik tahlili natijasida namunaning massasi, komplekslarning parchalanish massasi va komplekslarning termik barqarorligi harorat ortgani sari o'zgarib borishi aniqlandi. Shunday qilib, derivatografik tahlil natijasiga ko'ra, kompleks birikmalarining parchalanishi natijasida, dastlab tashqi sferadagi suv, keyin ichki sferadagi suv molekullari, keyingi bosqichlarda esa organik qismlarning parchalanishlari kuzatildi. Termoliz mahsulotlari sifatida esa metall oksidlari qolganligi xulosa qilindi.

Xulosa va takliflar. Sintez qilingan kompleks birikmalarining tarkibi, tuzilishi va xossalari zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqotlar bilan o'rganilganda kompleks birikmalar tarkibida metall tabiatining ta'siri kuzatilmadi. Sintez qilingan kompleks birikmalar tarkibida metall atomlari ikkita 2-(1-benzotriazolil) ethanamin bidentat va ikkita suv molekulasini monodentat koordinatsiyalanib, barqaror metalloxelat hosil qilganligi ko'rsatildi. Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn tuzlari asosida olingan kompleks birikmalar tarkibida ichki sferada kristallizatsion suv molekulasini joylashganligi kuzatildi. Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn tuzlari asosida olingan kompleks birikmalar tarkibida 2-(1-benzotriazolil)ethanamin bidentat va ikkita suv molekulasini monodentat koordinatsiyalanganligi ko'rsatildi.

Fizik - kimyoviy tadqiqotlar asosida kompleks birikmaning tuzilishi metall – ligand 1:2 nisbatda birikkanligi xulosa qilindi va sintez qilingan kompleks birikmalarining tuzilishi quyidagicha tavsiya qilindi:



Bu yerda, M - o'rnida Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn

ADABIYOTLAR

1. Hanif M., Chohan Z.H. Design, spectral characterization and biological studies of transition metal(II) complexes with triazole Schiff bases *Spectrochim // Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2013. – V.104. – P.468-476.
2. Narsimha S., Satheesh K.N., Kumara S.B. Vasudeva R. N., Althaf S.K., Hussain M., Srinivasa R. Indole-2-carboxylic acid derived mono and bis 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles: Synthesis, characterization and evaluation of anticancer, antibacterial, and DNA-cleavage activities // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters.* – 2016. – №26(6). – P 1639-1644.
3. Zhang S., Xu Z., Gao C., Ren Q., Chang L., Lv Z., Feng L. Triazole derivatives and their anti-tubercular activity // *European Journal of Medicinal Chemistry.* – 2017. – V. 138. – P. 501-513.
4. Ali A., Al-Hassani R., Hussain D., Jabir M. Anti-Proliferative Activity and Tubulin Targeting of Novel Micro and Nanoparticles Complexes of 4-Amino-3-Thion-1, 2, 4-Triazole Derivatives // *Nano Biomedicine and Engineering.* – 2020. – V.12(1). – P.75-89.
5. Chelamalla R., Akena V., Manda S. Synthesis of N'-arylidene-2-(5-aryl-1H-1, 2, 4-triazol-3-ylthio) acetohydrazides as antidepressants // *Med Chem Res.* – 2017. – V.26(7). – P.1359-1366.
6. Krzysztof S., Jarosław S., Anna K., Ewa K. Syntheses of Novel 4-Substituted N-(5-amino-1H-1,2,4-triazol-3-yl)pyridine-3-sulfonamide Derivatives with Potential Antifungal Activity // *Molecules.* – 2017. – V.22(11). – P. 1926-1945.
7. Narsimha S., Satheesh K.N., Kumara S.B. Vasudeva R. N., Althaf S.K., Hussain M., Srinivasa R. Indole-2-carboxylic acid derived mono and bis 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles: Synthesis, characterization and evaluation of anticancer, antibacterial, and DNA-cleavage activities. // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters.* – 2016. – №26(6). – P.1639-1644.
8. Накамото К. ИК спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир. – 1996. – 206 с.
9. Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. Москва: Изд-во МГУ, 1987. – 190 с.
10. Шаталова Т.Б., Шляхтин О.А., Веряева Е. Методы термического анализа. – Москва: 2011. – 72 с.
11. Кукушкин Ю.Н., Ходжаев О.Ф., Буданов В.Ф., Парпиев Н.А. Термолиз координационных соединений. Ташкент: Наука, 1986. –198 с.



UDK: 661.728.7, 661.728.8

Diloram ALIQULOVA,
Termiz davlat muhandislik va agrotekhnologiyalar universiteti katta o'qituvchisi
E-mail: aliqulovadiloram74@gmail.com
Sayyora DURMANOVA,
Termiz davlat muhandislik va agrotekhnologiyalar universiteti katta o'qituvchisi
Hakim BURIEV,
Termiz davlat muhandislik va agrotekhnologiyalar universiteti katta o'qituvchisi
Nurmamat BOBOMURODOV,
Termiz davlat muhandislik va agrotekhnologiyalar universiteti o'qituvchisi
Maxliyo ABDULLAEVA,
Termiz davlat muhandislik va agrotekhnologiyalar universiteti tayanch doktoranti

Termiz davlat universiteti professori Sh.Qosimov taqrizi asosida

ION SUYUQLIGI MUHITIDA SHOLI POYASIDAN MONOSAXARIDLAR OLISH TEXNOLOGIYASI

Annotatsiya

Sholi poyasi odatda dalalarni tozalash maqsadida yoqib yo'boriladi va ekologiyaga jiddiy zarar etkaziladi. Mazkur ishda shu masalalarni hal qilish uchun tadqiqotchilar sanoat uchun ahamiyati kam bo'lgan sholi poyasidan qimmatli monosaxaridlar ajratib olish texnologiyasini keltirishgan. Sholi poyasi Surxondaryo viloyatining sholi etishtiradigan dalalaridan olingan. Ion suyuqligi sifatida dimetilsulfoksid karbamid ishlatilgan.

Kalit so'zlar: triftoirsirka kislota, eritma, gidroliz, arabinoza, ksiloza, glyukoza, mannoza, galaktoza, tabiiy polimer, sholi poyasi, dimetilsulfoksid, karbamid.

TECHNOLOGY FOR EXTRACTION OF MONOSACCHARIDES FROM RICE STEM IN AN IONIC LIQUID ENVIRONMENT

Annotation

Rice stalks are usually burned to clear fields, causing serious damage to the environment. In this work, to solve these problems, researchers have proposed a technology for extracting valuable monosaccharides from rice stalks, which are of little industrial importance. Rice stalks were obtained from rice fields in Surkhandarya region. Dimethyl sulfoxide urea was used as the ionic liquid.

Key words: Trifluoroacetic acid, solution, hydrolysis, arabinose, xylose, glucose, mannose, galactose, natural polymer, rice stalk, dimethylsulfoxide, urea.

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МОНОСАХАРИДОВ ИЗ СТЕБЛЯ РИСА В СРЕДЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

Аннотация

Для очистки полей стебли риса обычно сжигают, что наносит серьезный экологический ущерб. В данной работе для решения этих проблем исследователи внедрили технологию извлечения ценных моносахаридов из стеблей риса, которые не имеют большого промышленного значения. Стебли риса были взяты с рисовых полей Сурхандарьинской области. В качестве ионной жидкости использовали диметилсульфоксид, мочевины.

Ключевые слова: трифторуксусная кислота, раствор, гидролиз, арабиноза, ксилоза, глюкоза, манноза, галактоза, природный полимер, стебель риса, диметилсульфоксид мочевины.

Kirish. Hozirgi vaqtda jahon miqyosida kimyo va biokimyo sanoatni rivojlantirishda mahalliy xom-ashyolardan foydalanish ayniqsa selluloza tarkibidagi bir nechta quyimolekular moddalarni zamonaviy texnologiyalar yordamida ekologik jihatdan toza holda ajratib olish dolzarb vazifalardan biridir. Selluloza tarkibidagi quyimolekular moddalarni fraksiyalarga ajratish erituvchilarni qo'llash orqali amalga oshiriladi. Zamonaviy texnologiyalarda selluloza massasini atmosfera bosimi va past haroratlarda ishlov berish orqali yuqori samaradorlikga erishish mumkin.

Adabiyotlar tahlili. Sholi poyasidan turli miqdordagi birikmalarni ajratib olish hisobiga sanoatda uning o'rini oshirish mumkin. Ion suyuqligi yordamida qamish, payraha va kanaf hamda boshqa o'simliklar poyasidan birikmalarni ajratib olish imkoniyati mavjudligi aniqlangan [1]. Sholi poyasi tarkibidagi sellulozaning erish jarayoni molekular vodorod bog'larini buzilishi bilan boradi. Lignin selluyulozali xom ashyosiga IS (ion suyuqligi) sharoitida ishlov berish ilmiy jihatdan asoslangan bo'lib, sanoat miqyosida qo'llash istiqbolli ahamiyatga ega [2]. Buni amalga oshirish uchun IS sifatida dimetilsulfoksid karbamid qo'llanildi. Dimetilsulfoksid karbamid muhim bioparchalovchi erituvchi bo'lib boshqa vakillariga qaraganda zararli tomoni kamroq. Kuchli erituvchi sifatida sellulozani fraksiyalarga ajratishda yuqori samara berishi isbotlangan [3].

Tadqiqot metodologiyasi. Sholi poyasi Surxondaryo viloyatining sholi etishtiradigan dalalaridan olindi. Ion suyuqligi sifatida dimetilsulfoksid karbamid ishlatildi. Ultratovush bilan ishlov berish haroratlar intervali 80-140°C bo'lganida va 5 dan 20 daqiqagacha ish chastotasi 45 kGs va quvvati 10, 30 va 50 Vt bo'lgan ultratovushli dispergator UZDN-2T yordamida amalga oshirilgan.

Sholi poyasi ion suyuqligida 5, 10, 15 daqiqa davomida 80, 110, 140°C haroratda 10, 30, 50 Vt ultratovushli nurlanishida uch xil sharoitda ishlov berildi. Hosil qilingan tabiiy polimerlar trifloruksus kislota yordamida gidroliz qilindi [4].

Tahlil va natijalar. Olingan natijalarga qaraganda, ultratovushdan foydalanish mahsulot unumining ortishiga yordam beradi, hamda ishlov berish muddatini qisqartiradi. Sholi poyasini 100 °C da 15 daqiqa davomida 10 Vt quvvatda ultratovush bilan ishlov berilganida mahsulot chiqishi 52,6% ga erishildi, oddiy sharoitda 60 daqiqa davomida ishlov berilganida 43,1% ni tashkil qildi.

Ultratovush quvvatning 50 Vt ga oshirilsa bilan mahsulot unumi 63,1% gacha ko'tariladi. Ultratovush quvvatini 50 vt ga ortishi 15 daqiqa ichida gemitsellyuloza 6 % ga, lignin 10 % ga oshishi isbotlandi. Ultratovush bilan ishlov berishda lignin va gemitsellyuloza o'rtasidagi o'zaro bog'larlarining samarali uzilishiga bog'liq bo'ladi. Oddiy sharoitda ya'ni ultratovushsiz sholi poyasiga ishlov berish 7 soat ko'proq vaqt talab qilinadi. Demak ion suyuqligida sholi poyasini eritish uchun ultratovushdan foydalanish vaqtni 5-6 soatgacha tejash imkoniyatini beradi. Sholi poyasiga oddiy sharoitda 100°C da 1 soat davomida ishlov berishsa, 5,9 % atrofida lignin fraktsiyaga ajraladi, agarda 10 Vt quvvatga ega ultratovushdan foydalanilsa 15 daqiqada 10% gacha oshadi.

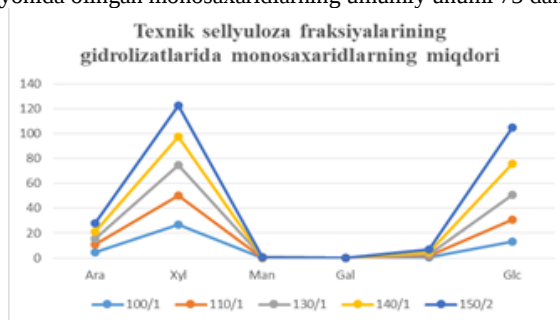
Trifloruksus kislota eritmasi bilan gidrolizlanishi mumkin bo'lgan tabiiy polimerlarning ulushi texnik selluloza (TS) fraksiyasi tarkibidagi massaning taxminan 64% ni tashkil qiladi. Lignin va gemitsellyulozadan ajralish natijasida TC fraktsiyasida gidrolizlanadigan polisaxaridlarning ulushi issiqlik bilan ishlov berishdan keyin va vodorod tarmog'i ulanishlarining mustahkamligi zaiflashishi tufayli ortadi. Natijada, polisaxaridlar miqdori kamayganiga qaramay, fraksiyaning kislotali gidrolizlanishidan keyin monosaxaridlarning ajralishi ortadi (1-jadval).

1-jadval.

Texnik selluloza (TS) fraksiyalarining gidrolizatlaridagi monosaxaridlar miqdori

Harorat va vaqt, °C/s	Tarkib, % og'irlik.					Jami, % og'irlik.
	Arabinoza	Ksiloza	Mannoza	Galaktoza	Glyukoza	
110/1	5,02	26,77	0,04	0,60	12,89	46,02
120/1	5,96	25,02	0,05	1,04	17,86	50,21
140/1	5,00	23,98	0,30	1,49	20,10	51,02
145/1	6,00	23,05	0,02	1,60	24,99	54,86
140/2	6,5	25,59	0,40	2,51	28,91	64,21

Monosaxaridlarning chiqarilishining ko'payishi texnik selluloza gidrolizi tufayli yuzaga keladi, bu gidrolizatlar tarkibidagi glyukoza ulushini 110 ° C (1 soat) da 12,89 % dan 145 ° C da 24,99 % gacha oshirishni ta'minlaydi. Gemitsellyuloza texnik tsellyulozaga qaraganda trifloroatsetik kislota bilan oson gidrolizlanadi. 2-jadvalda keltirilgan natijalardan ko'rinish turibdiki, GS fraksiyalarini gidrolizlash jarayonida olingan monosaxaridlarning umumiy unumi 73 dan 82% gacha o'zgarib turadi.



1-rasm. TS gidrolizlanishida monosaxaridlarning miqdori

Tadqiq qilinayotgan haroratlar oralig'ida monosaxaridlarning umumiy miqdorida ksiloza va glyukoza miqdori yo'qori ekanligini ko'arabinoza 69,8 va ksiloza 51,8 % gacha kamayganligi ko'rinish mumkin.

Gidrolizning monosaxaridlari tarkibida glyukoza, ksiloza va arabinozaning nisbatan yuqori miqdori qayd etilgan, fraksiyada gemitsellyuloza (GS)lar mavjudligidan dalolat beradi.

2-jadval.

Gemitsellyuloza (GS) fraksiyasi tarkibidan ajartib olingan monosaxaridlar miqdori

Harorat va vaqt, °C/s	Tarkib, % og'irlik.	Jami, % og'irlik.

	Arabinoza	Ksiloza	Mannoza	Galaktoza	Glyukoza	
100/1	5,98	66,11	0,21	2,10	4,70	77,98
120/1	6,02	63,19	0,21	1,31	5,99	77,57
140/1	6,59	57,49	0,20	2,31	7,81	73,31
150/1	7,31	54,01	0,30	3,02	12,01	75,75
140/2	7,02	67,02	0,34	2,59	5,61	82,00

Monosaxaridlarning etakchi tarkibiy qismlaridan biri ksiloza bo'lib, bu bizga gemitsellyuloza fraktsiyalarida ko'p miqdorda ksilan borligini taxmin qilish imkonini beradi. Qayta ishlash haroratining oshishi bilan ksiloza miqdorining pasayishi furan hosilalari va kimyoviy jarayonlarning boshqa bir qator inhibitörlerinin shakllanishi bilan ikkilamchi o'zgarishlar tufayli yuzaga kelishi mumkin.

Arabinoz miqdori harorat va ishlov berish muddatiga bog'liq emas va 5,9 dan 7,2% gacha. Shunga o'xshash miqdor glyukoza tarkibida mavjud. Juda oz miqdorda galaktoza va mannoz ham aniqlangan. GS fraksiyalarining gidrolizi paytida monosaxaridlarning maksimal rentabelligi guruch poyalarini dimetil sulfoksid muhitida 140 ° C da 2 soat davomida davolashdan keyin olingan va fraksiyaga nisbatan 81,2% ni tashkil etgan. Ksiloza va arabinoza GS fraksiyasida ikkinchisi asosiy monosaxaridlardir, chunki gidrolizat fraksiyasidagi glyukoza miqdori 5% dan oshmaydi. GS fraksiyasi tarkibida massaning 80% dan ko'prog'ini trifloroksis kislota eritmasi bilan gidrolizlanib arabinoza, ksiloza, glyukoza, mannoza va galaktoza hosil qiladigan tabiiy polimerlar tashkil qiladi.

3-jadval.

Guruch poyalarini ultratovushli termik ishlov berishdan keyin ajratilgan mahsulotlarning tarkibi.

Fraksiya	Fraksiyalarning chiqishi, %.	Monosaxaridlar, % og'irlikda.				
		Arabinoza	Ksiloza	Mannoza	Galaktoza	Glyukoza
Fraksiya TS	63.6	5,90	27,30	0,44	2,09	24,10
Fraksiya GS	20.7	7,10	67,80	0,19	1,65	4,80

Jadvalda berilgan ma'lumotlardan ko'rinish turidagi sholi poyasidan olingan polisaxaridlardan TS fraksiyasi 63,6% ni, GS fraksiyasi esa 20,7% ni tashkil qilgan. Polisaxaridlarning monosaxaridlarga parchalanish foizidan ko'rish mumkinki monosaxaridlarning yetakchi komponentlaridan biri ksiloza hisoblanib (27,30 va 67,80 %), bu gemitsellyuloza fraksiyalari tarkibidagi ksilanning ko'p miqdorda ekanligini taxmin qilishga imkon beradi.

Arabinozaning miqdori harorat va ishlov berish davomiyligiga bog'liq emas va 5,9 dan 7,2 % gacha oraliqda bo'ladi. Shunga o'xshash miqdor glyukozada uchraydi. Juda ham kam miqdorda galaktoza va mannoza ham aniqlangan.

Xulosalar. Tadqiqot natijasida ultratovush quvvati 50 Vt da 15 daqiqa davomida 100°C da ishlov berilganda texnik selluloza, gemitsellyuloza va lignindan 71,2% gacha tozalangandi. Shu bilan birga fraksiyaning unumdorligi 47,5% ni tashkil etdi. Bunda shu narsa ma'lum bo'ldiki, dastlabki sholi poyasi tarkibidagi selluloza miqdori ham 47,5% atrofida tashkil qilgan bo'lsa sholi poyasi tarkibidagi birikmalar ion suyuqligi yordamida ultratovush bilan ishlov berilganda 90% dan yuqori darajada mahsulot ajratib olingan.

ADABIYOTLAR

- Smuga-Kogut M, Walendzik B, Lewicka-Rataj K, Kogut T, Bychto L, Jachimowicz P, Cydzik-Kwiatkowska A. Application of Proton Ionic Liquid in the Process of Obtaining Bioethanol from Hemp Stalks. *Energies*. 2024; 17(4):972.
- Mohammed, A. A. B. A., Omran, A. A. B., Hasan, Z., Ilyas, R. A., & Sapuan, S. M. (2021). Wheat Biocomposite Extraction, Structure, Properties and Characterization: A Review. *Polymers*, 13(21), 3624.
- Wawer, Jaroslav, Jakub Karczewski, Robert Aranowski, Rafał Piątek, Danuta Augustin-Nowacka, and Piotr Bruździak. "Influence of Urea and Dimethyl Sulfoxide on K-Peptide Fibrillation". *International journal of molecular sciences*, vol. 23, 2022, p. 3027.
- Аликулова Д.А., Урозов М.К., Курбанова Р.И. Термическая обработка рисовой соломы в ионной жидкой среде на основе хлорида 1-бутил-3-метилимидазола. *Универсальный журнал «научные исследования»*. Серия Том 1 Выпуск. 1.02.2023. 299-290.
- Hakimov M., Siddiqov G., Rahmonberdieva R., Siddiqova A. *Scutellaria cordifrons* o'simligi yer ustki qismining polisaxaridlari. *NamDU ilmiy axborotnomasi - Научный вестник НамГУ* 2018 yil 2-son 1-qism.



UDK: 577.1(616.83)

Sanobar AMANBAYEVA,
Qo'qon universiteti Andijon filiali tayanch doktoranti
E-mail: kuafbiochemistry@gmail.com
Muhammadjon MUSTAFAKULOV,
Biofizika va biokimyo instituti katta ilmiy xodimi, PhD

Andijon davlat universiteti professori D.To'ychiyeva taqrizi asosida

AMMONIA TRANSPORT IN ORGANISMS AND ITS INDICATORS IN NEURODEGENERATIVE DISEASES

Annotation

In this study, ammonia levels were investigated in rats with artificially induced Alzheimer's disease. The results showed a significant increase in ammonia concentration in the brain and blood of diseased animals. This indicates that impaired ammonia metabolism may influence the development of Alzheimer's.

Key words: Alzheimer, ammonia, hippocampus, brain cortex, ammonia metabolism.

ТРАНСПОРТ АММИАКА В ОРГАНИЗМАХ И ЕГО ПОКАЗАТЕЛИ ПРИ НЕЙРОДЕГЕНЕРАТИВНЫХ ЗАБОЛЕВАНИЯХ

Аннотация

В данном исследовании изучался уровень аммиака у крыс с искусственно индуцированной болезнью Альцгеймера. Результаты показали значительное повышение концентрации аммиака в головном мозге и крови больных животных. Это свидетельствует о том, что нарушение метаболизма аммиака может влиять на развитие болезни Альцгеймера.

Ключевые слова: Альцгеймер, аммиак, гиппокамп, кора головного мозга, метаболизм аммиака.

ORGANIZMLARDA AMMIK TRANSPORTI VA UNING NEURODEGENERATIV KASALLIKLARDAGI KO'RSATKICHLARI

Annotatsiya

Ushbu ishda kalamushlarda sun'iy ravishda hosil qilingan Altsgeymer kasalligida ammiak darajasi o'rganildi. Natijalar kasal hayvonlarning miya va qonida ammiak miqdori sezilarli darajada oshganini ko'rsatdi. Bu ammiak almashinuvining buzilishi Altsgeymer rivojlanishiga ta'sir qilishi mumkinligini ko'rsatadi.

Kalit so'zlar: Altsgeymer, ammiak, gippokamp, bosh miya korteksi, ammiak metabolizmi.

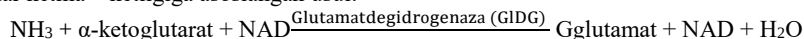
Kirish. Altsgeymer kasalligi (AK) progressiv neurodegenerativ kasallik bo'lib, kognitiv funksiyalarning asta-sekin yo'qolishiga olib keladi. Ushbu kasallikning patogenezi murakkab va to'liq o'rganilmagan. So'nggi tadqiqotlar ammiak (NH_3) metabolizmining buzilishi AK rivojlanishida muhim rol o'ynashi mumkinligini ko'rsatmoqda [16]. Ushbu tadqiqotda AK modelidagi hayvonlar qonida NH_3 miqdori o'rganildi. Tadqiqot 67 ta hayvonda o'tkazildi va ularning qonidagi NH_3 miqdori o'Ichandi. Olingan natijalar zamonaviy adabiyotlar bilan solishtirildi. NH_3 va neyrotoksiklik: So'nggi tadqiqotlar NH_3 ning neyronlarga toksik ta'sirini tasdiqlaydi. NH_3 oksidlovchi stressni kuchaytiradi, mitoxondrial disfunktsiyani keltirib chiqaradi va neyronlarning sinaptik funksiyasini buzadi [14]. AK patogenezida NH_3 roli: Tadqiqotlar NH_3 beta-amiloid to'planishini kuchaytirishi va tau oqsilining giperfosforillanishiga olib kelishi mumkinligini ko'rsatdi. Bu esa AKning asosiy patologik belgilaridir. NH_3 va kognitiv buzilishlar: Klinik tadqiqotlar NH_3 darajasining oshishi kognitiv buzilishlar bilan bog'liqligini ko'rsatdi [17]. NH_3 ni kamaytirish strategiyalari: So'nggi tadqiqotlar NH_3 ni kamaytirishga qaratilgan terapevtik strategiyalarni o'rganmoqda. Ammiak NH_3 darajasini kamaytirishga yordam berishi mumkin bo'lgan dori preparatlar ustida tadqiqotlar olib borilmoqda [18].

Mavzuning dolzarbligi va tadqiqot maqsadi. Eksperimental Altsgeymer modeli hayvonlar qoni va bosh miyaning turli qismlariga ammiakning ta'sirini o'rganish. Organizmlarda ammiak transporti va uning neurodegenerativ kasalliklardagi ko'rsatkichlari nihoyatda dolzarb mavzu hisoblanadi. Ammiak metabolizmining buzilishi turli neurodegenerativ kasalliklarning rivojlanishiga olib kelishi mumkin, shu sababli ushbu mavzu biologiya, tibbiyot va nevrologiya sohalarida katta qiziqish uyg'otadi. Ammiakning neyronlarga ta'sirini tushunish va uning transport mexanizmlarini o'rganish neurodegenerativ kasalliklarni davolashning yangi usullarini ishlab chiqishga yordam beradi. Ammiakning to'qimalardan jigarga va buyraklarga transport shakllari glutamin va alanin hisoblanadi, kamroq miqdorda asparagin va glutamat, shuningdek, qonda oz miqdorda erkin shaklda ammiak mavjud. Glutamin va alanin eng ko'p uchraydigan transport shakllari bo'lib, ular qondagi barcha aminokislotalarning 50% gacha qismini tashkil qiladi. Glutaminning asosiy qismi mushaklar va nerv to'qimalaridan keladi, alanin esa mushaklar va ichak devoridan amin azotini olib yuradi [11, 12, 13]. Ammiakning transport shakllari bilan bog'liq reaksiyalar asosan ayrim to'qima va organlarga bog'liq. Ammiakni transport qilish uchun maqsadli organlar jigar, buyraklar va ichakdir. Jigarda boshqa muhim metabolik jarayonlar bilan bir qatorda, asparagin va glutamin mos ravishda asparaginaza va glutaminaza fermentlari ta'sirida deaminatsiyalanadi, hosil bo'lgan ammiak siydik sintezida ishlatiladi. Alanin α -ketoglutarat bilan transaminlanish reaksiyalariga kirishadi. Glutamin kislota oksidlovchi dezaminlanish uchraydi. Organizmda aminokislotalarning katabolizmi va ovqatdan oqsillarni parchalovchi ichak bakteriyalarining faolligi natijasida hosil bo'lgan ammiak jigar gepatotsitlari tomonidan karbamidga aylanadi va zaharililigini yo'qotadi. Sog'lom odamda qondagi ammiak konsentratsiyasi past bo'ladi va odatda 50 $\mu\text{mol/l}$ (85

mkg/dl) dan past bo'ladi. Tadqiqotlar shuni ko'rsatdiki, ortiqcha ammiak markaziy asab tizimiga toksik ta'sir ko'rsatishi mumkin va unga hamroh bo'lgan klinik ko'rinish odatda nevrologik xususiyatga ega. Ammiak darajasining oshishiga quyidagilar sabab bo'lishi mumkin: (I) tug'ma metabolik kasalliklar: yoki (II) boshqa kasalliklar. Qondagi ammiakning ko'tarilgan darajasi Reye sindromi, virusli gepatit yoki sirroz bilan bog'liq og'ir jigar yetishmovchiligida ham kuzatilishi mumkin. Ammiak darajasi ortishi, ya'ni giperammoniyemiya - yangi tug'ilgan chaqaloqlarda ammiak darajasi 100 mkmol/l dan va kattalarda 50 mkmol/l dan yuqori bo'lgan holat [3]. Giperammoniyemiya sindromining dastlabki ko'rinishlari uchdan bir hollarda erta yangi tug'ilgan davrga to'g'ri keladi. Giperrammoniyemiya – sindromi yangi tug'ilgan davrida ko'pincha markaziy asab tizimining (MAT) turli darajadagi depressiyasi, hatto komagacha (75%), tutqanoq sindromi (55%) va qusish (40%) shaklida namoyon bo'ladi. Organizmda noto'g'ri ishlayotgan katabolizm jarayonlari natijasida hosil bo'lgan ortiqcha ammiak miqdori jiddiy biokimyoviy muammo hisoblanadi. Bu ammiakning toksikligi va birinchi navbatda, markaziy asab tizimiga (MAT) ta'siri bilan bog'liq [1, 2]. Bu holat turli patologiyalarga hamroh bo'lishi mumkin. Birinchi navbatda, bu irsiy moddalar almashinuvi kasalliklari (IMAK) bo'lib, ular har xil yoshda namoyon bo'lishi mumkin, ammo eng og'ir oqibatlar yangi tug'ilgan davrida namoyon bo'ladigan kasalliklarda kuzatiladi. Demak bundan, ammiak miqdorining balandligi birinchi turi genetik omillarga bog'liq ekanini xulosa qilish mumkin. Ikkilamchi giperammoniyemiya jigarining shikastlanishi yoki valproat kislotasi preparatlari kabi dorilarni qabul qilish bilan bog'liq [5]. Qondagi ammiak konsentratsiyasining ko'payishi miyadagi ammiak darajasining oshishiga olib keladi [6], bu esa oxir – oqibat eritrositlarning shishishi, gemato – ensefalik to'siqning o'tkazuvchanligining oshishi, serebral metabolizm va neyrotransmissiyaning o'zgarishi, shuningdek, miya shishishiga sabab bo'ladi [7, 8]. Ammiak, shuningdek, eritrositlarda kaliyning buferlanishini buzadi. Natijada hujayradan tashqari kaliy konsentratsiyasining oshishi va neyronal Na⁺; K⁺; Cl⁻ kotransporterning giperfaollashuvi kortikal ingibitor neyron mediator o'tkazuvni yomonlashtiradi va tutqanoqlarga olib keladigan nevrologik disfunktsiyani keltirib chiqaradi [8, 9]. Bosh miyani yuqori ammiak darajasidan himoya qiluvchi to'siq eritrositlardagi glutaminsintaza faolligidir. Biroq, bu detoksikasiya tizimining cheklanishi eritrositlarda glutamin to'planishi natijasida yuzaga keladigan osmotik stressdir (ammiak–glutamin–miya shishi gipotezasi) [10].

Material va metodlar. Tadqiqotlar O'zbekiston Milliy universiteti huzuridagi Biofizika va biokimy o'z MU instituti Metabolomika laboratoriyasida oq kalamushlarda olib borildi. Tajribalarda jami 24 ta 324±16 g kalamushlardan foydalanildi. Tadqiqotlar sanitariya qoidalari va laboratoriya hayvonlariga insoniy munosabatda bo'lish standartlari va Helsinki Deklaratsiyasi (Butun Jahon Tibbiyot Assotsiatsiyasi, Edinburg, 2000 y.), Xalqaro tibbiy ilmiy jamiyatlar kengashi (CIOMS; the council for international organizations of medical sciences) va eksperimental hayvonlarni saqlash va ularda tadqiqotlar olib borishda xalqaro «Guide for the Care and Use of Laboratory Animals», qoidalarga muvofiq amalga oshirildi. Tadqiqot hayvonlarida Alsgeymer kasalligi modelini chaqirish uchun neyrotoksin streptozotsindan foydalanildi. Tajriba uchun ajratilgan kalamushlar guruhlariga ajratildi: I guruh – nazorat (n=11), II guruh – tajriba (Alsgeymer, n=15), III guruh – tajriba (Alsgeymer+ Kversetin n=15) (Kv), IV guruh – tajriba (Alsgeymer+ X-2 C.M.K (1:9), n=14), V guruh- tajriba (Alsgeymer+X-2 C.M.K (1:5), n=17) guruhlariga bo'lindi. Alsgeymer kasalligining modelini chaqirish uchun streptozotsin 3 mg/kg miqdorda burun orqali yuborilgandan keyin 14 kun o'tib, III guruhdagi kalamushlarga 14 kun mobaynida bir haftadan so'ng, X-2 C.M.K (1:5) (50 mg/kg), IV guruhdagilarga X-2 C.M.K (1:9) (40 mg/kg) og'iz bo'shlig'i orqali 7 kun davomida peroral yuborildi. Qon plazmasi va to'qima gomogenatidagi ammiak darajasini aniqlash uchun 2 xil usul mavjud bular, bevosita va bilvosita. Ammiakni bilvosita usul bilan aniqlashda birinchi izolyatsiya, masalan, ishqor qo'shib yoki ishqor bilan kationitdan foydalanib, so'ngra uning tarkibini aniqlash. Ammiak konsentratsiyani aniqlash uchun reaktiv Infinity™ Blood Ammiak to'g'ridan – to'g'ri fermentativ reagentidan foydalanildi.

Quyidagi reaksiyalar ketma – ketligiga asoslangan usul:



Biz o'z tadqiqotlarimizda Alsgeymer kasali modelini laborotriya sharoitida tayyorlab bu kasallikda, model hayvon qonidagi, miyaning gippokamp va korteks qismlaridagi ammiak miqdorini aniqladik.

Olingan ma'lumotlar o'rtacha qiymat ± standart og'ish ko'rinishida taqdim etildi. Statistik tahlil dasturi, GraphPad Prism yordamida amalga oshirildi. Guruhlarni taqqoslash uchun statistik mezon, Student T – kriteriyasi ishlatildi. Farqlar p<0,05 da statistik jihatdan ahamiyatli deb hisoblandi.

Olingan natijalar va ularning tahlili: AK modeli: (Modda, masalan, beta-amiloid 1-42) dan foydalanish hayvonlarda AK modelini chaqirish uchun keng tarqalgan usuldir, chunki u AKda kuzatilgan asosiy patologik jarayonlarni taqlid qiladi. NH₃ ni aniqlash [23] orqali aniqlandi. Fermentativ usul biologik namunalarda NH₃ darajasini aniqlash uchun yuqori sezgir va o'ziga xos usuldir. Statistik tahlil: Student t – kriteriyasi ikki guruhni taqqoslash uchun mos usuldir.

1-jadval.

Ekspereimental Alsegeymer modeli hayvonlar qonidagi NH₃ (ammiak) miqdori (mmol/l).

Intakt	Alsgeymer	Alsgeymer +Kv	Alsgeymer + X-2 (1:5)	Alsgeymer + X-2 (1:9)
68,4±3,28	109,60±5,21	100,3±3,59*	92,7±5,48**	95,5±4,07**

Izoh: *-p<0.05; **-p<0.01. nazorat guruhiga nisbatan ishonchlilik darajasi.

Ushbu tadqiqotda olingan natijalar AK modelidagi hayvonlar qonida NH₃ miqdori oshganini ko'rsatdi. Bu natijalar zamonaviy adabiyotlardagi ma'lumotlar bilan mos keladi va NH₃ AK patogenezida muhim rol o'ynashi mumkinligini tasdiqlaydi. Biz tadqiqotimizda AK modelidagi hayvonlar bosh miyasining gippokamp qismida NH₃ miqdori o'rgandik. Tadqiqot 56 ta hayvonda o'tkazildi va ularning gippokampidagi NH₃ miqdori o'lchandi. Olingan natijalar zamonaviy adabiyotlar bilan solishtirildi. Gippokampdagi NH₃ va neyrotoksiklik: Gippokamp NH₃ ning neyrotoksik ta'siriga ayniqsa zaifdir. Tadqiqotlar shuni ko'rsatdiki, gippokampda NH₃ miqdorining oshishi sinaptik plastiklikni buzadi va neyronlarning o'limiga olib keladi [19-20]. NH₃ va kognitiv buzilishlar: Klinik tadqiqotlar NH₃ miqdorining oshishi kognitiv buzilishlar, ayniqsa xotira va fazoviy orientatsiya buzilishlari bilan bog'liqligini ko'rsatdi, bu funksiyalar gippokamp bilan chambarchas bog'liqdir [17]. NH₃ ni kamaytirish strategiyalari: NH₃ miqdorini kamaytirishga qaratilgan terapevtik yondashuvlar, masalan, laktuloza va rifaksimn kabi dorilarni qo'llash AKdagi kognitiv buzilishlarni yumshatish uchun o'rganilmoqda. [18]. Eksperiment modeli tayyor bo'lgandan keyin hayvonlar [anesteziya usuli] bilan anesteziya qilindi. Bosh miya olib tashlandi va gippokamp qismi ajratib olindi. Gippokamp namunalari saqlash usuli, -4°C da saqlandi. Gippokamp namunalari gomogenizatsiya usuli yordamida gomogenizatsiya qilindi. NH₃ darajasi aniqlash usuli, fermentativ kolorimetrik usul yordamida aniqlandi. O'lchovlar spektrofotometrda aniqlandi. Olingan

ma'lumotlar statistik tahlil dasturi, GraphPad Prism yordamida tahlil qilindi. Guruxlar o'rtasidagi farqlar [statistik mezon, Student t – testi] yordamida aniqlandi. $p < 0,05$ qiymati statistik jihatdan ahamiyatli deb hisoblandi.

2-jadval.

Eksperimental Alsegeymer modeli hayvonlar bosh miyasining gippokamp qismida NH_3 (ammiyak) miqdori mkmol/l.

Intakt	Alsegeymer	Alsegeymer +KV	Alsegeymer + X-2 (1:5)	Alsegeymer + X-2 (1:9)
22,5±1,02	39,11±0,88	31,52±1,18**	33,60±1,09***	35,82±1,08**

Izoh: *- $p < 0,05$; **- $p < 0,01$. nazorat guruhiga nisbatan ishonchlilik darajasi.

Ushbu tadqiqotda AK modeli hayvonlar bosh miyasining gippokamp qismida NH_3 miqdori oshganligi aniqlandi. Ushbu natijalar zamonaviy adabiyotlar ma'lumotlari bilan mos keladi va AK patogenezida NH_3 ning mumkin bo'lgan rolini tasdiqlaydi. Olib borilgan ushbu tadqiqotda AK modelidagi hayvonlar bosh miyasining korteks qismida NH_3 miqdori o'rganildi. Tadqiqot 67 ta hayvonda o'tkazildi va ularning korteksidagi NH_3 miqdori o'lgandi. Olingan natijalar zamonaviy adabiyotlar bilan solishtirildi. Korteksdagi NH_3 va neyrotoksiklik: Bosh miya korteksi yuqori kognitiv funksiyalarda muhim rol o'ynaydi va NH_3 ning neyrotoksik ta'siriga ayniqsa zaifdir. Tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki, korteksdagi NH_3 miqdorining oshishi sinaptik uzatishni buzadi va neyronlarning o'limiga olib keladi [21, 22]. Tadqiqotlar korteksdagi NH_3 beta – amiloid to'planishini kuchaytirishi va tau oqsilining giperfosforillanishiga olib kelishi mumkinligini aniqladi, bu esa AKning asosiy patologik belgilaridan biridir Klinik tadqiqotlar NH_3 miqdorining oshishi kognitiv buzilishlar, ayniqsa ijro etuvchi funksiyalar va diqqat buzilishlari bilan bog'liqligini ko'rsatdi, bu funksiyalar bosh miya korteksi bilan chambarchas bog'liqdir. NH_3 miqdorini kamaytirishga qaratilgan terapevtik yondashuvlar, masalan, laktuloza va rifaksiminn kabi dorilarni qo'llash AKdagi kognitiv buzilishlarni yumshatish uchun o'rganilmoqda [18].

Korteks namunalari olish: Model chaqirilgandan keyin 3 hafta o'tgach, hayvonlar anesteziya usuli, droperidol bilan anesteziya qilindi. Bosh miya tezda olib tashlandi va korteksning, frontal korteks qismi ajratib olindi. Korteks namunalari suyuq azotda tez muzlatish usulida saqlash orqali saqlandi. Korteks namunalari gomogenizatsiya buferi va usuli, tris-HCl buferida ultratovushli gomogenizatsiya yordamida gomogenizatsiya qilindi. Ammiak darajasi, fermentativ kolorimetrik to'plam yordamida aniqlandi. O'lchovlar spektrofotometri yordamida amalga oshirildi. Har bir namunadagi oqsil miqdori Bradford oqsil tahlili yordamida aniqlandi va natijalar oqsil miqdoriga normallashtirildi. Olingan ma'lumotlar statistik tahlil qilindi. Guruxlar o'rtasidagi farqlar Mann – Whitney U testi yordamida aniqlandi. $p < 0,05$ qiymati statistik jihatdan ahamiyatli deb hisoblandi.

3-jadval.

Eksperimental Alsegeymer modeli hayvonlar bosh miyasining korteks qismida NH_3 miqdori (mkmol/l)

Intakt	Alsegeymer	Alsegeymer +KV	Alsegeymer + X-2 (1:5)	Alsegeymer + X-2 (1:9)
20,1±0,90	36,51±0,95	29,95±0,98	32,76±1,01	30,08±0,87

Izoh: *- $p < 0,05$; **- $p < 0,01$. nazorat guruhiga nisbatan ishonchlilik darajasi.

Ushbu tadqiqotda AK modeli hayvonlar bosh miyasining korteks qismida NH_3 miqdori oshganligi aniqlandi. Ushbu natijalar zamonaviy adabiyotlar ma'lumotlari bilan mos keladi va AK patogenezida NH_3 ning mumkin bo'lgan rolini tasdiqlaydi.

Xulosa. Ushbu tadqiqot AK modelidagi hayvonlar qonida NH_3 miqdori oshganini ko'rsatdi. Ushbu natijalar NH_3 AK patogenezida ishtirok etishi mumkinligini ko'rsatadi. Bundan tashqari o'rganilgana tadqiqotda AK modeli hayvonlar bosh miyasining gippokamp qismida NH_3 miqdori oshganligini ko'rsatdi. Ushbu natijalar AK patogenezida NH_3 ning mumkin bo'lgan rolini ko'rsatadi. NH_3 miqdorini kamaytirishga qaratilgan keyingi tadqiqotlar AKni davolash uchun yangi strategiyalarni ishlab chiqishga yordam berishi mumkin. Kelgusida NH_3 ni kamaytirishga qaratilgan tadqiqotlar AKni davolash uchun yangi strategiyalarni ishlab chiqishga yordam berishi mumkin. Ushbu tadqiqot AK modeli hayvonlar bosh miyasining korteks qismida NH_3 miqdori oshganligini ko'rsatdi. Ushbu natijalar AK patogenezida NH_3 ning mumkin bo'lgan rolini ko'rsatadi. NH_3 miqdorini kamaytirishga qaratilgan keyingi tadqiqotlar AKni davolash uchun yangi strategiyalarni ishlab chiqishga yordam berishi mumkin.

ADABIYOTLAR

- Nelson D.L. Cox M.M. Lehninger principles of biochemistry. 7th Edition. United States: W.H. Freeman and Co; 2017.
- Brossier D., Goyer I., Ziani L., Marquis C., Mitchell G., Ozanne B., Jouvett P. Influence of implementing a protocol for an intravenously administered ammonia scavenger on the management of acute hyperammonemia in a pediatric intensive care unit. J Inherit Metab Dis 2019; 42(1): 77–85, <https://doi.org/10.1002/jimd.12029>.
- Häberle J. Clinical and biochemical aspects of primary and secondary hyperammonemic disorders. Arch Biochem Biophys 2013; 536(2): 101–108, <https://doi.org/10.1016/j.abb.2013.04.009>.
- Дегтярева А.В., Киртбая А.Р., Соколова Е.В., Балашова Е.Н., Ионов О.В., Высоких М.Ю., Никитина И.В., Зубков В.В. Неонатальная гипераммониемия - транзиторное состояние или маркер наследственных болезней обмена веществ? Неонатология: новости, мнения, обучение 2018; 6(1): 96–102.
- Häberle J., Burlina A., Chakrapani A., Dixon M., Karall D., Lindner M., Mandel H., Martinelli D., Pintos-Morell G., Santer R., Skouma A., Servais A., Tal G., Rubio V., Huemer M., Dionisi-Vici C. Suggested guidelines for the diagnosis and management of urea cycle disorders: first revision. J Inherit Metab Dis 2019; 42(6): 1192–1230, <https://doi.org/10.1002/jimd.12100>.
- Keiding S., Sørensen M., Bender D., Munk O.L., Ott P., Vilstrup H. Brain metabolism of ^{13}N -ammonia during acute hepatic encephalopathy in cirrhosis measured by positron emission tomography. Hepatology 2006; 43(1): 42–50, <https://doi.org/10.1002/hep.21001>.
- Ott P., Vilstrup H. Cerebral effects of ammonia in liver disease: current hypotheses. Metab Brain Dis 2014; 29(4): 901–911, <https://doi.org/10.1007/s11011-014-9494-7>.
- Summar M.L., Mew N.A. Inborn errors of metabolism with hyperammonemia: urea cycle defects and related disorders. Pediatr Clin North Am 2018; 65(2): 231–246, <https://doi.org/10.1016/j.pcl.2017.11.004>.
- Felipo V. Hepatic encephalopathy: effects of liver failure on brain function. Nat Rev Neurosci 2013; 14(12): 851–858, <https://doi.org/10.1038/nrn3587>.

10. Rangroo Thrane V., Thrane A.S., Wang F., Cotrina M.L., Smith N.A., Chen M., Xu Q., Kang N., Fujita T., Nagelhus E.A., Nedergaard M. Ammonia triggers neuronal disinhibition and seizures by impairing astrocyte potassium buffering. *Nat Med* 2013; 19(12): 1643–1648, <https://doi.org/10.1038/nm.3400>.
11. Thomas M. Devlin., *Biochemistry with Clinical Correlations.*, Wiley-Liss 2011,
12. Lubert Stryer, W. H., *Biochemistry*, Freeman-2019
13. David L. Nelson, Michael M. Cox., *Lehninger Principles of biochemistry*, W. H. Freeman-2021
14. C. F. Rose, R. F. Butterworth., *Pathophysiology of ammonia toxicity in hepatic encephalopathy.*, *Metabolic Brain Disease*. volume, issue 34(6), 1647-1661 page, 2019 – Springer.
15. А.Н. Колчина, Е.Е. Яцышина, Диагностика наследственных болезней обмена веществ у новорожденных с синдромом гипераммониемии в дебюте заболевания (пилотное исследование) *Современные технологии в медицине. Журнал* Т.13, №1, 2021)
16. Ming-Yue Li, Jun-Ping Liu Astrocytic urea cycle detoxifies A β -derived ammonia while impairing memory in Alzheimer's disease., *Neurobiology of Aging*, journal: , Elsevier – 2022
17. H. Vilstrup and authours., *Ammonia and Cognitive Dysfunction in Hepatic Encephalopathy.*, *Hepatology journal*, Wiley - 2021.
18. Dhiman, R. K., & mts., *Therapeutic Strategies for Reducing Ammonia Levels in Hepatic encephalopathy.* *Journal of Clinical and Experimental Hepatology*, 12(2), 567-580). (2022).
19. H. Vilstrup., *Hyperammonemia and cognitive dysfunction: the role of the hippocampus.*, *Journal of Hepatology* -2019 Elsevier.
20. A. Albrecht. *Molecular mechanisms of ammonia neurotoxicity in the hippocampus.* *Neurotoxicity Research* – 2022 Springer).
21. C. F. Rose, R. F. Butterworth., *Ammonia-induced alterations in synaptic transmission and plasticity in the cerebral cortex.* *Neurochemical Research.*, - 2019.: Springer.
22. A. Albrecht, S. Rama Rao., *Ammonia neurotoxicity in the cerebral cortex: the role of oxidative stress and inflammation.*, *Journal of Neuroinflammation.*, 2020 – BioMed Central).
23. *Protocols for Determination of Limits of Detection and Limits of Quantitation*, CLSI EP17-A2, 2012.



UDK: 159.9(575.1)

Sanobarxon ATQIYAYEVA,

O'zR FA S.Y. Yunusov nomidagi O'simlik moddalari kimyosi instituti tayanch doktoranti

E-mail: atqiyayevasanobarxon1992@gmail.com

Baxodir OXUNDEDAEV,

O'zR FA S.Y. Yunusov nomidagi O'simlik moddalari kimyosi instituti katta ilmiy xodimi, PhD

Erkin BOTIROV,

O'zR FA S.Y. Yunusov nomidagi O'simlik moddalari kimyosi instituti professori, kimyo fanlari doktori

Asadbek SARABEKOV,

O'zbekiston Milliy universiteti katta o'qituvchisi, PhD

O'zbekiston Milliy universiteti professori, k.f.d T.Xoliqov taqrizi asosida

PEROVSKIA SCROPHULARIFOLIA ILDIZINING KIMYOVIY KOMONENTLARI

Annotatsiya

Mazkur maqola Lamiaceae oilasiga mansub *Perovskia scrophulariifolia* (xapri) ildizlarining kimyoviy tarkibini o'rganishga bag'ishlangan. Ildizlarning metanol ekstraktidan kriptotanshinon, kofein va rozmarin kislotalari, β -stigmasterol va D-pinitol kabi biologik faol birikmalar ajratilgan. Ajratib olingan birikmalarning kimyoviy tuzilishlari UB-, ^1H va ^{13}C YaMR spektrlari, shuningdek, HSQC va HMBS tajribalarini o'rganish natijasida adabiyotlarda keltirilgan ma'lumotlari bilan taqqoslash asosida aniqlangan.

Kalit so'zlar: *Perovskia scrophulariifolia*, kriptotanshinon, rozmarin kislotalari, kofein kislotalari, stigmasterol va D-pinitol.

ХИМИЧЕСКИЕ КОМПОНЕНТЫ КОРНЕЙ PEROVSKIA SCROPHULARIFOLIA

Annotatsiya

Statya posvyashchena izucheniyu ximicheskix komponentov korney *Perovskia scrophulariifolia* (perovskiya norichnikovolistnaya) semeystva Lamiaceae. Iz metanolnogo ekstrakta korney vydeleny biologicheski aktivnyye soedineniya: kriptotanshinon, kofeynaya i rozmarinovaya kisloty, β -stigmasterol i D-pinitol. Stroenie vydelennyyx soedineniy byli identifikirovany na osnovanii izucheniya UF-, ^1H i ^{13}C YaMR-spektrov, takzhe eksperimentov HSQC i HMBS s posleduyushchim sopostavleniem s takovymi literaturnyykh dannyy dlya etix veshchestv.

Ключевые слова: *Perovskia scrophulariifolia*, kriptotanshinon, rozmarinovaya kislota, kofeynaya kislota, stigmasterol i D-pinitol.

CHEMICAL COMPONENTS OF PEROVSKIA SCROPHULARIFOLIA ROOTS

Annotation

The article is devoted to the study of chemical components of *Perovskia scrophulariifolia* roots of the Lamiaceae family. Biologically active compounds were isolated from the methanol extract of the roots: cryptotanshinone, caffeic and rosmarinic acids, β -stigmasterol and D-pinitol. Structure the isolated substances were identified based on the study of UV-, ^1H and ^{13}C NMR spectra, as well as HSQC and HMBC experiments, followed by comparison with literature data for these compounds.

Key words: *Perovskia scrophulariifolia*, cryptotanshinone, rosmarinic acid, caffeic acid, stigmasterol and D-pinitol.

Kirish. *Perovskia* turkumiga mansub o'simliklar (Lamiaceae oilasi) 9 xil yarim buta turlarini o'z ichiga oladi va Markaziy Osiyoning tog'li hududlarida uchraydi [1,2]. Ba'zi olimlar *Perovskia* turkumini *Salvia* turkumi ichida subturkum sifatida tasniflashni taklif qilmoqdalar [3].

O'zbekistonda ushbu turkumning to'rtta turi uchraydi, ulardan *P. angustifolia* va *P. scrophulariifolia* taksonomik jihatdan o'zaro yaqin bo'lib, keng tarqalgan va yirik fitosenozlarni hosil qiladi. *Perovskia scrophulariifolia* (Bunge) – balandligi 60-120 sm ga yetadigan, shox-shabbasi zich tarmoqlangan, mayda gullari va mayda metelchasimon barglari bilan qoplangan yarim buta hisoblanadi. Ushbu tur o'zining dekorativligi va yoqimli ifori bilan qadrlanadi. *P. scrophulariifolia* tog' yonbag'irlaridagi toshloq va shag'alli joylarda, shuningdek, quruq daryo vodiylarida o'sib, Markaziy Osiyoning tog'oldi va o'rta tog' mintaqalarida (Pomir-Oloy va Tyan-Shan) endemik o'simlik sifatida uchraydi. O'zbekistonda ushbu tur Toshkent, Samarqand, Surxondaryo, Qashqadaryo viloyatlari hamda Farg'ona vodiysida tarqalgan. U asalbop, pergabop va bo'yoq beruvchi o'simlik sifatida qadrlanadi [1,3,4].

Xalq tabobatida *P. scrophulariifolia*ning yer usti qismidan tayyorlangan damlamalar turli kasalliklarni davolashda ishlatiladi. U odamlar va hayvonlarda allergik kasalliklarni davolashda, quyoshda kuyish va teri kasalliklarini bartaraf etishda qo'llaniladi. Quritilgan gullari oshqozon-ichak kasalliklari va qorin og'rig'ini yengillashtirish uchun choy sifatida ichiladi [2,4-6].

Ushbu o'simlikning damlamasi, efir moylari antibakterial xususiyatga ega. Shuningdek, damlama va quyuq ekstrakti yaralarni bitirish xossasiga ega, to'g'ridan-to'g'ri vena ichiga yuborilganda esa vaqtincha arterial bosimni pasaytirgan [4]. Osiyo mintaqasidagi ayrim mamlakatlarda esa ichak parazitlarini yo'qotish uchun ishlatiladi [2,4-6].

*P. scrophulariifolia*ning yerusti qismlarida 0,20-0,48% miqdorda o'tkir hidli to'q sariq efir moyi mavjud. Turkmaniston va O'zbekiston hududlarida o'suvchi *P. scrophulariifolia* o'simligining yerusti qismlaridan olingan efir moyi tarkibi ilgari o'rganilgan [2,4,7-9].

Efir moyining asosiy komponentlari quyidagilardir: evkaliptol, kariofillen izomerlari, kamfora, borneol, bornilatsetat, p-simol va boshqa terpenoidlar. Ushbu o'simlikning yerusti qismlaridan abietan tipidagi diterpenoidlar, flavonoid diosmetin, fenilpropanoidlar, antosiyanlar, kumarinlar, azotli birikmalar, evgenol glikozidlari, benzil spirti, salidroizidlari va C₂₈ qatoriga mansub terpenoidlar ajratib olingan [2,4,10-12]. Biroq *P. scrophulariifolia* ildizlarining kimyoviy tarkibi hozirgacha o'rganilmagan.

Tadqiqot metodologiyasi Biologik faol birikmalarni ajratib olish maqsadida O'zbekiston Respublikasining Samarqand viloyati (Omonquton qishlog'i atrofi) hududida 2023-yil noyabr oyining ikkinchi o'n kunligida yig'ilgan *P. scrophulariifolia* ildizlarining tarkibi o'rganildi [13]. Tadqiqot uchun maydalangan quruq ildizlar (3 kg) xona haroratida olti marta metil spirti bilan ekstraksiya qilindi. Olingan ekstraktlar silikagel (350 g) bilan aralashtirilib, xona haroratida quritildi, so'ngra quritish shkafida 60 °C da 2 soat davomida saqlanib quritildi. Natijada olingan aralashma KSK (70-230) markali silikagel yordamida etillasetat hamda etillasetat-metanol sistemalarida kolonkali xromatografiya qilindi. Etillasetat-metanol (8:2) fraksiyasidan 6,3 g D-pinitol (4) ajratib olindi.

Benzin fraksiyasidan erituvchini bug'latish jarayonida hosil bo'lgan kristallar filtrlab olindi, geksanda qayta kristallandi va natijada 8,3 g norditerpenoid kriptotanshinon (1) ajratib olindi. Etillasetatli fraksiya (27,5 g) 550 g silikagel xloroform va xloroform-metanol sistemalarida bosqichma bosqich kolonkali xromatografiya qilindi. Olingan xloroform-metanol (9:1) fraksiya (18,0 g) sefadesk LH-20 sorbentida xromatografiya qilindi. Olingan eluatlardan 1,24 g β -stigmasterol (5), 0,43 g rozmarin kislotasi (2) va 0,37 g kofe kislotasi (3) ajratib olindi. Butanolli fraksiya (153,0 g) 2500 g silikagel yordamida etillasetat hamda etillasetat-metanol sistemalarida kolonkali xromatografiya qilindi. Etillasetat-metanol (8:2) fraksiyasidan 6,3 g D-pinitol (4) ajratib olindi.

Tahlil va natijalar Ajratib olingan birikmalar tuzilishi UB-, ¹H va ¹³C YaMR spektrlari hamda HSQC va HMBC tajribalari yordamida o'rganildi va ularning natijalari ushbu birikmalar uchun mavjud bo'lgan ilmiy adabiyot ma'lumotlari bilan solishtirildi.

Kriptotanshinon (1). Qizil rangli ignasimon kristal modda, tarkibi C₁₉H₂₀O₃, suyuqlanish harorati 190-191 °C. UB-spektri ($\lambda_{\max}$, MeOH, nm): 263, 270, 293, 356, 449] – ushbu ma'lumotlar nor-abietanoid diterpenlar uchun xos bo'lib, C halqasida orto-xinon guruhlari mavjudligini ko'rsatadi [14].

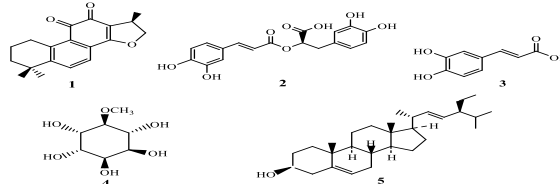
IK-spektri (sm⁻¹): 2957, 1685, 1652, 1622, 1557, 1462, 1402, 1335, 1195, 1142, 1165, 941, 842, 700. ¹H YaMR spektri (600 MGs, CDCl₃, δ , m.u., J/Gs): 1.31 (6H, c, 18-CH₃ va 19-CH₃), 1.36 (3H, d, J=6.8, 17-CH₃), 1.66 (2H, m, H-3), 1.79 (2H, m, H-2), 3.21 (2H, t, J=6.5, H-1), 3.60 (1H, dkd, J=9.3, 6.8, 6.1, H-15), 4.37 (1H, dd, J=9.3, 6.1, H-16a), 4.37 (1H, t, J=9.3, H-16b), 7.49 (1H, d, J=8.2, H-7), 7.64 (1H, d, J=8.2, H-6). YaMR spektri ¹³C (150 MGs, CDCl₃, δ , m.u.): 184.4 (C-11), 175.8 (C-12), 170.9 (C-14), 152.5 (C-10), 143.8 (C-5), 132.7 (C-6), 128.5 (C-8), 126.4 (C-9), 122.6 (C-7), 118.4 (C-13), 81.6 (C-16), 37.9 (C-3), 35.0 (C-15), 34.7 (C-4), 32.0 (C-19), 32.0 (C-18), 29.8 (C-1), 19.2 (C-2), 18.9 (C-17) [14,15].

Rozmarin kislotasi (2) Uchuvchan sariq rangli amorf modda. UB-spektri ($\lambda_{\max}$, MeOH, nm): 290, 330. ¹H YaMR spektri (600 MGs, DMSO-d₆+CCl₄, δ , m.d., J/Gs): 2.92 (1H, dd, J = 14.4, 8.3, H-7'a), 2.99 (1H, dd, J=14.4, 4.2, H-7'b), 5.01 (1H, dd, J=8.3, 4.2, N-8'), 6.18 (1H, d, J=15.8, H-8), 6.50 (1H, dd, J=8.2, 2.1, H-6'), 6.62 (1H, d, J=8.0, H-5'), 6.67 (1H, d, J=2.1, H-2'), 6.73 (1H, d, J=8.2, H-5), 6.90 (1H, dd, J=8.2, 2.1, H-6), 7.01 (1H, d, J=2.1, H-2), 7.45 (1H, d, J=15.8, H-7). YaMR spektri ¹³S (150 MGs, DMSO-d₆+CCl₄, δ , m.u.): 125.3 (C-1), 114.4 (C-2), 145.4 (C-3), 148.4 (C-4), 115.5 (C-5), 121.2 (C-6), 145.6 (C-7), 113.2 (C-8), 165.6 (C-9), 127.1 (C-1'), 116.5 (C-2'), 144.7 (C-3'), 143.8 (C-4'), 115.2 (C-5'), 119.8 (C-6'), 36.2 (C-7'), 72.5 (C-8'), 170.6 (C-9') [16].

Kofe kislotasi (3). Rangsiz kristall modda. T.suyuq. 221-223 °C. UB-spektr ($\lambda_{\max}$, MeOH, nm): 325, 299, 235. Spektr YaMR ¹H (600 MGs, DMSO-d₆+CCl₄, δ , m.u., J/Gs): 6.09 (1H, d, J=16.2, H-8), 6.72 (1H, d, J=8.2, H-5), 6.84 (1H, dd, J=8.2, 2.1, H-6), 6.97 (1H, d, J=2.1, H-2), 7.38 (1H, d, J=16.2, H-7). YaMR spektri ¹³C (150 MGs, DMSO-d₆+CCl₄, δ , m.u.): 125.7 (S-1), 114.2 (C-2), 145.4 (C-3), 147.9 (C-4), 115.5 (C-5), 120.7 (C-6), 144.3 (C-7), 115.0 (C-8), 167.8 (C-9) [16].

D-pinitol (4). Oq yaltiroq kristall modda. T.suyuq. 190-192 °S. ¹H-YaMR (600 MGs, D₂O+aseton-d₆, m.u., J/Gs): 3.17 (1H, t, J= 9.7, H-6), 3.48 (1H, t, J= 9.6, H-5), 3.43 (3H, s, OCH₃), 3.59 (1H, dd, J = 9.9, 2.9, H-4), 3.64 (1H, dd, J = 9.9, 2.8, H-1), 3.84 (2H, m, H-2, H-3), 4.66 (keng signal, OH-guruh). ¹³C-YaMR (D₂O+aseton-d₆, δ , m.u.): 82.8 (C-6), 72.2 (C-5), 71.7 (C-2), 71.5 (C-3), 70.6 (C-4), 69.9 (C-1), 59.8 (OCH₃). Spektral ma'lumotlarga ko'ra, ¹³C YaMR spektrida metoksi guruhining uglerod signali va kislorod bilan bog'langan siklogeksan halqasidagi oltita uglerod atomining signallari mavjud. ¹H va ¹³C YaMR spektrlarining batafsil tahlili, shuningdek, ilmiy adabiyot ma'lumotlari bilan solishtirish natijasida, birikma D-pinitol (tsiklik spirt) sifatida identifikatsiya qilindi [17].

β -Stigmasterol (5) Kristall xoldagi modda, suyuqlanish harorati 159-161 °C. Ushbu birikmaning tuzilishi, bu moddaning spektral ma'lumotlarni tahlil qilish va haqiqiy namunalar bilan solishtirish natijasida identifikatsiya qilindi [18].



Ma'lumki [19], kriptotanshinon turli farmakologik va biologik xususiyatlarga ega, jumladan, immunomodulyator, yallig'lanishga qarshi, saraton kasalligiga qarshi, antifibrotik va neyroprotektiv faoliyatlar ko'rsatadi. Rozmarin kislotasi immunomodulyator, yallig'lanishga qarshi, antibakterial, antioksidant, neyroprotektiv va antigipertansiyon xususiyatlarga ega [20]. Kofe kislotasi yallig'lanish, saraton, neyrodegenerativ kasalliklar va shakar diabetini oldini olish uchun qo'llaniladi [21]. D-pinitol antigipertansiyon va antioksidant xususiyatlarga ega bo'lib, insulinga bog'liq kasalliklarni davolashda, jumladan, diabet va uning surunkali asoratlari, semizlik, ateroskleroz, gipertoniya, yurak-qon tomir kasalliklarida tavsiya etiladi [22].

Shuningdek, 1 va 2 birikmalarning antimikrob faolliklari o'rganildi. Ushbu birikmalarning antibakterial va antifungitsid xususiyatlarini tadqiq qilish uchun diffusion modifikatsiya usulidan foydalanildi, test standartlari sifatida esa gram-manfiy bakteriyalar – *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*; gram-musbat bakteriyalar – *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* va qo'zg'atuvchi qo'ziqorin shtammpi *Candida albicans* kabi mikroorganizmlar shtamlari ishlatildi: [19]. Tadqiqot natijalari shuni ko'rsatdiki, rozmarin kislotasi *B. subtilis* (18.04 ± 0.10 mm), *S. aureus* (18.08 ± 0.12 mm) va *P. aeruginosa* (12.04 ± 0.10 mm) bakteriya shtammlariga nisbatan faol antibakterial ta'sir ko'rsatadi. Kriptotanshinonning antibakterial faolligi *B. subtilis*, *S. aureus*, *P. aeruginosa* shtammlariga nisbatan mos ravishda 18.04 ± 0.10 mm, 18.08 ± 0.12 mm va 12.04 ± 0.10 mm ni tashkil etdi.

Xulosa va takliflar *P. scorhulariifolia* o'simligi ildizidan metanol erituvchisi yordamida ekstraksiya usulida kriptotanshinon, kofe va rozmarin kislotasi, β -stigmasterol, D-pinitol kabi biologik faol birikmalar ajratib olindi va ularning tuzilishi spectral usullar yordamida identifikatsiya qilindi. Ajratib olingan Rozmarin kislotasi va kriptotanshinon moddalari *B. subtilis*, *S. aureus* va *P. aeruginosa* bakteriya shtammlariga nisbatan faol antibakterial ta'sir ko'rsatdi.

ADABIYOTLAR

1. Ковалевская С.С. Род *Perovskia*. В кн.: Определитель растений Средней Азии. Том IX. -Т.: Фан, Уз ССР, 1987. С.151-155.
2. Mohammadhosseini M., Venditti A., Akbarzadeh A. The genus *Perovskia* Kar.: ethnobotany, chemotaxonomy and phytochemistry: a review. *Toxin Reviews*. 2021. Vol. 40 (4). Pp. 484-505.
3. Turdiboev O.A., Shormanova A.A., Sheludyakova M.B., Akbarov F., Drew B.T., Celep F. Synopsis of the Central Asian *Salvia* species with identification key. *Phytotaxa*. 2022. Vol. 543. № 1. Pp. 001- 020.
4. Растительные ресурсы СССР. Цветковые растения, их химический состав, использование. Семейства *Hippuridaceae-Lobeliaceae*. Санкт-Петербург: Наука. 1991. С. 63-65.
5. Кенжебаева Н.В., Ганыбаева М.А. Лекарственные растения Кыргызстана в народной медицине. Бишкек, 2009. С. 99-103.
6. Байситова А., А. Мураталиева, А. Зурдинов, Н. Рогова. Эндемическое эфирномасличное растение - перовския норичниковолистная, произрастающее в Кыргызстане. *Евразийский журнал здравоохранения*. 2024. т. 4, вып. 4. С. 146-149.
7. Dzhumaev Kh.K., Tkachenko K.G. Component composition of essential oils from leaves, inflorescences and stems of *Perovskia scrophulariifolia*, growing in Uzbekistan. *Химия растительного сырья*, 2023, № 2, С 179-183.
8. Abduganiev B.E., Abdullaev U.A., Plugar V.N. Qualitative and quantitative compositions of the essential oil of *Perovskia scrophulariifolia*. *Chem. Nat. Compd*. 1995. Vol. 31. Pp. 475-477.
9. Nuriddinov Kh.R., Khodzimatov K.Kh., Aripov Kh.N., Ozek T., Demirchakmak B., Basher K.H.C. Essential oil of *Perovskia scrophulariifolia*. *Chem. Nat. Compd*. 1997. Vol. 33. Pp. 299-300.
10. Takeda Y., Hayashi T., Masuda T., Honda G., Takaishi Y., Ito M., Otsuka H., Matsunami K., Khodzimatov O.K., Ashurmetov O.A. Chemical constituents of an Uzbek medicinal plant, *Perovskia scrophularifolia*. *J Nat Med*. 2021. Vol. 61. Pp. 84-85.
11. Tanaka N., Niwa K., Kajihara S., Tsuji D., Itoh K., Mamadalieva N.Z., Kashiwada Y. C28 Terpenoids from Lamiaceous Plant *Perovskia scrophulariifolia*: Their Structures and Anti-neuroinflammatory Activity. *Organic Letters*. 2020. Vol. 22(19). Pp. 7667-7670.
12. Tanaka N., Takahashi S., Kajihara S., Tsuji D., Itoh K., Mamadalieva N.Z., Kashiwada Y. Diterpenes from an Uzbekmedicinal plant *Perovskia scrophulariifolia*: Their structures and anti-neuroinflammatory activity. *Fitoterapia*. 2021. Vol. 149. Article 104826.
13. Тожибаев К.Ш., Бешко Н.Ю., Кодиров У.Х., Батошов А.Р., Мирзалиева Д.У. Кадастр флоры Узбекистана: Самаркандская область. Ташкент: Изд. «Фан» АН РУз., 2018. С. 177.
14. Tezuka Y., Kasimu R., Basnet P., Nanba T., Kadota Sh. Alodose reductase inhibitory constituents of the root of *Salvia miltiorhiza* Bunge. *Chem. Pharm. Bulletin*. 1997. Vol. 45. Pp. 1306-1311.
15. Zhang L., Wang J.-K., Qu Y. 1,6,6-Trimethyl-1,2,6,7,8,9-hexahydrophenanthro[1,2-b] furan-10,11-dione. *Acta Crystallographica Section E: Foundations and Advances*. 2005. Vol. E61. Pp. o3127-o3128.
16. Askarova O. K., Ganiev A. A., M. Bobakulov Kh., Siddikov D. R., Botirov E. Kh., Abdullaev N. D. Phenolic compounds from the aerial part of *Perovskia angustifolia*. *Chem Nat Compd*. 2023. V.59. Pp. 170-172.
17. Usmanova G.A., Botirov E.Kh. Glucoside of taxifolin and (+)-pinitol from *Pinus sylvestris*. *Chem Nat Compd*. 2013. Vol. 49. Pp.345-346.
18. Muradov M. T., Khurramov A. R., Karimov A. M., Mutalliev L. Z., Tozhiboev A. G., Turgunov K. K., Bobakulov Kh. M., Botirov E. Kh. Iridoids and phytostrols from *Phlomis kaufmanniana*. *Chem Nat Compd*. 2023. Vol. 59. Pp.391-393.
19. Li H., Gao Ch., Liu C., Liu L., Zhuang J., Yang J., Zhou Ch., Feng F., Sun Ch., Wu J. A review of the biological activity and pharmacology of cryptotanshinone, an important active constituent in Danshen. *Biomed. Pharmacother*. 2021. Vol. 137. Pp. 1-12.
20. Alagawany M., Abd El-Hack, Farag M. R., Gopi M., Karthik K., Malik Y.S., Dhama K. Rosmarinic acid: modes of action, medicinal values and health benefits. *Animal Health Research Reviews*. 2017. Vol.18 (02). Pp. 167-176.
21. Cizmarova B., Hubkova B., Bolerazska B., Marekova M., Birkova A. Caffeic acid: a brief overview of its presence, metabolism, and Bioactivity. *Bioactive Compounds in Health and Disease*. 2020. Vol. 3 (4). Pp. 74-81.
22. Misra L. N., Siddiqi S. A. Dhaincha (*Sesbaniabi spinosa*) leaves: A good source for antidiabetic (+)-pinitol. *Current Science*. 2008. Vol. 87. P. 1507.



UDK :547.233.3

Baxtiyor BO'RIXONOV,
Qarshi davlat universiteti dotsenti, PhD
E-mail: borixonov90@mail.ru

O'zMU professori, k.f.d A.Abdushukurov taqrizi asosida.

STUDY OF ALTERNATIVE CONDITIONS OF THE REACTION OF CHITOSAN WITH N-PHENYL-N,N-DIETHYL,N-CARBOXYBENZYL AMMONIUM CHLORIDE

Annotation

A water-soluble compound of chitosan was obtained by synthesizing quaternary ammonium salts based on chitosan. After the formation of the quaternary ammonium salt of chitosan, the ability to block bacteria increases due to its negative charge. It was found that this compound has antibacterial properties. The structure of the synthesized compound was analyzed using physicochemical methods using IR and PMR spectroscopic methods.

Key words: Chitosan, N-phenyl-N,N-Diethyl, N-carboxybenzyl ammonium chloride, Benzyl ester of monochloroacetic acid, Monochloroacetic acid, DMSO (Dimethylsulfoxide), DMFA (Dimethylformamide).

ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ УСЛОВИЙ РЕАКЦИИ ХИТОЗАНА С N-ФЕНИЛ-N,N-ДИЭТИЛ-N-КАРБОКСИБЕНЗИЛАММОНИЙ ХЛОРИДОМ

Аннотация

Путем синтеза четвертичных аммониевых солей на основе хитозана получено водорастворимое соединение хитозана. После образования четвертичной аммониевой соли хитозана увеличивается и способность блокировать бактерии за счет отрицательного заряда. Было обнаружено, что это соединение обладает антибактериальными свойствами. Строение синтезированного соединения проанализировано методами ИК-, ПМР-спектроскопии с использованием физико-химических методов.

Ключевые слова: Хитозан, N-фенил-N,N-диэтил, N-карбоксибензиламмоний хлорид, бензиловый эфир монохлоруксусной кислоты, монохлоруксусная кислота, ДМСО (диметилсульфоксид), ДМФА (диметилформамид).

XITOZANNI N-FENIL-N,N-DIETIL, N-KARBOKSIBENZIL AMMONIY XLORID BILAN REAKSIYALARINI MUQOBIL SHAROITLARINI O'RGANISH

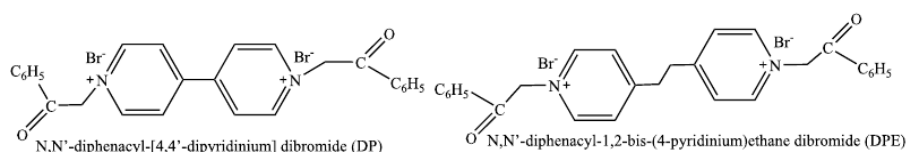
Annotatsiya

Xitozan asosida to'rtlamchi ammoniy tuzlarini sintez qilish orqali xitozanning suvda eruvchan birikmasi olindi. Xitozanning to'rtlamchi ammoniy tuzi hosil bo'lgandan so'ng manfiy zaryadi orqali bakteriyalarni bloklash imkoniyati ham ortadi. Bu birikma antibakterial xossaga ega ekanligi aniqlandi. Sintez qilingan birikmani fizik-kimyoviy usullar yordamida IQ, PMR spektroskopik usullar bilan tuzilishi tahlil qilindi.

Kalit so'zlar: Xitozan, N-fenil-N,N-Dietil, N-karboksibenzil ammoniy xlorid, Monoxlorsirka kislotasining benzil efiri, Monoxlorsirka kislota, DMSO (Dimetilsulfooksid), DMFA (Dimetilforamid).

Kirish. Xitozan chiziqli aminopolisaxariddir, xitozan juda ko'p tarmoqli birikma bo'lib, biologik faolligi yuqori hisoblanadi, bundan tashqari o'ziga xos tomonlaridan mikroblarga qarshi xususiyatlarga ega. [1-4] Hozirgacha xitozanda olib borilgan tadqiqotlar xitozanning antibakterial ta'siri quyidagilarga bog'liqligini ko'rsatdi, diatsellash reaksiyalari natijasida to'rtlamchi ammoniy tuzlari olinishi, bu unga manfiy zaryadlangan bakterial hujayra devori bilan o'zaro ta'sir o'rnatish orqali, bakteriyalarning hujayralarini buzilishiga olib keladi. [5-8] Xitozanni biologik faolliklarini oshirishda strukturaviy o'zgartirishlar bilan amalga oshiriladi. Eruvchanlikni oshirish va mikroblarga qarshi faollikni oshirishga qaratilgan kimyoviy reaksiyalar ko'proq amalga oshirilmoqda. Xitozanni tabiiy xolda ajratib olish usullaridan biri, erkin aminokislotalarga ega bo'lgan yagona kationik polisaxarid sifatida asosan qisqichbaqalar va qisqichbaqalar qobig'ida β -(1-4)-2-amino-2-deoksi-D-glyukan kislotalari ajratib olinagan. Xitozan funksional oziq-ovqat, biomateriallar va o'simliklar o'sishi sohalarida ahamiyatga ega. [9-11]

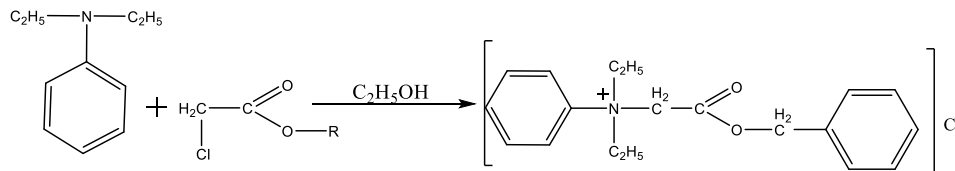
Ruminiyalik olimlar tomonidan xitozanni amid va glikozid bog'lanishlarining ajralishi orqali deasetilatsiya va depolimerizatsiya reaksiyalari olib borilgan, natijada ammo xitozanning funksional guruhlari mikroblarga qarshi ta'sir qilishi aniqlangan, chunki bu hujayra membranasi bilan aloqani kuchaytirishga imkon beradi.



Tadqiqotning obekti va metodologiyasi. Sintez qilingan birikmalarning xususiy fizik-kimyoviy kattaliklarini aniqlashda zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullaridan foydalindi. Bunda birikmalarning IQ spektrlari Perkin-Elmer firmasining IQ-Fure Cistema 2000 spektrometrida KBr li tabletkalarda YaMR 1H, 13C - spektrlari ishchi chastotasi 400 MGs bo'lgan Unity-400+ va

ishchi chastotasi 600 MGs bo'lgan Jeol-600 uskunalarda (ichki standart GMDS, δ -shkalasi) deyterillangan CD3COOD, DMSO eritmalarida olindi. Sintez qilingan birikmalarning suyuqlanish harorati «MEL-TEMP» (AQSh) uskunalarida aniqlandi. Birikmalarni sintez qilishda termik va mexanik mustahkam shaffof kvarts shishali (BorSilicatum 3.3 markali) kolba va stakanlardan foydalanildi.

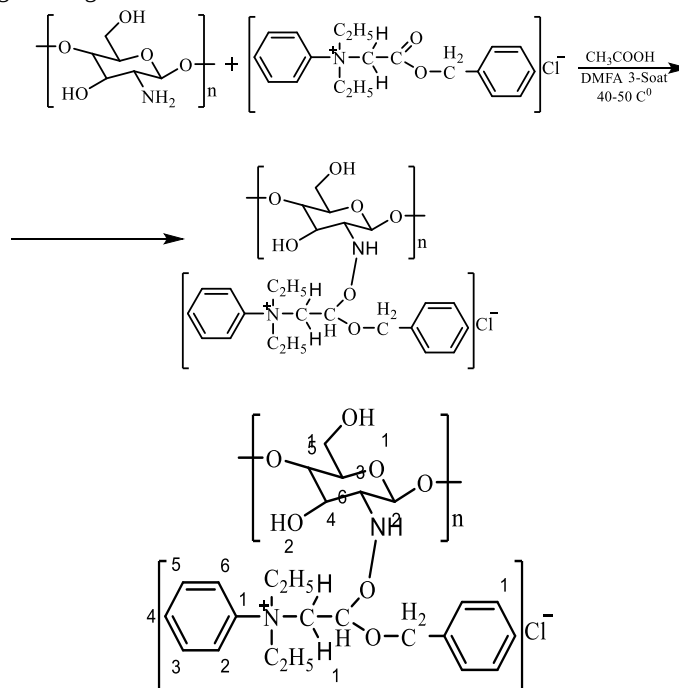
Natijalar va muhokamasi. Adabiyotlarda N,N-dietilaminning xlorosirka kislotasi eflirlari bilan hosil qilgan birikmalari haqida ma'lumotlar uchramaydi. Shu sababli N,N-dietilaminning monoxlorosirka kislotasining eflirlari bilan reaksiyalarini o'rganish maqsad qilib qo'yildi. Dastlab yangi haydalgan dietilanilinning MXSK eflirlari bilan reaksiyalari etanol, atseton va etilatsetat erituvchilarida o'rganildi.



Dastlab monoxlorosirka kislotasini benzil spirit bilan etirifikatsiya reaksiyasi olib borildi. Reaksiya natijasida monoxlorosirka kislotasining benzil efiri sintez qilindi.

Shundan so'ng to'rtlamchi ammoniy tuzini olish uchun monoxlorosirka kislotasining benzil efiri hamda N,N-dietilaminning reaksiyasi olib borildi. Reaksiyaning optimal sharoitlari o'rganildi. Eriruvchi sifatida etanol, atseton va etilatsetatlarda reaksiyalar olib borilganda etanol bilan olib borilgan reaksiyada to'rtlamchi ammoniy tuzining hosil bo'lish unumi yuqori bo'ldi.

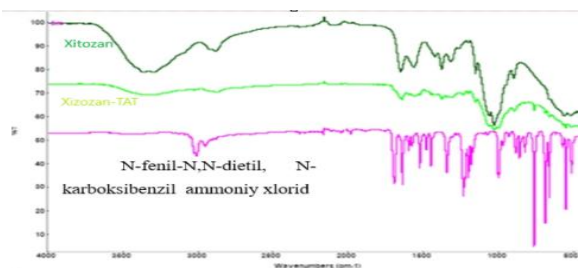
Sintez qilinga to'rtlamchi ammoniy tuzini xitozan bilan reaksiyasi olib borish rejalashtirildi chunki xitozanning biologik faolligi yuqori bo'lib NH2 guruhga atsetil bog' hosil qilish mumkin. Bu esa xitozanni suvda eruvchan birikmasini hosil qilish imkonni beradi hamda biologik faolligini oshiradi.



N-(2-(benziloksi)-2-(((2R,3R,4S,5S,6R)-4-gidroksi-6-(gidroksimetil)-2,5-dimetiloksitetragidro-2H-pyran-3-il) amino) oksietil)-N,N-dietilbenzilammoniy xlorid

Reaksiyani olib borishda dastlab xitozanni sirka kislotada eritib olindi, Shundan so'ng to'rtlamchi ammoniy tuzi N-fenil-N,N-dietil, N-karboksibenzil ammoniy xloridni ham DMFA da eritib xitozan eritmasi bilan aralashtirildi. Aralashmani 40-50 C da 3 soat davomida olib borildi. Natijada hosil bo'lgan gelsimon moddani NaOH ni 15% li eritmasida eritib filtrdan o'rkazildi. Keyingi ishini davom ettirib Xitozan va to'rtlamchi ammoniy tuzidan hosil bolgan birikmani sintrafugada ikki qism ajratib olindi. Xitozan asosida olingan to'rtlamchi ammoniy tuzni to'liq quritish uchun 24 soat 60 C⁰ da quritishga qo'yildi. Olingan birikmani unumini hisoblaganimizda 73 % ni tashkil etdi. Suyuqlanish harorati esa 238 C⁰.

Bu reaksiyani amalga oshirishning optimal sharoitlari o'rganildi. Amid va glikozid bog'lanishlarning parchalanishi orqali atsetillanish va polimerizatsiya darajasi ortadi, ammo xitozanning funksional guruhlari C2 dagi nukleofil aminokislota va gidroksil guruhlari (mos ravishda C6, C3 da birlamchi va ikkilamchi) kimyoviy faolligini oshiradi natijada reaksiyani davom ettirish imkonni beradi. Shunday qilib, xitozanning tuzilishi turli xil funksional birikmalariga reaksiyalarni olib boorish imkonni beradi. Bu esa xitozanning biologik faolligiga sezilarli darajada ta'sir qiladi. Olinga birikmalarni IQ spektrda tahlil qilindi.



N-(2-(benziloksi)-2-(((2R,3R,4S,5S,6R)-4-gidroksi-6-(gidroksimetil)-2,5-dimetiloksitetragidro-2H-pyran-3-il) amino) oksietil)-N,N-dietilbenzilammoniy xloridning IQ spektri.

Tadqiqot ishining natijalari. IK-spektr SPECORD-75IR va Avator 360 spektrofotometrlarida KBr tabletkalarida olindi.

IQ-spektrida (ν , cm^{-1}): Xitozanga xos bo'lgan spektrlar 3292, 2876, 1651, 1558, 1374, 1149, 1026, va 895 cm^{-1} . chastotada tebranishlarni ko'rsatdi. Xitozanning hosilalari infraqizil spektrlari xitozan strukturasi uchun xarakterli chiziqlarni ko'rsatdi. Adabiyot ma'lumotlariga ko'ra sof xitozan spektrida 3320 - 3292 cm^{-1} , O-H 2876 cm^{-1} .

^1H YaMR - spektrlari ishchi chastotasi 400 MGs bo'lgan Unity-400+ va ishchi chastotasi 600 MGs bo'lgan Jeol-600 uskunalarida (ichki standart GMS, δ -shkalasi) deuterillangan CD_3COOD , DMSO eritmalarida olindi.

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ 0.67–0.91 (t, J = 6.7 Hz, 3H), 1.05–1.43 (m, 18H), 1.78–2.04 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 4.65–4.75 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 8.35–8.38 (d, J = 6.0 Hz, 2H), 9.26–9.31 (d, J = 6.1 Hz, 2H).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6) δ 14.4, 22.7, 25.9, 28.9, 29.2, 29.3,

29.4, 29.5, 31.3, 31.8, 61.0, 127.3, 146.0, 150.8, 164.2.

Xulosalar. Xitozan asosida to'rtlamchi ammoniy tuzini sintez qilish orqali uning suvda eruvchan birikmasini olishga erishildi. Aromatik to'rtlamchi ammoniy tuzini birlashtirish orqali xitozanning biologik faolligini oshiradi. Olib borilgan reaksiyalarning reaksiyani bo'rish optimal sharoitlari o'rganildi.

ADABIYOTLAR

1. P. Sahariah, M. Mrasson, Biomacromolecules 18 (2017) 3846–3868.
2. Mustafa, A.-M. Ionescu, M. Cherim, R. Sorbu, European Journal of Medicine and Natural Sciences Articles vol. 3, Revistia Research and Publishing, 2020, pp. 271–278.
3. Antonino, R.S.C.M.D.Q, B.R.P.L. Fook, V.A.D.O. Lima, R.r.I.D.F. Rached, E.P. N. Lima, R.J.D.S. Lima, C.A.P. Covas, M.V.L. Fook, Mar. Drugs 15 (2017) 141.
4. R. Sirbu, A. Mustafa, A. Tomescu, G. Stanciu, E. Cadar, Mater. Plast. 56 (2019) 148–155.
5. M.R. Hossain, A.K. Mallik, M.M. Rahman, in: S. Gopi, S. Thomas, A. Pius (Eds.), Handbook of Chitin and Chitosan, Elsevier, 2020, pp. 199–230.
6. Borikhonov Bakhtiyor., Berdimurodov Elyor., Kholikov Tursunali., Nik W. B. Wan., Katin, Konstantin P., DEMİR Muslum., Sapaev Frunza., Turaev Sherzod., Jurakulova Nigora., Eliboiev Ilyos. Development of new sustainable pyridinium ionic liquids: From reactivity studies to mechanism-based activity predictions. Journal of Molecular Modeling Том 30, Выпуск 11 November 2024 Номер статьи 359. doi 10.1007/s00894-024-06157-y.
7. Elyor Berdimurodov., Khasan Berdimurodov., Ashish Kumar., Ilyos Eliboiev., Nodira Eshmatova., Bakhtiyor Borikhonov., Sardorbek Otajonov. Chapter 16 - Catalysis and electrocatalysis application of nanofibers and their composites. Polymeric Nanofibers and their. Composites Recent Advances and Applications. Woodhead Publishing in Materials 2025, Pages 405-421.
8. Khasan Berdimurodov., Elyor Berdimurodov., Brahim El Ibrahim., Burak Tuzun., Hicham Es-Soufi., Sadhucharan Mallick., Bakhtiyor Borikhonov. Utilization of Encapsulated Corrosion Inhibitors in the Biomedical Industry. Encapsulated Corrosion Inhibitors for Eco-Benign Smart Coatings. 2024. Pages19.
9. Elyor Berdimurodov., Khasan Berdimurodov., Ilyos Eliboiev., Bakhtiyor Borikhonov., Abduvali Kholikov., Khamdam Akbarov., Sidikov Abdujalol. Inorganic Compounds as Scale Inhibitors. Industrial Scale Inhibition: Principles, Design, and Applications. First published: 21 June 2024 <https://doi.org/10.1002/9781394191208.ch14>.
10. Anaconda, J. R., Santaella, J., Al-shemary, R. K. R., Amenta, J., Otero, A., Ramos, C., & Celis, F. (2021). Ceftriaxone-based schiff base transition metal(II) complexes. Synthesis, characterization, bacterial toxicity, and DFT calculations. Enhanced antibacterial activity of a novel Zn(II) complex against S. Aureus and E. Coli. Journal of Inorganic Biochemistry, 223, Article 111519.
11. Andreea Veronica Dediú Botezatu, Roxana-Mihaela Apetrei, Iuliana Florina Costea (Nour), Vasilica Barbu, Leontina Grigore-Gurgu, Florina Botez, Rodica Mihaela Dinica, Bianca Furdul, Geta Carac. Synthesis and characterization of novel chitosan derivatives (containing dipyrindinium quaternary salts) with antimicrobial potential. Carbohydrate Research 534 (2023) 108964

UDC: 547.735'854.218.07:542.976

Anvarjon BURONOV,

PhD student at Sharof Rashidov Samarkand State University

E-mail: anik-94@inbox.com

Khurshed BOZOROV,

Professor at Samarkand State University named after Sharof Rashidov

Professor at The Xinjiang Technical Institute of Physics & Chemistry. CAS

SYNTHESIS OF (E)-5-(3,4-DIMETHOXYBENZYLIDENE)-3-METHYL-6,7-DIHYDROPYRROLO[1,2-a]THIENO[3,2-d]PYRIMIDIN-9(5H)-ONE

Annotation

(E)-5-(3,4-Dimethoxybenzylidene)-3-methyl-6,7-dihydropyrrolo[1,2-a]thieno[3,2-d]pyrimidin-9(5H)-one (**AR-109**) was synthesized in two steps from ethyl 3-amino-5-bromobenzo[b]thiophene-2-carboxylate (**AT-2**). ^1H and ^{13}C NMR, HRMS confirmed the structure. Increased reaction temperature and duration significantly improved yield. These derivatives hold promise for pharmaceutical and material applications.

Key words: cancer, catalyst, cyclization, drug design, thieno[2,3-d]pyrimidine, Williamson ether synthesis,

(E)-5-(3,4-DIMETOKSIBENZILIDEN)-3-METIL-6,7-DIGIDROPIRROLO[1,2-a]TIENO[3,2-d]PIRIMIDIN-9(5H)-ON
SINTEZI

Annotatsiya

(E)-5-(3,4-dimetoksibenziliden)-3-metil-6,7-digidropirrol[1,2-a]tieno[3,2-d]pirimidin-9(5H)-on (**AR-109**) ikki bosqichda, etil 3-amino-5-bromobenzo[b]tiofen-2-karboksilat (**AT-2**) asosida sintez qilindi. ^1H va ^{13}C YaMR, YuAMS orqali tuzilma to'liq tasdiqlandi. Reaksiya harorati va davomiyligini oshirish hosildorlikni sezilarli yaxshiladi. Ushbu hosilalar farmatsevtika va materialshunoslikda istiqbolli hisoblanadi.

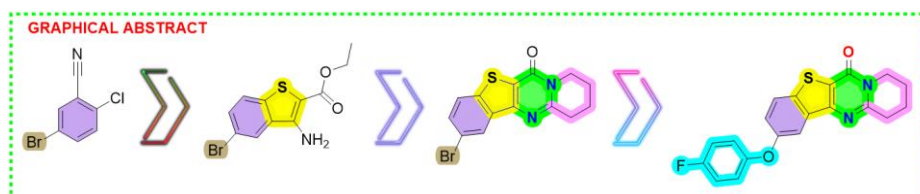
Kalit so'zlar: dori dizayni, katalizator, saraton, siklizatsiya, tieno[3,2-d]pirimidin, Uilyamson efir sintezi.

СИНТЕЗ (E)-5-(3,4-ДИМЕТОКСИБЕНЗИЛИДЕН)-3-МЕТИЛ-6,7-ДИГИДРОПИРРОЛО[1,2-a]ТИЕНО[3,2-d]ПИРИМИДИН-9(5H)-ОНА

Аннотация

(E)-5-(3,4-диметоксибензилден)-3-метил-6,7-дигидропирроло[1,2-a]тиено[3,2-d]пиримидин-9(5H)-он (**AR-109**) был синтезирован в два этапа из этил-3-амино-5-бромобензо[b]тиофен-2-карбоксилата (**AT-2**). Структура подтверждена ^1H и ^{13}C ЯМР, ВТМС. Повышение температуры и времени реакции значительно увеличило выход. Эти производные перспективны для фармацевтики и материаловедения.

Ключевые слова: катализатор, циклизация, дизайн лекарств, рак, синтез простых эфиров по Вильямсону, тиено[3,2-d]пиримидин..



Introduction. Cancer represents a highly intricate and heterogeneous pathology, hallmarked by dysregulated cellular proliferation, invasive potential, and metastatic dissemination. Despite decades of intensive research, it persists as a predominant contributor to global mortality[1].

The emergence of molecularly targeted therapeutics has yielded substantial survival benefits for patients harboring oncogenic driver mutations. Small-molecule inhibitors targeting EGFR, ALK, and BRAF mutations have exhibited profound efficacy in non-small cell lung carcinoma and melanoma[2]. Meanwhile, CRISPR-Cas9 genome editing and RNA-targeted therapeutics are pioneering novel avenues in precision oncology, enabling genetic reprogramming at an unparalleled level of specificity.

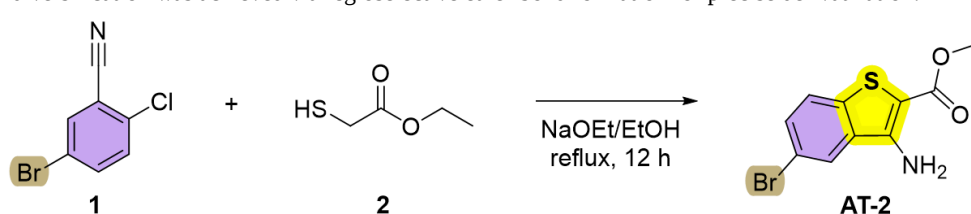
Literature review. Vitiligo is a dermatological disorder characterized by the progressive depletion of melanocytes within the epidermis, leading to localized hypopigmentation[3]. This condition can affect any anatomical site housing melanocytes, thereby inducing both functional impairments and structural abnormalities in the affected dermal regions. Although the precise etiology remains an area of active investigation, multiple mechanistic hypotheses have been proposed to explain the pathogenesis of vitiligo[4]. The prevailing theory suggests that the disorder arises from melanocyte destruction coupled with dysregulated melanin biosynthesis[5].

Various pharmacological interventions are currently employed in vitiligo therapy, including topical corticosteroids, calcineurin inhibitors, vitamin D₃ analogs, and psoralens[6]. Among these, psoralens (furocoumarins) have been extensively

explored due to their ability to intercalate into DNA and induce photoreactivity under ultraviolet (UV) exposure. Clinically relevant examples include 8-methoxypsoralen[7], 5-methoxypsoralen[8], and 4,5,8-trimethylpsoralen[9]. These molecular scaffolds exhibit potent photosensitizing properties, facilitating their therapeutic utility when activated by long-wave UV radiation. However, despite their efficacy, psoralen-based photochemotherapy is associated with notable drawbacks, such as genotoxicity and an elevated risk of photocarcinogenesis[10].

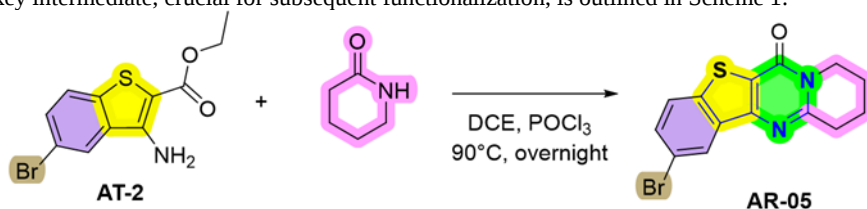
Thieno[2,3-*d*]pyrimidine represents a privileged scaffold with broad pharmacological potential, exhibiting antibacterial and antineoplastic properties, among other bioactivities[11]. Notably, its core framework bears structural similarity to that of psoralen, prompting the hypothesis that thienopyrimidines may exhibit comparable melanogenic activity. Our recent synthetic endeavors resulted in the development of 18 novel sulfonamide-functionalized tricyclic thieno[2,3-*d*]pyrimidin-4-one derivatives, several of which displayed over 1.5-fold greater potency than 8-MOP in preliminary biological evaluations[7]. Encouraged by these findings, the present study details the design and synthesis of 51 new amide derivatives of tricyclic thienopyrimidines and investigates their potential as melanogenesis modulators in murine B16 cell assays.

Research methodology. We synthesized a tetracyclic thieno[3,2-*d*]pyrimidine system incorporating aromatic and aliphatic rings. Further diversification was achieved via regioselective ether bond formation for precise derivatization.



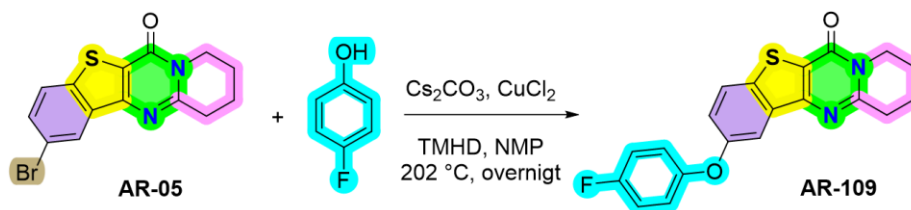
Scheme 1. Reaction reagent and synthesis condition for AT-2.

The synthesis of ethyl 3-amino-5-bromobenzo[*b*]thiophene-2-carboxylate (**AT-2**) was initiated by the cyclization of 5-bromo-2-chlorobenzonitrile (**1**). This transformation proceeded through a nucleophilic substitution mechanism, followed by intramolecular cyclization, driven by the reaction with ethyl 2-mercaptoacetate under alkaline conditions in ethanol. The stepwise formation of this key intermediate, crucial for subsequent functionalization, is outlined in Scheme 1.



Scheme 2. Reaction reagent and condition for forming AR-05.

In the next stage, **AT-2** underwent acid-catalyzed cyclization with piperidin-2-one under extended reflux, forming the tetracyclic **AR-05** (Scheme 2). Optimized conditions ensured efficient ring closure. The reaction proceeded via nucleophilic substitution (S_N), displacing bromine to form an R–O–R bond through Williamson ether synthesis. **AR-05** then underwent modification, yielding **AR-109** within the tetracyclic thienopyrimidine core (Scheme 3), involving alkoxide-mediated ether bond formation.



Scheme 3. Reaction reagent and condition for forming AR-27.

The table below presents the optimization of the Wallinson reaction under varying reaction conditions, systematically evaluating the impact of key parameters, including the catalyst, solvent, temperature, base, reaction duration, and yield.

Table 1.

Entry	Catalyst	Solvent	Base	Temperature (°C)	Time	Yield (%)	Remarks
1	CuCl ₂	NMP	Cs ₂ CO ₃	180	12 h	65	Standard conditions
2	CuCl	NMP	Cs ₂ CO ₃	180	12 h	72	Improved catalyst
3	Cu(OAc) ₂	DMF	Cs ₂ CO ₃	200	12 h	58	Effect of solvent
4	CuCl ₂	NMP	K ₂ CO ₃	180	12 h	60	Effect of base
5	CuCl ₂	NMP	Cs ₂ CO ₃	190	12 h	75	Increased temperature
6	CuCl ₂	NMP	Cs ₂ CO ₃	190	24 h	78	Extended reaction time
7	CuCl ₂	Toluene	Cs ₂ CO ₃	190	12 h	40	Less efficient solvent
8	CuCl ₂	NMP	Na ₂ CO ₃	190	12 h	55	Weaker base
9	CuCl ₂	NMP	Cs ₂ CO ₃	202	12 h	80	Optimal conditions
10	CuCl ₂	NMP	Cs ₂ CO ₃	202	24 h	83	Highest yield

Structural analysis of key intermediates and final products was performed using ¹H- and ¹³C-NMR (VARIAN 400 MHz) with detailed peak assignment and spin-spin coupling evaluation to confirm regioselectivity and reaction completion. HRMS (SCIEX QTRAP 6500+, ESI) provided precise mass determination and isotopic analysis, ensuring molecular formula validation and structural integrity.

Analysis and results. The precursor materials were obtained commercially and used without purification. Anhydrous solvents, including ethanol, toluene, ethyl acetate, and 1,2-dichloroethane, prevented moisture interference. Reaction progress was monitored via TLC on HSGF₂₅₄ silica plates, with chromatograms visualized under UV (254/365 nm) or iodine staining. TMS served as the internal reference for ¹H- and ¹³C-NMR (VARIAN 400 MHz). HRMS (QTRAP® 6500+) confirmed molecular composition and structural integrity.

1.1.1. Procedure for the preparation of ethyl 3-amino-5-bromobenzo[b]thiophene-2-carboxylate (AT-2).

A 35 mL high-pressure reaction vessel was charged with ethanol (8 mL), followed by the addition of sodium ethanolate (164 mg, 2.4 mmol). The mixture was stirred at 0°C using a magnetic stirrer until complete dissolution of the base was achieved. Subsequently, ethyl 2-mercaptoacetate (288 mg, 2.4 mmol) was introduced, followed by the sequential addition of 5-bromo-2-chlorobenzonitrile (433 mg, 2.0 mmol). The resulting reaction mixture was subjected to heating at 90°C in a glycerol bath under continuous stirring for 12 hours. Reaction progress was monitored via thin-layer chromatography (TLC). Upon completion, the cyclized product, ethyl 3-amino-5-bromobenzo[b]thiophene-2-carboxylate, was purified using AT-2 column chromatography with a petroleum ether/ethyl acetate (5:1) eluent system, yielding a product with an *R_f* value of 0.7. The reaction afforded 363.8 mg of a light white solid, corresponding to a 60.63% yield. The melting point of the compound was found to be 115–116 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.77 (dt, *J* = 1.8, 0.6 Hz, 1H), 7.62 – 7.49 (m, 2H), 5.80 (s, 2H), 4.36 (qd, *J* = 7.1, 0.5 Hz, 2H), 1.39 (td, *J* = 7.1, 0.5 Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 165.37, 147.29, 138.64, 133.23, 131.29, 124.97, 124.28, 117.91, 101.27, 60.87, 14.70. HRMS (ESI) calcd for C₁₁H₁₀BrNO₂S [M+H]⁺ 299.9688 and 301.9668, found 299.9688 (5.82 %) and 301.9667 (6.12%).

1.1.2. Procedure for the preparation of 2-bromo-8,9,10,11-tetrahydro-6H-benzo[4,5]thieno[3,2-d]pyrido[1,2-a]pyrimidin-6-one (AR-05).

A 50 mL high-pressure reaction vessel was charged with 10 mL of anhydrous dichloroethane (DCE), followed by the dissolution of AT-2 (300 mg, 1 mmol) under continuous stirring. Piperidin-2-one (119 mg, 1.2 mmol) was then introduced into the reaction medium. Subsequently, phosphoryl trichloride (POCl₃, 0.50 mL) was carefully added dropwise over 20 minutes under controlled conditions to ensure gradual reactivity. The reaction mixture was then subjected to thermal activation at 90°C in a glycerol bath and maintained under these conditions overnight, with periodic monitoring via thin-layer chromatography (TLC). Upon completion, the crude product was purified through column chromatography using a petroleum ether/ethyl acetate (1:1) solvent system, affording the target compound, 2-bromo-8,9,10,11-tetrahydro-6H-benzo[4,5]thieno[3,2-d]pyrido[1,2-a]pyrimidin-6-one (AR-05), with an *R_f* value of 0.60. The final product was obtained as a light white solid (259.2 mg) in 77.33% yield, exhibiting a melting point of 220–221°C. ¹H NMR (400 MHz, Pyridine-d₅) δ 8.62 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.89 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.70 (dd, *J* = 8.6, 2.1 Hz, 1H), 4.00 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H), 3.01 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 1.77 – 1.63 (m, 4H). ¹³C NMR (100 MHz, Pyridine-d₅) δ 158.99, 158.45, 151.58, 140.69, 137.26, 132.33, 127.12, 126.10, 122.42, 119.83, 43.30, 32.30, 22.40, 19.73. HRMS (ESI) calcd for C₁₄H₁₁BrN₂OS [M+H]⁺ 334.9849 and 336.9828, found 334.9847 (93.54 %) and 336.9819 (100%).

1.1.3. 2-(4-fluorophenoxy)-8,9,10,11-tetrahydro-6H-benzo[4,5]thieno[3,2-d]pyrido[1,2-a]pyrimidin-6-one (AR-109).

A 50 mL volumetric flask was charged with 4 mL of N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) as the solvent, followed by the addition of 12 mg of CuCl₂ as the catalyst and 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione (TMHD) as the coordinating ligand. To establish an alkaline reaction medium, 326 mg of cesium carbonate (Cs₂CO₃) was introduced, after which 77 mg of the AR-05 intermediate was added, ensuring thorough mixing. Subsequently, 40 mg of 4-fluorophenol was incorporated as the nucleophilic coupling partner. The reaction mixture was then purged with argon to eliminate residual oxygen and moisture. The assembled reaction system was maintained under continuous stirring at 202 °C 24 h. Progress was monitored via thin-layer chromatography (TLC), confirming the completion of the transformation. Upon reaction termination, purification via column chromatography furnished 50.11 mg of the target compound AR-109 as a brown solid. The compound exhibited an *R_f* value of 0.60 in a 1:1 petroleum ether/ethyl acetate solvent system, and its melting point was determined to be 187–188 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.87 – 7.77 (m, 2H), 7.29 (dd, *J* = 8.8, 2.5 Hz, 1H), 7.15 – 6.93 (m, 4H), 4.15 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H), 3.06 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.09 – 1.91 (m, 4H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 159.14 (d, *J* = 242.1 Hz), 159.07, 157.18, 156.04, 153.29 (d, *J* = 2.6 Hz), 136.41, 135.90, 124.81, 122.34, 121.52, 120.69 (d, *J* = 8.3 Hz), 116.66 (d, *J* = 23.6 Hz), 112.10, 42.77, 31.89, 29.90, 22.22, 19.45. HRMS (ESI) calcd for C₂₀H₁₅N₂O₂S [M+H]⁺ 367.0911, found 367.0906.

Conclusion. A novel halogenated tetracyclic thieno[3,2-d]pyrimidine scaffold was constructed via sequential dual cyclization. Functionalization through Williamson ether synthesis expanded its chemical space. Optimization showed the highest yield with CuCl₂ catalyst, NMP solvent, Cs₂CO₃ base, at 202 °C for 24 h, with increased temperature and time enhancing yield. Ether linkages with pharmacophore-bearing aromatic alcohols significantly boosted bioactivity. These structurally refined compounds hold promise as therapeutic agents.

Acknowledgements

The research work was synthesized on the basis of practical project No. ALM-202310062530 on the theme “Organization of laboratory on development of anticancer drugs”, conducted in Samarkand State University named after Sharof Rashidov. I would like to thank the Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry (CAS) for their direct assistance in carrying out the experiments described in this paper.

REFERENCES

1. Siegel, R.L., A.N. Giaquinto, and A. Jemal, *Cancer statistics*, 2024. CA: A Cancer Journal for Clinicians, 2024. 74(1): p. 12-49.
2. Tsimberidou, A.-M., *Targeted therapy in cancer*. Cancer Chemotherapy and Pharmacology, 2015. 76(6): p. 1113-1132.
3. Krüger, C. and K.U. Schallreuter, *A review of the worldwide prevalence of vitiligo in children/adolescents and adults*. International Journal of Dermatology, 2012. 51(10): p. 1206-1212.
4. Felsten, L.M., A. Alikhan, and V. Petronic-Rosic, *Vitiligo: A comprehensive overview: Part II: Treatment options and approach to treatment*. Journal of the American Academy of Dermatology, 2011. 65(3): p. 493-514.
5. Ezzedine, K., et al., *Vitiligo*. The Lancet, 2015. 386(9988): p. 74-84.

6. Falabella, R. and M.I. Barona, *Update on skin repigmentation therapies in vitiligo*. Pigment Cell & Melanoma Research, 2009. 22(1): p. 42-65.
7. Nie, L.F., et al., *Synthesis and biological evaluation of novel sulfonamide derivatives of tricyclic thieno[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-ones on melanin synthesis in murine B16 cells*. Research on Chemical Intermediates, 2017. 43(12): p. 6835-6843.
8. McNeely, W. and K.L. Goa, *5-Methoxypsoralen*. Drugs, 1998. 56(4): p. 667-690.
9. Pathak, M.A., D.B. Mosher, and T.B. Fitzpatrick, *Safety and therapeutic effectiveness of 8-methoxypsoralen, 4,5',8-trimethylpsoralen, and psoralen in vitiligo*. National Cancer Institute monograph, 1984. 66: p. 165-173.
10. Tippisetty, S., et al., *Repair efficiency and PUVA therapeutic response variation in patients with vitiligo*. Toxicology in Vitro, 2013. 27(1): p. 438-440.
11. Bozorov, K., et al., *Recent developments regarding the use of thieno[2,3-d]pyrimidin-4-one derivatives in medicinal chemistry, with a focus on their synthesis and anticancer properties*. European Journal of Medicinal Chemistry, 2015. 102: p. 552-573.



UDK: 547.82.547.857.1

Мунира ГУЛЯМОВА,
Магистрантка Национального университета Узбекистана
E - mail: gulyamovamg@gmail.com
Севинч СИДДИКОВА,
Докторант Национального университета Узбекистана
Азамат ЭШБЕКОВ,
Ведущий специалист Министерства высшего образования, науки и инновации РУз
Салихжан МАУЛЯНОВ,
Доцент Национального университета Узбекистана

По рецензии д.х.н., профессора Б.Бабаева

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, СТРУКТУРА И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ С МЕТАЛЛАМИ

Аннотация

В данной работе исследованы физико-химические свойства пектиновых веществ (ПВ) и их комплексов с калием и магнием (ПВ-К, ПВ-Mg, ПВ-К-Mg). Проведен структурный и составной анализ с использованием инфракрасной (ИК) спектроскопии с Фурье-преобразованием (Фурье-ИК), ядерного магнитного резонанса (ЯМР), элементного анализа, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), газовой (ГХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Определены степень этерификации, молекулярная масса и вязкость растворов.

Ключевые слова: пектин, пектиновые вещества, калиевые и магниевые комплексы, молекулярная масса, спектроскопия, газовый и высокоэффективная жидкостная хроматография.

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES, STRUCTURE AND COMPLEX FORMATION OF PECTIN SUBSTANCES WITH METALS

Annotation

This study investigates the physicochemical properties of pectic substances (PS) and their complexes with potassium and magnesium (PS-K, PS-Mg, PS-K-Mg). Structural and compositional analysis was carried out using Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR), elemental analysis, scanning electron microscopy (SEM), gas chromatography (GC), and high-performance liquid chromatography (HPLC). The degree of esterification, molecular weight, and solution viscosity were determined.

Key words: pectin, pectic substances, potassium and magnesium complexes, molecular weight, spectroscopy, gas and high-performance liquid chromatography.

PEKTIN MODDALARNING METALLAR BILAN KOMPLEKS HOSIL QILISHI, FIZIK-KIMYOVIY XUSUSIYATLARI VA TUZILISHI

Annotatsiya

Ushbu tadqiqotda pektin moddalari (PM) va ularning kaliy hamda magniy bilan hosil qilgan komplekslari (PM-K, PM-Mg, PM-K-Mg) ning fizik-kimyoviy xususiyatlari o'rganildi. Tuzilishi va tarkibi Fourier-transform infraqizil (FTIR) spektroskopiya, yadro magnit rezonansi (NMR), elementar tahlil, skanerlovchi elektron mikroskopiya (SEM), gaz xromatografiyasi (GC) va yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi (HPLC) yordamida tahlil qilindi. Esterifikatsiya darajasi, molekulyar massa va eritmalar yopishqoligi aniqlandi.

Kalit so'zlar: pektin, pektin moddalar, kaliyli va magniyli komplekslar, molekulyar massa, spektroskopiya, gazli va yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi.

Пектины – это сложные полисахариды растительного происхождения [1-2], обладающие высокой биологической активностью и способностью к комплексообразованию с катионами металлов. Их структура и функциональные свойства зависят от степени этерификации, молекулярной массы и взаимодействия с различными элементами. Изучение этих параметров имеет важное значение для расширения областей применения пектинов в таких отраслях, как пищевая промышленность, фармацевтика и биотехнологии [3-5].

Способность пектинов взаимодействовать с ионами металлов существенно влияет на их функциональные характеристики, включая растворимость, способность к гелеобразованию и устойчивость в различных средах. Катионы калия (K^+) и магния (Mg^{2+}) играют ключевую роль в модификации физико-химических свойств пектинов, что открывает перспективы их применения в биомедицине и пищевых технологиях. Настоящее исследование направлено на изучение структурных изменений и комплексообразования пектинов с этими металлами с применением современных методов анализа.

Современные исследования показывают, что пектины обладают высокой аффинностью к ионам металлов благодаря наличию в их структуре карбоксильных и гидроксильных групп. Исследование Cohen et al. [6]

продемонстрировало, что катионы металлов изменяют пространственную организацию пектиновых цепей, влияя на их растворимость и вязкость. Работа Perkin-Elmer Inc. [7] подтвердила значительные сдвиги в ИК-спектрах пектинов при их взаимодействии с калием и магнием, что свидетельствует о формировании координационных связей.

По данным Agilent Technologies [8], металлосодержащие комплексы пектинов характеризуются сниженной молекулярной массой, что сказывается на их реологических свойствах. Другие исследования [9-10] подчеркивают практическое применение пектин-металлокомплексов в стабилизации пищевых продуктов и очистке сточных вод. Эти данные подчеркивают важность дальнейшего изучения взаимодействий пектинов с металлами для расширения их функционального потенциала.

В качестве исследуемого материала использовали очищенные пектины растительного происхождения. Комплексы пектинов металлами K, Mg (ПВ-K, ПВ-Mg, ПВ-K-Mg) получали путем инкубации пектинов в растворах KCl и $MgCl_2$ при контролируемом pH.

Экспериментальная часть: Для получения калия, используемого в синтезе калиевой соли пектина, готовили насыщенный раствор K_2CO_3 и его фильтровали. Затем раствор выпаривали до уменьшения его объема. После охлаждения до комнатной температуры в системе образуются кристаллы соли, которые фильтровали и высушивали при комнатной температуре.

Получение калиевой соли пектина

Точно взвешенный пектин, взятый на аналитических весах, тщательно растворяли в дистиллированной воде. Затем в раствор добавляли NaOH, после полного растворения щелочи в раствор вводили CH_3COOH и тщательно перемешивали смесь. К полученному гомогенному раствору добавляли предварительно растворенный в дистиллированной воде K_2CO_3 , после чего смесь нагревали на водяной бане в течение 15-20 минут. Затем раствор оставляли при комнатной температуре и помещали в холодильник на 12-14 часов для осаждения кристаллов соли. Образовавшийся осадок отделяли путем фильтрации, после чего промывали последовательно 80%-ным и 96%-ным этиловым спиртом. Полученную соль высушивали в термостате при температуре около 60°C.

Получение калийной соли цитрусового пектина

В колбу объемом 2 л вносили 3 г цитрусового пектина, увлажняли его этиловым спиртом, затем добавляли 300 мл дистиллированной воды и перемешивали на мешалке до получения гомогенного раствора. К 1% раствору пектина добавляли 0,5 г 10% NaOH и продолжали перемешивание в течение 30 минут. Далее pH среды доводили до 4–5 с помощью уксусной кислоты, после чего добавляли 1 г 10% раствора KI и нагревали смесь до 60–70 °C в течение 30–40 минут, затем охлаждали. Образовавшийся осадок фильтровали и высушивали в этиловом спирте. Выход продукта составлял 83%.

Получение магниевой соли цитрусового пектина

В колбу объемом 2 л добавляли цитрусовый пектин, увлажняли его этиловым спиртом, затем заливали дистиллированной водой и перемешивали на мешалке до получения гомогенного раствора. К 1% раствору пектина добавляли 10% NaOH и продолжали перемешивание в течение 30 минут. Затем pH среды доводили до 4–5 с помощью уксусной кислоты, после чего добавляли 10% раствор сульфата магния и нагревали смесь до 60–70 °C в течение 30–40 минут, затем охлаждали. Образовавшийся осадок фильтровали и высушивали в этиловом спирте. Выход продукта составлял 80%.

Получение калий-магниевой соли цитрусового пектина

В колбу объемом 2 л добавляли 3 г цитрусового пектина, увлажняли его этиловым спиртом, затем заливали 300 мл дистиллированной воды и перемешивали на мешалке до получения гомогенного раствора. К 1% раствору пектина добавляли 0,5 г 10% NaOH и продолжали перемешивание в течение 30 минут. Затем pH среды доводили до 4–5 с помощью уксусной кислоты, после чего добавляли 1,5 г 10% раствора калимагнезии и нагревали смесь до 60–70 °C в течение 30–40 минут, затем охлаждали. Образовавшийся осадок фильтровали и высушивали в этиловом спирте. Выход продукта составлял 81%.

Анализ полученных веществ. Степень этерификации пектиновых веществ устанавливали титриметрическим методом. Содержание урсонных кислот определяли с помощью фотоэлектроколориметрии, используя цветную реакцию с карбазолом.

Газохроматографический анализ гидролизатов выполняли с использованием хроматографа GC Plus 2010. Экспериментальные параметры включали: температуру инжектора 250°C, общий поток газа 60 мл/мин, скорость потока через колонку 0,89 мл/мин. В качестве газа-носителя применяли азот. Используемая колонка - Rxi-624SI MS, длиной 30 см, с толщиной пленки 1,40 мкм и внутренним диаметром 0,25 мм. Температура колонки составляла 230°C, а детектора - 250°C.

ИК-спектры исследуемых образцов регистрировали методом Фурье-спектроскопии на приборе Perkin-Elmer, модель 2000, используя прессованные таблетки на основе KBr.

Газохроматографический анализ с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС) метилированных производных проводили с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent 5975C inert MSD/7890A GC. Разделение компонентов осуществляли на кварцевой капиллярной колонке Agilent HP-INNOWax (30 м × 250 мкм × 0,25 мкм) при следующем температурном режиме: изотермическая выдержка при 100°C в течение 2 минут, затем нагрев со скоростью 4°C/мин до 220°C (выдержка 5 минут), далее нагрев со скоростью 15°C/мин до 250°C (выдержка 15 минут).

Объем инъецируемого образца составлял 1,0 мкл, скорость потока подвижной фазы (гелий) — 1,1 мл/мин. Температура инжектора поддерживалась на уровне 250°C. Электронно-ионизационные масс-спектры (EI-MS) регистрировали в диапазоне m/z 10–550 а.е.м. Идентификацию компонентов проводили путем сравнения их масс-спектров с данными из электронных библиотек W9N11.L.

Определение молекулярной массы пектиновых соединений осуществляли методом ВЭЖХ (высокоэффективной эксклюзионной жидкостной хроматографии) с использованием дифференциального рефрактометрического детектора. Температуру детектора и колонной системы поддерживали на уровне 25°C.

Элюирование проводили в 0,1 н. водном растворе нитрата натрия со скоростью 0,8 мл/мин. Вводимый объем проб составлял 20 мкл при концентрации 1–4 мг/мл. Разделение осуществляли на колонке PL Aquagel OH Mixed (США) длиной 300 мм и внутренним диаметром 8 мм с применением системы Agilent 1260 Infinity.

Ядерно-магнитный резонанс ^1H и ^{13}C применяли для исследования спектральных характеристик образцов. Спектры регистрировали на спектрометрах Unity plus 400 и 600 при рабочей частоте 100 МГц. В качестве растворителя использовали смесь D_2O и ацетона (100 мг вещества на 3 cm^3), а химические сдвиги определяли относительно ацетона, который служил внутренним стандартом.

Элементный анализ проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе Nex ION 2000 (Perkin Elmer). Дополнительно морфологические и структурные особенности изучали с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе EVOMA10.

Для получения ацетатов альдонитрилов сухой остаток гидролизата растворяли в 2 мл пиридина, затем вводили 100 мг хлоргидрата гидроксиламина и нагревали реакционную смесь при 90°C в течение 1 часа. После охлаждения добавляли 2 мл уксусного ангидрида и повторно нагревали при 90°C в течение 1 часа. Далее в смесь вводили 30 мл воды, тщательно перемешивали и проводили экстракцию хлороформом в два этапа. Объединенные хлороформные экстракты сушили безводным сульфатом натрия (Na_2SO_4), затем упаривали и анализировали с использованием методов газовой хроматографии (ГХ) и газохромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

Полный кислотный гидролиз высоковетвистых полисахаридов (ВРПС) осуществляли в 1 н серной кислоте (H_2SO_4), а гидролиз пектиновых веществ (ПВ) и гидроксиметилцеллюлозы (ГМЦ) – в 2 н H_2SO_4 . Реакции проводили при температуре 100°C в течение 6 и 24 часов соответственно. Полученные гидролизаты нейтрализовали карбонатом бария, деионизировали с применением катионита КУ-2 (H^+) затем упаривали до сиропообразного состояния и подвергали хроматографическому анализу.

Для количественного определения свободных карбоксильных групп (Кс) в пектиновых веществах 0,1 г очищенного от белка образца предварительно увлажняли 96% этиловым спиртом, затем растворяли в 100 мл дистиллированной воды. Полученный раствор нагревали до 40°C и выдерживали в течение 2 часов. После этого проводили титрование раствора 0,1 н NaOH до появления устойчивого слабозеленого окрашивания в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора.

Количество свободных карбоксильных групп рассчитывали по следующей формуле:

$$K_c = \frac{a}{P} * 0,45 \%$$

Степень этерификации пектиновых веществ рассчитывали, исходя из количества свободных карбоксильных групп. Для этого навеску очищенного от белков образца (0,1 г) предварительно увлажняли 96% этанолом, после чего растворяли в 100 мл дистиллированной воды. Полученный раствор нагревали до 40°C и выдерживали в течение 2 часов. Далее титрование проводили 0,1 н раствором NaOH до появления слабо-розового окрашивания при использовании фенолфталеина в качестве индикатора.

Количество 0,1 н NaOH, израсходованное на титрование-0,4 мл

$$K_c = \frac{a \times 0,45}{P} = \frac{0,4 \times 0,45}{0,1} = 1,8\%$$

Количество метоксилированных карбоксильных групп (Кэ) определяли следующим образом: после проведения титрования для расчета количества свободных карбоксильных групп (Кс) в реакционную смесь добавляли 10 мл 0,1 н раствора гидроксида натрия и выдерживали в течение 2 часов для полного омыления метоксильных групп. Затем в раствор вводили 10 мл 0,1 н соляной кислоты и тщательно перемешивали. Избыточное количество HCl титровали 0,1 н раствором NaOH, используя фенолфталеин в качестве индикатора.

$$K_{\text{э}} = \frac{B}{P} * 0,45\%$$

В- количество 0,1н NaOH, использованного для второго титрования-4,1 мл.

$$K_{\text{э}} = \frac{4,1}{0,1} \times 0,45 = 18,45$$

Общее содержание карбоксильных групп (Ко) рассчитывали как сумму свободных (Кс) и метоксилированных (Кэ) карбоксильных групп. Формула для расчета имеет следующий вид:

$$K_o = K_c + K_{\text{э}} = 1,8 + 18,45 = 20,25\%$$

Степень этерификации (λ) рассчитывали по формуле, выражающей отношение количества этерифицированных карбоксильных групп (Кэ) к общему числу карбоксильных групп (Ко), представленное в процентном соотношении:

$$\lambda = \frac{K_{\text{э}}}{K_o} * 100\% = \frac{18,45}{20,25} * 100 = 91\%$$

Относительная вязкость растворов полисахаридов ($\eta_{\text{отн}}$) определялась как отношение времени истечения раствора полисахарида (t_1) к времени истечения чистого растворителя (t_0):

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{t_1}{t_0}$$

Измерения проводили с использованием вискозиметра Оствальда ($d = 0,73$ мм) при температуре 20–22°C. Полисахариды предварительно растворяли в воде или слабых растворах щелочей. Каждое измерение выполняли трижды, после чего рассчитывали среднее значение вязкости, что позволяло получить воспроизводимые и точные результаты.

Анализ метиловых эфиров жирных кислот методом газовой хроматографии проводили на приборе Agilent 6890 N, оснащенный пламенно-ионизационным детектором. Разделение компонентов осуществляли на капиллярной колонке длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм, с неподвижной фазой HP-5. В качестве газа-носителя использовали гелий. Температурный режим хроматографирования программировали в диапазоне от 60°C до 270°C. Выделение жирных кислот (ЖК), их последующее превращение в метиловые эфиры для газовой хроматографии (ГХ), а также анализ метиловых эфиров ЖК методами тонкослойной хроматографии (ТСХ) на неполярных и полярных носителях (НЛ и ПЛ) осуществляли по аналогичной методике, описанной в данной работе.

Для проведения колоночной хроматографии полярных липидов (ПЛ) использовали силикагель для колоночной хроматографии производства компании Tianjin Sinomed Pharmaceutical Co. Ltd. (Китай). Хроматографирование осуществляли в колонке диаметром 2 см с высотой слоя сорбента 25 см. В качестве элюента для неполярных липидов (НЛ) применяли хлороформ, а для гликолипидов (ГЛ) – ацетон.

Для анализа ВЭЖХ ФТК-производных аминокислот проводили синтез фенилтиокарбамоильных (ФТК) производных свободных аминокислот по методике, предложенной Steven A. и Cohen Daviel. К 1 мл исследуемого раствора добавляли точно отмеренный объем (1 мл) 20%-ного трихлоруксусной кислоты (ТХУК). Спустя 10 минут образовавшийся осадок отделяли путем центрифугирования при 8000 об/мин в течение 15 минут. После этого надосадочную жидкость аккуратно отделяли и подвергали лиофильному высушиванию.

Для идентификации ФТК-производных аминокислот использовали жидкостный хроматограф Agilent Technologies 1200 с колонкой Discovery HS C18 (75×4,6 мм). В качестве подвижной фазы применяли два раствора: А – 0,14М ацетат натрия с добавлением 0,05% триэтиламина (pH 6,4), В – ацетонитрил. Скорость потока поддерживали на уровне 1,2 мл/мин, детектирование осуществляли при длине волны 269 нм. Градиентное элюирование проводили по следующей схеме: увеличение содержания компонента В от 1% до 6% в интервале 0–2,5 мин; от 6% до 30% в диапазоне 2,51–40 мин; затем повышение до 60% в течение 40,1–45 мин; стабилизация на уровне 60% в интервале 45,1–50 мин и возврат к 0% в промежутке 50,1–55 мин.

Таким образом, проведенные исследования подтвердили, что ионы калия и магния существенно изменяют структурные и физико-химические свойства пектинов. Комплексообразование приводит к уменьшению молекулярной массы и вязкости, что может найти применение в пищевой промышленности, фармацевтике и биомедицине.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оводов Ю.С. Современные представления о пектиновых веществах (обзор) // Биоорган. химия, 2009, №3, с.293-310
2. Борисова И. Лекарственные свойства сельскохозяйственных растений // Под ред. М. Минск: Урожай, 1974, с. 336
3. Mohnen D. Pectin structure and biosynthesis // Carbohydrate Research. - 2008. - Vol. 344, No. 14. - P. 1879–1892. Ropartz D., Ralet M.-
4. Донченко Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов. - М.: Дели, 2000. - 256 с.
5. Маликова М.Х., Ахмедова Х.Х., Рахманбердиева Р.К., Жауынбасева К.С. Пектиновые вещества *Ferula kuhistanica* и *F. tenuisecta* // Химия природных соединений, 2018, №1, с. 13-15
6. Cohen, S., Daniel, D. (2020). *Pectin Chemistry and Applications*. Springer.
7. Perkin-Elmer Inc. (2021). *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*.
8. Agilent Technologies. (2022). *Advanced Chromatography Techniques*.
9. Mohnen, D. (2019). Pectin structure and biosynthesis. *Annual Review of Plant Biology*, 70, 699-736.
10. Willats, W. G., et al. (2020). The role of pectins in cell adhesion and signaling. *Trends in Plant Science*, 25(2), 92-107.



UDK: 547.42.284.312.362.384.398.538.662.

Odiljon ZIYADULLAYEV,

O'zbekiston Respublikasi Favqulodda vaziyatlar vazirligi Akademiyasi birinchi o'rinbosari, kimyo fanlari doktori, professor

E-mail: bulak2000@yandex.ru

Go'zal OTAMUXAMEDOVA,

Chirchiq davlat pedagogika universiteti ilmiy-tadqiqot, innovatsiyalar va ilmiy-pedagog kadrlar tayyorlash bo'limi boshlig'i, kimyo fanlari doktori

Saida ABDURAXMANOVA,

O'zbekiston Milliy universiteti katta o'qituvchisi, PhD

Farrux QO'SHBAQOV,

Chirchiq davlat pedagogika universiteti mustaqil izlanuvchisi

O'zMU professori, k.f.d. D.Gafurova taqrizi asosida

ENANTIOSELECTIVE ALKYNYLATION OF SOME HETEROCYCLIC KETONES USING THE 3,3'-Ph₂BINOL-2Li/Ti(OⁱPr)₄/Et₂Zn CATALYTIC SYSTEM

Annotation

A method of synthesizing acetylene alcohols based on acetylene and ketones containing heterocyclic substituents was developed using the catalytic system of 3,3'-Ph₂BINOL-2Li/Ti(OⁱPr)₄/Et₂Zn in this work. Based on the influence of the nature of the radicals in the molecule of ketones on the yield of the product, the series of production of acetylene alcohols has been determined. The most alternative conditions for the used complex catalytic system were found and reaction mechanisms were proposed. The structure, purity and composition of the synthesized compounds have been proven using modern physico-chemical research methods.

Key words: Acetylene, heterocyclic ketones, terminal acetylene alcohols, nucleophilic coupling, catalytic system, reaction mechanism, product yield.

ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОЕ АЛКИНИЛИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ 3,3'-Ph₂BINOL-2Li/Ti(OⁱPr)₄/Et₂Zn

Аннотация

В данной работе разработан метод синтеза ацетиленовых спиртов на основе ацетилена и кетонов, содержащих гетероциклические заместители, с использованием каталитической системы 3,3'-Ph₂BINOL-2Li/Ti(OⁱPr)₄/Et₂Zn. На основании влияния природы радикалов в молекуле кетона на выход продукта определен ряд получения ацетиленовых спиртов. Найден наиболее альтернативные условия и предложены механизмы реакции для используемой комплексной каталитической системы. Строение, чистота и состав синтезированных соединений доказаны современными физико-химическими методами исследования.

Ключевые слова: Ацетилен, гетероциклические кетоны, терминальные ацетиленовые спирты, нуклеофильное присоединение, каталитической системы, механизм реакции, выход продукта.

AYRIM GEТЕРОЦИКЛИК KETONLARNI 3,3'-Ph₂BINOL-2Li/Ti(OⁱPr)₄/Et₂Zn KATALITIK SISTEMASI YORDAMIDA ENANTIOSELEKTIV ALKINILLASH

Annotatsiya

Ushbu ishda 3,3'-Ph₂BINOL-2Li/Ti(OⁱPr)₄/Et₂Zn katalitik sistemasi yordamida atsetilen va molekulasida geterotsiklik o'rinbosarlar saqlagan ketonlar asosida atsetilen spirtlari sintez qilish usuli ishlab chiqilgan. Ketonlar molekulasidagi radikallar tabiatining mahsulot unumiga ta'siri asosida atsetilen spirtlarining hosil bo'lish samadorlik qatori aniqlangan. Qo'llanilgan kompleks katalitik sistema uchun eng muqobil sharoit topilgan va reaksiya mexanizmlari taklif etilgan. Sintez qilingan birikmalarning tuzilishi, tozaligi va tarkibi zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida isbotlangan.

Kalit so'zlar: Atsetilen, geterotsiklik ketonlar, terminal atsetilen spirtlari, nukleofil birikish, katalitik sistema, reaksiya mexanizmi, mahsulot unumi.

Kirish. Bugungi kunda jahonda atsetilen uglevodorodlari asosida organik moddalar sintez qilishda yangi katalitik sistemalarni qo'llash natijasida sanoatning turli sohalar uchun zarur bo'lgan kimyoviy preparatlarni ishlab chiqarish yildan yilga ortib bormoqda [1-4]. Mamlakatimizda jahon bozorida raqobatbardosh bo'lgan, sifatli va biologik faolligi yuqori bo'lgan yangi turdagi kimyoviy moddalar (mahsulotlar) sintez qilishda mahalliy xom-ashyo va chiqindilardan keng foydalanish, mahalliyashtirish dasturlari orqali ishlab chiqarishni diversifikatsiyalash, import o'rnini bosuvchi milliy materiallarni ishlab chiqarishni joriy etish, ularning maqsadli va samarali qo'llanilish sohalarini aniqlash ustida keng doirada ilmiy-tadqiqotlar olib borilmoqda [5].

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Jahonda dunyo olimlari tomonidan turli xil kompleks katalitik sistemalar yordamida molekulasida karbonil guruhi saqlagan organik moddalar bilan atsetilen va uning gomologlari o'zaro nukleofil birikish reaksiyasi asosida biologik faol atsetilen spirtlari sintez qilinmoqda [6-7]. Tabiati turlicha bo'lgan alifatik, siklik va aromatik aldegidlarni Lyu'is kislotasi Zn(ODf)₂, trietilamin va faolligi yuqori bo'lgan aminospirti (1S,2S)-3-(uchlamchibutildimetilsilliloksi)2-N-N-

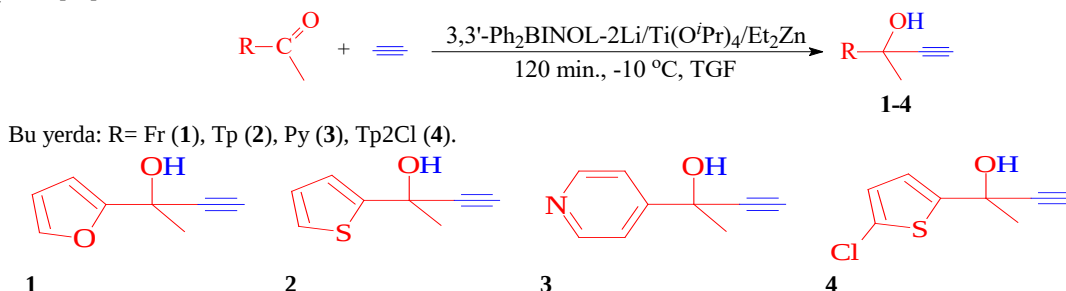
dimetilamino-1-(para-nitrofenil)propanol-1 asosida tayyorlangan katalitik sistemaning toluol yoki tetragidrofuranidagi eritmasi ishtirokida 25 °C haroratda, 12 soat davomida juda yumshoq sharoitda alkinillash reaksiyalar bo'yicha atsetilen spirtlari sintez qilingan [8]. Siklik, geterotsiklik va aromatik aldegidlarni triftoformilsulfonat, rux bromid va trietilamindan tayyorlangan katalitik komponentlarning dietilefir, dixlormetan, tetragidrofuran, atsetonitril yoki toluoldagi eritmaları yordamida fenilatsetilen bilan reaksiyalari o'rganilgan. [9-11]. Ilk bor katalizator sifatida fosfin asosidagi ligandlar va mis tuzlaridan tayyorlangan katalitik sistemalarda tetragidrofuran eritmasida propargil borolonlarning benzaldegid va uning hosilalari bilan nukleofil birikish reaksiyalari asosida atsetilen spirtlari 90% dan yuqori unum bilan sintez qilingan. Tadqiqot natijalariga ko'ra tanlangan ligandlar orasida selektivligi quyidagi qator (+)-*i*-Pr-DUPHOS < (R,R) NORPHOS < (S)-BINAP < (+)-DUANPHOS < BIBOP bo'yicha ortib borishi isbotlangan. XANTPOS ligand sifatida foydalanilganda esa jarayon bormagan va kutilgan mahsulot sintez qilinmagan [12-14].

Tadqiqot metodologiyasi. Reaksiya qaytarma sovuqkich, tomizgich voronka, termometr, aralashtirgich bilan jihozlangan shaffof shishali, hajmi 2000 ml bo'lgan to'rt og'izli reaktorda o'rnatilgan sistemada amalga oshiriladi. Dastlab xona haroratida 3,3'-difenilbinaftolat dilitiy (3,3'-Ph₂BINOL-2Li) (127 mg, 0,2 mmol)ning 1 ml tetragidrofuran (TGF) dagi eritmasiga titan tetraizopropiloksid (Ti(OⁱPr)₄) (426 ml, 1,5 mmol) qo'shiladi va 15 minut davomida aralashtirgich yordamida katalitik sistema tayyorlanadi. Reaktorga atsetilen va dietilruxning (Et₂Zn (2 M)) toluol (PhMe) dagi eritmasi 15 minut davomida ohistalik bilan qo'shib, -10 °C haroratda to'xtovsiz bir maromda aralashtiriladi. Reaktorga tomizgichli voronka yordamida metilfurilketon (110 mg, 1 mmol) -10 °C haroratda 15 minut davomida uzluksiz ravishda aralashtirib turgan holatda qo'shiladi. Reaktordagi harorat suyuq azot yordamida nazorat qilinadi, substrat, reagent, katalizator va erituvchidan iborat komponentlar reaktorga to'liq berilgandan so'ng aralashma davriy ravishda -10 °C haroratda bir maromda 90 minut davomida aralashtirib turiladi. So'ng organik va anorganik qatlam suv bilan gidroliz (3×100 ml) qilinadi va organik qatlam ajratib olinadi, suvli qatlim etilatsetat (2×5 ml) bilan 3 marta ekstraksiya qilinadi. Organik qatlam Na₂SO₄ bilan quritiladi. Erituvchi TGF oddiy sharoitda haydab olinadi va qolgan mahsulotni silikagel 60 kolonkali xromatografiyada 20% li etilatsetat-geksan elyuent bilan tozalandi. Natijada 80% unum bilan 2-(furanil-2)butin-3-ol-2 sintezi (**1**) (163 mg, R_f (etilatsetat-metanol-benzol 2:1:3) = 0,54) amalga oshirildi [15].

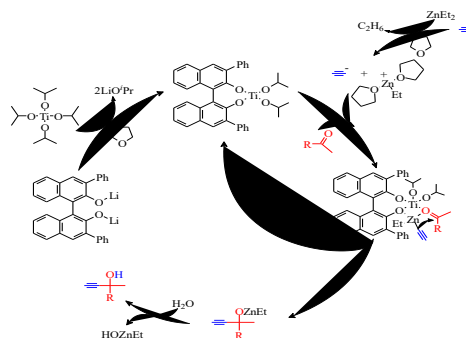
Ushbu usul bo'yicha geterotsiklik ketonlar- metiltiyenilketon, metilpiridinilketon va metil-2-xlortiyenilketonlarning atsetilen ishtirokida enantiosektiv alkinillash reaksiyalari olib borildi va mos ravishdagi terminal atsetilen spirtlari jumladan, 169 mg 2-(tiofenil-2)butin-3-ol-2 (**2**), R_f (etilatsetat-metanol-benzol 2:1:3) = 0,51 (mahsulot unumi 74%); 174 mg 2-(piridinil-4)butin-3-ol-2 (**3**), R_f (etilatsetat-metanol-benzol 2:1:3) = 0,53 (mahsulot unumi 79%), 198 mg 2-(5-xlortiofenil-2)butin-3-ol-2 (**4**), R_f (etilatsetat-metanol-benzol 2:1:3) = 0,49 (mahsulot unumi 71%) sintez qilindi.

Tahlil va natijalar. Ushbu ishda ilk bor 3,3'-difenilbinaftolat dilitiy, titan tetraizopropiloksid va dietilrux asosida tayyorlangan katalitik sistemada molekulasida geterotsiklik o'rinsosarlar saqlagan metilfuranilketon, metiltiofenilketon, metilpiridinilketon va metil-2-xlortiofenilketonlarning atsetilen yordamida etinillash reaksiyalari natijasida mos ravishdagi terminal atsetilen spirtlari (1-4) sintezi amalga oshirildi [16].

Adabiyot manbalari asosida tanlangan ketonlarni atsetilen ishtirokida alkinillash reaksiyasi umumiy sxemasi quyidagicha taklif qilindi [17]:



Reaksiya mexanizmi: Jarayonda dastlab tetragidrofuran eritmasida yuqori termik chidamli katalizator -Ti(OⁱPr)₄ va uning faolligini kuchaytiruvchi komponent- 3,3'-Ph₂BINOL-2Li ta'sirlashib uzoq vaqt faolligini saqlab turuvchi, stabil katalitik komponentni hosil qilinadi. Bunda Ti(OⁱPr)₄ tarkibidagi 2 molekula izopropiloksid radikali 3,3'-Ph₂-BINOL-2Li molekulasi tarkibidagi 2 molekula litiy atomi bilan tasirlashib, 2 molekula litiy izopropiloksidni hamda 3,3'-Ph₂BINOL va Ti(OⁱPr)₂ dan iborat katalitik faol kompleks sistemani hosil qiladi. Dietilrux ta'sirida dastlab atsetilen molekulasida π-kompleks hosil bo'ladi, tetragidrofuran dietilrux molekulasi karbkationni solvatlab, etil karbanioni atsetilenning sp gibridlangan uglerod va harakatchan vodorod bilan hosil qilgan σ bog'ning oson uzilishiga natijada sistemada etan hosil bo'lishiga zamin yaratadi. Rux etilat kabkationi deprotonlangan atsetilen anioni bilan ta'sirlashib atsetilenidni hosil qiladi va 3,3'-Ph₂BINOL va Ti(OⁱPr)₂ dan iborat kompleks tuz molekulasi ta'sirida tanlangan elektofil substrat- keton molekulasidagi elektron zichligi tanqis bo'lgan karbonil guruhi uglerodiga nukleofil hujum qilib murakkab modifikatsiyali komponentni hosil qiladi. Bunda kompleks tarkibidagi ruxning elektron zichligi, elektromanfiyligi yuqori bo'lgan kislorod tomonga siljigani sababli, sistemada nukleofil reagent (atsetilen anioni) miqdorini oshiradi. Natijada reaksiyaning borishi tezlashadi. Oxirgi bosqichda substrat tarkibidagi karbonil guruhining π bog'i uzilib, sp² gibridlangan uglerod sp³ gibridlanishga o'tadi va yangi C-C bog' hosil bo'lishi hisobiga dastlab oraliq faol birikma atsetilen spirtining ruxetilli alkogolyati, so'ngra gidrolizlanish natijasida mos ravishdagi atsetilen spirti hosil bo'ladi. Bunda oraliq komponent miqdori qancha ko'p miqdorda hosil bo'lishi, mahsulot hosil bo'lish samaradorligining shuncha ortishiga xizmat qilishi aniqlandi.



Tadqiqot davomida atsetilen spirtlari unumiga va jarayon selektivligiga ta'sir qiluvchi katalizator, reagent va substratlarning tabiati va miqdori, harorat va reaksiya davomiyligi ta'siri tizimli ravishda tadqiq qilindi. Olingan natijalar asosida 3,3'-Ph₂BINOL-2Li/Ti(O'Pr)₄/Et₂Zn katalitik sistemasida atsetilen spirtlari sintez qilish reaksiyalarining eng muqobil sharoiti topildi. Unga ko'ra atsetilenning geterotsiklik ketonlar bilan nukleofil birikish reaksiyalari TGF eritmasida, 120 minut davomida, -10 °C haroratda, boshlang'ich moddalar (atsetilen:keton) 1,5:1 mol nisbatda hamda 3,3'-Ph₂BINOL-2Li/Ti(O'Pr)₄/Et₂Zn komponentlari mol miqdorlari 0,2:1,5:1,2 mol nisbatda olib borilganda atsetilen spirtlari unumi eng yuqori chiqishi aniqlandi.

Sintez qilingan atsetilen spirtlarining tuzilishi ¹H-YAMR va ¹³C-YAMR spektroskopiya usullarida tahlil qilindi:

1– ¹H YaMR: δ 7.34-7.33 (m, 1H, 5'-H), 6.37-6.35 (m, 1H, 3'-H), 6.28-6.27 (m, 1H, 4'-H), 3.54 (s, 1H, OH), 2.58 (s, 1H, 4-H), 1.80 (m, 3H, CH₃). ¹³C YaMR: δ 157.3, 142.5, 110.5, 106.0, 85.5, 72.3, 64.7, 28.8.

2– ¹H YaMR: δ 7.15-7.14 (m, 1H, 5'-H), 6.96-6.95 (m, 1H, 4'-H), 6.76-6.75 (m, 1H, 3'-H), 2.33 (s, 1H, OH), 2.27 (s, 1H, 4-H), 1.86 (m, 3H, CH₃). ¹³C YaMR: δ 150.0, 126.7, 125.2, 124.2, 86.7, 72.6, 67.1, 33.2.

3– ¹H YaMR: δ 8.54 (d, 2H, 2'-H, 6'-H), 7.57 (d, 2H, 3'-H, 5'-H), 5.45 (s, 1H, OH), 3.14 (s, 1H, 4-H), 1.69 (s, 3H, CH₃). ¹³C YaMR: δ 155.4, 150.1, 120.5, 88.0, 75.4, 67.7, 33.3.

4– ¹H YaMR: δ 6.87 (dd, 1H, CH), 6.67 (dd, 1H, CH), 5.95 (dd, 1H, CH), 3.57 (s, 1H, C≡CH), 2.17 (s, 1H, OH). ¹³C YaMR: δ 146.9, 130.4, 128.2, 124.5, 83.6, 74.9, 68.7.

Atsetilen spirtlarining tarkibi element analiz usullarida isbotlandi, ularning fizik kattaliklari turli xil zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida aniqlandi, kinetik o'zgarishlari, molekularining fazoviy tuzilishi, molekullarda zaryadlar va elektron zichlikning taqsimlanishi hamda kvant-kimyoviy ko'rsatkichlari zamonaviy dasturlar asosida hisoblandi.

1-Jadval

Sintez qilingan atsetilen spirtlarining ayrim fizik kattaliklari

№	Brutto formulasi	Molekular massasi, g/mol	T _{qayn} , °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰ g/sm ³	Agregat holati
1	C ₈ H ₈ O ₂	136	215	1,516	1,132	suyuq
2	C ₈ H ₈ OS	152	234	1,583	1,199	suyuq
3	C ₈ H ₈ NO	147	265	1,558	1,126	suyuq
4	C ₈ H ₇ ClOS	186	286	1,596	1,344	suyuq

Suningdek, atsetilen spirtlarining kvant-kimyoviy hisoblashlari HyperChem Activation 7,0 paketi STAT dasturi yordamida aniqlandi. Olingan natijalardan atsetilen spirtlarining kimyoviy xossalari o'rganishda yo'naltiruvchi sifatida foydalanildi.

2-Jadval

Sintez qilingan atsetilen spirtlarining kvant-kimyoviy hisoblashlari

№	Hosil bo'lish issiqlik energiyasi, kkal/mol	Van-der-Vaals energiyasi, kkal/mol	Kulon energiyasi, kkal/mol	Torsion energiyasi, kkal/mol	Valent burchak energiyasi, kkal/mol	Bog' energiyasi, kkal/mol
1	11,0893	0,4461	0,7599	-19854	0,2091	11,6597
2	13,5730	0,0221	2,7430	4,9892	0,4111	5,4077
3	9,2156	6,6156	0,3392	0,8443	0,5073	0,9092
4	9,8259	-0,3239	-0,5341	5,3850	0,0890	5,2100

Xulosa va takliflar. Ilk bor 3,3'-Ph₂BINOL-2Li/Ti(O'Pr)₄/Et₂Zn katalitik sistemada geterotsiklik ketonlarni atsetilen bilan boradigan nukleofil birikish reaksiyasi asosida terminal atsetilen spirtlari sintez qilish usuli ishlab chiqildi, jarayon uchun muqobil sharoit topildi, reaksiya mexanizmi taklif etildi hamda olingan mahsulotlar identifikatsiyalandi.

Reaksiya tezligiga katalizator, erituvchilar va boshlang'ich moddalar miqdori va tabiatining ta'sir etish prinsiplari aniqlandi, reaksiyalar faollanish energiyalari hisoblandi, atsetilen spirtlarini olishning nisbiy samaradorlik qatori ishlab chiqildi. Unga ko'ra metil-2-xlortiofenilketon < metiltiofenilketon < metilpiridinilketon bo'yicha etinillash reaksiyasini samaradorligi oshib borishi aniqlandi.

ADABIYOTLAR

- Gabriele Centi, Gaetano Iaquaniello. Perathoner Chemical engineering role in the use of renewable energy and alternative carbon sources in chemical production // BMC Chemical Engineering, 2019. Volume 5, pp. 202-216.
- Baozhao Lu, Ruifeng Zhang, Congdi Chen, Liming Jin, Jiaqi Xu. Research on promoting the asymmetric reaction of phenylacetylene with aldehydes by chloramphenicol base ligands // Chirality, 2024. Volume 36, Issue 2, e23631.
- Hairui Yuan, Qi Chjou, Jianbo Vang. Transition metal-catalyzed alkynylation reactions via alkynyl carbon-carbon bond cleavage // Organic Chemistry Frontiers, 2023. Volume 10, Issue 8, pp. 2081-2094.
- Horino, Y., Murakami, M., Ishibashi, M., Lee, J.H. Trialkylborane-Mediated Propargylation of Aldehydes Using γ-Stannylated Propargyl Acetates // Organic Letters, 2019. Volume 21, Issue 23, pp. 9564–9568.
- Ibraximov Xamdamjon Saliyyevich. O'zbekistonda sanoat mahsulotlari eksportini diversifikatsiyalash imkoniyatlari / "Iqtisodiyotning ijtimoiy sektorini rivojlantirishning dolzarb masalalari: milliy va horijiy tajriba" mavzusidagi Xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya, Andijon, 2020. 109-114 b.
- Aboniya R. Insuastu D., Laali K.K. Recent Advances in the Synthesis of Propargyl Derivatives, and Their Application as Synthetic Intermediates and Building Blocks // Molekules, 2023. Volume 28, Issue 8, pp. 3379.

7. Yuan H., Chjou Q. Transition metal-catalyzed-alkynylation reaction via alkynyl carbon-carbon bond cleavage // *Organic Chemistry Frontiers*, 2023. Volume 10, Issue 8, pp. 2081-2094.
8. Zili Chen, Wennan Xiong and Biao Jiang Zn(ODf)₂: Preparation and Application in Asymmetric Alkynylation of Aldehydes // *Chemical Communication*, 2002. Volume 21, Issue 18, pp. 2098-2099.
9. Wade Downey, Brian D. Mahoney. Trimethylsilyl Trifluoromethanesulfonate Accelerated Addition of Catalytically Generated Zinc Acetylides to Aldehydes // *Journal of Organic Chemistry*, 2009. Volume 74, pp. 2904-2906.
10. Wade Downey, Miles W. Johnson, Daniel H. Lawrence. Acetic Acid Aldol Reactions in the Presence of Trimethylsilyl Trifluoromethanesulfonate // *Journal of Organic Chemistry*, 2010. Volume 75, pp. 5351-5354.
11. Wade Downey, Christopher D. Alissa Nizinski. Friedel-Crafts Hydroxyalkylation of Indoles Mediated by Trimethylsilyl Trifluoromethanesulfonate // *Journal of Organic Chemistry*, 2015. Volume 80, pp. 10364-10369.
12. Olga Zatolochnaya, Soniya Rodriguez, Yongda Zhang, Kendrick Lao. Copper-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of 2-Substituted Ketones via Dynamic Kinetic Resolution // *Chemical science*, 2018. Volume 18, pp. 2547-2553.
13. Daniel R. Fandrick, Keith R. Fandrick, Jonathan T. Reeves, Zhulin Tan, Wenjun Tang. Copper Catalyzed Asymmetric Propargylation of Aldehydes // *Journal of the American Chemical Society*, 2010. Volume 132, Issue 22, pp. 7600-7601.
14. Pawel Borowiecki, Maciej Dranka. A Facile Lipase-Catalyzed KR Approach Toward Enantiomerically Enriched Homopropargyl Alcohols // *Bioorganic Chemistry*, 2019. Volume 93, pp. 102-107.
15. O.E.Ziyadullayev, G.Q.Otamuxamedova, L.Q.Ablakulov. 3,3'-Ph₂BINOL-2Li/Ti(OⁱPr)₄/Et₂Zn katalitik sistemasida aromatik atsetilen spirtlari sintezi / "Mineral xomashyolar va texnogen chiqindilarni samarali qayta ishlashning muammolari, istiqbollari va innovatsion yondashuvlar" mavzusidagi Respublika ilmiy-texnik anjumani, Olmaliq, 2024. 248-250 b.
16. O.E.Ziyadullayev G.Q., Otamuxamedova F.Z, Qo'shboqov, O.E.Boytemirov. Atsetilen spirtlarini 3,3'-Ph₂BINOL-2Li/Ti(OⁱPr)₄/Et₂Zn katalitik sistemasida sintez qilish usuli // Qo'qon davlat pedagogika instituti ilmiy xabarnomasi jurnali, 2024. 27-39 b.
17. Toshiro Harada Dinuclear Tricyclic Transition State Model for Carbonyl Addition of Organotitanium Reagents: DFT Study on the Activity and Enantioselectivity of BINOLate Titanium Catalysts // *Journal Organic Chemistry*, 2018. Volume 83, pp. 7825-7835.



UO'K :546, 541.39, 547

Shaxnoza KADIROVA,

O'zbekiston Milliy universiteti professori, k.f.d

E-mail: shakhnoza.chem@gmail.com

Guloy ALIYEVA,

O'zbekiston Milliy universiteti umumiy va noorganik kimyo kafedrası dots.v.b., PhD

O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti katta ilmiy xodimi, PhD, M.Ibragimova taqrizi asosida

CRYSTAL STRUCTURE OF TRANS-BIS[2-(1H-BENZOTRIAZOL-1-YL)ACETATO- κ O]BIS(ETHANOLAMINE- κ^2 N,O)COPPER(II)

Annotation

The reaction of 2-(1H-benzotriazol-1-yl)acetic acid (HBTA) and monoethanolamine (MEA) with $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ resulted in the formation of the title complex $[\text{Cu}(\text{BTA})_2(\text{MEA})_2]$. Its asymmetric unit comprises one BTA anion coordinating to the Cu^{2+} cation through the carboxyl O atom, and one MEA ligand chelating the metal cation by two heteroatoms (O and N). The equatorial Cu-O and Cu-N bond lengths are similar at 2.029 (1) and 1.980 (2) Å, respectively, while the length of the axial Cu-O bond is considerably greater [2.492 (2) Å], as is typical for Jahn–Teller-distorted systems. An intramolecular hydrogen bond is present between the hydroxy group of the MEA ligand and the non-coordinating oxygen atom of the carboxylate group. Intermolecular hydrogen bonds lead to the formation of a three-dimensional supramolecular framework.

Key words: copper(II), crystal structure, benzotriazol, monoethanolamine, hydrogen bonding.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТРАНС-БИС[2-(1H-БЕНЗОТРИАЗОЛ-1-ИЛ)АЦЕТАТО- κ O]БИС(ЭТАНОЛАМИН- κ^2 N,O)МЕДИ(II)

Аннотация

Реакция 2-(1H-бензотриазол-1-ил)уксусной кислоты (HBTA) и моноэтаноламина (MEA) с $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ привела к образованию целевого комплекса $[\text{Cu}(\text{BTA})_2(\text{MEA})_2]$. Его асимметрическая единица содержит один анион BTA, координирующийся с катионом Cu^{2+} через атом кислорода карбоксильной группы, и один лиганд MEA, хелатирующий катион металла двумя гетероатомами (O и N). Длины экваториальных связей Cu-O и Cu-N близки и составляют 2,029 (1) и 1,980 (2) Å соответственно, в то время как аксиальная связь Cu-O значительно длиннее [2,492 (2) Å], что типично для систем с эффектом Яна-Теллера. Внутримолекулярная водородная связь присутствует между гидроксильной группой лиганда MEA и некоординирующим атомом кислорода карбоксильной группы. Межмолекулярные водородные связи приводят к образованию трехмерной супрамолекулярной структуры.

Ключевые слова: медь (II), структура кристалла, бензотриазол, моноэтаноламин, водородная связь.

TRANS-BIS[2-(1H-BENZOTRIAZOL-1-IL) ASETATO- κ O]BIS (ETANOLAMIN- κ^2 N,O) MIS (II) NING KRISTALL TUZILISHI

Annotation

2-(1H-benzotriazol-1-il)sirka kislotasi (HBTA) va monoetanolamin (MEA) ning $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bilan reaksiyasi maqsadli $[\text{Cu}(\text{BTA})_2(\text{MEA})_2]$ kompleksining hosil bo'lishiga olib keldi. Uning asimmetrik birligi karboksil guruhining kislorod atomi orqali Cu^{2+} kationi bilan koordinatsiyalangan bitta BTA anioni va metall kationini ikkita geteroatom (O va N) bilan xelatlovchi bitta MEA ligandini o'z ichiga oladi. Ekvatorial Cu-O va Cu-N bog'larining uzunliklari mos ravishda 2,029 (1) va 1,980 (2) Å ga yaqin, aksial Cu O bog'i esa ancha uzunroq [2,492 (2) Å], bu Yan-Teller effekti bo'lgan sistemalar uchun xosdir. MEA ligandining gidroksil guruhi va karboksil guruhining koordinatsiyalanmagan kislorod atomi o'rtasida ichki molekulyar vodorod bog' mavjud. Molekulalararo vodorod bog'lar uch o'lchamli supramolekulyar strukturani hosil qiladi.

Kalit so'zlar: mis(II), kristall tuzilishi, benzotriazol, monoetanolamin, vodorod bog'lanish.

Kirish. So'nggi yillarda koordinatsion kimyo sohasida besh a'zoli geterosikllarga bo'lgan qiziqish sezilarli darajada oshdi. Bunga sabab, bu turdagi ligandlarning metall ionlari bilan turli xil koordinatsion bog'lanishlar hosil qila olish qobiliyatidir. An'anaviy bir xil ligandli komplekslardan farqli ravishda, aralash ligandli komplekslar sintezi tobora dolzarb bo'lib bormoqda. Aralash ligandli komplekslar deganda, bitta markaziy metall atomi bilan kamida ikkita turli xil ligand bog'langan birikmalar tushuniladi. Turli xil ligandlarni bir metall ioniga bog'lash orqali uning koordinatsion sferasini va geometriyasini nazorat qilish imkoniyati paydo bo'ladi. Bu esa, o'z navbatida, hosil bo'lgan kompleksning fizik-kimyoviy xossalari (eruvchanligi, barqarorligi, reaksiyaga kirishuvchanligi, magnit va optik xususiyatlari) nozik tarzda boshqarish imkonini beradi.

Biologik sistemalarda metall ionlari ko'pincha bir nechta turli xil biomolekulalar (aminokislotalar, nuklein asoslari, porfirinlar va boshqalar) bilan o'zaro ta'sirlashadi. Aralash ligandli komplekslar bu murakkab o'zaro ta'sirlarni soddalashtirilgan model sistemalarida o'rganish uchun qulay imkoniyat yaratadi. Masalan, metalloproteinlarning faol markazlaridagi koordinatsion muhitni taqlid qilish mumkin.

Aralash ligandli komplekslar o'ziga xos tuzilish va xossalari tufayli kataliz, molekulyar elektronika va boshqa sohalarida qo'llanilish istiqbollari ega bo'lgan yangi materiallar yaratish uchun asos bo'lishi mumkin.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. So'nggi yillarda koordinatsion kimyoda azot donorli ligand sifatida benzotriazol metallorganik karkaslar, ko'p yadroli koordinatsion klasterlar va koordinatsion polimerlar sintezida ideal molekulaga aylandi. 1,2,3-Benzotriazol (Hbta) pirazol, imidazol, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol va tetrazol kabi yaxshi ma'lum bo'lgan geterosiklik birikmalar bilan bir qatorda azollar sinfiga mansubdir [1]. Azot atomlarining geterosiklik halqadagi joylashuv tartibiga ko'ra 1,2,3-triazol va 1,2,4-triazol izomerlari farqlanadi.

Azollar sinfi, jumladan pirazol, imidazol, triazol va tetrazol kabi boshqa geterosiklik birikmalar ham koordinatsion kimyoda keng qo'llaniladi. Ularning ham azot atomlari orqali metall ionlari bilan bog'lanish qobiliyati mavjud bo'lib, turli xil koordinatsion arxitekturalarni yaratishga imkon beradi. 1,2,3-Triazol va 1,2,4-triazolning azot atomlarining joylashuvdagi farq ularning koordinatsion xususiyatlariga ta'sir ko'rsatadi va turli xil metall ionlari bilan har xil turdagi komplekslar hosil qilishiga olib kelishi mumkin [2-7].

Tadqiqot metodologiyasi. Aralash ligandli kompleks birikmalarining sintezi quyidagicha olib borildi. Metall tuzi (0.282 mmol) suvli (2.5 ml) eritmasiga monoetanolin (MEA, 0.034 g, 0.565 mmol) L (0.1 g, 0.565 mmol) ning etanoldagi (5 ml) eritmasi intensiv aralashtirib turilgan holda qo'shildi. Bir haftadan so'ng eritmani xona haroratida sekin bug'latish yo'li bilan ko'k rangli kristall olindi.

Cu(II), Zn(II), Ni(II) va Co(II) tuzlari BTA bilan kompleks birikmalari analogik tarzda sintez qilindi.

Tahlil va natijalar. 2-(1H-Benzotriazol-1-il)sirka kislotasi (BTA) va monoetanolin (MEA) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bilan reaksiyasi natijasida $[\text{Cu}(\text{BTA})_2(\text{MEA})_2]$ kompleks birikmasi sintezi amalga oshirildi. Uning asimmetrik birligida bitta BTA anioni Cu^{2+} kationiga karboksil O atomi bilan koordinatsiyalangan, bitta MEA ligandi metall kationiga ikkita geteroatom (O va N) bilan xelat tarzda bog'langan. Ekvatorial Cu-O va Cu-N bog' uzunliklari mos ravishda 2.029 (1) va 1.980 (2) Å, aksial Cu-O bog' uzunliklari esa sezilarli darajada uzaygan [2.492 (2) Å], bu Jahn-Teller-effekti bilan tushuntiriladi. MEA ligandi gidroksil guruhi va karboksil guruhning koordinatsiyada qatnashmagan O atomi orasida ichkimolekulyar vodorod bog'lari yuzaga kelgan. Molekulararo vodorod bog'lari MEA ligandi amino guruhi karboksil guruhi orasida vujudga kelib, sakkiz a'zoli halqa hosil qilgan $\text{R}^2_2(8)$. Molekular triazol halqasi va MEAning metilen guruhlar orasidagi C-H... π bog'lari orqali o'zaro bog'lanib, uch o'lchamli supramolekulyar karkasni hosil qilgan.

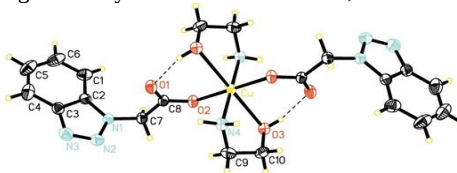
Cu^{2+} kationlari simmetriya markazida joylashgan. Uning ko'pyoqli koordinatsiyasi birmuncha qiyshaygan bo'lib, bunga N2O4 hosil qilgan oktaedr sababdir. Ushbu oktaedr benzotriazol anionidagi karboksil guruhning o'zaro simmetrik joylashgan ikkita kislorod atomi (O2), MEA ligandlarining ekvatorial tekislikdagi ikkita azot atomlari (N4) va aksial holatdagi MEA ligandlarining xuddi shunday tizimdagi ikkita kislorod atomlari (O3) hisobiga shakllangan. Cu-O(2) va Cu-N(4) bog' uzunliklari mos ravishda 2.029 (1) va 1.980 (2) Å. Aksial Cu-O(3) bog' uzunligi esa 2.492 (2) Å.

MEA ligand neytral tabiatli bo'lib, bidentant N va O-donor atomlari orqali koordinatsiyaga uchraydi va CuNC_2O besh a'zoli tvist konformatsiyadagi xelat halqasini hosil qiladi; O3-C10-C9-N4 torsion burchak 60.3 (3). Benzotriazolning tekis halqa tizimi (N1-N3/C1-C6: chetlanish = 0.0064 Å) metil guruhi C7 atomi bilan koplanar [tekislikdan chetlanish 0.158 (2) Å], karboksil guruh esa bu tekislikka nisbatan deyarli to'g'ri holatda joylashgan [88.0 (2)]. Karboksil guruhning C8-O(1,2) masofasi orasidagi farq ($B = 0.036$ Å²)ni tashkil etadi va monodentant koordinatsiyaga uchraganligini bildiradi, uzun C-O masofa koordinatsiyada O2 atomini ham qamrab oladi.

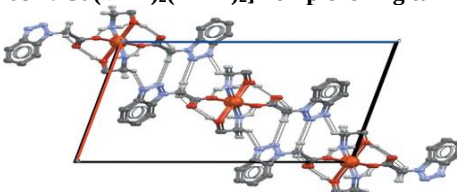
Molekulyar struktura MEA ligandining OH guruhi va koordinatsiyalanmagan karboksilning O atomi orasidagi ichkimolekulyar O3-H3...O1 vodorod bog' hisobiga barqarorlashadi (1-jadval).

Kristall strukturada (I) molekular aminoguruh va karboksil- gidroksil O atom akseptorlarining zanjir hosil qilib [010] parallel holda C7-H7A...O1ⁱⁱⁱ, N4-H4A...O2ⁱⁱ va N4-H4B...O3ⁱⁱ vodorod bog'lari yordamida bog'langan (1-jadval, 2-rasm). Aralash zanjirlar C9-H9A...N3^{iv} vodorod bog'lari orqali qavatlar hosil qilib (101)ga parallel joylashgan (2-rasm). Triazol halqasi C-H qo'shimcha bog'lari va MEAning metilen guruhlar orasidagi o'zaro ta'sir uch o'lchamli supramolekulyar qurshovni shakllantirgan. Ichkimolekulyar vodorod bog'lari uzlukli chiziqlar shaklida ko'rsatilgan (1-rasm). Ellipsoidlarning siljishi 25% ehtimollik bilan tasvirlangan. Cu-O3 bog' uzunligi 2.492 (2) Å, Yan-Teller chetlanishi tipida tasvirlangan.

$[\text{Cu}(\text{BTA})_2(\text{MEA})_2]$ kompleksining molekulyar va kristall tuzilishi 1,2-rasmda keltirilgan.



1-rasm. $[\text{Cu}(\text{BTA})_2(\text{MEA})_2]$ kompleksning tuzilishi



2-rasm. Kompleksning kristallda b o'q bo'ylab taxlanishi

O va N atomlariga bog'langan vodorod atomlarining holatlari esa Fur'ye farqiga kўra joylashtirildi va masofani yumshoq chegaralash usulida gidroksil guruh uchun 0,82 Å, birlamchi amin guruh uchun 0,95 Å tarzida aniqlashtirildi. 2-Jadvalda $[\text{Cu}(\text{BTA})_2(\text{MEA})_2]$ ning asosiy kristallografik ma'lumotlari keltirildi.

1-Jadval

Molekulararo vodorod bog'lari (Å)

D - H...A	D - H	H...A	D...A	D - H...A
-----------	-------	-------	-------	-----------

O3-H3...O1 ⁱ	0.80(1)	1.86(1)	2.634 (2)	163(3)
N4-H4A...O2 ⁱⁱ	0.89(1)	2.41(2)	3.046 (2)	129(2)
N4-H4B...O3 ⁱⁱⁱ	0.89(1)	2.12(1)	2.973 (2)	161(2)
C7-H7B...O1 ⁱⁱⁱ	0.97	2.53	3.449 (3)	158
C9-H9A...N3 ^{iv}	0/97	2.58	3/345(3)	136

2-Jadval

[Cu(BTA)₂(MEA)₂] ning asosiy kristallografik ma'lumotlar

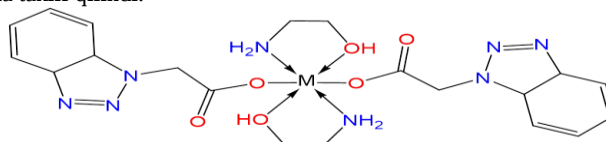
Parametr	Qiymatlar	Parametr	Qiymatlar
Formula	[Cu(C ₈ H ₆ N ₃ O ₂) ₂ (C ₂ H ₇ NO) ₂]	Kristall o'lchami, mm	0.36x0.22x0.12
Molekulyar massa	538.03	T, °K	293
Singoniya	Monoklin	θ, °	0.63
Fazoviy guruh	P-1	Interval h,k,l	-9: 9; -15: 15; -17: 18
a, Å	12.42(5)	Refleks	8833
b, Å	4.84(9)	Sindirish ko'rsatkichi	2444
c, Å	20.69(5)	R _{int}	0.036
β	105.823(3)	F ² > 2σ (F ²) kriteriy	2444
V, Å ³	1199.80(5)	parametr	173
Z	2	R _{int}	0.031
D _x , g/cm ³	1.514	R ₁ , wR ₂ (I > 2σ (I))	0.033, 0.096, 1.06
μ(CuKα), mm ⁻¹	1.75	Δρ _{min/max} , eÅ ⁻³	0.24, -0.31

Xulosa va takliflar. 2-(1H-Benzotriazol-1-il)-sirka kislota (BTA) ning kimyoviy faolligini va koordinatsion hosil bo'lish ehtimolini oshirish maqsadida qo'shimcha ligand monoetanolamin ishtirokida olib borildi. Aralash ligandli kompleks birikmalarning tuzilishi, xossasi va tarkibi fizik-kimyoviy tadqiqotlar natijasida tahlil qilindi.

Co(II), Ni(II), Cu(II) tuzlari bilan 2-(1H-Benzotriazol-1-il) sirka karboksil guruhning kislorod atomi markaziy atom bilan bog'lanib, ikkita monoetanolamin molekulasini markaziy atom bilan bidentat tarzda koordinatsion bog' hosil qiladi. Tadqiqot natijalari tahliliga ko'ra geterosiklik ligandning ikki molekulasini va bir atom metall atomi bilan bog'lanib monoyadroli kompleks birikmalar hosil qiladi.

Rentgenstrukturaviy tahlil natijasida geterosiklik ligandning BTA ikkita molekulasini metall tuzi tarzda ion bog' orqali bog'lanib, qo'shimcha monoetanolamin ligandi bilan esa bidentat holda metall atomi bilan kompleks birikma hosil qilib, oktaedr tuzilishni hosil qilishi aniqlandi.

Ligand va uning komplekslarini rentgen strukturaviy analiz yordamida o'rganish natijasida aralash ligandli kompleks birikmaning tarkibi BTA:M:MEA = 2:1:2 nisbatda ekanligi aniqlandi. Ushbu tadqiqot asosida sintez qilingan kompleks birikmaning tuzilishi quyidagicha taklif qilindi:



Bu yerda, M - o'rinda Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn

ADABIYOTLAR

- Hanif M., Chohan Z.H. Design, spectral characterization and biological studies of transition metal(II) complexes with triazole Schiff bases Spectrochim // Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. – 2013. – V.104. – P.468-476.
- Narsimha S., Satheesh K.N., Kumara S.B. Vasudeva R. N., Althaf S.K., Hussain M., Srinivasa R. Indole-2-carboxylic acid derived mono and bis 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles: Synthesis, characterization and evaluation of anticancer, antibacterial, and DNA-cleavage activities // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. – 2016. – №26(6). – P 1639-1644.
- Zhang S., Xu Z., Gao C., Ren Q., Chang L., Lv Z., Feng L. Triazole derivatives and their anti-tubercular activity // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2017. – V. 138. – P. 501-513.
- Ali A., Al-Hassani R., Hussain D., Jabir M. Anti-Proliferative Activity and Tubulin Targeting of Novel Micro and Nanoparticles Complexes of 4-Amino-3-Thion-1, 2, 4-Triazole Derivatives // Nano Biomedicine and Engineering. – 2020. – V.12(1). – P.75-89.
- Chelamallla R., Akena V., Manda S. Synthesis of N'-arylidene-2-(5-aryl-1H-1, 2, 4-triazol-3-ylthio) acetohydrazides as antidepressants // Med Chem Res. – 2017. – V.26(7). – P.1359-1366.
- Krzysztof S., Jarosław S., Anna K., Ewa K. Syntheses of Novel 4-Substituted N-(5-amino-1H-1,2,4-triazol-3-yl)pyridine-3-sulfonamide Derivatives with Potential Antifungal Activity // Molecules. – 2017. –V.22(11). – P. 1926-1945.
- Narsimha S., Satheesh K.N., Kumara S.B. Vasudeva R. N., Althaf S.K., Hussain M., Srinivasa R. Indole-2-carboxylic acid derived mono and bis 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles: Synthesis, characterization and evaluation of anticancer, antibacterial, and DNA-cleavage activities. // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. – 2016. – №26(6). – P.1639-1644.



UO'T: 543.552.054.669.669.213

Gulnora KARABAYEVA,
Jizzax davlat pedagogika universiteti tayanch doktoranti
E-mail: teacherkimyo@mail.ru
Zuxra YAXSHIYEVA,
Jizzax davlat pedagogika universiteti professori, k.f.d.
Nigora QUTLIMUROTOVA,
O'zbekiston Milliy universiteti analitik kimyo kafedrası professori, k.f.d.

UzMU kimyo fakulteti dots. D.Ziyayev taqrizi asosida.

NIKEL (II) IONINI o-NITROZOFENOL YORDAMIDA INVERSION VOLTAMPEROMETRIK ANIQLASH

Annotation

Ushbu tadqiqotda o-nitrozofenol (o-NF) ishtirokida nikel(II) ionining anod-adsorbsion inversion voltamperometriya (AdSV) usuli orqali aniqlanishi turli fon elektrolitlari sharoitida o'rganildi. Ayniqsa, 0.1 M atsetat buferi (pH 5.0–6.5) muhitida o-NF ning anodik cho'qqilari aniq qayd etildi. Ni(II) ionining qo'shilishi $E_{p1/2}$ ning ≈ 0.4 V dan ≈ 0.5 V gacha siljishiga olib keldi, bu esa kompleks hosil bo'lishi bilan bog'liq elektrokimyoviy o'zgarishlarni ko'rsatadi. Tahlillar 0.010–0.150 $\mu\text{mol/L}$ konsentratsiya oralig'ida olib borildi. 0.130 $\mu\text{mol/L}$ dan yuqorida I_p kamayishi kuzatilib, bu elektrod yuzasida adsorbsiya to'yinishini anglatadi. Usul LOD $\approx 8.96 \times 10^{-8}$ M sezuvchanlikka va yaxshi takrorlanuvchanlikka (Sr) ega bo'lib, optimal yig'ilish parametrlari 50 mV potensial va 90 soniya vaqt deb topildi. Tadqiqot natijalari AdSV usulining chiqindi suvdagi Ni(II) ionini aniqlashdagi samaradorligini isbotladi hamda o-NF asosida modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlar yaratish uchun muhim asos bo'lib xizmat qiladi.

Kalit so'zlar: Ni(II) ion, o-Nitrozofenol, inversion voltamperometriya, atsetat fon

DETERMINATION OF NICKEL(II) IONS BY INVERSION VOLTAMMETRY USING O-NITROSOPHENOL

Annotation

In this study, the determination of nickel(II) ions using o-nitrosophenol (o-NF) via adsorptive stripping voltammetry (AdSV) was investigated under various supporting electrolyte conditions. In particular, distinct anodic peaks of o-NF were observed in 0.1 M acetate buffer solutions at pH 5.0–6.5. Upon addition of Ni(II) ions, a positive shift in the half-wave potential of o-NF from approximately 0.4 V to 0.5 V was recorded, indicating the formation of an electroactive complex. The analysis was performed over the concentration range of 0.010–0.150 $\mu\text{mol/L}$. In the voltammograms, a decrease in peak current (I_p) was noted beyond 0.130 $\mu\text{mol/L}$, likely due to surface saturation or enhanced adsorption phenomena. The method exhibited a low detection limit (LOD $\approx 8.96 \times 10^{-8}$ M) and good reproducibility (Sr). Optimal preconcentration conditions - 50 mV accumulation potential and 90 seconds accumulation time — were determined, yielding maximum sensitivity. The developed method was successfully applied for Ni(II) detection in wastewater samples. These findings support the potential of o-NF as a functional ligand in the development of modified electrochemical sensors for trace-level nickel determination.

Key words: Ni(II) ion, o-Nitrosophenol, inversion voltammetry, acetate background.

ИНВЕРСИОННОЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА НИКЕЛЯ (II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ О-НИТРОЗОФЕНОЛА

Аннотация

В данном исследовании изучено определение ионов никеля(II) методом анодно-адсорбционной инверсионной вольтамперометрии (AdSV) с использованием о-нитрозофенола (o-NF) в различных условиях фоновых электролитов. Особенно четко анодные пики o-NF были зафиксированы в 0,1 М ацетатном буфере (pH 5.0–6.5). При добавлении ионов Ni(II) наблюдалось смещение $E_{p1/2}$ примерно с 0,4 В до 0,5 В, что свидетельствует об образовании комплекса и связанных с этим электрохимических изменений. Анализы проводились в диапазоне концентраций 0,010–0,150 мкмоль/л. При концентрации выше 0,130 мкмоль/л наблюдалось снижение I_p , что указывает на насыщение поверхности электрода адсорбированным комплексом. Метод обладает пределом обнаружения (LOD) $\approx 8,96 \times 10^{-8}$ М и хорошей воспроизводимостью (Sr), а также оптимальными параметрами накопления - потенциал 50 мВ и время 90 секунд. Результаты подтверждают эффективность метода AdSV для определения Ni(II) в сточных водах и подчеркивают его перспективность при разработке новых электрохимических сенсоров на основе o-NF.

Ключевые слова: ион Ni(II), o-Нитрозофенол, инверсионная вольтамперометрия, ацетатный фон.

Kirish. Og'ir metallarning, ayniqsa, suv muhitidagi tarqalishi va ekologik tizimlarga ta'siri hozirgi davrda dolzarb ilmiy masalaga aylangan [1,2]. Nikel (Ni) bu borada alohida o'ringa ega bo'lib, u dengiz suvida 0,5–2 mg/L, daryo suvlarida esa 0,3 mg/L atrofida uchraydi. Biologik jihatdan nikel organizmlar uchun zarur mikroelement bo'lib, arginaza va ureaza fermentlari faoliyatida ishtirok etadi, oksidlovchi fermentativ jarayonlarni faollashtiradi.

Biroq, Ni(II) ionining ortiqcha miqdori toksik ta'sirga ega bo'lib, kon'yunktivit, pnevmonit, immun tizimi zaiflashuvi, teri allergiyasi va onkologik kasalliklarga olib kelishi mumkin [3,4,5]. Shuningdek, nikel o'simliklar uchun ham zararli bo'lib, 50 mkg/g dan yuqori konsentratsiyada ularning o'sish va rivojlanishini susaytiradi.

Shu sababli, nikel ionlarini suv muhitida aniqlash va monitoring qilish ekologik xavfsizlik nuqtai nazaridan nihoyatda muhim hisoblanadi.

Mavzuga oid adabiyotlarning tahlili. Nikel ionlarini iz miqdorda aniqlash uchun sezgir, ishonchli usullarga bo'lgan ehtiyojni yanada kuchaytiradi. Ayniqsa, voltammetrik usullar o'zining sezuvchanligi, tanlab ta'sir etuvchanligi va oddiy apparat qurilmalari bilan ajralib turadi. Ushbu usullar orqali Cu, Fe, Zn, Rb, Co kabi og'ir metallarni aniqlashda samarali natijalar qayd etilgan [6,7,8]. Bunday metodlar bugungi kundagi ekologik monitoring va bioanalitik tadqiqotlar uchun istiqbolli yechim bo'lib xizmat qiladi.

Nikel(II) ionini voltamperometrik usullar yordamida aniqlash bo'yicha bir qator sezgir va tanlab ta'sir etuvchi metodologiyalar ishlab chiqilgan bo'lib, dimetilgliksim (DMG) yoki uning analoglari – nioxim kabi komplekslovchi reagentlar ishtirokida voltamperometrik yondashuvlar keng o'rganilgan. Bu reagentlar bilan ishlovchi voltamperometrik metodikalar asosan vismut plyonka elektrodleri (BiFE), HgFE va grafit asosidagi modifikatsiyalangan elektrodlarda qo'llanilgan bo'lib, ularning ko'pchiligida kvadrat-to'lqinli voltamperometrik yoki differensial pulsli inversion usullar voltamperometrik ishlatilgan [9,10,11,12,13,14]. Ushbu tadqiqotlarda yuqori sezuvchanlik, past aniqlash chegarasi va qoniqarli takrorlanuvchanlik kabi analitik afzalliklar ta'kidlangan.

Shunga qaramay, 1-nitrozo-2-fenol (o-NF) kabi nitrozoguruhli xromofor reagentlarning kumush-amalgam plyonka elektrod (Hg(Ag)FE) yuzasida inversion voltamperometriya va siklik voltamperometriya (CV) usulida Ni(II) ionlarini aniqlashga oid adabiyotlarda hech qanday ma'lumotlar mavjud emas. Mazkur nitrozo guruhli reagentlar ilgari spektrofotometrik va spektrofotometrik aniqlash usullarida muvaffaqiyatli qo'llangan bo'lib, uning elektrokimyoviy faolligi hali chuqur o'rganilmagan.

Tadqiqot metodologiyasi. Ushbu tadqiqotda faqat analitik darajadagi tozalikka ega bo'lgan kimyoviy moddalar va zamonaviy elektrokimyoviy qurilmalardan foydalanildi.

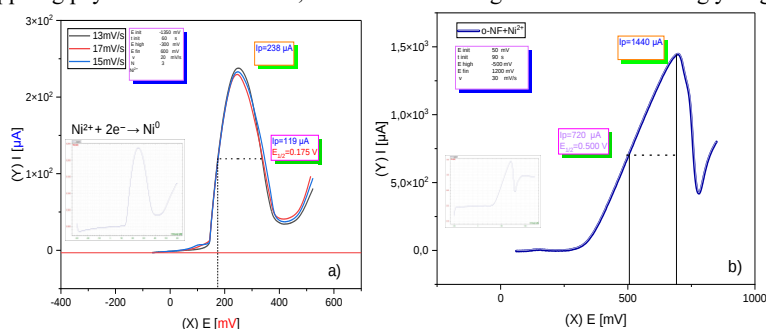
Kimyoviy moddalar va texnik qurilmalar: o-Nitrozofenol (L) – ($\geq 99\%$), Nikel(II) nitrat geksagidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – ($\geq 99.95\%$), natriy atsetat (CH_3COONa , $\geq 99\%$) va Atsetat kislotasi (CH_3COOH , $\geq 99\%$) azot (N_2) gazi. IPS-15-1 rusumli potentsiostat/galvanostat, ishchi elektrod (WE): kumush-plyonka (Ag-Hg) elektrod, taqqoslash elektrod (RE): Ag/AgCl elektrod (to'yingan KCl eritmasida), yordamchi elektrod (CE): platina sim elektrod, pH-metr, kvarts oynali 30 ml elektrokimyoviy yacheyka, magnitli aralashtirgich.

Tajriba usuli: Voltamperometrik o'lchovlar uch elektrodli yacheykada olib borildi: ishchi elektrod — kumush-amalgama (Ag-Hg), taqqoslash elektrod — Ag/AgCl (to'yingan KCl), yordamchi — platina sim. O'lchovlar IPS-15-1 potentsiostat/galvanostatda 30 ml hajmli kvarts yacheykada, 200 ayl/min tezlikda magnitli aralashtirgich yordamida o'tkazildi. Eritmalar o'lchovdan oldin 10–15 daqiqa azot bilan degazatsiya qilindi. o-Nitrozofenol ($2 \mu\text{M}$) va Ni(II) ionining xatti-harakatlari 0.1 M atsetat buferida (pH 5.1), -1000 mV dan $+1200 \text{ mV}$ gacha, $12-30 \text{ mV/s}$ skan tezligida baholandi.

Tahlil va natijalar. Nikel(II) ionini va o-nitrozofenolning alohida hamda birgalikdagi voltamperometrik o'zgarishlarini tahlil qilish.

Nikel (II) ionini kumush elektrodini simob tomchisi bilan amalgamalgan elektrod bilan IV usulda aniqlashda nitrozafenol reagentining qo'shilishi natijasida nikel (II) ionining kompleks hosil qilishi natijasida nikelning elektrod yuzasiga amalgamalanish potentsiali o'zgaradi va unga halaqit beruvchi ionlar ta'sirining kamayishiga sabab bo'ladi, shu sababli nikel (II) ionini aniqlashda amalga oshirildi. Bunda eritmaga fon elektrolit sifatida adabiyotlardan foydalangan holatda atsetatli buffer eritmadan qo'shildi.

Bunda dastlab nitrozafenolning elektrod yuzasidagi 0.1 M atsetat bufer muhitida inversion voltamperometrik (IV) analizi amalga oshirildi. Keyin nikel(II) ionini, o-nitrozofenol (o-NF) va ularning birgalikdagi eritmalarining elektrokimyoviy o'zgarishlari tahlil qilindi va solishtirildi. (1 a va b-rasmlar) Natijalarda: Ni(II) ionining redoks signali $E_p \approx +0.175 \text{ V}$ da joylashgan bo'lib, bu ionning elektrod yuzasida nisbatan zaif, lekin aniqlanuvchi anod jarayoni bilan bog'liqdir. o-NF eritmasida esa, aniq ifodalangan anod cho'qqi $E_p \approx +0.400 \text{ V}$ da qayd etildi, bu signal molekulaning $-\text{NO}$ guruhi ishtirokida yuzaga keluvchi oksidlanish reaksiyasi bilan bog'liq. 1 b -rasmda o-NF va Ni(II) ionining birgalikdagi ishtirokida voltamperogrammada yangi, ancha siljigan anod cho'qqi $E_p \approx +0.500 \text{ V}$ da kuzatildi. Bu signal ligand-metal kompleks hosil bo'lishi natijasida yuzaga kelgan elektrofaol turga tegishli bo'lib, o-NF molekulasining Ni(II) ionini bilan koordinatsiyalanishi redoks jarayonining termodinamik shartlarini o'zgartirganini ko'rsatadi. Kompleks hosil bo'lishi natijasida: redoks potentsialining yuqoriga siljishi ($\Delta E_p \approx +100 \text{ mV}$), signal intensivligining oshishi yoki yangi cho'qqining paydo bo'lishi kuzatilib, bu hodisa metall-ligand o'zaro ta'sirining yuzaga kelganini isbotlaydi.



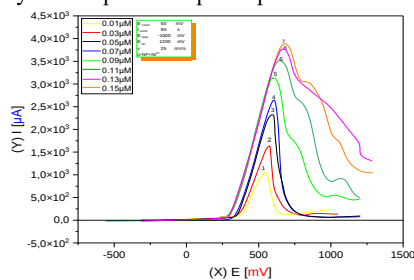
1-rasm. a) Ni(II) ionining inversion voltamperogrammasi b) o-Nitrozofenol va Ni(II) ionini hosil qilgan kompleksning inversion voltamperogrammasi

Shu bilan birga, qayd etilgan bu o'zgarishlar elektrod yuzasida sodir bo'layotgan faradik jarayonlar dinamikasining o'zgarishini va kompleks shakllanishining redoks faollikka sezilarli ta'sir ko'rsatishini tasdiqlaydi.

Nikel(II) ionini konsentratsiyasining maksimal tok kuchiga bog'liqligini inversion voltamperometrik usulda aniqlash.

Mazkur bo'limda Nikel(II) ionining o-nitrozofenol ishtirokida 0.1 M atsetat buferida AdSV usuli bilan aniqlanishi o'rganildi. O'lchovlar $0.010-0.150 \mu\text{M}$ oralig'ida, optimal yig'ilish sharoitlari ($E_{\text{dep}} = 50 \text{ mV}$, $t_{\text{dep}} = 90 \text{ s}$) ostida bajarildi.

Ni(II) konsentratsiyasi ortishi bilan anod toki (I_p) muntazam oshgan, va 0.010–0.110 μM oralig'ida I_p –Ni(II) o'rtasida chiziqli bog'liqlik aniqlangan. Bu, elektrod yuzasida o-NF–Ni(II) kompleksining hosil bo'lishi va faradik jarayonlarning kuchayishi bilan bog'liq. ammo, 0.130–0.150 μM da I_p qiymatining pasayishi kuzatildi. Bu holat: elektrod yuzasida to'yinish, yoki adsorbsiyalangan komplekslar o'zaro ta'sirga kirishib, elektroaktivlikni pasaytirishi bilan izohlanadi. AdSV usuli orqali Ni(II) ionlari 0.110 μM gacha bo'lgan konsentratsiyada aniq va chiziqli aniqlanishi mumkin. Natijalar 2-rasmda aks ettirilgan.



2-rasm. Nikel(II) ion konsentratsiyasining inversion voltamperogrammadagi signal intensivligiga ta'siri

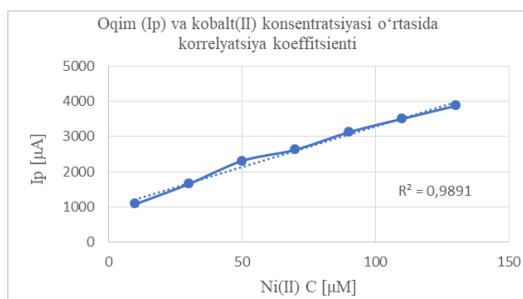
Ishlab chiqilgan usulning tog'riligini isbotlash uchun nikel-nitrozafenolning inversion voltamperometriya usulidan olingan voltamperogramma qiymatlari asosida "kiritildi-topildi" usulidan xatoliklar topildi va korrelyatsiya koeffitsienti hisoblandi. Olingan natijalar 3-rasm 1-jadvalda keltirildi.

Ushbu jadvalda turli konsentratsiyalardagi Ni(II) ionlari uchun olingan tok qiymatlari (I_p) asosida aniqlangan konsentratsiyalar, ularning aniqlik xatolari ($\pm\Delta X$), standart og'ishlar (S_r) va kalibrlash tenglamasining nishabi (S) keltirilgan. Baholashlar quyidagi asosiy parametrlar orqali amalga oshirilgan:

1-jadval

Nikel(II) ionini o-Nitrozofenol bilan aniqlashda inversion voltamperometriya usulining aniqligini baholash ($n = 5$, $\alpha = 0.05$, 95% ishonchlilik darajasida)

Kiritildi Ni [μM]	I_p [μA]	Topildi [μM] $\bar{X} \pm \Delta X$	S	S_r
0.010	1080	0,0095 $\pm$ 0,00051	0,00042	0,0449
0.030	1650	0,0298 $\pm$ 0,00029	0,00023	0,0077
0.050	2310	0,0496 $\pm$ 0,00051	0,00063	0,0127
0.070	2627	0,0689 $\pm$ 0,00150	0,00186	0,0269
0.090	3126	0,0877 $\pm$ 0,0029	0,00233	0,0265
0.110	3505	0,1000 $\pm$ 0,0127	0,01022	0,0102
0.130	3876	0,1220 $\pm$ 0,0091	0,00732	0,0600
0.150	3760	0,1455 $\pm$ 0,0048	0,00386	0,0265



3-rasm. Oqim (I_p) va Nikel(II) konsentratsiyasi o'rtasida korrelyatsiya koeffitsienti

3-rasmdan ko'rinadiki, nikel(II) ionining 0,01–0,130 μM gacha bo'lgan miqdorida analitik signalga bog'liqligida korrelyatsiya koeffitsienti $R=0,9891$ ga tengligi hisoblab topildi. Bu 1 ga yaqinligi uchun ishlab chiqilgan usulning to'g'riligidan darak beradi. Nikel(II) ionining quyi aniqlash chegarasi $3,01 \times 10^{-8}$ M ni tashkil etdi.

Xulosa va takliflar. O'tkazilgan tadqiqotlar natijasida o-nitrozofenol asosida ishlab chiqilgan inversion voltamperometriya usuli Nikel(II) ionlarini mikro- va submikro-molyar konsentratsiyalarda aniqlashda yuqori sezuvchanlik (S), quyi aniqlash chegarasi ($\text{LOD} \approx 3,01 \times 10^{-8}$ M, $n=8$) va yaxshi takrorlanuvchanlik (S_r) ko'rsatdi. Ayniqsa, past konsentratsiya diapazonida aniqlik yuqori bo'lib, $\pm\Delta X$ qiymatlari minimal darajada saqlanadi. Yuqori konsentratsiyalarda esa ma'lum darajada og'ishlar kuzatilgan bo'lsa-da, umumiy aniqlik va funksional xususiyatlar usulni ekologik monitoring va analitik amaliyotlarda qo'llash uchun yetarli darajada ishonchli ekanligini tasdiqlaydi. Ushbu natijalar o-NF asosida elektrod tizimlarining yuqori sezuvchanlik va aniqlik bilan ishlashini isbotlaydi va ushbu ligand asosida modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensor tizimlarini yaratishni belgilab beradi.

ADABIYOTLAR

- Hudson R. J. M. Which aqueous species control the rates of trace metal uptake by aquatic biota? Observations and predictions of non-equilibrium effects //Science of the Total Environment. – 1998. – T. 219. – №. 2-3. – C. 95-115. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00230-7](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00230-7)
- Van Leeuwen H. P. et al. Dynamic speciation analysis and bioavailability of metals in aquatic systems //Environmental Science & Technology. – 2005. – T. 39. – №. 22. – C. 8545-8556. <https://doi.org/10.1021/es050404x>

3. Barceloux D. G., Barceloux D. Nickel //Journal of Toxicology: Clinical Toxicology. – 1999. – Т. 37. – №. 2. – С. 239-258.<https://doi.org/10.1081/clt-100102423>
4. Barceloux D. G., Barceloux D. Nickel //Journal of Toxicology: Clinical Toxicology. – 1999. – Т. 37. – №. 2. – С. 239-258.<https://doi.org/10.1081/clt-100102423>
5. Klein C. B., Costa M. A. X. Nickel //Handbook on the Toxicology of Metals. – Academic Press, 2022. – С. 615-637.<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-822946-0.00022-2>
6. Qutlimurotova N. et al. Amperometric determination of cerium (III) using 2, 7-dinitrozo-1, 8-dihydroxynaphthalene-3, 6-disulfonic acid solution //Periódico Tchê Química. – 2020. – Т. 17. – №. 36. – С. 735-749.<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-85097947509&partnerID=MN8TOARS>
7. Sayfiyev M.N., Boqiyev Q.S., Ziyayev D.A. Determination of copper (II) ion together with cadmium from wastewater by inversion-voltamperometric method / Proceedings of International Conference on Modern Science and Scientific Studies Hosted online from Paris.-France. 2024. Date: 19 th January. –P. 129-132.
8. Зияев Д.А., Зарипова З.Д., Мамажанов М.М. Влияние различных факторов на инверсионно-вольтамперометрическое определение сурьмы / International scientific conference of students and young scientists «Farabi alemi».-Almaty, Kazakhstan, 2024. April 4-6. –P. 80.
9. Economou A., Voulgaropoulos A. On-line stripping voltammetry of trace metals at a flow-through bismuth-film electrode by means of a hybrid flow-injection/sequential-injection system //Talanta. – 2007. – Т. 71. – №. 2. – С. 758-765.
10. Gharib Naseri N. et al. Disposable electrochemical flow cells for catalytic adsorptive stripping voltammetry (CAdSV) at a bismuth film electrode (BiFE) //Analytical and bioanalytical chemistry. – 2008. – Т. 391. – С. 1283-1292.
11. Korolczuk M., Rutyna I., Tyszczuk K. Adsorptive stripping voltammetry of nickel at an in situ plated bismuth film electrode //Electroanalysis. – 2010. – Т. 22. – №. 13. – С. 1494-1498.
12. Hutton E. A. et al. Bismuth film microelectrode for direct voltammetric measurement of trace cobalt and nickel in some simulated and real body fluid samples //Analytica chimica acta. – 2006. – Т. 557. – №. 1-2. – С. 57-63.
13. Wang J., Lu J. Bismuth film electrodes for adsorptive stripping voltammetry of trace nickel //Electrochemistry Communications. – 2000. – Т. 2. – №. 6. – С. 390-393.
14. Hutton E. A. et al. Bismuth film electrode for simultaneous adsorptive stripping analysis of trace cobalt and nickel using constant current chronopotentiometric and voltammetric protocol //Electrochemistry Communications. – 2003. – Т. 5. – №. 9. – С. 765-769.



УДК: 546.05+541.49+547.794.3

Екатерина КИНЬШАКОВА,
Преподаватель Национального университета Узбекистана
E-mail: kinshakova_e@nuu.uz
Батырбай ТОРАМБЕТОВ,
Доцента Национального университета Узбекистана
E-mail: torambetov_b@mail.ru
Шахноза КАДИРОВА,
Профессора Национального университета Узбекистана
E-mail: kadirova.shakhnoza@mail.ru

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРИДОВ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II) С 5-МЕТИЛ-2-(1,3-ТИАЗОЛ-2-ИЛСУЛЬФАНИЛ)-1,3,4-ТИАДИАЗОЛОМ

Аннотация

Целью данного исследования являлось определение строения синтезированных комплексных соединений хлоридов кобальта и никеля с новым лигандом 5-метил-2-(1,3-тиазол-2-илсульфанил)-1,3,4-тиадиазолом. Синтезированные комплексы исследованы методами элементного и термического анализов, ИК- и электронной спектроскопией диффузного отражения. В результате исследования сделан вывод, что лиганд является бидентатным и координируется к центральному иону через атомы азота тиadiaзольного и тиазольного колец. Хлорид анионы выступают в роли ацидолигандов, а комплексы относятся к нейтральному типу.

Ключевые слова: кобальт, никель, тиadiaзол, лиганд, координационные соединения, SEM-EDX, ИК-спектр, ЭСДО, термический анализ.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF COORDINATION COMPOUNDS OF COBALT(II) AND NICKEL(II) CHLORIDES WITH 5-METHYL-2-(1,3-THIAZOL-2-YLSULFANYL)-1,3,4-THIADIAZOLE

Annotation

The aim of this study was to determine the structure of the synthesized complex compounds of cobalt and nickel chlorides with a new ligand 5-methyl-2-(1,3-thiazol-2-ylsulfanyl)-1,3,4-thiadiazole. The synthesized complexes were studied by elemental and thermal analysis, IR and electron diffuse reflectance spectroscopy. As a result of the study, it was concluded that the ligand is bidentate and coordinated to the central ion through the nitrogen atoms of the thiadiaazole and thiazole rings. Chloride anions act as acido ligands, and the complexes are neutral.

Key words: cobalt, nickel, thiadiaazole, thiazole, ligand, coordination compounds, SEM-EDX, IR spectrum, EDS, thermal analysis.

KOBALT(II) VA NIKEL(II) XLORIDLARINING 5-METIL-2-(1,3-TIAZOL-2-ILSULFANIL)-1,3,4-TIADIAZOL BILAN KOORDINATSION BIRIKMALARI SINTEZI VA TADQIQOTI

Annotatsiya

Tadqiqotning maqsadi kobalt va nikel xloridlarining yangi ligand 5-metil-2- (1,3-tiazol-2-ilsulfanil)-1,3,4-tiadiazol bilan sintez qilingan kompleks birikmalarining tuzilishini aniqlashdan iborat. Sintez qilingan kompleks birikmalarining tarkibi va tuzilishi element, termik tahlil (TG/DTA), infraqizil (IQ) spektroskopiya hamda diffuz qaytarilishning elektron spektroskopiyasi usullari yordamida o'rganildi. Tadqiqotlar natijasida markaziy metall ionining ligand molekulasidagi tiadiazol va tiazol halqalarining azot atomlari orqali bidentat koordinatsiyalanishi aniqlandi. Xlorid anionlari atsidoligandlar rolini o'ynaydi, komplekslar esa neytral neytral tipga mansub ekanligi tasdiqlandi.

Kalit so'zlar: kobalt, nikel, tiadiazol, tiazol, ligand, koordinatsion birikmalar, SEM-EDX, IQ-spektr, DQES, termik tahlil.

Введение. Реакции комплексообразования представляют собой область, имеющую значимую теоретическую и практическую ценность, поскольку они охватывают как фундаментальные аспекты, так и разнообразные приложения в химии и смежных науках.

Новые гетероциклические производные, объединяющие фрагменты 1,3,4-тиадиазола и 1,3-тиазола, обладают значительным потенциалом в медицинской химии благодаря своей повышенной биологической активности, фармакокинетическим свойствам и структурной универсальности [1,2].

Интерес к комплексным соединениям 3d-металлов с биологически значимыми гетероциклическими лигандами, особенно с производными тиadiaзолов и тиазолов, главным образом обусловлен перспективами за счет синергетического эффекта [3-5]. Наличие нескольких донорных атомов в структурах тиadiaзола и тиазола обеспечивает вариативность координации и формирование широкого спектра комплексных соединений с ионами переходных металлов. Однако, как демонстрирует анализ литературных данных, исследование координационных соединений на основе производных тиadiaзола и тиазола в роли лигандов остается малоизученной областью.

Целью данной работы является синтез и исследование координационных соединений хлоридов Co(II) и Ni(II) с 5-метил-2-(1,3-тиазол-2-илсульфанил)-1,3,4-тиадиазолом.

Методика эксперимента: Для синтеза комплексных соединений использовали хлориды кобальта(II) и никеля(II) в виде кристаллогидратов марки «х.ч.», а также синтезированный новый лиганд 5-метил-2-(1,3-тиазол-2-илсульфанил)-1,3,4-тиадиазол, для синтеза комплексных соединений

Методика синтеза лиганда:

Раствор 5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-тиола (0,05 моль) и 2-бромотиазола (0,05 моль) в DMF (5 мл) в присутствии карбоната цезия перемешивали в течение 5 часов при 140°C. Синтезированный аморфный продукт 2-метил-5-(1,3-тиазол-2-илсульфанил)-1,3,4-тиадиазол имеет светло-желтый цвет и температуру плавления 54 °C. Выход реакции составил 60 %.

Методика синтеза комплексов:

К этанольным растворам (0,01 моль) хлоридов Co(II) и Ni(II), по каплям при постоянном перемешивании, добавляли этанольный раствор лиганда L (0,02 моль) (схема 1). Реакция проводилась при температуре 40°C в течение 3 часов при непрерывном перемешивании. Растворы комплексов отфильтровывали и оставляли для кристаллизации. Через 10-12 дней был получен мелкокристаллический осадок комплексных соединений. Выходы реакций и температуры плавления и растворимость комплексных соединений указаны в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические характеристики синтезированных комплексов

Соединение	Цвет	Выход	Т.пл	Растворимость				
		%	°C	Вода	Метанол	Этанол	Хлороформ	ДМФ
[Co L ₂ Cl ₂]	лиловый	89	174	Н	Р	Р	М	Р
[Ni L ₂ Cl ₂]	голубой	92	187	Н	Р	Р	М	Р

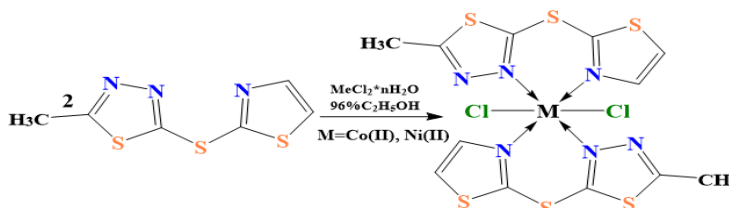


Схема 1. Синтез комплексных соединений

Методы исследования. Методом SEM-EDA при помощи сканирующего электронного микроскопа (JEOL JSM-IT200LA, Япония) проводили элементный анализ и определяли характеристики микроструктуры синтезированных комплексных соединений.

ИК-спектры поглощения соединений регистрировали в области 400-4000 см⁻¹ на ИК-Фурье спектрометре “iRAffinity-1S” фирмы SHIMADZU (Япония).

Спектры диффузного отражения (СДО) снимали при комнатной температуре на спектрофотометре X-Rite i1 Pro в диапазоне 380-730 нм с шагом 10 нм.

Образцы дериватограмм получали на синхронном термоанализаторе Shimadzu DTG-60, реализующим совмещение термогравиметрии и дифференциального термического анализа (TG/DTA). Программа нагрева печи от 37 до 800°C осуществлялась электронным нагревателем со скоростью 10°C/мин, при продувке аргоном (80 мл/мин). Держателем служил фарфоровый тигель.

Результаты и обсуждение. Сканирующая электронная микроскопия (SEM) в сочетании с энергодисперсионным рентгеновской спектроскопией (EDX), представляет собой метод тестирования, который обеспечивает получение детальных изображений с высоким разрешением и качественного и количественного элементного анализа [6, 7].

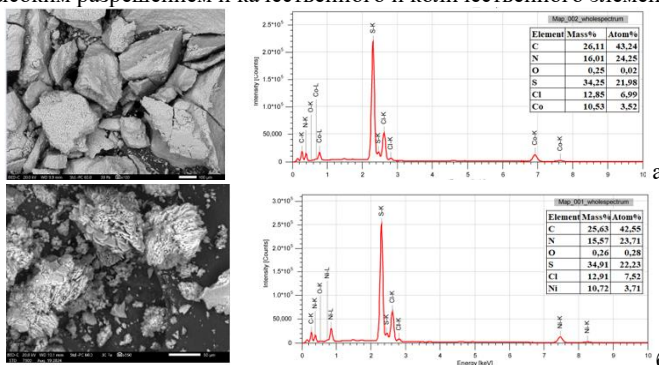


Рис. 1. Микроструктура, качественный и количественный состав комплексов [CoL₂Cl₂] (а) и [NiL₂Cl₂] (б) по результатам SEM-EDX

На основании данных SEM-EDX можно судить о соотношении металл : лиганд = 1:2 и об отсутствии воды в составе комплексов (рис. 1).

В ИК-спектре L (рис. 2) в области длинных волн при 3085 и 3063 см⁻¹ наблюдаются полосы малой интенсивности, соответствующие валентным колебаниям связи =C-H в тиазольном кольце, деформационные колебания этой связи зафиксированы при 900 и 867 см⁻¹.

Валентные колебания C-H связей в метильной группе проявляются полосой малой интенсивности при 2925 см⁻¹, а деформационные колебания – полосой при 1372 см⁻¹. На частоте 1653 см⁻¹ идентифицированы колебания связи C=C в тиазольном кольце. Для тиадиазольного кольца также обнаружены все соответствующие полосы поглощения колебаний

связей функциональных групп: $\nu\text{C}=\text{N}$ – 1483 и 1419 cm^{-1} , $\text{N}-\text{N}$ – 1084 cm^{-1} , $\text{N}=\text{C}-\text{S}$ – 1024 cm^{-1} , $\text{C}-\text{S}$ – 654 и 605 cm^{-1} . Резонанс Ферми при 2360 и 2342 cm^{-1} отнесен к колебаниям $\text{C}=\text{N}=\text{C}$ тиазольного кольца [8].

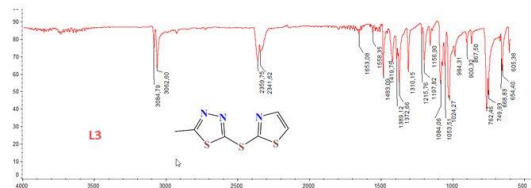


Рис. 2. ИК-спектр лиганда L

Проведя сравнительный анализ ИК-спектров (рис. 3) лиганда L с комплексными соединениями на его основе, можно сделать вывод, о том, что лиганд координируется к ионам металлов посредством атомов азота, так как наблюдается смещение полос поглощения, соответствующих колебаниям связей, содержащих этот донорный атом, это предположение подтверждается наличием полос поглощения в комплексах при ~ 490 и 440 cm^{-1} , отнесенным к колебаниям связи $\text{M}-\text{N}$. Связь $\text{M}-\text{Cl}$ установить не представляется возможным, так как ее колебания лежат ниже 400 cm^{-1} . Также сделан вывод об отсутствии в составе комплексов молекул воды. Основные частоты L и его комплексов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Основные частоты полос поглощения в ИК спектрах лиганда L и его комплексов (cm^{-1})

Соединение	νCH_3 δCH_3	$\nu\text{CH ring}$	$\delta_{\text{aromatic}}=\text{CH}$	$\text{C}=\text{C}$	νCN	NCS	$\text{N}-\text{N}$	νCS	$\delta\text{CS ring}$	$\text{M}-\text{N}$
L3	2925 1372	3085 3063	900 867	1653	1483 1419	1024	1084	762 749	654 605	-
$[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]$	2989 1381	3124 3105	880 871	1650	1491 1431	1038	1065	770 741	670 613	482 436
$[\text{NiL}_2\text{Cl}_2]$	2922 1384	3126 3109	881 870	1650	1494 1429	1038	1068	772, 739	660 615	479 435

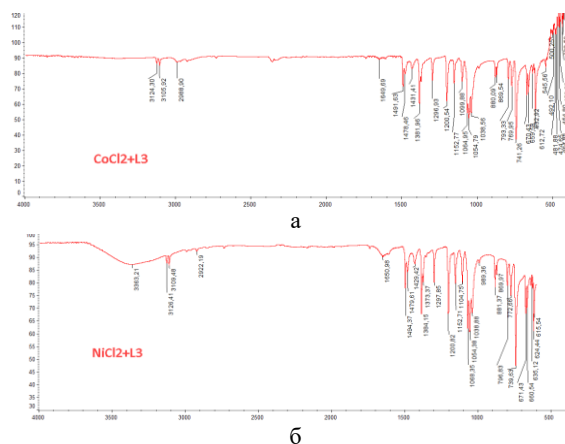


Рис. 3. ИК-спектры комплексных соединений $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]$ (а) и $[\text{NiL}_2\text{Cl}_2]$ (б)

При анализе термограмм комплексов хлоридов 3d-металлов с лигандом (рис. 4) было выявлено отсутствие как кристаллизационной, так и координационной воды в их составе. Различия, наблюдаемые в термограммах, объясняются неодинаковой прочностью связей между ионами металлов, хлорид-анионами и лигандом. Детальная информация о процессе термолитиза, включая природу тепловых эффектов, их температурные диапазоны и величину потери массы в процентном соотношении для каждого эффекта, представлена в таблице 3.

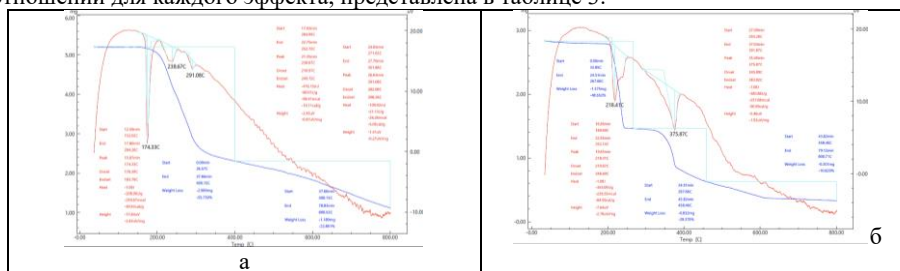


Рис. 4. Дериватогаммы комплексов $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]$ (а) и $[\text{NiL}_2\text{Cl}_2]$ (б)

Таблица 3

Результаты синхронного термического анализа комплексов

Тепловой эффект	Диапазон пиролиза, $^{\circ}\text{C}$	Пик пиролиза, $^{\circ}\text{C}$	Остаток массы, мг	Потеря массы, мг/%	Фрагмент
$[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]$ масса образца=5,201 мг					
Эндо	152-204	174	4,997	0,204/3,9	Деструкция L CH_3NCS , CH_4 $\text{NCS} \rightarrow \text{CS}_2$ NH_3
Эндо	205-253	239	3,881	1,116/21,5	
Эндо	272-302	291	2,714	1,167/22,4	
	302-400		2,302	0,412/7,9	
Разложение и горение орг.фраг.	400-800		1,108	1,194/23	$\text{CS}_2 \rightarrow \text{C}+\text{S}$ $\text{CoCl}_2 \rightarrow \text{Co}+\text{Cl}_2$ Остат. 21.3% - CoS , C
$[\text{NiL}_2\text{Cl}_2]$ масса образца=2,832 мг					

Эндо	188-252	218	1,461	1,371/48,4	Деструкция L NCS→CS ₂ CH ₄ , NH ₃
Эндо	293-392	376	0,806	0,655/23,1	CS ₂ →C+S
Разложение и горение орг.фраг.	392-800		0,327	0,479/16,9	NiCl ₂ →Ni+Cl ₂ Остат. 11,5% Ni

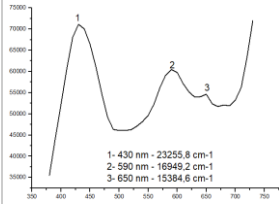
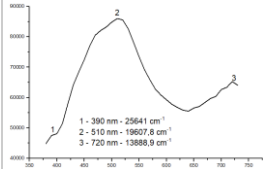
Установлено, что комплекс хлорида никеля с гетероциклическим лигандом более термически устойчив, чем аналогичный комплекс кобальта.

Электронная спектроскопия диффузного отражения представляет собой эффективный метод для исследования электронного строения и координационного окружения комплексных соединений переходных металлов. Полученные спектры диффузного отражения в диапазоне 380-730 нм не позволили зафиксировать некоторые электронные переходы в видимой области из-за технических ограничений прибора.

Основываясь на литературных данных [9] и анализе спектров ЭСДО, синтезированным комплексам соответствуют электронные переходы и геометрия координационного полиэдра указанные в таблице 4.

Таблица 4

Анализ спектров ЭСДО комплексов хлоридов металлов с L

Спектр	Металл	Геометрия Переходы (волн. числа, см ⁻¹)
 1- 430 nm - 23255,8 cm⁻¹ 2- 590 nm - 16949,2 cm⁻¹ 3- 650 nm - 15384,6 cm⁻¹	Co(II)	Искаженный октаэдр ⁴ T _{1g} (F) → ⁴ T _{1g} (P) (~23256) ⁴ T _{1g} (F) → ⁴ A _{2g} (F) (~16950) Слабый переход, обусловленный влиянием симметрии координационного окружения (~15385)
 1- 390 nm - 25641 cm⁻¹ 2- 510 nm - 19607,8 cm⁻¹ 3- 720 nm - 13889,8 cm⁻¹	Ni(II)	Октаэдр ³ A _{2g} (F) → ³ T _{1g} (P) (~25641) ³ A _{2g} (F) → ³ T _{1g} (F) (~19608) ³ A _{2g} (F) → ³ T _{2g} (F) (~13889)

Заключение. Проведенные комплексные исследования позволили установить, что синтезированные координационные соединения хлоридов кобальта(II) и никеля(II) характеризуются октаэдрической геометрией. В их координационной сфере две молекулы исследованного гетероциклического лиганда выступают в роли бидентатных доноров, координируясь посредством атомов азота тиадиазольного и тиазольного фрагментов. Данный тип связывания приводит к формированию термодинамически стабильных шестичленных хелатных циклов. Завершение координационного полиэдра до октаэдрической конфигурации осуществляется за счет ацидוליгандных хлорид-ионов, занимающих оставшиеся пятое и шестое координационные места. Полученные данные однозначно свидетельствуют о принадлежности синтезированных соединений к нейтральному типу комплексных веществ.

ЛИТЕРАТУРА

- Booq R. Y. et al. Assessment of the antibacterial efficacy of halicin against pathogenic bacteria //Antibiotics. – 2021. – Т. 10. – №. 12. – С. 1480.
- Hussain Z. et al. Study on antibacterial effect of halicin (SU3327) against Enterococcus faecalis and Enterococcus faecium //Pathogens and Disease. – 2022. – Т. 80. – №. 1. – С. ftac037.
- Ahmed Y.B., Merzouk H., Harek Y., Medjdoub A., Cherrak S., Larabi L., Narce N. In vitro effects of nickel (II) and copper (II) complexes with 2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole on T lymphocyte proliferation and intracellular redox status. Med Chem Res (2015) 24:764–772
- S. Chandra, S. Gautam, A. Kumar, M. Madan, Coordination mode of pentdentate ligand derivative of 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol with nickel(II) and copper(II) metal ions: synthesis, spectroscopic characterization, molecular modeling and fungicidal Study, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (2014)
- Mahasin Alias, Huda Kassum, Carolin Shakir. Synthesis, spectral, thermal and antibacterial studies of Cd(II), Mn(II) and Fe(III) complexes containing trithiocarbonate 1,3,4-thiadiazole moiety. Journal of King Saud University – Science (2013) 25, 157–166
- Зеер Г.М., Фоменко О.Ю., Ледяева О.Н. Применение сканирующей электронной микроскопии в решении актуальных проблем материаловедения// Журнал Сибирского федерального университета. -2009.-Т.2.-№4. -С.287-293.
- Калмыков К.Б., Дмитриева Н.Е. Сканирующая электронная микроскопия и рентгено-спектральный анализ неорганических материалов. Методическое пособие.- Москва, 2017.-54 с.
- Бёккер Ю. пер.с нем. Л. Н. Казанцевой, под ред. А. А. Пупышева, М. В. Поляковой. Спектроскопия. – М.: Техносфера, 2009.- 528 с.
- Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х ч. Ч. 2. Пер. с англ.-М.: Мир. -1987.-445с.



UDK: 616.8; 577.2.04; 612.8

Yulduz KUVANDIKOVA,
O'zbekiston Milliy universiteti tayanch doktoranti
E-mail: kuvandikovayulduz@gmail.com
Zulayxo MAMATOVA,
O'zbekiston Milliy universiteti dotsenti
Zarnigor RAXMONALIYEVA,
O'zbekiston Milliy universiteti magistranti

O'zR FA Bioorganik kimyo instituti katta ilmiy xodimi, PhD R.Maxmudov taqrizi asosida

DETERMINATION OF THE ANTICOAGULANT PROPERTIES OF THE POLYPHENOLIC COMPOUND PC 9 IN RAT BLOOD PLASMA UNDER *IN VITRO* CONDITIONS

Annotation

This article analyzes the results of coagulation tests - activated partial thromboplastin time (QFTV), prothrombin time (PT), and fibrinogen levels - obtained during the evaluation of the polyphenolic compound PC-9 as a novel anticoagulant agent. The experiments were conducted on male white Wistar rats weighing 200–300 g. QFTV and PT tests were performed using the classical coagulation method, while the fibrinogen level was measured using the Von Clauss method. All studies were carried out in accordance with Good Laboratory Practice (GLP) and the requirements established by the European Union Directive 2010/63/EU and organizations such as the Institutional Animal Care and Use Committee (IACUC) in the United States. Differences in coagulation time indicators and fibrinogen concentrations were identified between the experimental and control groups, allowing for the assessment of the anticoagulant efficacy of the compound. The coagulation tests conducted on the PC-9 polyphenolic compound demonstrated significant anticoagulant properties. Further *in vivo* models and clinical trials are recommended. Based on the results of this experiment, the compound shows potential for use as an anticoagulant.

Key words: anticoagulant, blood plasma, blood clotting time, coagulation tests, polyphenol, hemostasis system.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИКОАГУЛЯНТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИФЕНОЛЬНОГО СОЕДИНЕНИЯ PC 9 В ПЛАЗМЕ КРОВИ КРЫС В УСЛОВИЯХ *IN VITRO*

Аннотация

В данной статье анализируются результаты коагуляционных тестов – активированное частичное тромбопластиновое время (АЧТВ), протромбиновое время (ПВ) и уровень фибриногена – полученные при испытании полифенольного соединения PC-9 в качестве нового антикоагулянтного средства. Эксперименты проводились на самцах белых крыс линии Вистар массой 200 - 300 г. Тесты на АЧТВ и ПВ выполнялись с использованием классического метода коагуляции, а уровень фибриногена определялся по методу фон Клауса. Все исследования проводились в соответствии с принципами надлежащей лабораторной практики (GLP) и требованиями, установленными Директивой Европейского Союза 2010/63/EU, а также организациями, аналогичными Комитету по уходу и использованию лабораторных животных (IACUC) в США. Были выявлены различия в показателях времени и концентрации фибриногена между экспериментальной и контрольной группами, что позволило оценить эффективность антикоагулянтного соединения. Коагуляционные тесты, проведенные с полифенольным соединением PC-9, продемонстрировали его выраженные антикоагулянтные свойства. В дальнейшем рекомендуется проведение *in vivo* моделей и клинических испытаний. Полученные результаты указывают на перспективность применения данного полифенольного соединения в качестве антикоагулянта.

Ключевые слова: антикоагулянт, плазма крови, время свертывания крови, коагуляционные тесты, полифенол, система гемостаза.

PC 9 POLIFENOL MODDASINING ANTIKOAGULYANT XUSUSIYATINI KALAMUSH QON PLAZMASIDA *IN VITRO* SHAROITIDA ANIQLASH

Annotatsiya

Ushbu maqolada PC-9 polifenolning yangi antikoagulyant modda sifatida sinovdan o'tkazishda olingan koagulyatsiya testlari natijalari - aktivlashtirilgan tromboplastin vaqt, prothrombin vaqt va fibrinogen darajalari - tahlil qilinadi. Tajribalar 200-300 g oq Wistar zotli erkak kalamushlarda o'tkazildi. Qisman faollashgan tromboplastin vaqti va prothrombin vaqti testlari Klassik koagulyatsiya metodi yordamida, Fibrinogen testi Von Claus Metodi yordamida qilindi. Ushbu tadqiqotlarning barchasi Yevropa Ittifoqining 2010/63/EU direktivasi va Amerikada IACUC (Institutional Animal Care and Use Committee) kabi tashkilotlar tomonidan o'rnatilgan qoidalar va talablar bo'yicha yaxshi laboratoriya amaliyoti asosida olib borildi. Eksperimental va nazorat guruhlarini o'rtasida vaqt ko'rsatkichlari va fibrinogen konsentratsiyasi bo'yicha farqlar aniqlanib, antikoagulyant moddaning samaradorligi baholanadi. PC-9 polifenol moddasi ustida olib borilgan koagulyatsiya testlari moddaning antikoagulyant xususiyatlarini sezilarli namoyish etdi. Kelgusida *in vivo* modellar va klinik sinovlar o'tkazish tavsiya etiladi. Ushbu eksperimentdan olingan natijalar asosida polifenol moddasini antikoagulyant sifatida qo'llash istiqbollari mavjudligi ko'rsatildi.

Kalit so'zlar: antikoagulyant, qon plazmasi, qon ivish vaqti, koagulyatsion testlar, polifenol, gemostaz tizimi.

Kirish. Qon ivishi tizimi koagulyatsiya kaskadi orqali amalga oshadi va bu jarayon ko'plab kasalliklarda patologik o'zgarishlarga olib keladi. Koagulyatsiya kaskadi bu eng murakkab bosqich bo'lib, plazmadagi ivish omillari (faktorlar) ketma-ket faollashib, fibrin iplarini hosil qiladi. Fibrin trombositlar bilan birikib, mustahkam qon ivigani (tromb) hosil qiladi [1,7,9].

Shu jihatdan PC 9 polifenol moddasining qonning giperkoagulyatsiyasiga ta'sirini o'rganish va uni amaliyotga tatbiq etish bizning maqsadimiz. Polifenollar trombositlarning faolligini susaytiradi, ularning agregatsiyasini kamaytiradi[2]. Bu esa tromb hosil bo'lishining oldini oladi. Shuningdek, polifenollar Koagulyatsiya faktorlariga to'g'ridan-to'g'ri ta'sir qiladi[3]. Ba'zi polifenollar trombin, Xa omili, yoki fibrinogen bilan to'g'ridan-to'g'ri o'zaro ta'sirga kirishib, ularning faolligini kamaytiradi[5,10]. Oksidlovchi stress trombositlarning haddan tashqari faollashuviga sabab bo'ladi[4,8]. Polifenollar esa bu stressni kamaytirib, giperkoagulyatsiyani oldini oladi. Polifenollar qon tomirlar devorini sog'lom saqlashda yordam beradi, NO (azot oksidi) ishlab chiqarilishini oshiradi. NO esa trombositlar faolligini inhiberladi[6,11].

Material va usullar. PC-8 polifenolining qon plazmasining ivish jarayoniga ta'siri qisman faollashgan tromboplastin vaqti – QFTV, prothrombin vaqti – PT va Fibrinogen testlariga in vitro usulida trombositlar soni kam bo'lgan kalamushlarning qon plazmasida koagulometrda tekshirib ko'rildi(Rayto, Xitoy). Plazmani tayyorlash uchun qon 9:1 nisbatda natriy sitrat bilan olinadi. 1500–3000 g da 15 daqiqa sentrifugalanadi va trombositless plazma olinadi. Plazmani inkubatsiya qilish uchun 100 µL plazma ustiga 100 µL QFTV reaktivi (aktivator+fosfolipid) solib aralashtiriladi va 37° da 3-5 daqiqa inkubatsiya qilinadi. So'ngra 100 µL oldindan 37° ga qizdirilgan 0.025 M CaCl₂ qo'shiladi. Shu paytdan taymer ishga tushiriladi. Pihti hosil bo'lguncha vaqt sekunlarda o'lchanadi va bu QFTV ko'rsatkichi hisoblanadi. Odatda normal holatda 25-35 soniya Ichida qon iviydi.

PT (prothrombin) testi – ekstrinsik va umumiy koagulyatsiya yo'llarini baholaydi. U asosan faktor VII, shuningdek, faktor V, X, protrombin (II) va fibrinogen (I) ni baholashda ishlatiladi. Ayniqsa kumarin (warfarin) terapiyasi monitoringi, jigar yetishmovchiligi va DIC holatlarida qo'llaniladi. PT testi metodikasi (klassik usul): Qon 9:1 nisbatda 0.109 M Na-sitrat bilan olinadi. 1500–3000 g da 15 daqiqa sentrifugalanadi. Trombositless sitratlangan plazma olinadi. 100 µL plazma 37°C da 2 daqiqa davomida inkubatsiya qilinadi. 200 µL tromboplastin + CaCl₂ eritmasi 37°C da qizdirilgan holda qo'shiladi. Shu vaqtda taymer ishga tushiriladi. Trombin pihtisi hosil bo'lgan vaqtgacha bo'lgan oraliq (sekunlarda) -PT ko'rsatkichi hisoblanadi. Normada bu ko'rsatkich 11 – 15 soniya (reagentga qarab biroz farq qiladi) ni tashkil qiladi.

Fibrinogen testiga tekshirish uchun VonClaus methodidan foydalanildi. Tayyor plazmaga ma'lum miqdorda yuqori konsentratsiyali trombin qo'shiladi. Trombin plazmadagi fibrinogeni fibringa aylantiradi, natijada trombus (trombin pihtisi) hosil bo'ladi. Pihti hosil bo'lish vaqti (clotting time) maxsus qurilmada o'lchanadi. Bu vaqt standart kalibrovka grafigi bilan solishtiriladi va fibrinogen konsentratsiyasi (g/L) aniqlanadi. Bunda 1:10 nisbatda plazma buferi 200µl tayyorlab olindi hamda 37 da 120 sek inkubatsiya qilindi. So'ngra ustiga 100µl R1 (thrombin) solinib control olindi. Natijalar ijobiy bo'lgach modda ta'sir etildi.

Natijalar. PC-9 polifenolining qon ivish jarayoniga ta'sir mexanizmini aniqlash maqsadida qisman faollashgan tromboplastin vaqtiga-QFTV testiga qanday ta'sir qilishini ko'rdik. Tekshirishlarimiz natijasiga ko'ra nazorat guruhida QFTV ko'rsatkichi 32,6 ± 0,18 soniya ni tashkil etdi. Antikoagulyant modda yuborilgan eksperimental guruhda esa ushbu ko'rsatkich 123 ± 0,75 soniya gacha sezilarli darajada uzaygan (p<0.05). Bu esa mazkur moddaning ichki koagulyatsiya yo'liga ta'sir qiluvchi antikoagulyant xususiyatga ega ekanligini ko'rsatadi. Bunda PC-9 uchun optimal doza 50µl ni tashkil etdi.

PT (Prothrombin Time) testi bo'yicha nazorat guruhida ko'rsatkich 25,67 ± 0,7 soniyani tashkil etgan bo'lib, modda yuborilgan guruhda u 8,4 ± 7,4 soniyaga o'zgardi. Biroq bu o'zgarish statistik jihatdan ishonchli emas edi (T = 1,71; p > 0,05), ya'ni PC-9 moddasining ekstrinsik yo'lga ahamiyatli ta'siri aniqlanmadi.

Fibrinogen miqdori nazoratda 11,4 ± 3,72 mg/dl bo'lgan, modda ta'sirida esa bu qiymat 78,3 ± 1,22 mg/dl gacha oshdi. Bu farq ishtirok etgan testlar orasida eng aniq o'zgarishlardan biri bo'lib, statistik tahlilga ko'ra p < 0.05 darajasida ishonchli hisoblandi (T = 9,42). Bu esa PC-9 moddasining fibrinogen darajasini oshiruvchi ta'siri borligini ko'rsatadi.

1-jadval

PC-9 polifenolining koagulyatsion testlarda plazmaning ivish vaqtiga ta'siri

PC 9 polifenolining qon ivishiga ta'siri			
	M±m	T	P
Kontrol	32,6±0,18		
QFTV	123±0,75	104,24	<0,05
Kontrol	25,67±0,7		
PT	8,4±7,4	1,71262	>0,05
Kontrol	11,4±3,72		
Fibrinogen	78,3±1,22	9,42542	<0,05

Izoh: T - Student kriteriyasi bo'yicha ishonchlilik darajasi. (**p<0,005; 95% dan yuqori; n=6)

Munozara. Olingan natijalar PC 9 polifenolining antikoagulyant xususiyatlari samarali ekanini ko'rsatadi. QFTV ko'rsatkichlarining uzayishi intrinsic yo'llar inhibitsiyasini ifodalaydi. Fibrinogen konsentratsiyasining pasayishi esa pihti tolalarining hosil bo'lishiga to'sqinlik qilishini ko'rsatadi. Bu antikoagulyant modda klinik amaliyotda tromboz profilaktikasi uchun istiqbolli vosita bo'lishi mumkin. Ayniqsa, polifenol tabiatga ega bo'lgan moddalarning xavfsizlik profili nisbatan yuqori bo'lganligi sababli, ularni uzoq muddatli qo'llash mumkinligi ham ushbu natijalar bilan birga ilmiy asosga ega bo'la boshlaydi. Shuningdek, ushbu polifenol moddaning QFTV, PT va fibrinogen darajalariga ta'siri, uni antikoagulyant sifatida ishlatish uchun potentsial asos bo'la oladi.

Xulosa. PC-9 hujayralarida olib borilgan koagulyatsiya testlari antikoagulyant moddaning QFTV, PT va fibrinogen darajalariga sezilarli ta'sirini namoyish etdi. Kelgusida in vivo modellar va klinik sinovlar o'tkazish tavsiya etiladi. Ushbu eksperimentdan olingan natijalar asosida polifenol moddasini antikoagulyant sifatida qo'llash istiqbollari mavjudligi ko'rsatildi.

ADABIYOTLAR

- Iroz, C. B., Dahl, C., Cassimatis, I. R., Wescott, A., & Miller, E. S, prophylactic anticoagulation for preterm premature rupture of membranes: a decision analysis//American Journal of Obstetrics & Gynecology, Maternal-fetal Medicine. 2021 Vol. 3. Is. 3. P. 100311. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ajogmf.2021.100311>

2. Lv, J., Li, Z., & Zhang, L. two new flavonoids from *Artemisia argyi* with their anticoagulation activities//*Natural Product Research*. 2017. Vol.32. Is. 6. P. 632–639. DOI:<https://doi.org/10.1080/14786419.2017.1332603>
3. Steinbrecher, O., Šinkovec, H., Eischer, L., Kyrle, P. A., & Eichinger, S. D-dimer levels over time after anticoagulation and the association with recurrent venous thromboembolism//*Thrombosis Research*. 2021. Vol. 19. P. 160–164. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.thromres.2020.11.015>
4. Montinari, M. R., Minelli, S., & De Caterina, R. eighty years of oral anticoagulation: Learning from history//*Vascular Pharmacology*. 2021. Vol 141. P. 106918. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vph.2021.106918>
5. Ragab, T. I., Amer, H., Mossa, A. H., Emam, M., Hasaballah, A., & Helmy, W. A. anticoagulation, fibrinolytic and the cytotoxic activities of sulfated hemicellulose extracted from rice straw and husk// *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. 2018. Vol. 15. P. 86–91. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2018.05.010>
6. Ferreira, J. L., & Wipf, J. pharmacologic therapies in anticoagulation// *Medical Clinics of North America*. 2016. Vol. 100 Is. 4. P. 695–718. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mcna.2016.03.007>
7. Lefebvre, S., Hascoët, C., Damin-Pernik, M., Rannou, B., Benoît, E., & Lattard, V. monitoring of antivitamin K-dependent anticoagulation in rodents – Towards an evolution of the methodology to detect resistance in rodents// *Pesticide Biochemistry and Physiology*. 2017. Vol. 138. P. 29–36. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2017.02.003>
8. Gao, L., Wang, F., Chen, Y., Li, F., Han, B., & Liu, D. the antithrombotic activity of natural and synthetic coumarins// *Fitoterapia*. 2021. Vol. 154. P. 104947. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2021.104947>
9. Deng, X., Lei, H., Ren, Y., Ai, J., Li, Y., Liang, S., Chen, L., & Liao, M. a novel strategy for active compound efficacy status identification in multi-tropism Chinese herbal medicine (*Scutellaria baicalensis* Georgi) based on multi-indexes spectrum-effect gray correlation analysis//*Journal of Ethnopharmacology*. 2023. Vol. 300. P. 115677. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jep.2022.115677>
10. Cartwright, B., & Mundell, N. anticoagulation for cardiopulmonary bypass: part one//*BJA Education*. 2023. Vol. 23. Is. 3. P. 110–116. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bjae.2022.12.003>
11. Wang, J., Li, J., & Zhong, L. current status and prospect of anti-amyloid fibril therapy in AL amyloidosis//*Blood Reviews*. 2024. P. 101207. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.blre.2024.101207>



Ikromjon MAMADOLIYEV,
Toshkent Kimyo xalqaro universiteti Samarqand filiali v.b.dotsenti, PhD
E-mail: I.Mamadoliyev@kiut.uz
Aziza ABDIKAMALOVA,
O'z RFA Umumiy va noorganik kimyo k.i.x., k.f.d
Sherzod BAKHROV,
Toshkent Kimyo xalqaro universiteti Samarqand filiali v.b.dotsenti, PhD

SamDU biokimyo instituti dotsenti, k.f.n D.To'xtayev taqrizi asosida

MONTMORILLONIT GILLARI SORBSIYA XUSUSIYATINI YAXSHILASH UCHUN BOYITISH VA AKTIVLASH

Аннотация

Tanlangan gillarning kimyoviy va mineralogik tarkibini o'rganish maskur sorbentlik darajasini aniqlash maqsadida Navbahor konidagi (Navoiy viloyati) montmorillonit gillari o'rganildi. Ishda fizik-kimyoviy (rentgen nurlari difraksiyasi, termogravimetrik, spektral, mikroskopik) va (kalorimetrik, adsorbsion, past haroratli azot adsorbsiyasi) kolloid-kimyoviy tahlil usullaridan foydalanilgan. Ishqoriy va ishqoriy yer bentonitni $\text{Ca}+\text{Zn}+\text{Mn}$ va $\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Mn}$ eritmaları bilan qayta ishlash, modifikatsiyalash anorganik ionlarga (Cu^{2+} ; PO_4^{3-}) nisbatan tekstur va suvli eritmalaridan neft mahsulotlariga, shuningdek gazsimon muhitdan suv va geksan molekulariga nisbatan ularning teksturali va adsorbsion faolligini aniqlash. Ishqoriy va ishqoriy-yer bentonitni modifikatsiyalash uchun yuzasida plyonka hosil qiluvchi eritmaları sintez qilish usullari ishlab chiqilgan.

Kalit so'zlar: Navbahor koni, Ishqoriy va ishqoriy yer bentonit, kalorimetrik, adsorbsion, past haroratli azot adsorbsiyasi, tekstur xususiyat, adsorbsion faollik.

ОБОГАЩЕНИЕ И АКТИВАЦИЯ ЖАБРОН МОНТМОРИЛЛОНИТА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Аннотация

С целью изучения химического и минералогического состава выбранных глин и определения степени сорбционной активности были исследованы монтмориллонитовые глины месторождения Навбахор (Навоийская область). В работе использованы физико-химические (рентгеноструктурный, термогравиметрический, спектральный, микроскопический) и коллоидно-химические (калориметрический, адсорбционный, низкотемпературная адсорбция азота) методы анализа. Обработка и модификация щелочных и щелочноземельных бентонитов растворами $\text{Ca}+\text{Zn}+\text{Mn}$ и $\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Mn}$ с целью определения их текстуры и адсорбционной активности по отношению к неорганическим ионам (Cu^{2+} ; PO_4^{3-}) и нефтепродуктам из водных растворов, а также молекулам воды и гексана из газообразных сред. Разработаны методы синтеза поверхностно-образующих растворов для модификации щелочных и щелочноземельных бентонитов

Ключевые слова: Рудник Навбахор, Щелочной и щелочноземельный бентонит, калориметрия, адсорбция, низкотемпературная адсорбция азота, текстурные свойства, адсорбционная активность.

ENRICHMENT AND ACTIVATION OF MONTMORILLONITE GILLS TO IMPROVE SORPTION PROPERTIES

Annotation

To study the chemical and mineralogical composition of the selected clays, montmorillonite clays from the Navbahor deposit (Navoi region) were studied in order to determine the degree of maskur sorbentivity. The work used physicochemical (X-ray diffraction, thermogravimetric, spectral, microscopic) and (calorimetric, adsorption, low-temperature nitrogen adsorption) colloidal-chemical analysis methods. Processing and modification of alkaline and alkaline earth bentonite with $\text{Ca}+\text{Zn}+\text{Mn}$ and $\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Mn}$ solutions, determination of their texture and adsorption activity with respect to inorganic ions (Cu^{2+} ; PO_4^{3-}) and aqueous solutions to petroleum products, as well as water and hexane molecules from a gaseous environment. Methods for synthesizing solutions that form a film on the surface were developed to modify alkaline and alkaline earth bentonite

Key words: Navbahor deposit, Alkali and alkaline earth bentonite, calorimetric, adsorption, low-temperature nitrogen adsorption, textural properties, adsorption activity.

Kirish. Bentonit gilmoyalari noyob xususiyatlari tufayli tabiiy minerallar orasida alohida o'rin tutadi va turli sohalarda keng qo'llaniladi Hozirgi vaqtda suvni tozalash eng ko'p tarqalgan jarayonlardan biriga aylangan, bu jarayonni yaxshilash masalalari ayniqsa eng dolzarb masala bo'lib qolmoqda. Suvlarni tozalash uchun eng ko'p turli tabiiy yoki sun'iy nouglerod sorbentlar keng ishlatiladi [1-3]. Biroq, ma'lum vazifalarni bajarish uchun ko'pincha boyitish yoki modifikatsiya orqali bentonitning dastlabki xususiyatlarini maqbullashtirish yoki o'zgartirish kerak bo'ladi[4]. Ushbu jarayonlar materialning strukturaviy, fizik-kimyoviy va sorbsion xususiyatlariga ta'sir qilishi mumkin, bu esa o'z navbatida uning turli xil maqsadlarda qo'llash uchun kerakligini belgilaydi[5]. Bentonitning modifikatsiyasi uning adsorbsion xususiyatlarini, kislotalar va ishqorlarga chidamliligini, termik barqarorligini va boshqa asosiy xususiyatlarini yaxshilashi mumkin[6,7]. Bunday yaxshilangan xususiyatlar modifikatsiya qilingan bentonitni suvni tozalash jarayonlarida, ifloslovchi moddalarni yo'qotishda, katalizda va boshqa tegishli sohalarda foydalanish uchun ideal materialga aylantiradi[8]. So'nggi paytlarda gil va gilli minerallarini, shu jumladan fizikaqiy, kimyoviy va termik konversiya qilishning ko'plab usullari ularning xavfli moddalarni suvdan adsorbsiyalash qobiliyatini oshirish

uchun taklif qilinmoqda. Tabiiy, boyitilgan, ustunli, faollashtirilgan yoki temir, alyuminiy va marganes oksidlari bilan qoplangan og'ir metallar va turli ifloslantiruvchi moddalarning adsorbsiyasi katta qiziqish uyg'otdi[9-11]. Shu bilan birga, temir, marganes va magniy oksidi (gidrat) qoplamalarining bentonitning xususiyatlariga ta'siri haqida etarli ma'lumotlar mavjud emas.

Adsorbentlarni qayta tayyorlash uchun bentonitni boyitish eng istiqbolli usullardan biri mexanik ajratish, namlash va kislotalaritmalari bilan ishlov berish usuli hisoblanadi[10].

Tadqiqot metodologiyasi. Avval, gilni yirik aralashmalar va boshqa ko'p uchraydigan ifloslantiruvchi moddalardan birlamchi tozalash va quritish shkaftida namlik to'liq yo'qolguncha $105 \pm 5^\circ\text{C}$ haroratda quritish o'tkazilgan. Keyin, maydalangan gilni distillangan suv bilan to'liq qoplashni ta'minlaydigan nisbatda quyildi. Olingan sistema gilning bo'kish jarayoni uchun 24 soat davomida qoldirildi. Keyin namunaga yetarli miqdorda suv quyildi (namunani hajmidan kamida 1:5) va 20 daqiqa davomida aralashtirildi. Aralashtirishdan 20 minut o'tgach, montmorillonitdan qum zarralarini ajratish uchun yuqori 10 santimetrlilik suspenziya qatlamidan dekantatsiya o'tkazildi. Bu qum kabi og'ir zarralarning tubiga cho'kishiga imkon beradi va yengil montmorillonit yuqori qatlamlarda qoladi. Boshqa sig'imda yig'ilgan yuqori qatlam cho'kadi va suvning yuqori tiniqlashgan qatlami to'kib tashlanadi, pastki qismida cho'kmada qoladi. Olingan cho'kmaga 10% li H_2SO_4 eritmasi 1:1 hajmiy nisbatida qo'shiladi va 2 soat davomida $40-50^\circ\text{C}$ da aralashtiriladi. Olingan sistema 2 soat davomida tindirilgandan so'ng, qattiq faza sentrifugalash orqali qattiq moddadan ajratiladi, bir necha marta yuviladi va $105 \pm 5^\circ\text{C}$ haroratda namlik to'liq yo'qolguncha quritiladi[13]. Ushbu usul montmorillonit bilan boyitilgan bentonitni minimal miqdordagi qumli aralashmalari bilan olish imkonini beradi.

Bentonitli gillarni modifikatsiyalash. Buning uchun 20 g boyitilgan bentonit suspenziyasi 400 sm³ distillangan suvda 1,5-2 soat davomida aralashtirib tayyorlandi. Keyin tuzlar aralashmasini saqllovchi 100 sm³ eritma olindi:

1. 0,541 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,406 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ va 0,198 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; bentonitli aralashmani qisqartma ko'rinishda FB (F-bu yerda Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} tuzlari asosida modifikatsiyalangan bentonit) deb olingan.

2. 0,438 g $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,488 g $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ va 0,198 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

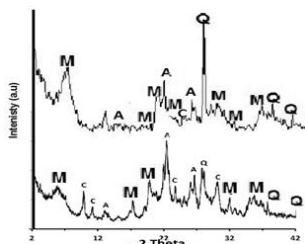
bentonitli aralashmani qisqartma ko'rinishda KB (K-bu yerda Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} tuzlari asosida modifikatsiyalangan bentonit) deb olingan.

Ushbu tajribani amalga oshirish uchun 0,001 g aniqlikda o'lchangan tuzlar 50 ml distillangan suvda eritildi va ular to'liq eriguncha yaxshilab aralashtirildi. Keyin ularning hajmi qo'shimcha suv qo'shib 100 sm³ gacha yetkazildi. Bu tuzlar eritmasi asta-sekin 0,5 m NaOH qo'shilishi bilan bir vaqtda faol aralashtirilgan suspenziyaga kiritildi, suspenziyaning pH qiymati esa 9-11 oralig'ida saqlandi.

Shundan so'ng, aralashmaning pH qiymati 10 ga yetkazildi va xona haroratida 6 soatga qoldirildi. Olingan cho'kma filtrlandi, Cl' yo'qolguncha distillangan suv bilan ko'p marta yuvildi va $105 \pm 1^\circ\text{C}$ haroratda quritish shkaftida saqlanib, 1,5-2 soat davomida termik ishlov berildi. Aslida, issiqlik bilan ishlov berish paytida kompozit faqat bog'langan suvni yo'qotdi, strukturadagi OH-guruhlar esa buzilmasdan qoldi va adsorbsiya markazlari sifatida ishtirok etish mumkin [11]. Tadqiqotning laboratoriyasi uchun muhim qayta ishlangan kompozit agat ohakida ezildi va 120 to'r yacheykalariga ega (o'lchami 125 mm dan kam zarralar) elakdan o'tkazildi.

Ishqoriy montmorillonit (B1) uchun farqli 2 θ difraksiya chizig'i taxminan $12,4^\circ$ qiymatlarida namoyon bo'ladi, bu taxminan 7,1 Å ga teng qatlamlararo masofaga to'g'ri keladi. Ishqoriy-yer montmorillonitida (B2) farqli difraksiya chizig'i 2 θ atrofida $8,9^\circ$ qiymatlarida paydo bo'ladi, bu taxminan 9,9 Å qatlamlararo masofaga to'g'ri keladi.

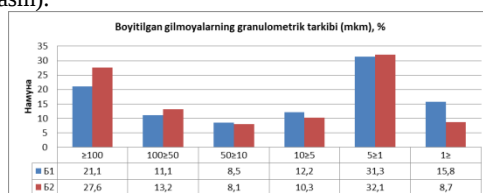
Kvars uchun asosiy difraksiya chiziqlaridan biri 2 θ taxminan $26,6^\circ$ da paydo bo'ladigan chiziqdir. Illit difraktogrammalardagi 2 θ taxminan $8,9^\circ$ da o'ziga xos difraksiya chizig'iga ega (taxminan 10 Å ga yaqin qatlamlararo masofasiga to'g'ri keladi). Biroq, bu qiymat illitning suv tarkibiga qarab biroz farq qilishi mumkin va B1 uchun $8,7^\circ$ ga kamayadi, B2 esa namunasi ($8,9^\circ$) bilan solishtirganda ko'p miqdordagi suv molekullari bilan bog'liq. B2 namunasi difraktogrammalari ham kalsit uchun 2 θ taxminan $29,4^\circ$ da va pirit uchun 2 θ taxminan $28,4^\circ$ da xarakterli difraksiya chiziqlarini ko'rsatadi. Gilli mineral 10 mkm dan kam bo'lgan zarralari bilan boyitilgan namunalar uchun difraktogrammalar past haroratli kvars reflekslarining intensivligini (0,428; 0,182; 0,154 nm) pasayishini va montmorillonit reflekslarining intensivligini (1,349; 1,253; 1,257; 0,173 nm) 2-4 baravar ko'payishini ko'rsatadi (1-rasm).



1-rasm. Boyitilgan namunalarning difraktogrammalari (yuqoridan pastga): 1) B2; 2) B1 (A – albit, M – montmorillonit, Q-kvars, S- klinoptilolit)

Boyitilgan namunalarda montmorillonit va klinoptilolit kabi sorbsion-faol minerallar mavjudligi haqida RFA asosida tasdiqlash mumkin.

Tahlil va natijalar. Mineralogik tarkibning o'zgarishi o'rganilayotgan namunalarning dispersligiga ta'sir qiladi. B1 va B2 o'lchamlari 8,2 mkm dan kam bo'lgan taxminan 8,2 va 3,1% fraksiyalar bilan tavsiflanadi, keyinchalik ularning boyitilgan shakllari disperslikni bir necha bor oshiradi (2-rasm).



2-rasm. Boyitilgan gilmoyalarning granulometrik tarkibi (%)

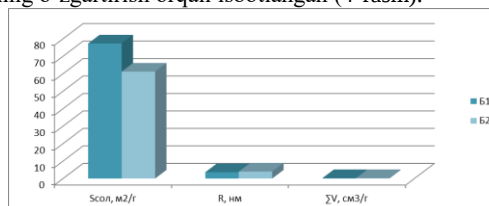
Gilmoyani boyitish natijasida dastlabki tarkib bilan nisbatan ikkala gilmoya namunalari (B1 va B2) uchun yirik zarrachalar (≥ 100 mkm va $100 \geq 50$ mkm) miqdori sezilarli pasayishi kuzatildi. Bu dekantatsiya jarayonida kattaroq qum zarralari va boshqa aralashmalarning samarali ajralishi bilan bog'liq bo'lishi mumkin.

Boyitishdan oldin va keyin namunalarning kimyoviy tarkibi to'g'risidagi taqdim etilgan ma'lumotlarga asoslanib shuni ta'kidlash mumkinki, boyitishdan keyin ikkala namunada ham SiO_2 konsentratsiyasi biroz pasayadi. Bu boyitish jarayonining aralashuvi SiO_2 ning yuqori miqdori saqllovchi kremnezemli aralashmalarni yoki boshqa minerallarni qisman yo'qotilganliginiko'rsatishim mumkin.



3-rasm. Boyitilgan bentonitlar namunalarning kimyoviy tarkibi, massa bo'yicha%

Shunday qilib, boyitish natijasida yuzaga keladigan kimyoviy tarkibdagi o'zgarishlar adsorbsion xususiyatlarini kuchaytirishi va bentonitli gillarining tekstur xususiyatlarini yaxshilashi mumkin, bu ularni turli xil qo'llanishlarda xususiyatlarini unumliroq qiladi, bu tekstur xossalarning o'zgartirish orqali isbotlangan (4-rasm).

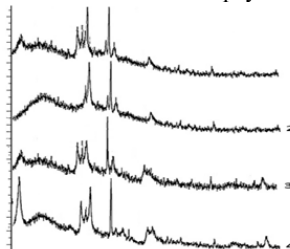


Namuna	S _{sol} , m ² /g	R, nm	ΣV, cm ³ /g
B1	77,3	3,61	0,221
B2	61,2	3,98	0,203

4-rasm. Boyitilgan bentonitlarning tekstur xususiyatlari.

B1 namunasining solishtirma sirt maydoni boyitishda 77,3 m²/g gacha oshdi (o'sish 21 m²/g yoki taxminan 37%), B2 uchun esa o'sish 18,5 m²/g yoki taxminan 43% ni tashkil qiladi. G'ovaklarning umumiy hajmining o'sishi ham kuzatiladi: B1 uchun u 0,19 dan 0,221 sm³/g gacha, namuna uchun esa 0,203 sm³/g gacha ko'tariladi.

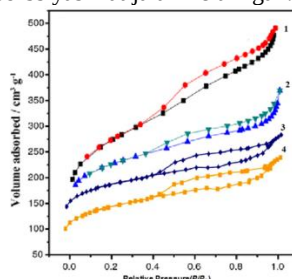
Modifikatsiyalangan bentonit gillarining tarkibiy xususiyatlarini o'rganildi. Bentonitni Fe(III), Mg va Mn(III) tuzlari bilan modifikatsiyasi qo'shimcha cho'qqilarning paydo bo'lishiga yoki qatlamlararo almashinuv va yoki montmorillonit tarkibida ushbu kationlarning mavjudligi tufayli mavjud cho'qqilarning intensivligi va holatining o'zgarishiga olib kelishi mumkin. Rentgen difraksiyasini tahlil qilish natijalarida (2-rasm), Fe (III) oksidlariga xos bo'lgan cho'qqilar mos ravishda B1 va B2 asosida olingan FB1 va FB2 namunalari va Fe³⁺ tuzlari saqllovchi birinchi eritma uchun paydo bo'lishini ko'rish mumkin.



5-rasm. Namunalarning difraktogrammalari: 1) FB1; 2) FB2; 3) KB1; 4) KB2.

Dastlabki bentonitlar d001, d003, d020 va d200 cho'qqilarini 5,74; 17,30; 19,88 i 34,88 (2θ) da topiladi, ayni vaqtda 2 (KB1 va KB2) eritma bilan modifikatsiyalangan bentonitlar uchun bu cho'qqilar 6,90, 17,59; 20,01 va 35,01 (2θ) da joylashadi. FB1 va FB2 dan farqli o'laroq, KB1 va KB2 namunalari d100 va d101 (20,79 va 26,61) kvartslar difraksiyasi bilan bog'liq cho'qqilarning yuqori intensivligini ko'rsatadi va kristobalit va d101 tegishli difraksiyasi bilan bog'liq cho'qqi esa 21,79 da joylashadi. Montmorillonitning asosiy struktur o'zgarishlari d001 difraksiya cho'qqisining intensivligining pasayishi va uning yuqori 2θ burchaklarga siljishi bilan ifodalanadi, shuningdek, bu cho'qqining kengayishida, bu tartibsiz va qisman nochiqliq tuzilishli qatlamlararo masofaning bir jinsli emasligi haqida dalolat beradi.

Quyida o'rganilayotgan obyektlarda azot adsorbsiyasi natijalari keltirilgan.



5-rasm. Azot adsorbsiyasi izotermalari: 1) KB1; 2) KB2; 3) FB1; 4) FB2.

1-jadval.

Modifikatsiyalangan bentonitlarning tekstur xususiyatlari

Namuna	$S_{\text{oli}}, \text{m}^2/\text{g}$	R, nm	$\Sigma V, \text{sm}^3/\text{g}$
FB1	120,588	3,282	0,332
FB2	95,472	3,618	0,305
KB1	146,097	3,008	0,354
KB2	115,668	3,317	0,325

Bu yuqori sirt faolligini va potensial ravishda yaxshiroq adsorbsiya qobiliyatini ko'rsatadi. KB1 namuna eng katta solishtirma sirt maydoniga ega (146,097 m²/g), bu B1 namuna bilan solishtirganda 89,2 % ga va B2 namuna bilan solishtirganda 138,5 % ga ko'proq. Modifikatsiya ko'pchilik namunalarda g'ovaklar hajmining pasayishiga olib keldi, bu bentonit tuzilishi zichligining oshishi haqida guvohlik berishi mumkin. Modifikatsiyalangan namunalar orasida KB1 eng kichik g'ovaklar hajmini (3,008 nm) ko'rsatdi, bu uning tuzilishini boshqa namunalarga nisbatan ixchamroq qiladi.

Xulosa va takliflar. Boyitish va modifikatsiya qilish jarayonlari bentonit gillarining struktur xususiyatlariga ta'sirini tahlili, boyitish va keyingi modifikatsiya natijasida bentonitli gillarining struktur o'zgarishlarini batafsil tadqiq qilish ishlari amalga oshiriladi. B1 va B2 bentonitlarining tarkibiy xususiyatlariga boyitish jarayonlarining ta'siri o'rganildi. Boyitish jarayoni namunalarning tekstur va fazaviy xususiyatlariga ta'sir ko'rsatdi, bu ularning funksional xususiyatlarini yaxshilashga imkon berdi. Modifikatsiyalangan bentonit gillarining strukturaviy xususiyatlarini o'rganish natijalari taqdim etildi. Rentgen fazaviy tahlil va azot adsorbsiyasi tufayli modifikatsiyalangan namunalarning funksional xususiyatlarini belgilaydigan asosiy struktur o'zgarishlar aniqlandi. Modifikatsiyagan namunalar, shuningdek, boyitilgan modifikatsiyalanmagan namunalarga nisbatan g'ovaklarning umumiy hajmining oshganligini ko'rsatdi. KB1-namuna eng katta g'ovak hajmini (0,354 sm³/g) ko'rsatdi, bu B1 namuna bilan solishtirganda 60,2 % ga ko'proq va B2 namuna bilan solishtirganda 74,4 % ga ko'proq.

Umuman olganda, bentonitlarning modifikatsiyasi tekstur xususiyatlarining yaxshilanishiga olib keldi, bu ularni faolroq qiladi va adsorbsiya, kataliz va boshqalar kabi turli xil sanoat texnologiyasi qo'llanishlarga mos keladi.

ADABIYOTLAR

1. Akpomie, K. G., & Dawodu, F. A. (2015). Potential of a low-cost bentonite for heavy metal abstraction from binary component system. Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences, 4(1), 1-13. doi:10.1016/j.bjbas.2015.02.002.
2. El-Maghrabi, H. H., & Mikhail, S. (2014). Removal of Heavy Metals via Adsorption using Natural Clay Material. Journal of Environment and Earth Science, 4 (19), 38.
3. Wahab, N., Saeed, M., Ibrahim, M., Munir, A., Saleem, M., Zahra, M., & Waseem, A. (2019). Synthesis, Characterization, and Applications of Silk/Bentonite Clay Composite for Heavy Metal Removal From Aqueous Solution. Frontiers in Chemistry, 7. doi:10.3389/fchem.2019.00654.
4. Chistyakov, B. E. Theory and Practical application aspect of Surfactants / B. E. Chistyakov, V. Fainerman, D. Mobius, R. Miller // Surfactants: Chemistri, Interfec- tiol, Properties, Application. – Amsterdam : Elsevier, 2001. – vol 13. – P. 511-618.
5. Mamadoliyev, I., Fayzullayev, N., Yuldashev, S., Urakov, S., & Baykulov, A. (2024, November). Enrichment and modification of bentonite clay processes influence on structural characteristics. In AIP Conference Proceedings (Vol. 3244, No. 1). AIP Publishing.
6. Fayzullayev N., Mamadoliyev I. Study of methods of chemisorption purification of hydrogen sulfide in natural gases with natural sorbent //E3S Web of Conferences. – EDP Sciences, 2023. – T. 401. – C. 04052.
7. Mahmud A. Muminov, Muhtor G. Nosirov , Tolibjon Mukimov, Davlat S. Normuradov, Khusan Khodjibabayev, Ismailkhujaev Bohodirkhodja, Urokov Sirojiddin, Askar Kholiyev, Bekzod B. Eshquvvatov, Ikromjon I. Mamadoliyev// Multi-faceted analysis of land use impact on rangeland health: Insights from normalized difference vegetation index assessment in stream, road, and mining areas //Journal of Ecological Engineering, 2025, 26(1), 196–2039.
8. Zaman Abdalhussein Ibadi Alaridhee, Dheyaa J. Jasim, Ikromjon Mamadoliyev, Moayad Jasim Mohammed, Abdul-Jabbar A. Ali, Ayat H. Athab, Salim S. Al-Rejaie, Mohamed Mohany, Majid Jabir, Hasan Majdi, Nadhir N. A. Jafar, Durgesh Singh & Kamini Singh// Synthesis and characterization of Cu-modified ox-g-C3N4 nanosheets as an electrode for green synthesis of phenyl Benzofuran derivatives via C–H functionalization to C–O and C–C bond formation with an electrochemical oxidation system// Published: 14 May 2024. Volume 50, pages 3053–3077, (2024) Cite this article
9. Althomali R. H. et al. Synthesis of a bistriazolyl-phenanthroline–Cu (ii) complex immobilized on nanomagnetic iron oxide as a novel green catalyst for synthesis of imidazoles via annulation reactions //Nanoscale Advances. – 2023. – T. 5. – №. 22. – C. 6177-6193.
10. Indrajit Patra, Kadhmed Madjeed Kammoud, Zahraa Haleem Al-Qaim, Ikromjon Ilkhomidinovich Mamadoliyev, Mohammed Abed Jawad, Ali Thaeer Hammid, Yasir Salam Karim, Ghulam Yasin // Perspectives and Trends in Advanced MXenes-Based Optical Biosensors for the Recognition of Food Contaminants // Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2024;54(3):633-652. doi: 10. 101080/10408347.2022.2091921. Epub 2022 Jun
11. Paygamov, R., Mexmonxonov, M., Abdikamalova, A., Eshmetov, I., Ergashev, O. //Adsorption properties of carbon adsorbents based on wood waste // E3S Web of Conferences, 2023, 401, 02013



UDK: 543.421/422.543.423

Madina MAMBETMURATOVA,
Nukus davlat pedagogika instituti o'qituvchisi
E-mail: mambetmuratovamadina00@gmail.com
Ug'ilay ABDURAXMANOVA,
Guliston davlat universiteti prof., b.f.d

K.f.d., professor X.Abduraximov taqrizi asosida

SIMOBNING GLITSIRRIZIN KISLOTASI BILAN XOSIL QILGAN KOMPLEKSINING SPEKTRAL TAVSIFI

Аннотация

Maqolada simobning glycyrrhizic kislota bilan o'zaro ta'sir reaksiyasi o'rganilib, kompleks birikmasining (Hg-R) olish usullari qayd etilgan. Yangi olingan kompleks birikmaning fizik-kimyoviy xususiyatlarini o'rganilgan va Hg-R kompleksining tuzilishi UB- va IQ-spektroskopiyasi usuli yordamida tasdiqlandi.

Kalit so'zlar: simob, glitsirrizin kislota, reaksiya, kompleks birikma, struktura, spektral xarakteristikalar, IQ -, UF- spektroskopiya.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСА РТУТИ С ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Аннотация

В статье изучено взаимодействие ртути с глицирризиновой кислотой и описаны методы получения комплексного соединения (Hg-R). Изучены физико-химические свойства полученного комплексного соединения, а также подтверждена структура комплекса Hg-R с использованием УФ- и ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: ртуть, глицирризиновая кислота, реакция, комплексное соединение, структура, спектральные характеристики, ИК-, УФ-спектроскопия.

SPECTRAL CHARACTERISTICS OF THE MERCURY COMPLEX WITH GLYCYRRHIZIC ACID

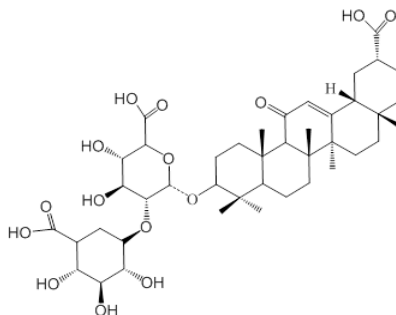
Annotation

The article studies the interaction of mercury with glycyrrhizic acid and describes methods for obtaining a complex compound (Hg-R). The physicochemical properties of the obtained complex compound are studied, and the structure of the Hg-R complex is confirmed using UV and IR spectroscopy.

Key words: mercury, glycyrrhizic acid, reaction, complex compound, structure, spectral characteristics, IR, UV spectroscopy.

Kirish Tabiiy biologik faol moddalarning tarkibidagi funktsional guruhlari bo'yicha modifikatsiyalash yordamida yuqori biologik faollikni namoyon qiluvchi moddalarni olish va ular asosidagi ilmiy tadqiqotlar dunyoning ko'plab ilmiy markazlarda olib borilmoqda. Lekin, glitsirrizin kislotasining ogir va zaxarli metallar bilan xosil qilgan komplekslarining yangi kimyoviy va biologik xususiyatlarini tadqiq qilishga qaratilgan tadqiqotlar deyarli yo'q. Shularni xisobga olganda, glitsirrizin kislota (GK) va uning tuzlari ishtirokida olingan turli metall komplekslari ham yuqori biologik faollikka ega ekanligi, uning simob metali bilan xosil qilgan metallokomplekslarini sintez qilib, ularning fizik-kimyoviy xususiyatlari va tuzilishini tadqiq qilishga qaratilgan ushbu tadqiqot ishi zamonaviy kimyoning dolzarb muammolaridan biri hisoblanadi.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Glitsirrizin kislotasining ba'zi metallar ionlari bilan tuzlari va kompleks birikmalari olingan va ular keng o'rganilgan [1].

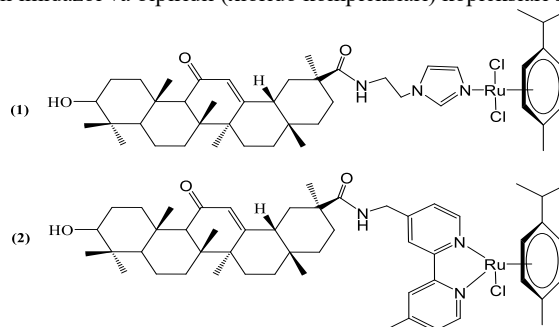


1-sxema: Glitsirrizin kislotasining kimyoviy tuzilishi

Bundan tashqari Glitsirrizin kislotasining $\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$, $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ va $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ tuzlari yordamida sirt faol metall komplekslari sintez qilingan [2]. Bunda glitsirrizin kislota va mos tuzlar ekvivalent miqdorda magnitli aralashtirgich qurilmasida, xona haroratida, azot atmosferasida 12 soat davomida aralashtirilgan. Olingan mahsulot 80 °C da, 12 soat davomida vakumda quritilgan va metall komplekslari olingan.

Mualliflar Glitsirrizin kislota, va uning monoammoniyli, monokaliyli tuzlari asosidagi turli metal ionlari bilan birikmalarini olishgan va ularning biologik faolliklarini tahlil qilishgan. Shunday tadqiqotlardan Fe^{3+} va Ni^{2+} ionlarining

komplekslari sorbsion-spektrofotometrik [3-4] tahlili va tabiiy manbalar, oziq-ovqat, ichimlik va sanoat oqova suvlari tarkibidan temir, nikel va simob [4] ionlarini spektrofotometrik aniqlash uchun tavsiyalar berilganligini qayd etish mumkin. Adabiyotlarda qayd etilishicha [5] Fe, Zn, Mg, Ca, Cu, Co kabi biogen elementlar bilan birikmalarining chigit unumdorligiga ta'siri o'rganilgan va o'simliklar unumdorligi uchun GK va uning metal komplekslari ijobiy natijalar beradi. Bioaktiv tabiiy mahsulotdan olingan ligandlarni o'z ichiga olgan metall komplekslari yangi kimyoviy va biologik xususiyatlarga ega ekanligi olimlarning GK va uning tuzlari ishtirokidagi va boshqa organik ligandlar bilan turli metal komplekslar sintez qilishgan va ularning biologik faolligini o'rganishgan. GK ning Ru (II) bilan imidazol (1) va bipiridil (2) xlorido komplekslari sintez qilingan [6].



2-sxema: GK ning Ru (II) bilan imidazol (1) va bipiridil (2) xlorido komplekslari.

Olingan metallorganik komplekslar ko'krak va tuxumdon saratonini rivojlanishdan to'xtatuvchi yuqori biologik faollikka ega ekanligi aniqlangan.

Olimlarning so'nggi tadqiqot ishlarida GK ning biologik faolligini yanada oshirish uchun asosan turli metal komplekslarini olinmoqda. Masalan, bir guruh Xitoylik olimlar GK ning $GK-Na^+$; $GK-K^+$; $GK-Ca^{2+}$; $GK-Zn^{2+}$; $GK-Al^{3+}$ va $GK-Fe^{3+}$ ko'rinishdagi turli metalokomplekslarini sintez qilishgan va ularning biologik faolligi va hujayralardagi ta'sir mexanizmini o'rganishgan [7].

Tadqiqot metodologiyasi. Tadqiqot ishini olib borish uchun quyidagi moddalarning eritmalari: yangi haydalgan organik erituvchilar (etil spirit, atseton, benzol), shuningdek, $Hg(NO_3)_2$ (k.t.) tuzi eritmalaridan foydalanildi. Reagentning dastlabki eritmasi uning aniq tortilgan qismini oldindan suvli etanol eritmasida ikki marta qayta kristallanish orqali tozalangan etil spirtida eritish orqali tayyorlandi.

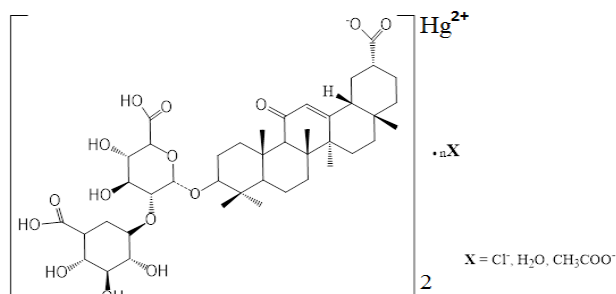
YuQX uchun: etil spirit, atseton, benzol (2:1:1) sistemalari bilan ishlandi. Xromatografiya dog'larini ochish uchun sulfat kislotaning (H_2SO_4) 10% li spirtli eritmasi va yodli kameralarda nazorat qilindi.

Reaksiya jarayonida doimiy aralashtirib turish jarayoni MM-5 TU 25-11834-80 rusumli magnit aralashtirgichda amalga oshirildi. Sistemadan organik erituvchilarni IR-1M2 rotorli bug'latgichda bug'latib ajratib olindi. Quritish uchun (Automatic FREEZE-Dryer10-010) liofil qurilmadan va moddalarning suyuqlanish haroratini o'lchash uchun PTP TU 25-11-1144 qurilmasidan foydalanildi.

Eritmalarning pH ini COMBI 5000 (Germaniya) pH-metrida nazorat qilindi. IQ- spektrlarini (FT-IR System-2000) IR-Fourier spektrometrida (Perkin-Elmer) KBr tabletkalarida olindi.

Analitik tarozida GK dan 0,1M olinib, absolyut etil spirtida eritildi, simob (II) nitrat tuzidan 0,263 gr tortib olindi va distillangan suvda eritildi, to'liq eritiguncha ultratovushli vannaga tushirildi. GK va Hg^{2+} kationining metallokompleksini hosil qilish uchun, eritib olingan birikmalar teskari sovutgich bilan jihozlangan kolbada 1 sutka davomida 70 °C haroratda aralashtirib turildi. Bir sutkadan so'ng reaksiya aralashma sovutuvchi uskunada aylantirilib, turgan xolda muzlatildi. Muzlagan kolba muzlatgichda bir kun qoldirib, so'ngra vakuum nasosda quritildi va quruq massa yig'ib olindi.

Tahlil va natijalar. Glisirizin kislotasi ba'zi og'ir va zaxarli metall ionlari bilan (marganets, kobalt, nikel, mis I, II, kadmiy) suvda eruvchan tuzlar hosil qiladi. Jumladan, simob bilan ham buffer eritma ishtirokisiz sariq rangli kompleks birikma xosil qiladi



3-sxema. GK ning simob metalli ioni bilan kompleksi.

Dastlab olingan moddaning fizik-kimyoviy konstantalari aniqlandi (1-jadval).

1-jadval

Hg-GK kompleksining ba'zi fizik-kimyoviy parametrlari

№	Parametrlari	Xossalari
1	Agregat holati	kristall
2	Suyuqlanish xarorati T_{suyuql}	178-179 °C
	R_f (sistema)	0.67
3	rangi	sariq
4	unumi	67,4 %
5	Eruvchanligi	Ishqoriy eritmalarda yaxshi eriydi

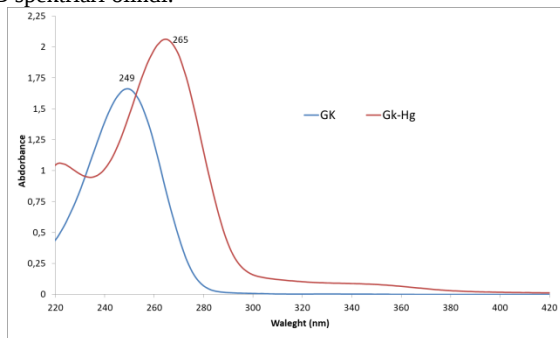
Molekulyar kompleks shakllanishini tahlil qilish uchun IQ- spektroskopiya usuli qo'llanildi. IQ-spektroskopiyasi tahlilning eng keng qo'llaniladigan analitik usuli hisoblanadi, chunki u oddiy, taxlil uchun qulay va ko'pchilik laboratoriyalarda topish mumkin. Ushbu usul moddalarning molekulyar komplekslarini tahlil qilish uchun eng ko'p qo'llaniladigan fizik usullardan biri bo'lib, molekulyar kompleks hosil bo'lish jarayonida funktsional guruhlar orasidagi bog'lanishlarni xarakterlashga imkon beradi.

Sintez qilingan kompleksning tuzilishini IQ- va UB- spektropik usulda tadqiq qilish

GK ning Hg^{2+} ioni bilan metallokompleksi sintez qilinib, uning fizik-kimyoviy xususiyatlari o'rganildi va spektrlari olindi.

Kompleksning suyuqlanish haroratini o'lchash uchun PTP TU 25-11-1144 qurilmasidan foydalanildi. Kompleksning suyuqlanish harorati 178-179°C oralig'ida bo'ladi. Kompleks birikma suvda yaxshi eriydi.

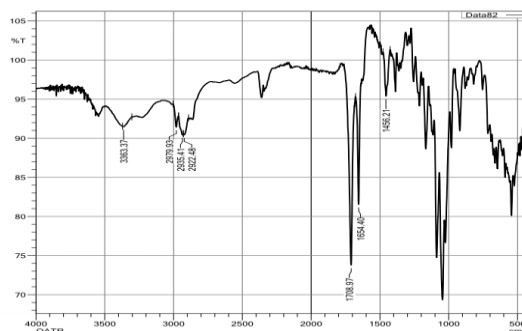
GK va uning simob bilan hosil qilgan metallokompleksidan 0,01 g olib, 10 ml suvda va 2 ml spirtida eritildi. Eritmadan 1 ml olib, 9 ml suvda suyultirilib, UB spektrlari olindi.



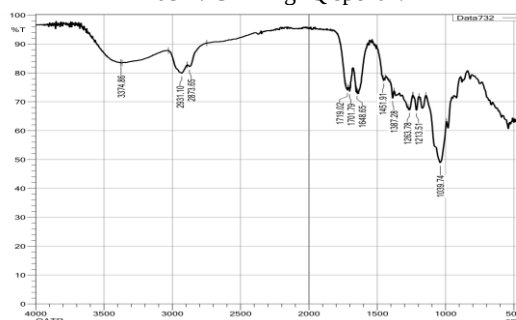
1-rasm. GK va uning simob bilan hosil qilgan metallokompleksining UB spektri.

UB spektrlari YK Scientific UV 755 spektrofotometrida, 50% spirtida 10^{-3} M konsentratsiyada olindi. Kompleks birikmaning UB spektrida glitserizin kislota C xalqasidagi qo'shbog'ning elektronlariga tegishli $\pi-\pi^*$ o'tishga mos keladigan intensiv yutilish maksimumi qiymati, suv:etanol (1:1) sistemasida yaqin UB sohada 249-265 nm to'liq uzunligida kuzatiladi. Spektrlardan ko'rinadiki komplekslarning chiziqlarini ustma-ust tushmasligi kompleks hosil bo'lganligidan dalolat beradi. Buni tasdiqlash uchun, GK metallokompleksining tuzilishini IQ spektroskopik usulda tahlil qilindi.

Shirinmiya ildizidan ajratib olingan GK va GKning Hg^{2+} li supramolekulyar kompleksini kimyoviy identifikatsiyalash 4000-400 cm^{-1} yutilish diapazonida «Shimadzu» IQ-Fure spektrofotometri qurilmasi (Yaponiya) yordamida amalga oshirildi.



2-rasm: GK ning IQ spektri.



3-rasm: GK-Hg metallokompleksining IQ spektri.

Molekula tarkibida mavjud bo'lgan funktsional guruhlar va kimyoviy bog'larning valent va defarmatsion tebranish chastotalari o'zgarishiga qarab kompleks hosil bo'lganligiga yanada ishonch hosil qilish imkonini beradi.

2-jadval

GK va GK-Hg kompleksning tuzilishini IQ- spektropik usulda tadqiq natijalari

	(ν va δ , cm^{-1})
GK	$\nu(-OH)=3363\text{ }cm^{-1}$, $\nu(CH, CH_2, CH_3)=2979-2922\text{ }cm^{-1}$, $\nu(C_{11}=O, C=C)=1708, 1654\text{ }cm^{-1}$, $\nu(COO^-)=1655\text{ }cm^{-1}$, $\nu(C-O-C, C-OH)=1169\text{ }cm^{-1}$, $\nu(C-O-C)=1043,5\text{ }cm^{-1}$, $\nu(-CH)=981,77\text{ }cm^{-1}$.
GK-Hg (Kompleks)	$\nu(-OH)=3374\text{ }cm^{-1}$, $\nu(CH, CH_2, CH_3)=2979,94\text{ }cm^{-1}$, $\nu(C_{11}=O)=1648\text{ }cm^{-1}$, $\nu(COO^-)=1643,35\text{ }cm^{-1}$, $\nu(C-O-C, C-OH)=1168,66\text{ }cm^{-1}$, $\nu(C-O-C)=1047,53\text{ }cm^{-1}$, $\nu(-CH)=983,7\text{ }cm^{-1}$.

Glitserizin kislota $1708\text{ }cm^{-1}$ C=O, $2979-2922\text{ }cm^{-1}$ oraligida C-H (sp^3), $3363\text{ }cm^{-1}$ da -OH guruhlari, $1654\text{ }cm^{-1}$ da C=C qo'shbog' mavjudligini ko'rsatadi. Spektrlarda kuzatilishicha $4000-400\text{ }cm^{-1}$ diapazonda valent sohalarining dastlabki agentlar ko'rsatkichlariga nisbatan siljish holatlari qayd qilindi. Jumladan, -OH guruhiga tegishli valent tebranishlar kompleksda vodorod

bog'lar hosil bo'lishidan dalolat berishi, C=O va C-H bog'larning yutilishi sohalarda intensiv signallarning turli sohalarga og'ishlar kuzatildi.

Jumladan, -OH guruhiga tegishli valent tebranishlarning qisman 3374 cm^{-1} soxaga siljishi, shuningdek, kompleks tarkibida CqC bog'larning yutilishi sohalari 1648 cm^{-1} holatda guruhlarining yutilish sohasi qisman siljigani qayd qilindi, bu o'z navbatida ularning yangi kimyoviy bog'lar hosil qilishda qatnashishini tasdiqlaydi.

ADABIYOTLAR

1. Sohrabi, B., Mansouri, F., & Karimi, S. (2022). The natural non-ionic magnetic surfactants: nanomicellar and interfacial properties. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 1-14.
2. Abdurahmanova, K. U., Kushiev, H. K., & Iroda, M. J. (2021). Adsorption Properties of Monoammonium Salt of Glycyrrhizic Acid. *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci*, 10(04), 823-829.
3. Abdurakhmanova, U., & Kushiev, K. (2021). Sorption-spectrometric determination of nickel by monoammonium salt of glycyrrhizic acid. *Chemistry and chemical engineering*, 2021(1), 12.
4. Аскарлова М.Р., Абдурахманова У.К., Абдуазимова З.У., Якубова Н.Х., Гафуров М.Б. Определение ртути (II) из объектов окружающей среды с азопроизводными госсипола // Композиционные материалы.-2022. -№3. –С182-186.
5. Isaev, Yusup & Rustamov, Sanzhar & Askarov, Ibragim & Хожиматов, Махсадбек & Зайцев, Сергей. (2020). Synthesis of glycyrrizin acid derivatives and their classification by cn fea. *Technovation*. 2. 171-175.
6. Kong, Y., Chen, F., Su, Z., Qian, Y., Wang, F. X., Wang, X., ... & Liu, H. K. (2018). Bioactive ruthenium (II)-arene complexes containing modified 18 β -glycyrrhetic acid ligands. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 182, 194-199.
7. Yu, X., Xu, M., Cai, J., Li, Q., Yang, Y., Wan, Z., & Yang, X. (2024). Tunable glycyrrhizic acid supramolecular hydrogels via metal ion complexation. *Giant*, 17, 100240.



UDK: 633.861.2:543.544

Shoxista MAXMUDOVA,

O'zR FA Akademik S.Yu. Yunusov nomidagi O'simlik moddalari kimyosi instituti tayanch doktoranti

E-mail: ustobayevashoxista1986@gmail.com

Xayrulla BOBAKULOV,

O'zR FA Akademik S.Yu. Yunusov nomidagi O'simlik moddalari kimyosi instituti, Fizikaviy tadqiqotlar laboratoriyasi mudiri, kimyo fanlari nomzodi, katta ilmiy xodim

Baxodir OXUNDEDAEV,

O'zR FA Akademik S.Yu. Yunusov nomidagi O'simlik moddalari kimyosi instituti, Terpenoidlar va fenol birikmalari kimyosi laboratoriyasi katta ilmiy xodimi, PhD

Sabir NISHANBAEV,

O'zR FA Akademik S.Yu. Yunusov nomidagi O'simlik moddalari kimyosi instituti, Lipidlar kimyosi laboratoriyasi mudiri, kimyo fanlari doktori, yetakchi ilmiy xodim

Asadbek SARABEKOV,

O'zbekiston Milliy Universiteti, Kimyo fakulteti, Tabiiy birikmalar va amaliy kimyo kafedrasida katta o'qituvchisi, PhD

O'zbekiston Milliy universiteti professori, k.f.d. T.Xoliqov taqrizi asosida

CROCUS SATIVUS O'SIMLIGI GULTOJIBARGINING EFIR MOYI TAHLILI

Annotatsiya

Ilk bor Respublikamizning Jizzax viloyati Baxmal tumanida yetishtirilayotgan *Crocus sativus* L. o'simligi «za'faron» (shafran) gultojibarglaridan gidrodistillash usuli yordamida olingan efir moylarining uchuvchan komponent tarkibi gaz xromato-mass-spektroskopik usul yordamida qiyosiy tahlil qilindi. Tahlil natijasiga ko'ra, yangi yig'ilgan gultojibarg efir moyi tarkibida 27 ta, quritilgan gultojibarg efir moyi tarkibida 35 ta uchuvchan komponentlar identifikatsiya qilinib, bu esa efir moylari umumiy miqdorining mos ravishda 95,9% va 91,9% ini tashkil qilishi aniqlandi.

Kalit so'zlar: Iridaceae, *Crocus sativus* L., ekma za'faron, gultojibarg, efir moyi, uchuvchan komponentlar, gaz xromato-mass-spektroskopiya.

АНАЛИЗ ЭФИРНОГО МАСЛА ЛЕПЕСТКОВ РАСТЕНИЯ CROCUS SATIVUS

Аннотация

Впервые проведен сравнительный анализ состава летучих компонентов эфирных масел, полученных методом гидроdistилляции из лепестков шафрана посевного (*Crocus sativus* L.), произрастающего в Бакмальском районе Джизакской области нашей Республики, с использованием метода газ хромато-масс-спектроscopии. По результатам анализа в составе эфирного масла свежесобранных цветков идентифицировано 27 летучих компонентов, а в составе эфирного масла высушенных цветков – 35, что составило 95,9% и 91,9% от общего количества эфирных масел соответственно.

Ключевые слова: Iridaceae, *Crocus sativus* L., крокус, лист крокуса, эфирное масло, летучие компоненты, газовая хроматография-масс-спектроscopия.

ANALYSIS OF THE ESSENTIAL OIL OF CROCUS SATIVUS PLANT LEAVES

Annotation

For the first time, the volatile component composition of essential oils obtained by hydrodistillation from the petal of *Crocus sativus* L., a plant grown in the Bakhmal district of the Jizzakh region of our Republic, was comparatively analyzed using the gas chromatography-mass spectroscopic method. According to the results of the analysis, 27 volatile components were identified in the composition of the essential oil of freshly collected florets, and 35 in the composition of the essential oil of dried florets, which constituted 95.9% and 91.9% of the total amount of essential oils, respectively.

Key words: Iridaceae, *Crocus sativus* L., crocus, crocus leaf, essential oil, volatile components, gas chromatography-mass spectroscopy.

Kirish. Efir moylari o'simlik organlarida hosil bo'ladigan va ularning hidini hosil qiluvchi uchuvchan organik birikmalarning suyuq aralashmalari hisoblanadi. Odatda efir moylari tarkibining asosiy qismini terpenlar va ularning hosilalari tashkil qilib, ular organik birikmalarning turli sinflariga (to'yingan va to'yinmagan, asiklik, monosiklik, bisiklik va trisiklik, shuningdek, kislorod saqlovchi) tegishli monoterpenoidlar va seskiterpenoidlar bilan ifodalanadi. Terpen bo'lmagan tuzilishga ega aromatik va alifatik birikmalar (spirtlar, fenollar, kislotalar, aldegidlar, efirlar, sulfidlar va boshqalar) ham uchraydi.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Tarkibida efir moylari saqlovchi o'simliklar qatoriga Iridaceae (Gulsafsardoshlar) oilasiga mansub, *Crocus sativus* L. (ekma za'faron) o'simligi ham kiradi. Mazkur o'simlik o'zining biologik aktiv moddalarga boyligi bilan alohida o'ringa ega bo'lib, tabiatda yovvoyi holda uchramaydi. Shu bois ushbu o'simlik turini hozirda dunyo bo'yicha bir qator davlatlar, jumladan, Fransiya, Gollandiya, Italiya, Ispaniya, Turkiya, Shveysariya, Isroil, Hindiston, Eron, Pokiston, Xitoy, Misr,

Birlashgan Arab Amirligi, Yaponiya va Avstraliya kabi o'n beshdan ortiq mamlakatlarda, shuningdek, bugungi kunda O'zbekistonda ham yetishtiriladi [1-3].

Tuzilishi nuqtai nazardan, *Crocus sativus* L. o'simligining generativ organi, ya'ni guli uchta dona sariq gulchangchi, uchta qizil rangli gul tumshuqcha hamda oltita binafsha rangli gultojibarglardan tashkil topgan. Qizil rangli gul tumshuqchasi yig'ib olinib quritiladi va «za'faron» (shafran) ziravori tayyorlanadi. Ushbu ziravor dunyodagi eng qimmat ziravorlardan hisoblanib, u turli xil kimyoviy va biologik xususiyatlarga ega. Adabiyot ma'lumotlariga ko'ra, za'faron tarkibida 150 dan ortiq uchuvchan aromatik birikmalar (asosan monoterpen aldegidlar – izoforon, shafranal hamda ularning izomerlari), shuningdek, tabiiy birikmalarning turli sinflariga mansub qutbli birikmalar (fenol birikmalar (fenolkarbon kislotalar, flavonoidlar), karotinoidlar, vitaminlar) uchraydi [2-5]. Mazkur birikmalar za'faron kimyoviy tarkibining asosini tashkil qilib, ularning ko'pchiligi farmakologik ahamiyatga ega [6]. Masalan, za'faronning o'simtga qarshi va antioksidant faolligi tarkibidagi to'yinmagan diterpen krotsin bilan bog'liq [3, 7]. Ko'pgina foydali xususiyatlarga ega bo'lgan za'faron boy kimyoviy tarkibi tufayli tibbiyotda, kosmetologiyada, pazandalikda, shuningdek, to'qimachilik va parfumeriya sanoatida keng qo'llaniladi [3, 8-9].

Odatda, qizil rangli gul tumshuqchasi (za'faron) umumiy o'simlik og'irligining 7.4 % ni (og'irlik bo'yicha) tashkil qiladi. Umumiy 1 kg gul tumshuqchasini (za'faron) yig'ish uchun taxminan 200000-230000 ta ekma za'faron gullarini terish talab etiladi va bunda taxminan 63 kg qo'shimcha biochiqindilar (53 kg gultojibarg, 9 kg gul changchi va 1 kg ustuncha) hosil bo'ladi (1-rasmga qarang). Bundan tashqari 1500 kg o'simlik barglari biochiqindi sifatida tashlab yuboriladi [3].

Demak, biologik faol ikkilamchi metabolitlarni keng miqyosida ajratib olish uchun *Crocus sativus* L. gullining biochiqindisidan foydalanish qimmatli qo'shimcha mahsulotlarni qayta ishlashning istiqbolli strategiyasidir.

Keyingi yillarda *Crocus sativus* L. o'simligining biochiqindilari dorivor o'simlik xom ashyosining qo'shimcha manbai sifatida mamlakatimiz va xorijiy olimlarning e'tiborini tortdi [3, 10-13]. Ko'pgina xorijiy olimlar o'simlik gullarining gultojibarglaridan bir qancha biologik faol birikmalarni ajratib olib, ularning tuzilishini fizik-tadqiqot usullar yordamida aniqladilar [3].

Tadqiqotning maqsadi O'zbekiston Respublikasi Jizzax viloyatida yetishtirilayotgan *Crocus sativus* L. o'simligi gultojibarglarining yangi terilgan va quritilgan holdagi xom ashyolari efir moylarining uchuvchan komponentlar tarkibini tahlil qilishdan iborat.

Tadqiqot metodologiyasi. O'simlik xom ashyosi. Tadqiqot ob'ekti 2023 yil noyabr oyida qiyg'os gullash davrida Jizzax viloyati Baxmal tumanida yetishtirilayotgan *Crocus sativus* L. o'simligi gultojibarglari hisoblanadi. Bunda o'simlik gultojibarglarining yangi yig'ilgan xom ashyosi va xona haroratida, quyosh nuridan ehtiyot qilib quritilgan gultojibarg xom ashyosidan foydalanildi.

Xom ashyodan efir moyini ajratib olish. *Crocus sativus* L. o'simligining yangi yig'ilgan (200 g) va quritilgan (200 g) gultojibarglaridan efir moyi olishda 4 soat davomida Klevenjer uskunasi bilan gidrodistillyatsiya usuli yordamida olindi. Olingan massa tarkibidan efir moylarini dioxlorometan (CH_2Cl_2) yordamida ekstraksiya qilib ajratildi va suvsiz Na_2SO_4 bilan quritildi hamda GX-MS tahliliga og'zi mahkam berkitilgan flakonlarda muzlatgichda 4 °S haroratda saqlandi. Efir moylarining chiqishi unumlari tegishli 1,2 ml (yangi yig'ilgan xom ashyo) va 0,8 ml (quritilgan xom ashyo) ni tashkil etib, o'ziga xos hidli, och sariq rangli suyuqliklar.

GX-MS tahlil. Tadqiqot ob'ektlaridan olingan efir moylarining sifat va miqdoriy tahlili GX-MS usulida Agilent 5975S Inert MSD/7890 GC (Agilent Technologies, AQSh) xromato-mass-spektrometrida olib borildi.

Aralashma kvars kapillyar kolonkada (30 m × 250 mkm × 0,25 mkm) quyidagi harorat rejimida ajratildi: 60 °C (2 daqiqa) – 4 °C/daqiqa 220 °C gacha qizdirildi va 10 daqiqadan so'ng 1 °C/daqiqa tezlikda 240 °C gacha qizdirildi va 10 daqiqa qoldirildi. Kiritilgan namunaning hajmi 1,0 mkm, qo'zg'aluvchan fazaning oqim tezligi (H_2) 1,1 ml/daqiqa. Injektordagi harorat 220 °C belgilandi. EI-MS spektrlari m/z 10-550 m.a.b. diapozon oralig'ida olindi. Komponentlar mass-spektral xususiyatlarini elektron kutubxonalar (Wiley Registry of Mass Spectral Data-9th Ed. NIST Mass Spectral Library, 2017) ma'lumotlari bilan taqqoslash, n -alkanlar (C_9 - C_{39}) aralashmasining ushlanish vaqtiga (UV) nisbatan hamda ushlanish indekslarining (UI) bir xilligini tekshirish asosida, shuningdek, komponentlarning mass-spektral qiymatlarini adabiyot ma'lumotlari bilan solishtirish yordamida identifikatsiya qilindi [14].

Yangi yig'ilgan hamda quritilgan gultojibarglardan olingan efir moylarining GX-MS tahlil natijalari 1-jadvalda hamda 2-va 3-rasmlardagi xromatogrammalarda keltirilgan.

Taxlil va natijalar. GX-MS tahlil usuli yordamida yangi yig'ilgan gultojibarglardan olingan efir moyi tarkibida 27 ta uchuvchan komponentlar, quritilgan gultojibarglardan olingan efir moyi tarkibida esa 35 ta komponentlar identifikatsiya qilinib, bu esa efir moylar umumiy miqdorining mos ravishda 95.9% va 91.9% ni tashkil qiladi (1-jadval).

1-jadval. *Crocus sativus* L. o'simligi gultojibargining yangi yig'ilgan va urtilgan xom ashyosi efir moyining uchuvchan komponentlari

№	Komponentlar	UI	EM*, %	EM**, %
1	Limonen	1163	0.1	0.2
2	2-Metiltetragidro-3-furanon	1207		0.1
3	2(3H)-Furanon	1304	3.1	3.5
4	Furfural	1393	1.0	8.9
5	2-Asetilfuran	1435		0.4
6	Linalil format	1493	0.3	0.7
7	n -Pentadekan	1500		0.7
8	Siklooktan	1503		0.1
9	1-Siklopropilpentan	1504	0.1	
10	γ -Butirolakton	1540	0.2	
11	2-Fenilasetaldegid	1557		1.7
12	4-Metil-2,4,6-sikloheptatrien-1-on	1559	0.3	
13	Shafranal	1567		4.6
14	4-Oksizoiforfon	1613		0.7
15	Siklogeks-2-yen-1-on	1614	0.2	
16	4-Metilen izoforfon	1649		0.7
17	γ -Krotonolakton	1652	44.6	35.2
18	α -Kumil spirt	1680		0.2
19	Linalil izovalerat	1776		0.2
20	Laurin kislotalning etil efiri	1795		3.7
21	Feniletil spirt	1815	7.8	1.7
22	Izopulegon	1863	27.2	
23	Sept-1-yen-3-in	1865		0.2

24	1-Okten-3-in	1877	0.8	
25	(-)-Alloaromadendren	1896	0.8	
26	1,1-Disiklopropil etilen	1904	0.7	
27	Fenol	1909	0.5	
28	β -Bisabolen (nerolidol)	1976		1.8
29	sis-3-Geksenil benzoat	2033		0.5
30	4-(4-Izobutilfenil)-2-penten	2046	0.2	
31	Pelargonik kislota	2085		2.7
32	4-Vinil gvayakol	2099	1.5	
33	Karvakrol	2122	2.1	
34	trans-5-Tetradeken	2167		0.4
35	Il'avel kislotning siklobutiltetradecil efiri	2454		0.3
36	9-Oktil dokoza	2455	0.2	
37	Linolen kislotaning metil efiri	2483		0.3
38	n-Pentakozan	2500	0.1	
39	Dodetsen-1	2613		0.6
40	2-(Dodesiloksi)etanol	2655	0.1	
41	Tetradetsen-1	2698	2.7	0.5
42	Geptakozan	2699	0.4	
43	sis-6-Trideken	2718	0.1	0.3
44	Palmitin kislota	2825		13.0
45	Digidrofitol	2897		0.9
46	3,5-Difenilpirazol	2954		1.1
47	sis-7-Geksadeken	3034		0.4
48	8-Oksabisiklo[5.1.0]oktan	3056		0.3
49	trans-2-Dodetsen-1-ol triflorasetat	3057	0.1	
50	Linol kislota	3106	0.6	3.4
51	Linolen kislota	3170	0.1	0.8
52	Ergost-5,8(14)-dien-3-ol	?		1.1
Monoterpenlar			29.4	6.2
Seskviterpenlar			0.8	1.2
Di- va triterpenlar			-	2.0
Aldegidlar			1.0	10.6
Uglevodorodlar			5.3	3.5
Aromatik uglevodorodlar			9.8	2.2
Ketonlar			48.4	39.2
Efirlar			0.4	5.2
Yog' kislotalar			0.7	19.9
Boshqa birikmalar			0.1	1.3
Jami (%)			95.9	91.9

EM* – yangi yig'ilgan xom ashyoning efir moyi; EM** – quritilgan xom ashyoning efir moyi.

Jadvalda keltirilgan ma'lumotlarga ko'ra, *Crocus sativus* L. o'simligi gultojibargining yangi yig'ilgan xom ashyosining efir moyi tarkibida ketonlar (48.8%), monoterpenlar (29.4%) hamda aromatik uglevodorodlar (9.8%) miqdori yuqoriligini, quritilgan xom ashyoning efir moyi tarkibida esa ketonlar (39.2%), yog' kislotalari (19.9%) va aldegidlar (10.6%) miqdorining ko'pligini ko'rishimiz mumkin. Yangi yig'ilgan xom ashyo efir moyi tarkibida monoterpenlar miqdorining yuqoriligini, aksincha quritilgan xom ashyo tarkibida esa yog' kislotalari hamda ularning efirlari miqdorining oshganligini ko'rishimiz mumkin. Bu esa katta ehtimol bilan yangi yig'ilgan xom ashyoni quritish jarayonida fermentatsiya natijasida mono-, seskvi- va diterpenlarning o'z navbatida aldegidlar, yog' kislotalar hamda ularning efirlari holatiga o'tishi bilan izohlanadi.

Crocus sativus L. o'simligi gultojibargining yangi yig'ilgan xom ashyosi efir moyi tarkibidagi asosiy komponentlar: 2(3H)-furanon (3.1%), γ -krotonolakton (44.6%), feniletil spirt (7.8%), izopulegon (27.2%), karvakrol (2.1%), tetradetsen-1 (2.7%) lar bilan identifikatsiya qilindi. Quritilgan gultojibarg efir moyi tarkibidagi asosiy komponentlari: 2(3H)-furanon (3.5%), furfural (8.9%), shafanal (4.6%), γ -krotonolakton (35.2%), laurin kislotaning etil efiri (3.7%), pelargonik kislota (2.7%), palmitin kislota (13.0%), linol kislota (3.4%)lar ekanligi aniqlandi.

Xulosa va takliflar. Ilk bor Jizzax viloyatida yetishtirilayotgan *Crocus sativus* L. o'simligi gultojibarglarining uchuvchan komponentlar tarkibi GX-MS usulida tahlil qilindi. Olingan natijalarga ko'ra, *Crocus sativus* L. o'simligi gultojibargining yangi yig'ilgan hamda quritilgan xom ashyolari efir moyining uchuvchan komponentlar tarkibi sifat va miqdor jihatdan sezilarli farq qilish, asosan miqdor jihatdan farq qilish aniqlandi. Quritilgan gultojibargdan olingan efir moyi tarkibida gultumshuqcha (za'faron ziravori) tarkibidagi asosiy ta'sir qiluvchi, biologik faol birikmalari hisoblangan qutbsiz shafanal, 4-oksoizoforon hamda 4-metilen izoforon komponentlari mavjudligi aniqlandi.

ADABIYOTLAR

1. Нишанбаев С.З., Бобакулов Х.М., Охундедаев Б.С., Тухтаев Б.Ё. / Ўзбекистон флорасида интродукция қилинган *Crocus sativus* ўсимлигининг кимёвий таҳлили // «Agro Inform», 2021, Maxsus son, №2, 44-46 betlar.
2. Нишанбаев С.З., Бобакулов Х.М., Охундедаев Б.С., Тухтаев Б.Ё., Шамьянов И.Д. / Компоненты цветков и рыльцев *Crocus sativus*, интродуцированного в Узбекистане // *Universum: Химия и биология: электронный научный журнал*, 2019, №7 (61), с. 8-14.
3. Wu Y., Gong Y., Sun J., Zhang Y., Luo Z., Nishanbaev S.Z., Usmanov D., Song X., Zou L., Benito M.J. / Bioactive Components and Biological Activities of *Crocus sativus* L. Byproducts: A Comprehensive Review // *J. Agric. Food Chem.*, 2023, Vol. 71, P. 19189-19206, DOI:10.1021/acs.jafc.3c04494.
4. Gohari A.R., Saeidnia S., Mahmoodabadi M.K. / An overview on saffron, phytochemicals, and medicinal properties // *Pharmac. Rev.*, 2019, Vol. 7 (13), P. 61-66, DOI: 10.4103/0973-7847.112850.
5. Kosar M., Demirci B., Goger F., Kara I., Baser K.H.C. / Volatile composition, antioxidant activity, and antioxidant components in saffron cultivated in Turkey // *Int. J. of Food Properties.*, 2017, Vol. 20 (1), P. 746-754. DOI:10.1080/10942912.2017.1311341.
6. Saadat S., Ghasemi Z., Memarzia A., Behrouz S., Aslani M.R., Boskabady M.H. / An overview of pharmacological effects of *Crocus sativus* and its constituents // *Iranian Journal of Basic Medical Sciences*, 2024, Vol. 27, P. 391-417. DOI:10.22038/IJBMS.2023.73410.15950.
7. Ali Esmail Al-Snafi / The pharmacology of *Crocus sativus* // *Journal of Pharmacy*, 2016, Vol. 6 (6), P. 8-38.

8. Bagur M.J., Alonso Salinas G.L., Jiminez-Monreal A.M., Chaouqi S., Llorens S., Tomi M.M., Alonso G.L. / Saffron: An Old Medicinal Plant and a Potential Novel Functional Food // *Molecules*, 2018, 23, P. 30-41. DOI:10.3390/molecules23010030.
9. Khadfy Z., Atifi H., Mamouni R., Jadouali S.M., Chartier A., Nehme R., Karra Y., Tahiri A. / Nutraceutical and cosmetic applications of bioactive compounds of Saffron (*Crocus sativus* L.) stigmas and its by-products // *South African Journal of Botany*, 2023, Vol. 163, P. 250-261, DOI:10.1016/j.sajb.2023.10.058.
10. Khan A., Muhamad N.A., Ismail H., Nasir A., Khalil A.A.K., Anwar Y., Khan Z., Ali A., Taha R.M., Al-Shara B., Latif S., Mirza B., Jalil Fadladdin Y.A., Abu Zeid I.M., Al-Thobaiti S.A. / Potential Nutraceutical Benefits of In Vivo Grown Saffron (*Crocus sativus* L.) As Analgesic, Anti-inflammatory, Anticoagulant, and Antidepressant in Mice // *Plants*, 2020, Vol. 9, P. 1414-1431. DOI:10.3390/plants9111414.
11. Ruggieri F., Maggi M. A., Rossi M., Consonni R. / Comprehensive Extraction and Chemical Characterization of Bioactive Compounds in Tepals of *Crocus sativus* L. // *Molecules*, 2023, **Vol.** 28, P. 5976-5996. DOI:10.3390/molecules28165976.
12. Qadir M.M., Nissar J., Dar A. H., Ganaie T. A., Bashir M. / Insights into phytochemistry and bioactive potential of saffron (*Crocus sativus* L.) petal // *Future Postharvest and Food*, 2024, **Vol.** 1 (3), P. 300-316. DOI:10.1002/fpf2.12025.
13. Narbutaeva D.A., Makhmudova Sh.R., Keneshov B., Okhundedaev B.S., Nishanbaev S.Z. / Biologically active compounds of bioresidues of *Crocus sativus* flower // *E3S Web of Conferences*, 2024, Vol. 537, 050. DOI:10.1051/e3sconf/202453705013.
14. Okhundedaev B.S., Bobakulov Kh.M., Makhmudova Sh.R., Nishanbaev S.Z., Sasmakov S.A., Constituent composition of essential oil from *Senecio subdentatus* growing in Uzbekistan // *Chem. Nat. Compd.*, 2023, Vol. 59 (5). Pp. 992-995. DOI:10.1007/s10600-023-04176-4.



UDK: 536. 66.088.912.538.931

Namunaxon NABIYEVA,

TIAME Milliy tadqiqot universiteti qoshidagi Fundamental va amaliy tadqiqotlar instituti tayanch doktoranti

E-mail: namunaxonnabiyeva09@gmail.com

Davronjon ABDUVOKHIDOV,

TIAME Milliy tadqiqot universiteti Fizika va kimyo kafedrası, Stajyor-o'qituvchi

E-mail: davronjonabduvokhidov@gmail.com

Tohir AKRAMOV,

O'zbekiston Milliy universiteti Nazariy fizika kafedrası

Maksudbek YUSUPOV,

TIAME Milliy tadqiqot universiteti qoshidagi Fundamental va amaliy tadqiqotlar instituti, laboratoriya mudiri

Jamoliddin RAZZOKOV,

TIAME Milliy tadqiqot universiteti qoshidagi Fundamental va amaliy tadqiqotlar instituti, direktor

F.-m.f.d., k.i.x U.Xalilov taqrizi asosida

STUDY OF THE MECHANISM OF DEGRADATION OF DISPERSE RED 1 USING COLD ATMOSPHERIC PLASMA BASED ON DFTB+ SIMULATIONS

Annotation

In this study, the effectiveness of cold atmospheric plasma (CAP) technology in wastewater treatment was studied. CAP is known as an effective and promising method for decomposing organic pollutants. Here we investigate the mechanism of decomposition of the disperse red 1 dye contaminant under CAP conditions was studied using density functional hard binding (DFTB+) simulations using oxygen radicals. The article provides a detailed description of the simulation methodology and parameters, and analyzes the process of paint degradation under the influence of CAP. The research results are important for illuminating interactions at the molecular level and the main mechanisms of the process. The results presented in this article demonstrate the effectiveness of DFTB+ simulations in the development of optimized systems for sustainable wastewater treatment and the development of advanced decomposition strategies of CAP technology.

Key words: Cold Atmospheric Plasma, wastewater treatment, organic pollutants, degradation, Disperse Red 1 dye, oxygen radicals, DFTB+ simulations.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕГРАДАЦИИ КРАСИТЕЛЯ DISPERSE RED 1 ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХОЛОДНОЙ АТМОСФЕРНОЙ ПЛАЗМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛИРОВАНИЯ DFTB+

Аннотация

В данном исследовании изучалась эффективность технологии холодной атмосферной плазмы (ХАП) при очистке сточных вод. ХАП известен как эффективный и перспективный метод разложения органических загрязнителей. В исследовании изучен механизм деградации красителя Disperse red 1 под действием ХАП, с помощью симуляций плотностно-функциональной теории в приближении сильной связи (DFTB+) с использованием кислородных радикалов. В статье представлено подробное описание методологии и параметров симуляции, а также проанализирован процесс разложения красителя под воздействием ХАП. Результаты исследования имеют важное значение для понимания молекулярных взаимодействий и ключевых механизмов процесса. Результаты исследования демонстрируют эффективность метода DFTB+ для разработки оптимизированных систем устойчивой очистки сточных вод и создания передовых стратегий разложения загрязнителей с использованием технологии ХАП.

Ключевые слова: ХАП, очистка сточных вод, органические загрязнители, разложение, Disperse Red 1, кислородные радикалы, DFTB симуляции.

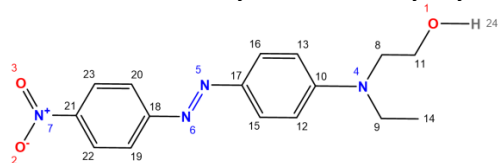
DISPERSE RED 1 BO'YOG'INING SOVUQ ATMOSFERIK PLAZMA YORDAMIDA PARCHALANISH MEXANIZMINI DFTB+ SIMULYATSIYALARI ASOSIDA TADQIQ QILISH

Annotatsiya

Ushbu tadqiqotda sovuq atmosferik plazmasi (SAP) texnologiyasining chiqindi suvlarni tozalashdagi samaradorligi o'rganildi. SAP organik ifloslantiruvchilarni parchalashda samarali va istiqbolli usul sifatida tanilgan. Tadqiqotda, SAP sharoitida Disperse red 1 bo'yoq ifloslantiruvchisining parchalanish mexanizmi, kislorod radikallari yordamida zichlik funktsional mustahkam bog'lash (DFTB+) simulyatsiyalari yordamida o'rganildi. Maqolada simulyatsiya metodologiyasi va parametrlarining batafsil tavsifi berilgan bo'lib, SAP ta'sirida bo'yoqning degradatsiya jarayoni tahlil qilingan. Tadqiqot natijalari, molekulyar darajadagi o'zaro ta'sirlarni va jarayonning asosiy mexanizmlarini yoritishda muhim ahamiyat kasb etadi. Ushbu maqolada keltirilgan natijalar, chiqindi suvlarni tozalash uchun barqaror optimallashtirilgan tizimlarni ishlab chiqishda va SAP texnologiyasini parchalanish strategiyalarini rivojlantirishda DFTB+ simulyatsiyalarining samaradorligini ko'rsatadi.

Kalit so'zlar: SAP, chiqindi suvlarni tozalash, organik ifloslantiruvchilar, parchalanish, disperse red 1 organik bo'yoq molekulasini, kislorod radikallari, DFTB+ simulyatsiyasi.

Kirish. Sanoat rivojlanishi bilan chiqindi suvlarning organik bo'yoqlar bilan ifloslanishi muammosi jiddiylashmoqda. Ayniqsa, kimyo, farmatsevtika, oziq-ovqat va tekstil sanoatlarida foydalanilayotgan bo'yoqlar atrof-muhit va inson salomatligi uchun xavfli hisoblanadi [1]. An'anaviy suv tozalash usullari bunday murakkab organik molekulalarni samarali parchalay olmaydi, ba'zida hatto ikkilamchi toksik mahsulotlar hosil qiladi [2]. Shuning uchun ilg'or oksidlanish jarayonlari keng o'rganilmoqda. Shu jarayonlardan biri bo'lgan sovuq atmosferik plazma (SAP) texnologiyasi organik ifloslantiruvchilarni kimyoviy moddalar ishlatmasdan yuqori samaradorlik bilan oksidlab parchalaydi. SAP texnologiyasining asosiy afzalliklari orasida past haroratda ishlashi, issiqlikka sezgir materiallarga zarar yetkazmasligi, yuqori oksidlovchi qobiliyatga ega bo'lgan reaktiv kislorod va azot turlarini hosil qilish imkoniyati hamda kimyoviy reagentlarni talab qilmay ekologik xavfsizligi mavjud. Bu xususiyatlari bilan SAP an'anaviy va boshqa ilg'or oksidlanish texnologiyalariga (masalan, UV/H₂O₂ yoki ozonlash) nisbatan iqtisodiy samaradorlik va ekologik xavfsizlik jihatidan ustunlik qiladi [3, 4]. SAP - bu past haroratlarda ionlashgan gaz bo'lib faol radikallar va ionlar hosil qilib, organik molekulalarni samarali ravishda oksidlab parchalaydigan texnologiyadir. So'nggi yillarda olib borilgan tadqiqotlar SAP texnologiyasining turli xil murakkab organik moddalarni, jumladan antibiotiklar, pestitsidlar va bo'yoqlarni samarali ravishda parchalash olish qobiliyatini ko'rsatdi [5-7]. SAP texnologiyasining turli xil organik ifloslantiruvchilarni samarali tarzda parchalashi aniqlangan. SAP texnologiyasining ekologik tozaligi va iqtisodiy samaradorligini ta'kidlab, uning sanoatda keng qo'llanilishini tavsiya etilmoqda. Shu sababli, ushbu tadqiqotimizda Disperse Red 1 (DR1, 1-rasm) organik bo'yog'ining SAP sharoitida kislorod radikallari ta'sirida parchalanish mexanizmlari reaktiv molekulyar dinamik simulyatsiyalar orqali batafsil o'rganiladi.

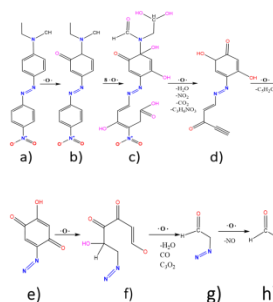


1-rasm: Disperse red 1 bo'yog'ining molekulyar tuzilishi

Simulyatsiya parametrlari. Ushbu tadqiqotda DR1 molekulasining SAP yordamida parchalanish mexanizmini aniqlash maqsadida DFTB+ usuli asosida reaktiv molekulyar dinamika (RMD) simulyatsiyalari amalga oshirildi. DFTB usuli - bu zichlik funktsional nazariya (DFT) energiya ifodasining Teylor qatoriga asoslangan soddalashtirilgan yondashuv bo'lib, u an'anaviy reaktiv MD texnikalariga, masalan, ReaxFF-MDga nisbatan kamroq hisoblash resurslarini talab qiladi. Ammo, u sof DFTdan 100 martagacha tezroq ishlaydi [8]. DFTB yuqori aniqlik bilan vodorod bog'lanish energiyalari, protonning tortishish qobiliyatlari va vodorod uzatilish to'siqlarini ifodalab beradi [9]. Bu usul rezonans tuzilmalarni yaxshi tasvirlaydi, bu esa ReaxFF-MDda yo'q xususiyat bo'lib, molekulyar murakkab jarayonlarni o'rganishda DFTBni qimmatli vosita sifatida ko'rsatadi [10]. Simulyatsiyalardagi atomlararo o'zaro ta'sirlarni xarakterlash uchun maxsus "3ob-3-1" parametrlar to'plami ishlatildi [11]. Bu parametrlar organik va biologik molekulalarga mos keladi. Model sifatida DR1 tuzilmasidan foydalanildi. Ushbu tuzilma 41 atomni o'z ichiga oladi (1-rasm). DR1 a'zo bo'yoqlardan biri bo'lib, uning tuzilmasida nitrobenzol 4-pozitsiyada fenil guruh bilan almashtirilgan.

Simulyatsiyalar 100 pikosoniyalik (ps) vaqt oralig'ida amalga oshirilib, har bir vaqt oralig'i 0.5 femtosoniy (fs) tashkil etdi va umumiy hisobda 2×10^5 ta qadam bajarildi. Vaqtni integratsiyasi uchun Velocity-Verlet algoritmi qo'llanildi. Barcha hisob-kitoblar DFTB+ dasturi yordamida amalga oshirildi.

Natijalar va muhokama. Plazmada hosil bo'ladigan reaktiv kislorod turlari, xususan, kislorod atomini DR1 molekulasiga ketma-ket kiritib, uning ta'siri batafsil o'rganildi. Molekuladagi barcha mumkin bo'lgan bog'lanishlarning uzilishi va yangi bog'lanishlarning shakllanish jarayonlarini aniqlash maqsadida 100 ta DFTB-MD simulyatsiyasi bajarildi va olingan natijalar maqola sifatida chop etilgan [12]. Model sifatida olingan DR1 molekulasi 41 atomdan iborat bo'lib, simulyatsiyalar uchun molekula $30 \times 30 \times 30$ Å hajmdagi kubik simulyatsiya qutisining markaziga joylashtirildi. Molekulaning geometrik tuzilishi Konjugat Gradient algoritmidan foydalanib optimallashtirildi. Keyingi bosqichda tizim 103 pikosoniy (ps) vaqt davomida temperaturasi bosqichma-bosqich ko'tarib borildi va muvozanatga keltirildi. Bunda harorat $T=300$ K ga yetgunga qadar Berendsen termostati qo'llanildi. Simulyatsiya har bir bosqichida vaqt qadam o'lchovi $\Delta t=0.5$ fsni tashkil etdi. Kislorod atomi DR1 molekulasidan kamida 5 Å masofada tasodifiy tarzda kiritildi. Bu uzoq masofadan ta'sirlarning oldini olish maqsadida amalga oshirildi. 100 ta DFTB-MD simulyatsiyasi natijalaridan eng ko'p kuzatilgan N-O bog'lanishli birikmasi tanlab olindi va simulyatsiya yana kislorod kiritilish bilan davom ettirildi hamda molekulaning yakuniy parchalanish bosqichigacha bo'lgan o'zgarishlarni tahlil qilindi. Ushbu simulyatsiyalar DR1 molekulasiga kislorod atomlarining ta'sirini samarali tarzda ko'rsatdi va tajriba natijalari bilan sifat jihatidan mos keluvchi natijalarni taqdim etdi DR1 kimyoviy jihatdan (E) 2-(etil(4-(4-nitrofenil)diazenil)fenil)amino)etanol bo'lib, uning rangi uchun asosiy omil sifatida xromofor azo guruhi ($-N=N-$) mavjud (1-rasmga qarang). Shuningdek, molekuladagi naftolenol va boshqa aromatik tuzilmalar ham umumiy rang hosil bo'lishiga hissa qo'shadi [13]. Uzaytirilgan konjugatsiyalangan sistema tufayli molekula ko'rinadigan yorug'likni yuta oladi va DR1 ga xos bo'lgan qizil rangni beradi. Simulyatsiyaning asosiy maqsadi ushbu sintetik bo'yoqning oksidlanish jarayonini va molekulyar mexanizmlarini batafsil tushunishdan iborat. Simulyatsiya natijalari shuni ko'rsatadiki, DR1 molekulasi oksidlanish jarayonida dastlab muayyan pozitsiyalardan vodorod atomlarining ajralib chiqishi orqali reaksiyani boshlaydi. Boshqacha qilib aytganda, kislorod atomining ta'siri ostida molekula tarkibidan bir yoki ikki vodorod atomining ajralishi kuzatiladi. Ushbu dastlabki bosqich molekula ichidagi mavjud kimyoviy bog'larning uzilishi yoki yangi bog'lanishlarning hosil bo'lishiga olib keladi. Jarayonning yakuniy bosqichida esa bo'yoq molekulasining asosiy rang beruvchi qismi bo'lgan xromofor guruhining to'liq parchalanishi kuzatiladi (2-rasm). Bu esa molekulaning strukturaviy barqarorligini yo'qotib, uning to'liq degradatsiyasiga sabab bo'ladi.



2- rasm: DR1 bo'yog'ining kislorod radikallari yordamida parchalanish bosqichlari

DR1 molekulasida azobirikma ($-N=N-$) guruhiga ega bo'lib, nitro ($-NO_2$) va boshqa elektron tortuvchi guruhlarni o'z ichiga oladi. Kislorod radikallari ta'sirida molekula bir necha bosqichli parchalanish reaksiyalariga uchraydi. Dastlab, kislorod radikal elektron zichligi yuqori bo'lgan benzol yadrosiga hujum qilib, aromatik halqa ustidagi π -elektronlar taqsimotini buzadi. Natijada halqaning bir qismi oksidlanadi va oksidlovchi radikal ($\bullet O$) halqaning orto yoki para holatlarida joylashadi. Bu jarayonda ikki elektron ajralib chiqib, kislorod bilan bog'lanadi va $C=O$ (karbonil) guruhi hosil bo'ladi. Aromatik halqa yana ketma-ket kislorod radikallari hujumiga uchraydi. Keyingi bosqichda yana bir kislorod atomi bog'lanib, ehtimoliy diol ($-OH$, $-OH$) yoki karboksil ($-COOH$) guruhiga aylanish ehtimoli yuzaga keladi. Elektron zichligining notekis taqsimlanishi sababli halqa tarkibidagi bog'lar uzilib ketadi, biroq azoguruh ($-N=N-$) hali saqlanib qoladi. Natijada yangi karboksil yoki geminal diol strukturalar hosil bo'ladi va aromatiklik deyarli yo'qoladi. Oksidlovchi hujumning kuchayishi natijasida aromatik halqa butunlay ochiladi va buziladi. Bu bosqichda azo bog'i qisqaradi yoki butunlay uziladi. Molekuladan suv (H_2O), azot oksidlari (NO_2), karbon oksidlari (CO) va $C_6H_4NO_3$ kabi gazlar ajraladi. Bundan tashqari, molekuladan $C_2H_4O_2$ (etikka o'xshash kislotasi yoki fragmenti) ham ajralishi mumkin. Oqibatda kislorodga boy fragmentlar hosil bo'lib, ko'plab kichik organik va noorganik molekulalar paydo bo'ladi. Keyingi bosqichda molekulyar qismlar qisqarib, boshlang'ich molekula yarim ochilgan va kislorod atomlariga boy bo'lib qoladi. Plazma radikallari ta'sirida azo bog'i uzilib, karboksil ($-COOH$) yoki karbonil ($-C=O$) guruhlardan vodorod atomi ajraladi. Shu bilan birga, azo bog'i ($-N=N-$) qisqarib, molekula kichik fragmentlarga parchalanadi. Natijada kichik keton va karboksil guruhlari hamda oksidlangan fragmentlar hosil bo'ladi. Oxirgi bosqichlarda molekulada qolgan aromatiklik butunlay yo'qoladi. Plazma radikallari yordamida $-OH$ va $-O$ guruhlari ta'sirida geminal diollar hosil bo'lib, keto-enol tautomeriyasi yuz beradi. Oksidlanish davom etib, $C-H$ bog'lari uziladi va natijada suv (H_2O) hamda karbonmonoksid (CO) kabi moddalar ajraladi. Yakunida keton va di-keton strukturalar hosil bo'ladi.

Eng yakuniy bosqichda azo guruhlari parchalanib, $N=N$ bog'i radikal ta'sirida uziladi va NO yoki NO_2 ajraladi. Uglerod zanjiri qisqarib, molekulada keton va karboksil guruhlari qoladi. Oxirgi oksidlanish jarayonlari natijasida suv (H_2O), karbon monoksid (CO) va karbon dioksid (CO_2) kabi oddiy gazlar hosil bo'ladi. Qolgan molekulyar qismlar esa keton ($C=O$) va nitril ($C\equiv N$) shaklida bo'lib, plazma ta'sirida molekulaning deyarli to'liq parchalanishiga olib keladi. Yakuniy natijada CO_2 , NO_x va suv hosil bo'ladi, bu esa DR1 ning to'liq parchalanishini tasdiqlaydi (1- jadval).

1-jadval: Disperse Red 1 bo'yog'ining bosqichma-bosqich plazma oksidlanishi va parchalanish mahsulotlari

Bosqich	Asosiy jarayon	Mahsulot
a $\rightarrow$ b	Radikal hujum, karbonil hosil bo'lishi	Keton ($C=O$)
b $\rightarrow$ c	Halqani kuchli oksidlash	Diol / Karboksil
c $\rightarrow$ d	Halqaning ochilishi, gaz ajralishi	CO , NO_2 , H_2O , $C_6H_4O_2$
d $\rightarrow$ e	Azo bog'i va aromatik qoldiqlarning parchalanishi	Kichik karbonil
e $\rightarrow$ f	Geminal diollar va keto-enol	Diketon, keton
f $\rightarrow$ g	Azo guruh parchalanishi, NO ajralishi	Keton, NO
g $\rightarrow$ h	Yakuniy oksidlanish, mineralizatsiya	CO_2 , H_2O , keton, nitril

Xulosa. Ushbu tadqiqotda DR1 bo'yog' molekulasining SAP bilan ishlov berish sharoitida kislorod radikallari yordamida parchalanish mexanizmlari atomistik simulyatsiyalar yordamida chuqur tahlil qilindi. DFTB+ metodologiyasi asosida olib borilgan molekulyar dinamik simulyatsiyalar DR1 molekulasining parchalanishi bir necha asosiy bosqichlarda kechishi aniqlangan: dastlab vodorod atomlarining ajralishi, aromatik halqaning ochilishi va karbonil hamda karboksil guruhlari hosil bo'lishi, so'ng azo ($-N=N-$) bog'ining uzilishi, va nihoyat kichik organik va noorganik fragmentlarga parchalanish. Azo va aromatik guruhlarning buzilishi natijasida molekula o'zining rang beruvchi (xromofor) xususiyatini yo'qotadi, bu esa bo'yog'ning to'liq degradatsiyasi va suvdan yo'qolishini anglatadi. Shuningdek, SAP natijasida hosil bo'ladigan kislorod radikallari (O) DR1 molekulasining eng zaif bog'lanish joylariga hujum qilib, tez va samarali oksidlanish jarayonini ta'minlaydi. Olingan natijalar, ayniqsa, azo guruhlari va aromatik halqalarning bosqichma-bosqich parchalanishini ko'rsatib, SAP texnologiyasining yuqori oksidlovchi qobiliyatini tasdiqlaydi. Ushbu tadqiqot natijalari, SAP texnologiyasining chiqindi suvdagi murakkab organik bo'yog'larni samarali va ekologik xavfsiz usulda parchalay olishini ilmiy asoslashga xizmat qiladi. DFTB+ simulyatsiyalari yordamida aniqlangan molekulyar darajadagi mexanizmlar, sanoat miqyosida SAP asosidagi tozalash texnologiyalarini ishlab chiqish va optimallashtirish uchun muhim ma'lumotlar beradi. Shu bilan birga, bu yondashuv kelajakda boshqa murakkab organik ifloslantiruvchilarni ham SAP yordamida zararsizlantirish imkoniyatlarini yanada kengaytirishi mumkin.

ADABIYOTLAR

- Gururani, P., et al., *Cold plasma technology: advanced and sustainable approach for wastewater treatment*. Environmental Science and Pollution Research, 2021: p. 1-21.
- Bashir, I., et al., *Concerns and threats of contamination on aquatic ecosystems*. Bioremediation and biotechnology: sustainable approaches to pollution degradation, 2020: p. 1-26.
- Barjasteh, A., et al., *Recent progress in applications of non-thermal plasma for water purification, bio-sterilization, and decontamination*. applied sciences, 2021. 11(8): p. 3372.

4. Deng, Y. and R. Zhao, *Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment*. Current pollution reports, 2015. **1**(3): p. 167-176.
5. Murugesan, P., J. Moses, and C. Anandharamakrishnan, *Water decontamination using non-thermal plasma: Concepts, applications, and prospects*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020. **8**(5): p. 104377.
6. Singh Saharan, B., A. Grewal, and P. Kumar, *Biotechnological production of polyhydroxyalkanoates: a review on trends and latest developments*. Chinese Journal of Biology, 2014. **2014**(1): p. 802984.
7. Diamond, J., J. Profili, and A. Hamdan, *Characterization of various air plasma discharge modes in contact with water and their effect on the degradation of reactive dyes*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2019. **39**: p. 1483-1498.
8. Aradi, B., B. Hourahine, and T. Frauenheim, *DFTB+, a sparse matrix-based implementation of the DFTB method*. The Journal of Physical Chemistry A, 2007. **111**(26): p. 5678-5684.
9. Qian, H.-J., et al., *Reactive molecular dynamics simulation of fullerene combustion synthesis: ReaxFF vs DFTB potentials*. Journal of chemical theory and computation, 2011. **7**(7): p. 2040-2048.
10. Gaus, M., A. Goez, and M. Elstner, *Parametrization and benchmark of DFTB3 for organic molecules*. Journal of Chemical Theory and Computation, 2013. **9**(1): p. 338-354.
11. Kubillus, M., et al., *Parameterization of the DFTB3 method for Br, Ca, Cl, F, I, K, and Na in organic and biological systems*. Journal of chemical theory and computation, 2015. **11**(1): p. 332-342.
12. Nabiyeva, N., et al., *Preliminary study on degradation mechanisms of plasma-treated DR1 by atomistic simulations*. Plasma Science and Technology, 2024.
13. da Silva Leite, L., et al., *Monitoring ecotoxicity of disperse red 1 dye during photo-Fenton degradation*. Chemosphere, 2016. **148**: p. 511-517.



UDK:547.233.3

Go'zal RASULOVA,
Qarshi davlat universiteti tayanch doktoranti
Baxtiyor BO'RIXONOV,
Qarshi davlat universiteti dotsenti, PhD
Tursunali XOLIQOV,
O'zMU organik kimyo kafedrası mudiri, k.f.d., professor
E-mail: borixonov90@mail.ru

REACTIONS OF PYRIDINE-BASED QUATERNARY AMMONIUM SALTS WITH CHITOSAN AND THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY

Annotation

Reactions of some esters of pyridine with monochloroacetic acid were carried out. As a result of the reactions, the quaternary ammonium salt of pyridine was obtained. Alternative reaction conditions were studied, and the efficiency of the obtained salts was calculated. It is known that chitosan has high biological activity, but its insolubility in water limits its application areas. Therefore, the synthesis of a quaternary ammonium salt based on chitosan is considered an important reaction. The quaternary ammonium salt of chitosan was synthesized based on pyridine's quaternary ammonium salt. It was found that the positively charged compound of chitosan has antibacterial properties. The synthesized compounds were analyzed using physicochemical methods, including IR and NMR spectroscopy. The results indicated that the quaternary ammonium salt of chitosan was successfully formed.

Key words: Pyridine, chitosan, esters of monochloroacetic acid, DMFA, ethanol, acetone, temperature, IR, NMR.

РЕАКЦИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПИРИДИНА С ХИТОЗАН И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Аннотация

Были проведены реакции некоторых эфиров пиридина с монохлористой серной кислотой. В результате проведенных реакций был получен четвертичный аммониевый соль пиридина. Изучены альтернативные условия реакции, а также рассчитана эффективность полученных солей. Известно, что хитозан обладает высокой биологической активностью, однако его нерастворимость в воде ограничивает области его применения. Поэтому синтез четвертичной аммониевой соли на основе хитозана является важной реакцией. Четвертичная аммониевая соль пиридина была использована для синтеза четвертичной аммониевой соли хитозана. Установлено, что положительно заряженные соединения хитозана обладают антибактериальной активностью. Синтезированные соединения были проанализированы с использованием физико-химических методов, ИК и ЯМР спектроскопии. Результаты показали, что было получено четвертичное аммониевое соединение хитозана.

Ключевые слова: Пиридин, хитозан, эфиры монохлористой серной кислоты, DMFA, этанол, ацетон, температура, ИК, ЯМР.

PIRIDIN ASOSIDA OLINGA TO'RTLAMCHI AMMONIY TUZLARINI XITOZAN BILAN REAKSIYALARI VA ULARNING BIOLOGIK FAOLLIGI

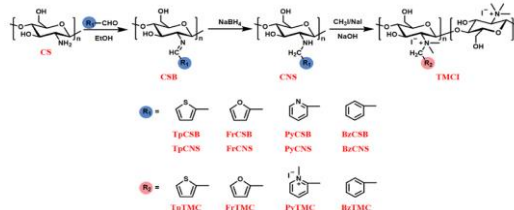
Annotatsiya

Piridin bilan monoxlorsirka kislotasining ba'zi efilrlari bilan reaksiyalari olib borildi. Olib borilgan reaksiyalar natijasida piridin bilan to'rtlamchi ammoniy tuzi olindi. Reaksiyalarning muqobil sharoitlari o'rganildi hamda hosil bo'lgan tuzlarning unumi hisoblab topildi. Xitozanni biologik faolligini yuqori ekanligi ma'lum, lekin suvda erimasligi uni qo'llanilish sohasini bir muncha chegaralaydi. Shuning uchun xitozan asosida to'rtlamchi ammoniy tuzini olish muhim reaksiyalardan hisoblanadi. Piridin bilan to'rtlamchi ammoniy tuzi bilan xitozan asosida xitozanning to'rtlamchi ammoniy tuzi sintez qilindi. Xitozanning musbat zaryadlangan birikmasi antibakterial xossaga ekanligi aniqlandi. Sintezi qilingan birikmalar fizik kimyoviy usullar IQ va PMR spektroskopik usullarda tahlil qilindi. Natijalarni shuni ko'rsatdiki, xitozanning to'rtlamchi ammoniy tuzi hosil bo'lgan ekanligini ko'rish mumkin.

Kalit so'zlar: Piridin, xitozan, monoxlorsirka kislotasining efilrlari, DMFA, etanol, aseton, harora, IQ, PMR.

Kirish. Xitozan funksional xossasini guruhlarini o'zgartirish orqali keng spektrli antibakterial faollikka, biokompatibillikka va biologik parchalanishga ega bo'lib, uni tibbiyot, qishloq xo'jaligi, kosmetika, to'qimachilik va oziq-ovqat qadoqlash kabi turli sohalarda ishlatiladigan birikmalarni olish mumkin [1-7]. Shunga qaramay, xitozanning cheklangan suvda eruvchanligi va past antibakterial faolligi uning keng qo'llanilishini cheklaydi. Xitozan molekular tuzilmasiga azotli geterotsikllar, alkil uzun zanjirlar, to'rtlamchi ammoniy tuzlarini va boshqalarni kiritish antibakterial faolligini samarali ravishda oshirishi mumkin [8-9]. To'rtlamchi ammoniy tuziga o'tkazilgan xitozan kuchaytirilgan musbat zaryad bilan, uning antibakterial faolligini sezilarli darajada oshirishi mumkin. Xitozanni to'rtlamchi ammoniy tuzi olishning eng keng tarqalgan usuli, xitozan molekulyar tuzilishdagi amin guruhlarini to'rtlamchi ammiak tuzlari strukturalariga ega kichik molekulyalar bilan bog' hosil qila oladi. Xitozanni bevosita to'rtlamchi ammoniy tuziga o'tkazishning ikki asosiy usuli mavjud, Shiff asosining reaksiyasini alkilgaloginid bilan reaksiyasi orqali to'rtlamchi ammoniy holatiga o'tkazish mumkin [10].

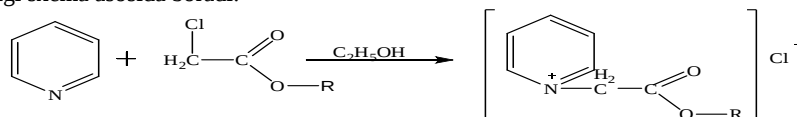
O'simliklarga zarar yetkazuvchi qo'ziqorinlar butun dunyo bo'ylab qishloq xo'jaligida katta yo'qotishlariga sabab bo'ladi, chunki ular hosilning mahsuldorligi va sifatiga ta'sir qiladi. An'anaviy kimyoviy qo'ziqorinlarga qarshi preparatlar samarali bo'lsada, ular atrof-muhitning zaharlanishi, patogenlarga qarshilik va organizmlariga salbiy ta'sirlar bilan bog'liq xavotirlarni keltirib chiqaradi. Shu sababli, alternativ, atrof-muhitga zarar yetkazmasdan qo'ziqorinlarga qarshi vositalarga bo'lgan talab ortib bormoqda. Xitozan o'zining ko'p funktsionalligi va zaharsizligi kabi noyob biokimyoviy xususiyatlari tufayli ko'plab sohalarda qo'llanilmoqda [11-12]. Shu xulosalardan kelib chiqib Xitozan asosida to'rtlamchi ammoniy tuzlari sintez qilindi.



Xitozan hosilalarining sintetik yo'li quyidagi asosiy bosqichlarni o'z ichiga oladi

Tadqiqotning obekti va metodologiyasi. Sintez qilingan birikmalarning xususiy fizik-kimyoviy kattaliklarini aniqlashda zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullaridan foydalindi. Bunda birikmalarning IQ spektrlari Perkin-Elmer firmasining IQ-Fure Cistema 2000 spektrometrida KBr li tabletkalarda YaMR 1H, 13C - spektrlari ishchi chastotasi 400 MGs bo'lgan Unity-400+ va ishchi chastotasi 600 MGs bo'lgan Jeol-600 uskunalarda (ichki standart GMDs, δ -shkalasi) deyterillangan CD3COOD, DMSO eritmalarida olindi. Sintez qilingan birikmalarning suyuqlanish harorati «MEL-TEMP» (AQSh) uskunalarida aniqlandi. Birikmalarni sintez qilishda termik va mexanik mustahkam shaffof kvarts shishali (BorSilicatum 3.3 markali) kolba va stakanlardan foydalanildi.

Natijalar va muhokamasi. Piridinining monoxlorsirka kislotasining pentil-, izo-pentil-, geksil-, efirlari bilan reaksiyalari, ularning optimal sharoitlarini tanlash bo'yicha o'tkazilgan tadqiqotlar keltirilgan. Piridinining monoxlorsirka kislotasining efirlari bilan reaksiyasi quyidagi sxema asosida boradi:



R – C₅H₁₁, izo-C₅H₁₁, C₆H₁₃.

Buning uchun piridin va monoxlorsirka kislotasining efirlari etil spirtida eritilib 1:2 mol nisbatda aralashtiriladi. Shundan so'ng idish sovutilganda mahsulot unumining yuqori emasligi aniqlandi. Reaksiyalar 30-40, 50-60, 70-80 °C temperatura oralqlarida o'tkazilib, barcha tajribalarda 50-60°C temperatura oralig'ida mahsulotlar yuqori unumda chiqishi aniqlandi. Shu sababli keyingi barcha tajribalar 50-60°C da 2-4 soat davomida qizdirish bilan olib borilgan. So'ngra olingan tuzlar bir sutka davomida vakuumda quritildi.

Piridin bilan monoxlorsirka kislotasining efirlarini reaksiyalari natijalaridan kelib chiqib reaksiyaning optimal sharoitlari o'rganildi. Reaksiya unumiga erituvchlar, reaksiyaning vaqti, reaksiyaning harorati ham reagentlarning mol nisbatlarining ta'siri o'rganildi. Olingan natijalar quyidagi jadvalda keltirilgan.

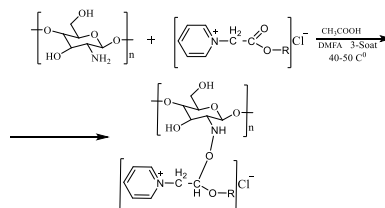
1.1-Jadval

Piridin va monoxlorsirka kislotasi efirlari orasidagi reaksiyalarning optimal sharoitda borishi

No	Uchlamchi amin	MXSK efirlari	Erituvchi	Reaksiya vaqti	Harorat, C°	Reagentlar-ning mol nisbatlari	Unumi
2	Piridin	pentil	Etanol	3	60	1:2	84
3		Izo-pentil	Etanol	3	60	1:2	84
4		geksil	Etanol	3	60	1:2	80

Olingan tuzlarni tozalash maqsadida ular etil spirtiga solindi, faollantirilgan ko'mir qo'shib qizdirildi va issiq holda filtrlandi, so'ngra spirtidan qayta kristallandi. Natijada oq rangli tuzlar hosil bo'ladi. [13-17]

Olingan to'rtlamchi ammoniy tuzini xitozan bilan reaksiyalari olib borildi. Xitozanning to'rtlamchi ammoniy tuzini sintez qilish orqali suvda eruvchan birikmasi olindi bu esa xitozanni biologik faoligini oshirish bilan bir vaqtda uning qo'llanilish sohasini ham kengaytiradi.



R – C₅H₁₁, izo-C₅H₁₁, C₆H₁₃.

Reaksiyani olib borish uchun optimal sharoitlari o'rganildi. Erituvchilardan DMFA bilan reaksiya olib borilib reaksiya vaqti xar-xil intervallarda olib borildi shu vaqtlardan 3 soat davom etgan reaksiyada mahsulot unumi yuqori bo'ldi. Hosil bo'lgan to'rtlamchi ammoniy tuzini unumiga reaksiya haroratini ta'siri o'rganilganda 40-50 °C da olib borilgan reaksiyada to'rtlamchi ammoniy tuzini unumi yuqori bo'ldi.

Biologik faolligi. (Antifungal assay) Zamburug'lar o'sishini ingibirlash xossasi- Bu test zamburug'larning o'sishiga ta'sir etuvchi aktiv moddalarni aniqlash va ularning samaradorligini baholashga yordam beradi. Antifungal testning umumiy jarayoni quyidagicha bo'lishi mumkin:

Xitozanning to'rtlamchi ammoniy tuzini, anionik deionizatsiyalangan suvda 5 mg/mL konsentratsiyasida eritilgan. Har bir namunani eritmasi kartoshka dekstrozasiga bilan aralashtirilgan va tegishli ravishda 0,1, 0,5 va 1,0 mg/ml konsentratsiyalarda tayyorlab olindi. 120 °C da sterilizatsiya qilindi. plastinkada (6,5 sm diametr) soviganidan so'ng, zamburug' metsileysi disk (5 mm) test plastinkasiga o'tkazilib, 27 °C da inkubatsiya qilingan. Nihoyat, zamburug' metsileysi nazorat plastinkasining chetlariga

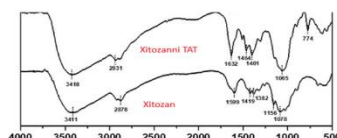
yetganida (namunasiz plastinka) test plastinkasidagi o'sish zonasining diametri (D_a) va nazorat plastinkasidagi o'sish zonasining diametri (D_b) o'lchandi. Inkubatsiya indeks quyidagi formulaga asosan hisoblangan:

$$(\%) = \left(1 - \frac{D_a - 5}{D_b - 5}\right) \times 100$$

Bu yerda D_a - test plastinkasidagi o'sish zonasining diametri, D_b esa nazorat plastinkasidagi o'sish zonasining diametridir. Bu formula o'sish zonasining nazorat plastinkasidagi diametri (D_b) va test plastinkasidagi o'sish zonasining diametri (D_a) o'rtasidagi farqni ifodalaydi. Bu indeks zamburug'larning o'sishi necha foizga kamayganini ko'rsatadi va antifungal faoliyatning samaradorligini baholashda yordam beradi.

Tadqiqot ishining natijalari. IK-spektr SPECORD-75IR va Avator 360 spektrofotometrlarida KBr tabletkalarida olindi.

Xitozan va Xitozanning piridinni to'rtlamchi ammoniy tuzi bilan xosil qilgan to'rtlamchi ammoniy tuzini xitozanning hosilalari IQ-spektri ko'rsatilgan **1-rasm**. Xitozanning N-H valent bog'lari va O-H guruhiga mos bo'lgan chastotalar tebranishlari 3200–3500 cm^{-1} diapazonidagi keng cho'qqi bilan xarakterlanadi. Xitozanning 2878 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1156 cm^{-1} va 1078 cm^{-1} da kuzatilgan yutilish chastotalari C-H xos tebranishi amid bog', C-O-C bog' uchun xos bo'lgan tebranishi va ikkilamchi gidroksil guruhi uchun C-O valent tebranishlarga tegishli. Aromatik halqadagi C-H ning tekislikdan tashqari deformatsion tebranishlar 650 cm^{-1} dan 900 cm^{-1} gacha bo'lgan diapazonda qayd etilgan. Xitozan bilan to'rtlamchi ammoniy tuzi hosil bo'lganligini ifodalovchi, 1467 cm^{-1} , 1467 cm^{-1} , 1464 cm^{-1} va 1471 cm^{-1} da paydo bo'lgan yangi cho'qqilar -N^+ ning cho'zilish tebranishlarini bildiradi. Bu, xitozan hosilalarining muvaffaqiyatli sintezi amalga oshganligini bildiradi.

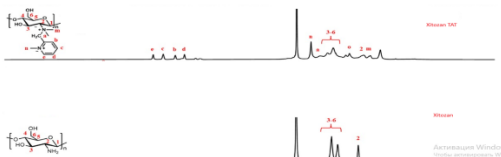


1-rasm. Xitozan va Xitozanni to'rtlamchi ammoniy tuzning IQ-spektri.

^1H YaMR - spektrlari ishchi chastotasi 400 MGs bo'lgan Unity-400+ va ishchi chastotasi 600 MGs bo'lgan Jeol-600 uskunalarida (ichki standart GMDs, δ -shkalasi) deuterillangan CD_3COOD , DMSO eritmalarida olindi 2-rasm.

Xitozan: ^1H NMR (500 MHz, D_2O): δ 3.75–3.58 (m, 4H, $\text{H}_3\text{--H}_6$), δ 3.02 (s, 1H, H_2);

Xitozanni to'rtlamchi ammoniy tuzi: ^1H NMR (500 MHz, D_2O): δ 8.68 (s, 1H, He), δ 8.40 (m, 2H, H_c), δ 8.06 (s, 1H, H_b), δ 7.81 (s, 1H, H_d), δ 4.31 (s, 1H, H_n), δ 4.06 (s, 1H, H_a), δ 3.85–3.69 (m, 4H, $\text{H}_3\text{--H}_6$), δ 3.24 (s, 9H, H_o), δ 2.85 (s, 1H, H_2), δ 2.66 (s, 6H, H_m).



Xulosa. Piridin asosida to'rtlamchi ammoniy tuzini sintez qilib olinganda suvda eriydan tuz hosil bo'ldi. Xitozan biologik faol modda ekanligini inobatga olib uning biologik faolligini oshirish uchun to'rtlamchi ammoniy tuzi bilan sintezlari olib borildi. Natija xitozanning suvda eriydigan birikmasi olindi. Xitozanning manfiy zaryadlari antibakterial xossasini oshiradi va shundan kelib chiqib biologik faolligi ham keskin o'zgarishiga olib keldi.

ADABIYOTLAR

1. A. Anitha, S. Sowmya, P.T.S. Kumar, S. Deepthi, K.P. Chennazhi, H. Ehrlich, M. Tsurkan, R. Jayakumar, Prog. Polym. Sci. 39 (2014) 1644–1667.
2. H.S. Adhikari, A. Garai, M. Thapa, R. Adhikari, P.N. Yadav, J. Macromol. Sci., Part A 59 (2022) 211–227.
3. Y. Chen, Y. Liu, Q. Dong, C. Xu, S. Deng, Y. Kang, M. Fan, L. Li, Int. J. Biol. Macromol. 235 (2023) 123716.
4. H.S. Adhikari, A. Garai, P.N. Yadav, Carbohydr. Res. 526 (2023) 108796.
5. W. Lai, L. Wang, Y. Pang, M. Xin, M. Li, L. Shi, Y. Mao, Food Chem. 455 (2024) 139908.
6. A. Nwabike Amitaye, E.E. Elemike, H.B. Akpeji, E. Amitaye, I. Hossain, J.I. Mbonu, A.E. Aziza, J. Environ. Chem. Eng. 12 (2024) 113208.
7. H.S. Adhikari, A. Garai, C. Khanal, P.N. Yadav, Carbohydrate Polymer Technologies and Applications 7 (2024) 100469.
8. S. Omid, A. Kakanejadifard, Carbohydr. Polym. 208 (2019) 477–485.
9. J. Liu, H. Chen, Y. Lv, H. Wu, L.j. Yang, J. Zhang, J. Huang, W. Wang, J. Agric. Food Chem. 72 (2024) 11185–11194.
10. M.E.I. Badawy, J. Appl. Polym. Sci. 117 (2010) 960–969.
11. K. Xing, X. Zhu, X. Peng, S. Qin, Agron. Sustain. Dev. 35 (2015) 569–588.
12. X. Yuan, J. Zheng, S. Jiao, G. Cheng, C. Feng, Y. Du, H. Liu, Carbohydr. Polym. 220 (2019) 60–70.
13. Borikhonov Bakhtiyor., Berdimurodov Elyor., Kholikov Tursunali., Nik W. B. Wan., Katin, Konstantin P., DEMİR Muslim., Sapaev Frunza., Turayev Sherzod., Jurakulova Nigora., Eliboev Ilyos. Development of new sustainable pyridinium ionic liquids: From reactivity studies to mechanism-based activity predictions. *Journal of Molecular Modeling* Том 30, Выпуск 11 November 2024 Номер статьи 359. doi 10.1007/s00894-024-06157-y.

13. Abdullayev Bakhodir., Rakhimov Murodullo., Borikhonov, Bakhtiyor., Dustov Aziz., Samadiy Murodjon. Study of the mutual influence of components in the system potassium sulfate-lithium sulfate-water. AIP Conference ProceedingsТом 3184, Выпуск 114 June 2024 Номер статьи 020012.
14. Elyor Berdimurodov., Khasan Berdimuradov., Ashish Kumar., Ilyos Eliboev., Nodira Eshmamatova., Bakhtiyor Borikhonov., Sardorbek Otajonov. Chapter 16 - Catalysis and electrocatalysis application of nanofibers and their composites. Polymeric Nanofibers and their. Composites Recent Advances and Applications. Woodhead Publishing in Materials 2025, Pages 405-421.
15. Khasan Berdimuradov., Elyor Berdimurodov., Brahim El Ibrahimi., Burak Tuzun., Hicham Es-Soufi., Sadhucharan Mallick., Bakhtiyor Borikhonov. Utilization of Encapsulated Corrosion Inhibitors in the Biomedical Industry. *Encapsulated Corrosion Inhibitors for Eco-Benign Smart Coatings*. 2024. Pages19.
16. Elyor Berdimurodov., Khasan Berdimuradov., Ilyos Eliboev., Bakhtiyor Borikhonov., Abduvali Kholikov., Khamdam Akbarov., Sidikov Abdualol. Inorganic Compounds as Scale Inhibitors. *Industrial Scale Inhibition: Principles, Design, and Applications*. First published: 21 June 2024 <https://doi.org/10.1002/9781394191208.ch14>



УДК: 547.972:582.734.4

Бобур РАХМОНОВ,
Базовый докторант Национального университета Узбекистана
Рахмат ЭСАНОВ,
Старший научный сотрудник, к.х.н., PhD ИБОХ при АН РУз
Малохат РАХМАТОВА,
Старший научный сотрудник, к.х.н., PhD ИХРВ при АН РУз
Алимжан МАТЧАНОВ,
Ведущий научный сотрудник, д.х.н., проф. ИБОХ при АН РУз

На основе отзыва проф. ИБОХ АН РУз, D.Sc. Абдулладжанова Н.Г.

ФЛАВОНОИДНЫЙ СОСТАВ *PYRUS PYRASTER* ИЗ ЮГО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ БАХМАЛЬСКОГО РАЙОНА ДЖИЗАКСКОЙ ОБЛАСТИ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

Аннотация

В данной статье представлены результаты исследования флавоноидного состава экстрактов плодов дикорастущей груши (*Pyrus pyraster*), произрастающей в юго-восточной части Бахмальского района Джизакской области Республики Узбекистан. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с диодно-матричным детектированием идентифицированы и количественно определены основные флавоноидные соединения: галловая кислота, рутин, изокверцетин и гиперозид. Установлено, что наибольшее содержание флавоноидов наблюдается в водных экстрактах, при этом рутин является доминирующим соединением ($39,06 \pm 0,04$ мг/100 г сухого вещества). Сравнением эффективности экстрагента с использованием различных растворителей (вода, 40% и 70% этанол), показано, что оптимальным условием выделения биологически активных веществ является вода. Результаты исследования свидетельствуют о высоком потенциале плодов растения *Pyrus pyraster* как источника природных антиоксидантов для применения в фармацевтической, пищевой и косметической промышленности. Особое внимание уделено перспективам использования экстрактов в функциональных продуктах питания и нутрицевтики.

Ключевые слова: *Pyrus pyraster*, флавоноиды, экстракция, ВЭЖХ, антиоксидантная активность, рутин, функциональные продукты.

FLAVONOID COMPOSITION OF *PYRUS PYRASTER* FROM THE SOUTH-EASTERN PART OF BAKHMAL DISTRICT, JIZZAKH REGION, REPUBLIC OF UZBEKISTAN

Аннотация

This article presents the results of a comprehensive study on the flavonoid composition of wild pear (*Pyrus pyraster*) fruits growing in the southeastern part of the Bakhmal district in the Jizzakh region of Uzbekistan. Using high-performance liquid chromatography (HPLC) with diode array detection, the main flavonoid compounds were identified and quantified: gallic acid, rutin, isoquercetin, and hyperoside. It was established that the highest content of flavonoids is observed in aqueous extracts, with rutin being the dominant compound (39.06 ± 0.04 mg/100 g of dry matter). A comparison of extraction efficiency using various solvents (water, 40% and 70% ethanol) was conducted, which enabled the determination of optimal conditions for isolating biologically active substances. The research results demonstrate the high potential of *Pyrus pyraster* as a source of natural antioxidants for applications in pharmaceutical, food, and cosmetic industries. Particular attention was given to the prospects of using these extracts in functional foods and nutraceuticals.

Key words: *Pyrus pyraster*, flavonoids, extraction, HPLC, antioxidant activity, rutin, functional products.

O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI JIZZAH VILOYATI BAXMAL TUMANINING JANIBUY-SHARQIY QISMIDAN TERILGAN *PYRUS PYRASTER*NING FLAVONOID TARKIBI

Аннотация

Ushbu ishda O‘zbekiston Respublikasi Jizzah viloyati Baxmal tumanining janubiy-sharqiy qismida o‘tuvchi yovvoyi nok (*Pyrus pyraster*) mevalari ekstraktlarining flavonoid tarkibi natijalari keltirilgan. Yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi (YuSSX) usuli yordamida diod-matritsali deteksiya bilan asosiy flavonoid birikmalar: gall kislotasi, rutin, izokversetin va giperazidlar identifikatsiyalandi va miqdoriy aniqlandi. Flavonoidlarning eng ko‘p miqdori suvli ekstraktlarda aniqlangan bo‘lib, bunda rutin ($39,06 \pm 0,04$ mg/100 g quruq moddaga nisbatan) asosiy birikma sifatida tavsiflandi. Turli erituvchilar (suv, 40% va 70% etanol) ishtirokida ekstragent samaradorligini taqqoslash natijalariga ko‘ra, suv biologik faol moddalarni ajratib olishning optimal sharoiti sifatida baholandi. Tadqiqot natijalari *Pyrus pyraster*ni farmatsevtika, oziq-ovqat va kosmetika sanoatida qo‘llash uchun tabiiy antioksidantlar manbasi sifatida uning mevalari yuqori potentsialga egaligini tasdiqlaydi. Bunda asosiy mezon ekstraktlarni oziq-ovqat va nutritsevtika funksional mahsulotlarida qo‘llash istiqbollari qaratilgan.

Kalit so‘zlar: *Pyrus pyraster*, flavonoidlar, ekstraksiya, YuSSX, antioksidant faollik, rutin, funksional mahsulotlar.

Введение. Растительные флавоноиды обладают высокой биологической активностью, не являются токсичными, аллергенными и пирогенными. Это позволяет широко использовать их в медицинской практике. В области медицины на

основе флавоноидов созданы антиоксидантные, гепатопротекторные, диуретические и нейротропные фитопрепараты, которые изготавливаются из лекарственных растений, содержащих флавоноиды. Флавоноиды обладают широким спектром биологической активности, включая противовоспалительную, противовирусную, противораковую и бактерицидную. На основании вышеизложенной информации целью данного научного исследования является изучение химического состава и биологической активности дикорастущего растения груши *Pyrus Pyraster*. Исследования, проведенные до сих пор, были специально посвящены изучению влияния видов *Pyrus* на контроль диабета и заживление язв, а их плоды богаты клетчаткой и являются низкокалорийным источником микроэлементов, необходимых для здоровья крови, костей и сердечно-сосудистой системы.

Анализ соответствующей литературы. Флавоноиды представляют собой один из наиболее значимых классов вторичных метаболитов растений, обладающих широким спектром биологической активности, включая антиоксидантное, противовоспалительное, антимикробное и противоопухолевое действие [1]. Их способность нейтрализовать свободные радикалы и модулировать клеточные сигнальные пути делает их перспективными для профилактики и лечения таких заболеваний, как диабет, сердечно-сосудистые патологии и нейродегенеративные расстройства [2].

Pyrus pyraster (дикая груша) — малоизученный вид, распространенный в горных районах Центральной Азии. В отличие от культурных сортов груш (*P. communis*, *P. pyrifolia*), химический состав *P. pyraster* остается недостаточно исследованным, особенно в условиях Узбекистана [3]. Предыдущие работы показали, что плоды груш богаты полифенолами, флавоноидами и тритерпенами, однако данные по их количественному содержанию и оптимальным методам экстракции ограничены [4].

На сегодняшний день из плодов *Pyrus Pyraster* выделены полифенолы, флавоноиды, глюкозиды и тритерпены, изучены их физико-химические свойства [5-6]. Кроме того, китайские ученые выделили из кожуры и сока плодов различных сортов груш ряд биологически активных соединений (хлорогеновая кислота, арбутин, урсоловая кислота, олеаноловая кислота, эпикатехин и рутин) и определили их химическую структуру [7].

В работе был проведен качественный и количественный анализ флавоноидов, количественное определение процианидинов в цветках естественно произрастающей *Pyrus communis* и в цветках культурных сортов. Флавоноидные соединения исследованы хроматографическими методами. Образцы флавоноидов обнаружены во всех исследованных растительных материалах. Содержание флавоноидов определяли методами Крист-Мюллера и ВЭЖХ после кислотного гидролиза. Количественное определение процианидинов проводили спектрофотометрическим методом [8].

Из 60%-ных этанольных экстрактов незрелых плодов груши (*Pyrus pyrifolia Nakai*) с использованием колонки ВЭЖХ Amberlite XAD-2 с направленным анализом нейтрализации радикалов DPPH (2,2-дифенил-1-пикрилгидразил) было выделено 14 соединений. На основании анализа МС и ЯМР выделенные соединения были идентифицированы как метиловый эфир 5-О-транс-кофеилхинной кислоты (1), малаксовая кислота (2), метиловый эфир 5-О-транс-п-кумароилхинной кислоты (3), метиловый эфир 5-О-цис-п-кумароилхинной кислоты (4), 5-О-транс-п-кумароилхинной кислоты (5), транс-кумаровая кислота (6), метил-цис-п-кумарат (7), метил-транс-п-кумарат (8), 3,5-О-дикофеилхинная кислота (9), (-)-эпикатехин (10), (S)-(+)-2-цис-абсцизовая кислота (11), изорамнетин 3-О-β-D-галакто-пиранозид (12), Изорамнетин-3-О-β-D-глюкопиранозид (13) и изорамнетин 3-О-α-L-рамнопиранозид (1→6)-О-β-D-глюкопиранозид (14). Восемь соединений (3-5, 7, 8, 11, 12 и 14) были впервые выделены из груши [9].

Поэтому целью данной работы явилось качественного и количественного флавоноидного состава растения *Pyrus pyraster* произрастающей в юго-восточной части Бахмальского района Джиззакской области Узбекистана.

Методология исследования. Для выделения флавоноидов широко используются водные и этанольные экстракты, причем эффективность метода зависит от полярности целевых соединений [10]. Современные методы анализа, такие как ВЭЖХ с масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС), позволяют точно идентифицировать и количественно определять флавоноиды даже в сложных матрицах [11].

Для изучения состава флавоноидов плодов дикой груши – *Pyrus Pyraster*, сушеные плоды экстрагировали водой, 40% и 70% этанолом при 70-75°C в течение 3 часов, при интенсивном перемешивании в соотношении растворитель : растение (90:10). Экстракты отфильтровывали и аликвоту объемом 100 мл разбавляли 9,9 мл системы растворителей ацетонитрил:буфер (ацетат) 70:30 (1 мг/мл). Центрифугировали и фильтровали через мембранный фильтр. Использовали хроматографическую систему *Agilent Technologies 1260*, подвижная фаза – ацетонитрильный буферный раствор (30:70) (изократический режим). pH=2,92, объем ввода – 5 мкл при скорости подвижной фазы 0,75 мл/мин. Колонка – *Eclipse XDB* – C18. 5,0 мкм, 4,6х250 мм. Детектор представляет собой диодно-матричный детектор, и был обнаружен на длинах волн 254 нм, 320 нм и 381 нм. В результате было обнаружено, что плоды содержат флавоноиды, такие как галловая кислота, рутин, изокверцетин и гиперозид.

Среди большого разнообразия природных соединений одним из наиболее распространенных и многочисленных классов с высокой биологической активностью являются фенольные соединения, которые включают флавоноиды. Фенолы демонстрируют сильную защиту от развития и прогрессирования многих хронических патологических состояний, включая рак, диабет, сердечно-сосудистые заболевания и старение. Низкая токсичность и высокая фармакологическая активность фенолов делают их перспективными для профилактики и лечения ряда серьезных заболеваний. Эти природные вещества необходимы организму, поэтому необходим постоянный прием пищи или добавок [12].

Анализ и результаты. Для анализа флавоноидов с помощью ВЭЖХ был выбран объект, произрастающий в предгорных ландшафтах Бахмальском районе Джиззакской области Узбекистан, поскольку это дерево имеет среднюю высоту стебля, количество листьев и размер плодов. В таблице представлено содержание флавоноидов в плодах *Pyrus pyraster*. Эта таблица показывает наличие галловой кислоты, рутина, изокверцетина и гиперозида в плодах *Pyrus pyraster*, тогда как робинин и кверцетин отсутствовали в плодах растения. Концентрация рутина в листьях *Pyrus pyraster* была самой высокой среди всех идентифицированных флавоноидов.

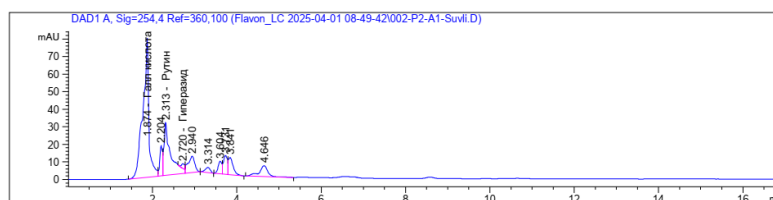


Рис. 1. ВЭЖХ-хроматограмма водного экстракта

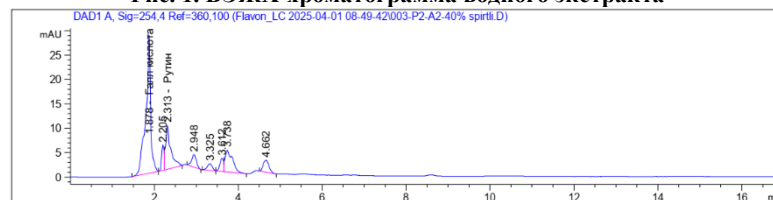


Рис. 2. ВЭЖХ-хроматограмма 40% этанольного экстракта

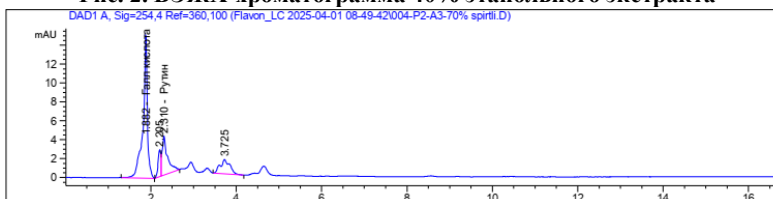


Рис.3. ВЭЖХ-хроматограмма 70% этанольного экстракта

Водный экстракт плодов растения *Pyrus pyrastrer* показал наибольшее содержание всех анализируемых соединений. С увеличением концентрации этанола в экстрагенте содержание флавоноидов уменьшается. Рутин является преобладающим флавоноидом во всех типах экстрактов. Рутин участвует в окислительно-восстановительных процессах, улучшая соединительную ткань и насыщение кислородом. Рутин оптимизирует обмен веществ, отвечает за прочность сосудов, предотвращает преждевременное старение и защищает от аллергических реакций, ингибируя синтез гистамина.

Таблица 1

Количество некоторых идентифицированных флавоноидов в плодах *Pyrus pyrastrer* (мг/100 г воздушно-сухого вещества)

Образец	Экстракт	Галловая кислота	Рутин	Изокверцетин	Гиперазид	Рабинин	Кверцетин
<i>Pyrus pyrastrer</i>	Водный	19.09±0.01909	39.06±0.03906	3.46±0.00346	1.41±0.00141	-	-
	40% EtOH	6.13±0.00613	12.49±0.01249	-	-	-	-
	70% EtOH	2.57±0.00257	4.28±0.00428	3.30±0.00330	-	-	-

Примечание: данные представлены в виде среднего значения и стандартной ошибки (n=3).

Исследования последних лет подтверждают, что плоды груш содержат значительное количество флавоноидов, таких как рутин, кверцетин и изокверцетин, которые обладают выраженной антиоксидантной активностью [13]. Например, в *P. communis* содержание рутина достигает 25 мг/100 г, а в *P. calleryana* — до 45 мг/100 г [14]. Содержание рутина в *P. pyrastrer* выше, чем в *P. communis* [15]. Биологическая активность рутина — антиоксидантное, цитопротекторное, вазопротекторное, нейропротекторное, антиканцерогенное и кардиопротекторное действие [16].

Выводы и предложения. В исследуемом участке находилась самая большая популяция растения *Pyrus pyrastrer*. Этот результат может быть связан с повышенной влажностью в этой высокогорной местности, в том числе большим количеством осадков. Результаты флавоноидного состава *Pyrus pyrastrer* предоставляют информацию о морфобиологических, экологических и ценологических особенностях и структуре ценопопуляций этого вида. Флавоноидный профиль *Pyrus pyrastrer* включает галловую кислоту, рутин, изокверцетин и гиперазид. Было показано, что рутин замедляет процессы старения клеток и повышает эффективность химиотерапии против рака [17]. Гиперазид имеет широкий терапевтический потенциал при лечении диабета, амнезии, рака и т. д. В экспериментах на животных галловая кислота подавляет рост раковых клеток.

Таким образом было изучено качественное и количественное содержание флавоноидного растения *Pyrus pyrastrer* произрастающей в юго-восточной части Бахмальского района Джиззакской области Узбекистана и показано что оно содержит такие флавоноиды как: содержит галловую кислоту, рутин, изокверцетин и гиперазид. В будущем целесообразно производить БАД (биологически активную добавку) из плодов растения в качестве средства против диабета.

ЛИТЕРАТУРА

- Kumar, S., & Pandey, A. K. (2013). Chemistry and biological activities of flavonoids. *Scientific World Journal*, 2013, 162750.
- Li, X., et al. Bioactive compounds in pear cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, Vol. 62(3), pp. 658–668.
- Ganeshpurkar, A. Rutin: A therapeutic potential. *Chemico-Biological Interactions*, 2017, Vol. 273, pp. 154–159.
- Kolniak-Ostek, J.; Kłopotowska, D.; Rutkowski, K. P. Comparative study of phenolic compounds in wild and cultivated pears. *Food Chem.* 2020, Vol. 321, 126706.
- M. Braham, R. Ouni. IRESA, Университет Суца Франция; INRA, университет Авиньона и Пэ-Дю-Воклюз, Тунис, 2017.
- J. Kolniak-Ostek, D. Kłopotowska, K.P. Rutkowski. Вроцлавский университет окружающей среды и наук о жизни, Вроцлав, Польша; Научно-исследовательский институт садоводства, Польша, 2020.

7. X. Li, T. Wang, B. Zhou, W. Gao, J. Cao, L. Huang. Тяньцзиньский университет, Тяньцзинь, Китай, 2014.
8. Izabela Rychlińska, Jan Gudej. Qualitative and quantitative chromatographic investigation of flavonoids in *Pyrus communis* L. flowers. *Acta Poloniae Pharmaceutica - Drug Research*. 2003 January, Vol. 60(1), pp. 81-5.
9. Yu Geon Lee, Wol Kim, Jeong-Yong Cho, Tae-Il Jeon. Coumaroyl quinic acid derivatives and flavonoids from immature pear (*Pyrus pyrifolia nakai*) fruit. *Food Sci. Biotechnol.* 2013, Vol. 22(3), pp. 803-810.
10. Chand, P.; Kumar, H.; Jain, R.; Jain, A.; Jain, V. Flavonoids as omnipotent candidates for cancer management. *S. Afr. J. Bot.* 2023, Vol. 158, pp. 334–346.
11. Ganeshpurkar, A.; Saluja, A. K. The pharmacological potential of rutin. *Saudi Pharm. J.* 2017, Vol. 25, pp. 149–164.
12. Chand P., Kumar H., Jain R., Jain A., Jain V. Flavonoids as omnipotent candidates for cancer management. *South African Journal of Botany*. 2023, Vol. 158, pp. 334–346.
13. Rychlińska, I.; Gudej, J. Qualitative and quantitative chromatographic investigation of flavonoids in *Pyrus communis* L. flowers. *Acta Pol. Pharm.* 2003, Vol. 60, pp. 81–85.
14. Lee, Y. G.; Kim, W.; Cho, J.-Y.; Jeon, T.-I. Coumaroyl quinic acid derivatives and flavonoids from immature pear (*Pyrus pyrifolia* Nakai) fruit. *Food Sci. Biotechnol.* 2013, Vol. 22, pp. 803–810.
15. Williams, R. J.; Spencer, J. P. E.; Rice-Evans, C. Flavonoids: Antioxidants or signalling molecules? *Free Radic. Biol. Med.* 2004, Vol. 36, pp. 838–849.
16. Ganeshpurkar, A., & Saluja, A. K. Protective effect of rutin on humoral and cell mediated immunity in rat model. *Chemico-Biological Interactions*, 2017, Vol. 273, pp. 154–159.
17. Bahare Salehi, Alessandro Venditti, Mehdi Sharifi-Rad, Dorota Kregiel. The Therapeutic Potential of Apigenin. *International Journal of Molecular Sciences*. 2019, Vol. 20, pp. 1305.



UDK: 546, 541.39, 547

Dilnoza RAXMONOVA,
O'zbekiston Milliy universiteti dots., k.f.d

O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti katta ilmiy xodimi, PhD M.Ibragimova taqrizi asosida

THE MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURES OF 3-(1H-BENZ[d]IMIDAZOL-2-YL)PROPAN-1-OL AND ITS NITRATE SALT

Annotation

3-(1H-benz[d]imidazol-2-yl)propan-1-ol which has potential biological activity, can be used as a ligand for complexation with metals. This compound is an electron donor, due to the lone pair of the nitrogen atom in the imidazole ring. This nitrogen atom also acts as a proton acceptor. In the crystalline phase, the nitrate salt, namely, 3-(1H-benz[d]imidazolium-2-yl)propan-1-ol nitrate, ($C_{10}H_{13}N_2O^+ \cdot NO_3^-$), has been studied. The protonation of the 3-(1H-benz[d]imidazol-2-yl)propan-1-ol unit results in significant delocalization of the electron density within the imidazole ring. The salt formation leads to variations in the intermolecular interactions, which were studied by analysis of the Hirshfeld surfaces and two-dimensional fingerprint plots.

Key words: 3-(1H-benz[d]imidazol-2-yl)propan-1-ol, 3-(1H-benz[d]imidazolium-2-yl)propan-1-ol nitrate, X-ray structural analysis, Hirshfeld surfaces, two-dimensional fingerprint plots.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ 3-(1H-БЕНЗ[d]ИМИДАЗОЛ-2-ИЛ)ПРОПАН-1-ОЛА И ЕГО НИТРАТНОЙ СОЛИ

Аннотация

Соединение 3-(1H-бенз[d]имидазол-2-ил)пропан-1-ол представляет интерес благодаря своей потенциальной биологической активности и способности выступать в качестве лиганда для металлов. Атом азота в имидазольном кольце проявляет свойства как донора электронов (за счет неподеленной электронной пары), так и акцептора протонов. Исследование нитратной соли этого соединения, 3-(1H-бенз[d]имидазолий-2-ил)пропан-1-ол нитрата ($C_{10}H_{13}N_2O^+ NO_3^-$), показало, что протонирование бензимидазольной части вызывает значительное перераспределение электронной плотности в имидазольном кольце и приводит к изменениям в межмолекулярных взаимодействиях, которые были проанализированы с использованием поверхностей Хиршфельда и двумерных отпечатков пальцев.

Ключевые слова: 3-(1H-бенз[d]имидазол-2-ил)пропан-1-ол, нитрат 3-(1H-бенз[d]имидазолий-2-ил)пропан-1-ола, рентген структурный анализ, поверхностей Хиршфельда.

3-(1H-BENZ[d]IMIDAZOL-2-IL)PROPAN-1-OL VA UNING NITRATLI TUZINING MOLEKULYAR VA KRISTALL TUZILISHI

Annotatsiya

Potensial biologik faollikka ega bo'lgan 3-(1H-benz[d]imidazol-2-il)propan-1-ol metallar bilan kompleks hosil qilish uchun ligand sifatida ishlatilishi mumkin. Ushbu birikma imidazol halqasidagi azot atomining taqsimlanmagan juft tufayli elektron donoridir. Ushbu azot atomi proton akseptori vazifasini ham bajaradi. Nitratlil tuzi, ya'ni 3-(1H-benz[d]imidazolium-2-il)propan-1-ol nitrating kristall tuzilishi, ($C_{10}H_{13}N_2O^+ \cdot NO_3^-$) o'rganilganda 3-(1H-benz[d]imidazol-2-il)propan-1-ol zvenosining protonlanishi natijasida imidazol halqasidagi elektron zichlikning sezilarli delokallanishi sodir bo'ladi. Tuzlarning hosil bo'lishi molekulalararo o'zaro ta'sirlarning o'zgarishiga olib keladi, bu Xirshfeld sirtlari va ikki o'lchovli barmoq izlari grafiklarini tahlil qilish orqali o'rganildi.

Kalit so'zlar: 3-(1H-benz[d]imidazol-2-il)propan-1-ol, 3-(1H-benz[d]imidazolium-2-il)propan-1-ol nitrat, rentgen strukturaviy tahlil, Xirshfeld sirt tahlili.

Kirish. Benzimidazol asosi farmatsevtik kimyoda muhim geterosiklik tuzilma hisoblanadi. Uning hosilalari yuqori biofaollikka ega bo'lib, turli patologiyalarga qarshi farmatsevtik preparatlar yaratish uchun perspektiv manba sanaladi. Benzimidazol asosidagi dori vositalari antibakterial, antifungitsid, antiparazit, antimikrob, yallig'lanishga qarshi va boshqa farmakologik ta'sirlarni ko'rsatadi. Hozirgi kunda klinik amaliyotda keng qo'llaniladigan ko'plab muhim dori vositalari aynan benzimidazol tuzilishiga ega (masalan, omeprazol, albendazol). Antibiotiklarga rezistentlikning kuchayishi, onkologik patologiyalar va virusli infeksiyalarning keng tarqalishi kabi global ahamiyatga molik sog'liqni saqlash muammolarini hal etish maqsadida benzimidazol fragmentini o'z tarkibiga kiritgan yangi avlod farmatsevtik agentlarni funksionallashtirish va sintez qilishga qaratilgan intensiv ilmiy tadqiqotlar olib borish muhim amaliy ahamiyat kasb etadi.

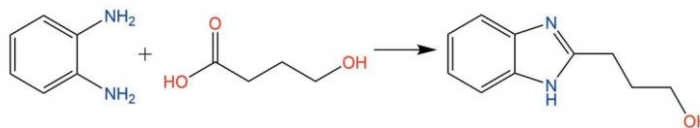
Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Tarkibida azot bo'lgan geterotsikllar metall bilan kompleks birikmalar hosil qiluvchi yakka juft donorlar bo'lishi mumkin, bunda halqadagi azot metall atomi bilan bog'lanadi [1]. Siklik azot atomining taqsimlanmagan jufti protonlanib, organik kation hosil qilishi mumkin [2, 3]. Protonlangan kation tutgan birikmalar qarshi ionlar bilan birikish natijasida hosil bo'lishi ko'rsatilgan [4]. Ionli assotsiatlar deb ham ataladigan bunday birikmalar oddiy tuzlar bilan murakkab (koordinatsion) birikmalar orasidagi oraliq birikmalardir.

Maqolada 3-(1H-benz[d]imidazol-2-il)propan-1-ol (L) va uning nitratlil tuzi ($[LH^+][NO_3^-]$) ni molekulay va kristall tuzilishlari hamda Xirshfeld sirt tahlili yordamida molekulalaro ta'sirlashuvlari tahlil qilingan.

Tadqiqot metodologiyasi. Ushbu maqsadga erishish uchun 3-(1H-benz[d]imidazol-2-il)propan-1-ol molekulasini va uni nitratli tuzining sintez qilish usullari ishlab chiqilgan va ularning sintezi amalga oshirilgan. Sintez qilingan birikmalarning tuzilishi rentgen strukturaviy analiz va Xirshfeld sirt tahlili yordamida o'rganilgan.

Kimyoviy birikmalar sintez qilish uchun moddalarning «k.a.t.» markasidan foydalanilgan.

3-(1H-benz[d]imidazol-2-il)propan-1-ol (L) sintezi quyidagi metodika bo'yicha amalga oshirildi. 373 K da 1,2-fenilendiamin (2,16 g, 0,02 mol) xlorid kislotada (25 ml, 4 M) eritildi va eritma ustiga 4-gidroksibutirik kislota (2,82 g, 0,02 mol) qo'shildi. Aralashma 398 K da 6 soat davomida qaytar sovutgichda qizdirildi. Xona haroratigacha sovutilgandan so'ng, aralashma NaOH yordamida neytrallandi (pH 7–9). Mahsulot suvli etanol eritmasida eritildi va tozalash uchun aktivlangan ko'mir bilan qayta ishlandi. Hosil bo'lgan L cho'kmasi filtrlandi va ochiq havoda quritildi. Rentgen nurlari diffraksiyasi tahlili uchun mos bo'lgan och-jigar rangli monokristallar etanol eritmasidan sekin bug'lantirish yo'li bilan qayta kristallandi (Unumi 80%, suyuqlanish harorati 437 K).

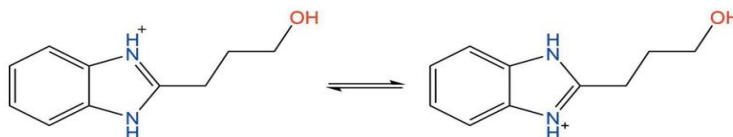


[LH⁺]NO₃⁻ tuzining sintezi uchun 3×10^{-3} mol mis(II) nitrat tuzi suvda eritildi. Hosil bo'lgan eritma suv hammomida qizdirildi va doimiy aralashtirib turilgan holda 6×10^{-3} mol ligandning spirtli to'yingan eritmasi bilan aralashtirildi, natijada eritma yashil rangga ega bo'ldi. Gidroksidlarning cho'kishini oldini olish maqsadida eritmaning pH qiymati nitrat kislotaga qo'shish orqali 5 ga yetkazildi. Reaksiya aralashma 40 daqiqa davomida suv hammomida qizdirgan holatda aralashtirib turildi, so'ngra kristallanishga qo'yildi. Uch kun o'tgach, hosil bo'lgan qaymoq rangli kristallar ajratib olindi, etanol bilan yuvildi va havoda quritildi. Mahsulotning unumi 62% ni tashkil etdi, suyuqlanish harorati esa 371–373 K oralig'ida aniqlandi.

Tahlil va natijalar. Rentgen strukturaviy tahlil (RSA) [5,6] natijasida 3-(1H-benz[d]imidazol-2-il)propan-1-ol (L) molekulasining tekis tuzilishiga ega ekanligi aniqlandi (1-rasm). Uning benzimidazol fragmentidagi bog' uzunliklari halqa bo'ylab elektron zichligining delokallanishi tufayli tekislangan bo'lib, standart qiymatlarga mos keladi.

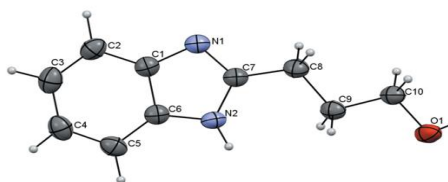
3-(1H-benz[d]imidazol-2-il)propan-1-olning nitrat kislotaga [LH⁺]NO₃⁻ bilan o'zaro ta'siri natijasida olingan monokristallarning rentgenostrukturaviy tahlili kislotali muhitda ligandning geterotsiklidagi azot atomining protonlanishini ko'rsatadi (2-rasm). Natijada benzimidazoliy kationi hosil bo'ladi. Protonlanish endotsiklik azot atomida sodir bo'ladi, bu esa Pirsonning QYKA (qattiq, yumshoq kislotaga va asos) nazariyasiga ko'ra, gidroksil guruhining kislorod atomiga qaraganda ancha "yumshoq" donor markazdir. Bu esa Pirsonning QYKA nazariyasiga zid keladi, chunki proton (H⁺) "qattiq" kislotalarga tegishli bo'lib, u "qattiq" asoslar bilan afzal bog'lanishi kerak. Protonlanish ligand molekulasining tekis tuzilishini buzilishiga va geterotsikldagi bog' uzunliklarining o'zgarishiga olib keladi. Bundan tashqari, nitrat anionning strukturaga kiritilishi propanol o'rinbosarining stereokimyosiga ta'sir qiladi.

Neytral L molekulasining (1-rasm) molekulyar tuzilishini tahlil qilish shuni ko'rsatadiki, C7–N1 va C7–N2 bog'lari har xil uzunlikka ega [N1–C7 = 1,322 (4) Å va N2–C7 = 1,352 (4) Å]. Ammo uning protonlangan [LH⁺]NO₃⁻ shaklida ular standart noaniqliklarga ega bo'ladi [N1–C7 = 1,329 (2) Å va N2–C7 = 1,331 (2) Å]. Protonlanish vaqtida elektron zichligining bunday delokallanishi protonlangan L molekulasining tuzilishini quyidagi sxemada ko'rsatilganidek, ikkita rezonans strukturaning superpozitsiyasi sifatida tasvirlash imkonini beradi.



Neytral va protonlangan L molekulari gidroksialkil o'rinbosarining konformatsiyasi bilan farqlanadi. Neytral L molekulasida gidroksialkil o'rinbosar benzimidazol fragmentiga deyarli koplanar (N2–C7–C8–C9 torsion burchagi 15,3 (4)° ni tashkil etadi). Gidroksialkil o'rinbosar to'liq trans-konformatsiyaga ega (mos ravishda C7–C8–C9–C10 va C8–C9–C10–O1 = 179,8 (3)° va 178,7 (3)°) bo'ladi.

Protonlangan L molekulasida esa gidroksialkil o'rinbosar benzimidazol fragmentlariga nisbatan ortogonal burilgan (N2–C7–C8–C9 = 103,1 (2)°) va ap-, -sc konformatsiyaga ega (mos ravishda C7–C8–C9–C10 va C8–C9–C10–O1 = 179,3 (2)° va 62,3 (2)°). Demak, protonlanish natijasida molekulaning geometriyasida sezilarli o'zgarishlar yuz beradi, xususan, gidroksialkil o'rinbosarining benzimidazol fragmentiga nisbatan torsion burchagi va gidroksialkil guruhining konformatsiyasi o'zgaradi. Bu o'zgarishlar molekulaning boshqa xususiyatlariga, masalan, uning boshqa molekular bilan o'zaro ta'sirlashish qobiliyatiga ta'sir qilishi mumkin.



1-Rasm. 3-(1H-benz[d]imidazol-2-il)propan-1-ol molekulasining molekulyar tuzilishi

1-Jadval

Birikmalarning asosiy kristallografik ma'lumotlari

Kimyoviy formulasi	C ₁₀ H ₁₂ H ₂ O (L)	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ⁺ ·NO ₃ ⁻ ([LH ⁺]NO ₃ ⁻)
M _r (g·mol ⁻¹)	176,22	239,23
Singoniya, fazoviy guruh	Orthorhombic, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Monoklinik, P2 ₁ /n
Harorat (K)	293	293
a, b, c (Å)	5,852 (2), 12,437 (3), 12,444 (3)	8,5100 (3), 8,2525 (4), 16,5130 (7)
α, β, γ (°)	90, 90, 90	0, 93,760 (4), 90

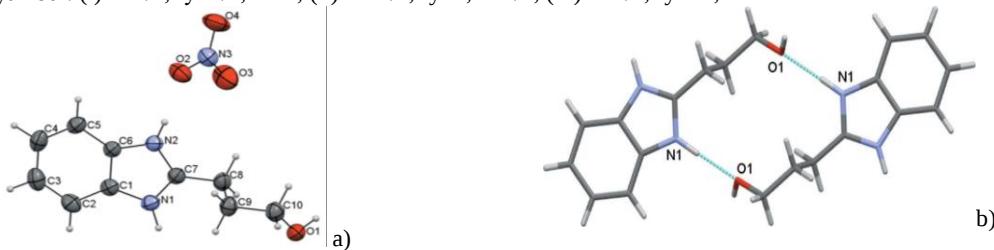
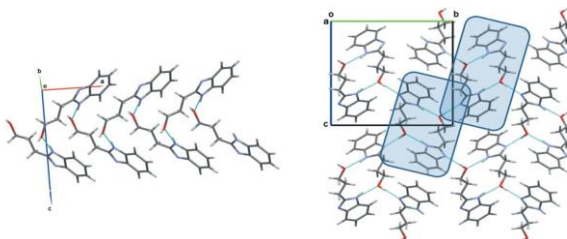
V (Å ³)	905,7 (4)	1157,19 (9)
Z	4	4
ρ (g·cm ⁻³)		1,975
Nurlanish turi	CuKα	CuKα
μ (mm ⁻¹)	0,69	0,91
Kristall o'lchami (mm)	0,12 × 0,10 × 0,08	0,12 × 0,10 × 0,08
T _{min} , T _{max}	0,958, 1,000	0,739, 1,000
O'lchangan, mustaqil va kuzatilgan akslanishlar soni [I>2σ(I)]	3945, 1371, 1191	4122, 2345, 1644
R _{int}	0,029	0,021
θ _{max} (°)	62,0	75,8
(sin θ / λ) _{max} (Å ⁻¹)	0,573	0,629
N _{reflections} , N _{parameters}	1371, 166	2345, 167
R[F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0,039, 0,091, 1,06	0,044, 0,128, 1,04
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e·Å ⁻³)	0,11, -0,19	0,16, -0,15

2-Jadval

3-(1H-benz[d]imidazol-2-il)propan-1-ol tuzilishidagi vodorod bog'lanishlari geometriyasi

Bog'	Masofa, Å			Burchak
D—H...A	D...A	D...H	H...A	D—H...A, grad
N2—H2N...O1 ⁱ	2,772 (3)	0,84 (3)	1,95 (3)	165 (3)
O1—H1...N1 ⁱⁱ	2,741 (3)	0,85 (4)	1,90 (4)	169 (4)
C3—H3...C3 ⁱⁱⁱ	3,770 (4)	0,97 (4)	2,87 (4)	154 (3)

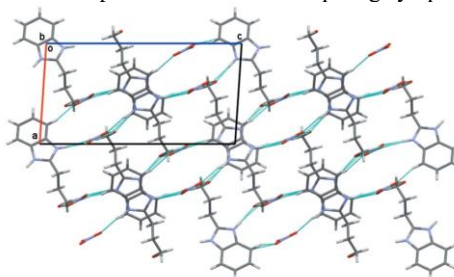
Simmetriya kodi: (i) x+1/2, -y+1/2, -z+1; (ii) -x+1/2, -y+1, z+1/2; (iii) x+1/2, -y+12, -z

2-Rasm. [LH]⁺NO₃⁻ molekulasining molekulyar tuzilishi (a) va dimeri (b)

3-Rasm. 3-(1H-benz[d]imidazol-2-il)propan-1-ol molekulasining kristall joylashuvi. [100] yo'nalishdagi proyeksiyasi.

L kristallidagi molekullar O—H...N va N—H...O vodorod bog'lari orqali o'zaro bog'langan (2-jadval). N—H...O vodorod bog'lari [100] yo'nalishida cho'zilgan zigzagsimon zanjirlarni hosil qiladi. Ushbu zanjirlar [010] va [001] yo'nalishlarida O—H...N vodorod bog'lari orqali bir-biri bilan bog'lanadi (3-rasm, o'ngda; zanjirlar ko'k rangda ko'rsatilgan). Bundan tashqari, L molekullari orasida kuchsiz C3—H...C3 o'zaro ta'sirlar ham mavjud (1-jadval). Nitratli tuzining kristallida protonlangan L molekullari N—H...O vodorod bog'lari orqali bog'lanib, markazga nisbatan simmetrik dimerlarni hosil qiladi. Ushbu dimerlar [001] yo'nalishida ko'priksimon nitrat anionlari bilan N—H...O, O—H...O va C—H...O vodorod bog'lari orqali o'zaro bog'langan (3-jadval, 4-rasm). LH⁺ molekullarining imidazol halqalari o'rtasida [010] yo'nalishda bosh-dum tipidagi π...π o'zaro ta'sirlar kuzatiladi. Bu o'zaro ta'sirlashuvchi π-sistemalar orasidagi masofa 3,502(2) Å ni tashkil etadi.

Xirshfeld sirt tahlili [7] molekullararo o'zaro ta'sirlarni chuqurroq o'rganish imkonini beruvchi zamonaviy usul hisoblanadi. Bu usul neytral L molekuli va uning protonlangan shaklining turli molekullararo o'zaro ta'sirlarda ishtirok etish qobiliyatini qiyoslash uchun samarali hisoblanadi. L va LH⁺ molekullari uchun Xirshfeld sirtlari d_{norm} bo'yicha xaritalangan standart yuqori sirtini ajrata olish qobiliyati yordamida hisoblab chiqilgan (5-rasm). O'rganilgan ikkala tuzilishda ham donor va akseptor atomlar atrofida kuchli vodorod bog'lanishlari natijasida yorqin qizil dog'lar kuzatiladi. Bu dog'lar mazkur atomlarning molekullararo o'zaro ta'sirlarda faol ishtirok etishidan dalolat beradi. L molekulasining N1 atomida aniqlangan yorqin qizil dog' uning protonlanishga yoki metall ionlari bilan kompleks birikmalar hosil qilishga yuqori moyilligini ko'rsatadi.

4-Rasm. [LH]⁺NO₃⁻ molekulasidagi kristall qadoqlanishi. [010] yo'nalishidagi proyeksiyasi. Vodorod bog'lari havorang chiziqlar bilan ko'rsatilgan.

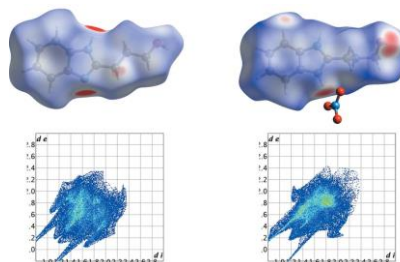
3-Jadval

[LH]⁺NO₃ molekulasida tuzilishidagi vodorod bog'lanishlari geometriyasi

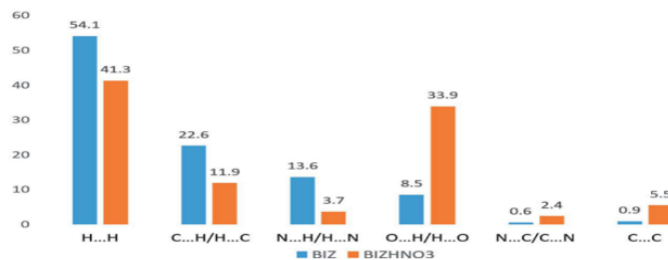
Bog'	Masofa, Å			Burchak
D-H...A	D...A	D...H	H...A	D-H...A, grad
N2—H2N...O2	2.755 (2)	0.86 (2)	1.90 (2)	173 (2)
N1—H1N...O1i	2.696 (2)	0.91 (2)	1.78 (2)	177 (2)
O1—H1O...O2ii	2.866 (2)	0.90 (3)	2.06 (3)	149 (3)
O1—H1O...O4ii	2.951 (3)	0.90 (3)	2.14 (3)	150 (3)
C5—H5...O4iii	3.251 (3)	0.93	2.43	147

Simmetriya kodi: (i) $x+2, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+3/2, -y+1/2, z+3/2$; (iii) $-x+1/2, -y-1/2, -z+3/2$

L va LH⁺ molekularidagi ikki o'lchamli barmoq izi diagrammalari nitrat tuzining strukturasi vodorod bog'lari kuchliroq ekanligini ko'rsatadi (5-rasm). Gistogrammadan ko'rinib turibdiki, L molekulasining protonlanishi va nitrat anionining mavjudligi X - H·O vodorod bog'lari bilan bog'liq bo'lgan O·H/H·O o'zaro ta'sirlarining hisssasi sezilarli darajada oshishiga olib keladi. Bundan tashqari, N·C/C·N va C·C o'zaro ta'sirlarining hisssasi [LH]⁺NO₃ strukturasi imidazol halqalari orasidagi "stacking" (taxlanish) ham ortishini ko'rsatadi (6-rasm). [LH]⁺NO₃ strukturasi N·H/H·N o'zaro ta'sirlarining (X-H...N bog'lanishi) hisssasi sezilarli darajada kamayishi L strukturasi vodorod bog'larining proton akseptori sifatida ishtirok etadigan N1 atomining protonlanishi bilan izohlanishi mumkin.



5-Rasm. L va [LH]⁺NO₃ molekularidagi d_{norm} bo'yicha xaritalangan Xirshfeld sirtlari (yuqorida) va ikki o'lchamli barmoq izi diagrammalari (pastda).



6-Rasm. L va [LH]⁺NO₃ tuzilmalaridagi Xirshfeld umumiy sirtiga eng kuchli molekulararo o'zaro ta'sirlarning nisbiy hisssasi (%).

X - H·C vodorod bog'lari bilan bog'liq bo'lgan C·H/H·C o'zaro ta'sirlarining turli hisssasi L strukturasi C - H·C vodorod bog'ining mavjudligi (2-jadval) va [LH]⁺NO₃ strukturasi shunga o'xshash o'zaro ta'sirlarning yo'qligi (3-jadval) bilan mos keladi. Nitrat anionlari [LH]⁺NO₃ strukturasi ko'priq vazifasini bajaradi, bu esa LH⁺ molekularlari orasidagi masofaning oshishiga olib keladi. [LH]⁺NO₃ tuzilishida H·H o'zaro ta'sirlari hisssasining kamayishi kuzatiladi (6-rasm).

Xulosa va takliflar. Sintez qilingan ligand va kompleks tuzning tuzilishi RSA yordamida o'rganilganda neytral L molekulasida gidroksialkil o'rinbosar benzimidazol fragmentiga koplanarliligi, protonlangan L molekulasida esa gidroksialkil o'rinbosar benzimidazol fragmentlariga nisbatan ortogonal burilganligi hamda ap-, -sc konformatsiyaga ega ekanligi aniqlandi. Protonlanish natijasida molekulaning geometriyasida sezilarli o'zgarishlar yuz beradi, xususan, gidroksialkil o'rinbosarining benzimidazol fragmentiga nisbatan burilish burchagi va gidroksialkil guruhining konformatsiyasi o'zgaradi. Bu o'zgarishlar molekulaning xususiyatlariga, ya'ni boshqa molekular bilan o'zaro ta'sirlashish qobiliyatiga ta'sir qilishi aniqlandi.

ADABIYOTLAR

- Mottillo C. & Fris'c'ic' T. Supramolecular imidazolium frameworks: direct analogues of metal azolate frameworks with charge-inverted node-and-linker structure // Chem. Commun. – 2015. – Iss. 51. – P.8924-8927.
- Bayar I., Khedhiri L., Soudani S., Lefebvre F., Ferretti V. & Ben Nasr C. Crystal structure, quantum mechanical investigation, IR and NMR spectroscopy of two new organic perchlorates: (C₆H₁₈N₃)·(ClO₄)₃H₂O (I) and (C₉H₁₁N₂)·ClO₄(II) // J. Mol. Struct. 2018. – V.1161. –P. 486-496.
- Abou A., Coulibali S., Kakou-Yao R., Jérémie Zoueu T., Jules Tenon A. Crystal structure of 3-(2-hydroxyethyl)-2-methyl-sulfanyl-6-nitro-3H-benzimidazol-1-ium chloride monohydrate // Acta Crystallogr E Crystallogr Commun. – 2016. – V.72. – P. 1356-1359.
- Pilipenko A.T. & Tananaiko M.M. Mixed-ligand and mixed- metal complexes and their application in analytical chemistry. Moscow: Chemistry. 1983.
- Sheldrick G.M. SHELXT– Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Crystallographica. Section A Foundations and Advances. – 2015. – V.71(1). – P.3-8.
- Siemens XP. Molecular Graphics Program. Version 5.03. // Siemens Anal. X-Ray Instrum. Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1994.
- Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K., Grimwood D.J., Spackman P.R., Jayatilaka D. & Spackman M.A. CrystalExplorer17. University of Western Australia. 2017. <http://Hirshfeldsurface.net>



UDK: 544.4.547.26

Xurshid SAIDOV,

Samarqand davlat veterinariya meditsinasi, chorvachilik va biotexnologiyalar universiteti, PhD

E-mail: xmsaidov@gmail.com,

Nurali MUXAMADIYEV,

Samarqand davlat universiteti professori, k.f.d

Dotsent Z.Aminov taqrizi asosida

BA'ZI d-ELEMENTLAR OKSIDLARI ASOSIDA KATALIZATOR SINTEZI

Аннотация

Tadqiqot ishining ob'yekti sifatida d-elementlar oksidlari asosida zol-gel texnologiyasi, solution-combustion synthesis usulida katalizator sintezi amalga oshirilgan. Katalizatorning fazaviy tarkibi rentgen diffraktometriya (XRD), element tarkibi esa rentgen mikrotahlili, past haroratli adsorbsiya - desorbsiya usullaridan foydalanilgan. Katalizatorning tarkibida asosiy tarkibiy qism Ni dan tashqari Mg, Al, Ti, Zr, va Cr komponentlari saqlagan nanodispersli fazaviy tarkibli birikmalar ekanligi o'rganilgan. Olingan katalizatorning solishtirma sirt yuzasi $S=455 \div 510 \text{ m}^2/\text{g}$, umumiy g'ovaklarining $74,3\% \div 60,5\%$ i makrog'ovaklardan, $25,7\% \div 39,5\%$ i esa mezog'ovaklardan iboratligi, to'yinish adsorbsiyalari $5,4 \pm 0,3 \text{ (a}_s, \text{ mol/kg)}$, g'ovaklarning o'rta diametri esa $18,5 \pm 1,7 \text{ nm}$ ekanligi aniqlangan.

Kalit so'zlar: polioksidli katalizator, solution-combustion synthesis, kompozit, diffraktometriya, skanerlovchi elektron mikroskopiya, sorbsiya, konversiya, sintez gazi.

СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ НЕКОТОРЫХ d-ЭЛЕМЕНТОВ

Аннотация

Объектом исследования являлся синтез катализатора на основе оксидов d-элементов с использованием золь-гель технологии и синтеза методом горения-растворов. Фазовый состав катализатора определялся с помощью рентгеновской дифрактометрии (РФА), а элементный состав – с помощью рентгеновского микроанализа и методов низкотемпературной адсорбции-десорбции. Установлено, что в состав катализатора входят нанодисперсные фазовые соединения, содержащие, помимо основного компонента Ni, компоненты Mg, Al, Ti, Zr и Cr. Определена удельная поверхность полученного катализатора $S=455 \div 510 \text{ м}^2/\text{г}$, $74,3\% \div 60,5\%$ от общего числа пор составляют макропоры и $25,7\% \div 39,5\%$ - мезопоры, адсорбция насыщения составляет $5,4 \pm 0,3 \text{ (a}_s, \text{ моль/кг)}$, а средний диаметр пор составляет $18,5 \pm 1,7 \text{ нм}$.

Ключевые слова: полиоксидный катализатор, синтез горения-растворов, композит, дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия, сорбция, конверсия, синтез-газ.

SYNTHESIS OF THE CATALYST BASED ON OXIDES OF SOME d-ELEMENTS

Annotation

The object of the research work was the synthesis of catalyst based on d-element oxides using sol-gel technology, solution-combustion synthesis. The phase composition of the catalyst was determined by X-ray diffractometry (XRD), and the elemental composition was determined by X-ray microanalysis, low-temperature adsorption-desorption methods. It was found that the catalyst composition is a nanodispersed phase composition containing, in addition to Ni, the main component, Mg, Al, Ti, Zr, and Cr components. The specific surface area of the obtained catalyst is $S=455 \div 510 \text{ m}^2/\text{g}$, $74.3\% \div 60.5\%$ of the total pores are macropores, $25.7\% \div 39.5\%$ are mesopores, the saturation adsorption is $5.4 \pm 0.3 \text{ (a}_s, \text{ mol/kg)}$, and the average diameter of the pores is $18.5 \pm 1.7 \text{ nm}$.

Key words: polyoxide catalyst, solution-combustion synthesis, composite, diffractometry, scanning electron microscopy, sorption, conversion, synthesis gas.

Kirish. Tabiiy gaz va qayta tiklanadigan biogazning asosiy komponenti bo'lgan metan past uglerodli iqtisodiyotga o'tish uchun asosiy resurs hisoblanadi [1]. Metan asosida qimmatli kimyoviy mahsulotlarga – sintez gazi, metanol, olefinlar yoki suyuq yoqilg'ilarga aylantirish uchun bir qator fundamental va texnologik muammolar mavjud. CH_4 molekulasining yuqori barqarorligi (C-H bog'lanish energiyasi 434 kJ/mol ga yetadi), funksional guruhlarning yo'qligi va to'liq oksidlanish yoki pirolizning selektiv bo'lmagan reaksiyalariga moyilligi alohida faollik va barqarorlikka ega katalizatorlarni ishlab chiqishni talab qiladi [2]. Bundan tashqari, kokslanishni kamaytirish va u bilan bog'liq metandan foydalanish uchun atrof-muhitga bo'lgan talablarning oshishi, masalan, neft konlarida, katalitik konversiya sohasida innovatsion yechimlarga bo'lgan ehtiyojni ta'kidlaydi [3]. Tabiiy gazni konversiya qilishning barcha jarayonlari, turli xil turdagi katalizatorlardan foydalanish bilan bog'liq. Kataliz sohasidagi ustuvor yo'nalishlardan biri esa yangi avlod katalizatorlari va hozirgi kunda keng qo'llanilayotgan xorijiy analoglarni almashtirish imkonini beruvchi texnologiyalarni ishlab chiqishdir [4].

Shu nuqtai nazardan, polioksid katalizatorlari, jumladan, murakkab metall oksidlari (masalan, perovskitlar, shpinellar), zeolitlar va d-metall oksidlari nanokompozitlari alohida ahamiyatga ega. Ushbu katalizatorlarning tarkibi va tuzilishini o'zgartirish orqali yuqori faollik va haroratga barqarorligi, ekstremal haroratlarda sodir bo'ladigan jarayonlar uchun juda muhim [5].

Bu usulda metallar va ularning birikmalari boshlang'ich nuqta hisoblanib, normal sharoitda qattiq holatdagi va murakkab tuzilishli moddalar hisoblanadi. Gidrazin karboksilat gitratining elementar yacheykasida yonuvchi elementlarning bo'lishi (H,C),

ularga juda yaqin masofada (angstrom) kislorod atomining bo'lishi yonish jarayonida ultradispers tuzilishli qattiq metall oksidi va juda ko'p miqdordagi gazlar hosil bo'lishiga imkoniyat yaratadi. Ushbu jarayon quyidagidan iborat:



Bu reaksiyaning o'ziga xos xususiyati ko'p miqdordagi gaz mahsulotlari (22 mol) va (2 mol) temir oksidi hosil bo'lishiga olib keladi. Defferensial issiqlik effekti orqali hisoblashlarni amalga oshirilganda past temperaturada parchalanish reaksiyasi bir necha bosqichlarda sodir bo'lishi endotermik, ekzotermik va umumiy oksidlanish hisobiga issiqlik hosil bo'lishini ko'rish mumkin. Bu yerda metall atomi o'rinda $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$ va h.k lar bo'lishi mumkin [6].

Polioksid tizimlarini sintez qilishning zol-gel, gidrotermik sintez, cho'ktirish zamonaviy metodlari kimyoviy faollashtirish morfologiyasi, faol markazlarning tarqalishi va materiallarning teksturasini aniq nazorat qilish imkonini beradi [6]. Masalan, mezog'ovakli, yuqori sirt yuzaga ega, faol markazlarning ko'p bo'lgan tuzilmalarning hosil bo'lishi konversiya reaksiyalarida katalizator sirtida adsorbsiya-desorbsiya jarayonini kuchaytiradi va promotorlarni (Cr, Ti, Zr) kiritilishi katalizatorlarning oksidlanish qobiliyatini yaxshilaydi [7].

Sintez qilingan katalizatorlarning raqobatdosh, selektivliv hamda qayta tiklanadigan katalizatorlar sintezini kengaytirish, konversiya jarayonida energiya sarfini kamaytirishga doir tadqiqotlar olib borish dolzarbligicha qolmoqda. Kompozitli katalizatorlar va nanomateriallar sintezida Zol-gel texnologiyasining yuqori haroratga asoslangan hamda kukun zarrachalarining toza va kristallanish darajasini yuqori bo'lishini ta'minlaydigan eritmada yonish (solution-combustion synthesis) usulida olib borildi. Usulning afzalligi sintez jarayonining qisqa vaqtlarda yuz berishi va ko'p miqdordagi gazlar mahsulotlarining hosil bo'lishi zarrachalarning yiriklashishiga yo'l qo'ymaydi hamda yuqori sirt yuzaga ega bo'lgan nanostrukturali katalizatorlar hosil bo'lishiga olib keladi [8,9].

Ushbu ma'lumotlardan qayd etish mumkinki, nanomateriallar-katalizatorlar, nanosorbentlar, nanokeramika, superkondensatorlar, optik materiallar, yoqilg'i elementlari va biotexnologiyada qo'llaniladigan buyumlar sintezini qamrovini oshiradi [10,11,12].

Ushbu maqola sintez usullari, material tuzilishi va ularning katalitik ko'rsatkichlari o'rtasidagi bog'liqlikka urg'u berib, metan konversiyasi uchun polioksid katalizatorlarini ishlab chiqishdagi so'nggi yutuqlarni umumlashtiradi. Nanoarxitektura tashuvchilar va gibrid tizimlardan foydalanish kabi innovatsion yondashuvlar hamda ushbu texnologiyalarni sanoatga joriy etish istiqbollariga alohida e'tibor qaratilmoqda. Ish natijalari aylanma iqtisodiyot tamoyillariga mos keladigan energiya tejankor va ekologik toza metanni qayta ishlash jarayonlarini yaratishning ilmiy asoslarini shakllantirishga qaratilgan.

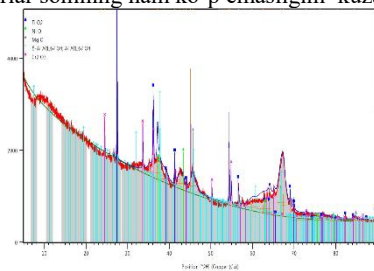
Tadqiqot metodologiyasi. Sintez jarayonida quyidagi reaktivlardan foydalanildi: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, HNO_3 va polioksidli kompozitli katalizatorlar olindi: $\text{NiO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$.

Solution-combustion synthesis usulida kompozit katalizatorlar sintezi quyidagicha amalga oshirildi: ularning o'zaro ta'sirlashishini hisobga olgan holda xona temperaturasida distillangan suvda turli xil eritmaları tayyorlandi. Kislotali muhit hosil qilish uchun nitrat kislotadan foydalanildi. Tayyorlangan eritmalar alohida kolbalarga qo'yildi va bir-biri bilan yaxshilab aralashtirildi. Elektr isitgich yordamida reaksiyon eritma qaynash nuqtasiga qadar isitildi. Qaynash jarayonida eritmada suvning bug'lanishi sodir bo'ldi hamda eritmaning qaynashi natijasida eritmada quyuq massa hosil bo'lib, gaz hosil qiluvchi mahsulotlar paydo bo'la boshladi. Distillangan suvning bir qismi bug'langan so'ng, eritma gelsimon mahsulotga aylandi. Temperatura gelning yonish temperaturasiga qadar ko'tarilgandan so'ng, gelning o'z-o'zidan yonishi ya'ni, yonish sodir bo'ldi [13,14]. Gelning yonishi natijasida zich bo'lmagan, yuqori g'ovaklikka ega sintez mahsuloti hosil bo'ldi. Olingan sintez mahsuloti bir xil ko'rinishga kelguncha 10 minut davomida maydalagichda maydalandi va kuydirish pechida 800°C haroratda, haroratning oshib borish tartibi 1-2 °C/min da 4 soat davomida kuydirildi va kompozitli mahsulot olindi [15].

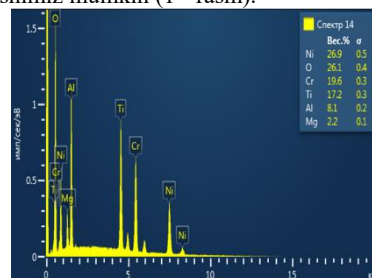
Sintez qilingan katalizatorning fizik-kimyoviy xarakteristikalari identifikatsiyasi kompyuter bilan boshqariladigan Panalytical Empyran-rentgen difraktometr (XRD) da rentgen fazaviy tahlili [16], sirt yuza morfologiyasi skanerlovchi elektron mikroskop SEM EVO MA 10 (Carl Zeiss) va element tahlili [17] energiya dispersion rentgen spektrometr bilan jihozlangan (EDS Aztec Energy Advanted X-Act, Oxford Instruments) qurilmasi orqali katalizatorlarning solishtirma sirt yuzasi, g'ovaklarning o'rtacha diametri, g'ovaklarning hajmi, polimolekulyar adsorbsiya orqali monoqavat sig'imi hisoblandi va katalizatorlarning sorbsion izotermalari olindi.

Tahlil va natijalar. Sintez qilingan katalizatorlarning fizik-kimyoviy xarakteristikalari Panalytical Empyran-rentgen difraktometr (Shimadzu XRD) da rentgen fazaviy tahlili o'rganildi. Bu fazaviy tarkiblar bizga katalizatoridagi aktiv markazlarning tarkibini, sodir bo'ladigan kimyoviy reaksiyalarni borishini belgilash va kimyoviy jarayonlarni baholash imkonini beradi. SEM-EDS tahlili zarrachalar o'lchami va asosiy tarkibiy qismni aniqlashning ajoyib usuli hisoblanadi. Bu usulda, shuningdek, namunalarning nano-xarakteristikalarini aniqlashning imkonini beruvchi analitik usuldir [17].

Katalizatorning tarkibini bir vaqtning o'zida ikki xil dopant ham xrom va ishqoriy metall bo'lgan magniy oksidi kiritish orqali ham uning fizik-kimyoviy xarakteristikalari tahlil qilindi. Birinchi navbatda rentgen spektrlarining intensivliklarining yuqori emasligini hamda spektrlar sonining ham ko'p emasligini kuzatishimiz mumkin (1 - rasm).



1-rasm. Katalizatorning rentgen difraktogrammasi tahlili

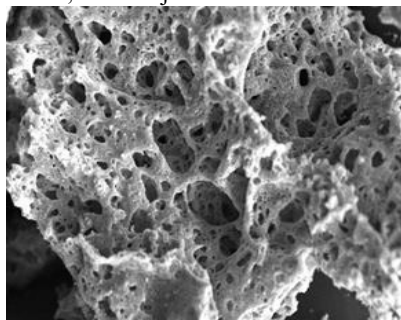


2-rasm. Katalizatorning belgilangan sirt yuzasida element tahlili

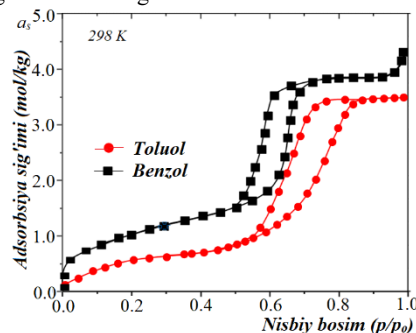
Bevosita spektrlarni tahlil qiladigan bo'lsak, $2\theta = 24.5965$ da dastlabki pik qayd etilgan. Eng yuqori intensivlik $2\theta = 45.0729$ da hosil bo'lgan bo'lib, uning qiymati 2761.80 ga teng. Bundan tashqari yorqinroq intensivliklari yuqori bo'lgan spektrlar $2\theta = 27.4503$ da 2318.06, $2\theta = 36.1320$ da 1220.89, $2\theta = 54.3334$ da 1266.04 ni, $2\theta = 54.8672$ da $2\theta = 669.30$ larni tashkil etdi. Umumiy struktura amorf tuzilishga ega bo'lib, tarkibda kristall bo'lgan NiO, MgO, TiO₂, Cr₂O₃ va Al_{1,67}O₄ lar borligini ko'rish mumkin.

SEMga o'rnatilgan qo'shimcha qurilma Energodispersion rentgen spektrometr (EDS Aztec Energy Advanced X-Act, Oxford Instruments) rentgen mikroanalizi orqali katalizatorning belgilangan sirt yuzasida element tahlili o'tkazildi (2-rasm). Olingan ma'lumotlar asosida shuni qayd etish mumkinki, katalizatorning sirti 26,9 % nikel, 26,1 % kislorod, xrom 19,6 %, titan 17,2 %, 8,1 % alyuminiy va 2,2 % magniydan iborat ekan. Bu bizga katalizator sirtning alohida maydonlaridagi tarkibi dastlabki reagentlarning mol nisbatlariga mos kelishini hamda uning tarkibida boshqa qo'shimchalar mavjud emasligini ko'rsatdi.

Katalizatorning asosiy sirt yuza morfologiyasi SEM orqali tadqiq etilganda, butun yuza g'ovaklardan tashkil topganligini ko'rishimiz mumkin (3-rasm). Katalizatorning sirt yuzadan olingan g'ovaklarning bir-biriga yaqin o'lchamlarga ekanligi, unda g'ovaklanish darajasi juda katta va butun hajm bo'ylab g'ovaklanishni ko'rishimiz mumkin. Bu esa butun hajm bo'ylab sorbsiya jarayonlari sodir bo'lishini, butun hajmda katalitik markazlarning hosil bo'lishiga imkon beradi.



3-rasm. Katalizator sirtining SEM da olingan tasviri



4-rasm. katalizatorlarda benzol va toluol bug'larining adsorbsiya izotermalari

Sintez qilingan katalizatorlarda benzol va toluol bug'lari bo'yicha olingan izotermalar 4-rasmda keltirilgan bo'lib, ular IYUPAK tasnifi bo'yicha V tipga mansub ekanligi aniqlandi. Izotermalardan nisbiy bosim $p/p_0=0,5$ gacha keskin ko'tarilishi makrog'ovaklarning, $p/p_0=0,2 \div 0,5$ oralig'ida esa mezog'ovaklarning to'yinishini ko'rish mumkin.

Shu bilan bir qatorda adsorbsiyalangan benzol va toluol bug'lari kapillyar kondensatsiya hisobiga nisbiy bosim $p/p_0=0,5 \div 0,8$ oralig'ida adsorbsiya va desorbsiya chiziqlari birlashib gisterizis halqalari hosil qilishi aniqlandi. Adsorbsiya izotermalari orqali olingan ma'lumotlar katalizator umumiy g'ovaklarining 74,3% $\div$ 60,5% , makrog'ovaklardan 25,7% $\div$ 39,5% esa mezog'ovaklar ekanligini ko'rsatdi.

Shuningdek, olingan ma'lumotlar asosida katalizatorning eng muhim tekstur xarakteristikallari: solishtirma sirti, g'ovaklar o'rtacha diametri to'yinish adsorbsiyalari hisoblab chiqilgan (jadval).

jadval

Katalizatorning benzol bug'lari adsorbsiyasi bo'yicha tekstur xarakteristikallari

Katalizator	S_{BET} , m ² /g	a_m , mol/kg	a_s , mol/kg	D, nm
NiO·TiO ₂ ·Cr ₂ O ₃ ·MgO / Al ₂ O ₃	455 $\pm$ 510	1,2 $\pm$ 0,1	5,4 $\pm$ 0,3	18,5 $\pm$ 1,7

Xulosa va takliflar.

Yuqorida qayd etilgan ma'lumotlar asosida quyidagi xulosalarga kelish mumkin:

1. Ba'zi d-elementlar oksidlari asosida Zol-Gel texnologiyasining "solition-combusion synthesis" usulida NiO·TiO₂·Cr₂O₃·MgO / Al₂O₃ tarkibli polioksidli kompozit katalizator sintez qilindi.

2. Uning fazaviy va element tarkibi, tekstur, geometrik sorbsion va katalitik xarakteristikallari aniqlandi. Kompozit katalizatorning fazaviy tarkibi reagentlarning konsentratsiyasiga mosligi rentgen difraktometriya va EDS tahlillari orqali isbotlandi.

3. SEM da olingan natijalar esa katalizator sirtida g'ovaklar o'lchamlari sirt yuzasi umumiy g'ovaklarining 74,3% $\div$ 60,5% makrog'ovaklardan, 25,7% $\div$ 39,5% esa mezog'ovaklardan iboratligi, solishtirma sirt yuzasi $S=455 \div 510$ m²/g, to'yinish adsorbsiyalari 5,4 $\pm$ 0,3 (a_s , mol/kg), g'ovaklarning o'rtacha diametri esa 18,5 $\pm$ 1,7 nm ekanligi aniqlangan.

ADABIYOTLAR

- Базаров Б. Биометан из биогаза в качестве моторного топлива //Транспорт. – 2021. – С. 14.
- Ильичев А.Н. Изучение механизма окисления со на медьсодержащих катализаторах методами тпд и икс //Кинетика и катализ. – 2015. – Т. 56. – №. 2. – С. 198-198.
- Козлов М.С., Козлова Е.В. Инновационные технологии переработки попутного нефтяного газа //Endless light in science. – 2023. – С. 228-233.
- Дюбанов М.В., Артемов А.В., Краснобаев Ю.Л. Каталитические стадии плазменной переработки отходов. Паровая конверсия монооксида углерода // Industrial processes and technologies. – 2024. – Т. 4. – №. 2 (12). – С. 67-77.
- Смирнов А.Н. О возможности применения оксидных железо-магнезиальных контактов в реакции водяного газа //Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2017. – Т. 2. – С. 66-70.
- Taniguchi, K.T. Hirano, T. Tosho, T. Akiyama. Mechanical Activation of Self-Propagating High-Temperature-Synthesized LaFeO₃ to be Used as Catalyst for Diesel Soot Oxidation // Catalysis Letters, 2009. –Vol. 130.– №3-4. – P. 362-366.].
- Куйбокаров О.Э., Эгамназарова Ф.Д. Способ получения легких олефинов непосредственно из синтез-газа на бифункциональном катализаторе //Universum: технические науки. – 2024. – Т. 7. – №. 4 (121). – С. 31-35.
- Кириллов В.А. Катализаторы конверсии углеводородных и синтетических топлив для бортовых генераторов синтез-газа //Катализ в промышленности. – 2023. – №. 1. – С. 60-67.

9. Saidov Kh.M and Mukhamadiyev N.K. Int. Conf. on Integrated Innovative Development of Zarafshan Region: Achievement, Challenges and Prospects, 2019. – pp 274-6
10. Dossumov K., Churina D.Kh., Myltykbaeva L.K., Tungatarova S.A. Oxide catalysts for hydrogen production from natural gas-methane in one stage // European Applied Sciences. - 2013. – Vol. 7. – P. 92-94.
11. Lapidus A.L., Zhagfarov, F.G., Sosna, M.Kh., Melnikov, A.P., Elkin, A.B., and Chung, Z. Study of the catalytic process of carbon dioxide conversion of natural gas // Gas chemistry. - 2009. - №. 3 (7). - P. 14-26.
12. Cross A, Roslyakov, S., Manukyan, K.V., Rouvimov, S., Rogachev, A.S., Kovalev, D., and Mukasyan, A. S. In situ preparation of highly stable Ni-based supported catalysts by solution combustion synthesis //The Journal of Physical Chemistry P. – 2014. – T. 118. – №. 45. – P. 26191-26198.
13. Novikov V, Xanthopoulou, G., Knysh, Y and Amosov, A.P. Solution Combustion Synthesis of nanoscale Cu-Cr-O spinels: Mechanism, properties and catalytic activity in CO oxidation //Ceramics International. – 2017. – T. 43. – №. 15. – P. 11733-11742.
14. Saidov Kh.M., SayitkulovSh.M., Mukhamadiev N.K. Synthesis of the catalysts based on oxides of some d-elements// Uzbek chemical journal. – 2019. –№. 4. P. 3-8.
15. Saidov K.M., Mukhamadiev N.K. Synthesis of the catalysts based on oxides of some d-elements //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2020. – T. 1008. – №. 1. – C. 012035.
16. Saidov Kh.M., Sayitkulov Sh.M., Mukhamadiev N.K. Study of the spatial composition of sorbents obtained from various soil samples using X-ray phase diffractometry// Scientific Bulletin - 2016. - №. 1. - B.134-137.
17. Muhamadiev N. Metanning karbonatli konversiyasi kinetikasi va mexanizmi // Ilmiy axborotnoma (143/2). – 2024. – T. 1. – №. 149. – B. 5-12.



UDK: 547.982/83

Asadbek SARABEKOV,
O'zbekiston Milliy universiteti o'qituvchisi
E-mail: asadbeksarabekov@yandex.ru

PhD, katta ilmiy xodim R.Esonov taqrizi asosida

FLAVONOIDS OF THE INTRODUCED HELICHRYSUM MARACANDICUM PLANT ANNOTATION

This article presents information on the chemical composition of *Helichrysum maracandicum*, cultivated in the Bakhmal district of the Jizzakh region of the Republic of Uzbekistan. Based on the data obtained, it was found that the introduced plant *Helichrysum maracandicum* contains flavones, as well as apigenin of a flavan nature, luteolin and naringenin. The structure of all isolated flavonoids was confirmed by UV, IR, NMR ^1H and ^{13}C spectroscopy.

Key words: *Helichrysum* Mill. UV, IR, YaMR, YQX, apigenin, luteolin, naringenin.

ФЛАВОНОИДЫ ИЗ ИНТРОДУЦИРОВАННОГО РАСТЕНИЯ HELICHRYSUM MARACANDICUM Аннотация

В данной статье представлены сведения о химическом составе бессмертника маракандикум, возделываемого в Бахмальском районе Джизакской области Республики Узбекистан. На основании полученных данных установлено, что интродуцированное растение *Helichrysum maracandicum* содержит флавоны, а также апигенин флавановой природы, лутеолин и нарингенин. Строение всех выделенных флавоноидов подтверждено методами УФ, ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии.

Ключевые слова: *Helichrysum* Mill. УФ, ИК, YaMR, YQX, апигенин, лутеолин, нарингенин.

INTRODUKSIYA QILINGAN HELICHRYSUM MARACANDICUM O'SIMLIGI FLAVONOIDLARI Аннотасија

Ushbu maqolada *Helichrysum* Mill. turkumiga mansub O'zbekiston Respublikasi Jizzax viloyati, Baxmal tumanida madaniylashtirilgan *Helichrysum maracandicum* o'simligining kimyoviy tarkibini o'rganishga bag'ishlangan ma'lumotlar keltirilgan. Olingan ma'lumotlar asosida introduksiya qilingan *Helichrysum maracandicum* o'simligi tarkibida flavon hamda flavan tabiatli apigenin, luteolin va naringenin flavonoidlari borligi aniqlandi. Ajratib olingan barcha flavonoidlarning tuzilishi UB, IQ, ^1H va ^{13}C YaMR spektroskopiya usullarida isbotlandi.

Kalit so'zlar: *Helichrysum* Mill, UB, IQ, YaMR, YQX, apigenin, luteolin, naringenin.

Kirish. O'simlik moddalarining kimyoviy tuzilishi va biologik faolligini o'rganish bir tomondan bioorganik kimyoni rivojlantirib, unda yangi yo'nalishlar paydo bo'lishiga olib kelsa, ikkinchi tomondan zamonaviy samarali dorivor vositalarning yaratilishi va tibbiyot amaliyotiga tadbiiq etilishiga asos bo'ladi. Ko'pchilik sintetik dorivor vositalar hamda antibiotiklarning uzoq vaqt qo'llanilishi immunitetning pasayishi, allergiya hamda organizmdagi mikrofloraning buzilishiga olib kelishi mumkin. Bugungi kunda turli kasalliklarni davolashda qo'llaniluvchi o'simlik moddalaridan tayyorlangan tabiiy dorivor vositalarning o'ziga xos jihati shundaki, ular, sintetik vositalardan farqli o'laroq, organizmga salbiy ta'sir ko'rsatmaydi. Farmatsevtika sanoatida dori-darmon olinuvchi dorivor o'simliklar juda ko'p bo'lib, ular yurtimizning ulkan xazinasi hisoblanadi. Yurtimiz xududlarida 4500 dan ortiq o'simlik turi uchraydi, shulardan 600 ga yaqini shifobaxsh o'simliklardir.

O'simliklarning dorivorlik xususiyatlari ular tarkibidagi fiziologik faol moddalarga bog'liq. O'simliklar tarkibida uchrovchi alkaloidlar, kumarinlar, lignanlar, terpenoidlar, steroidlar, uglevodlar, turli fenol moddalar va ularning glikozidlari dorivor moddalar yaratish uchun asos bo'lib xizmat qiladi.

Helichrysum Mill. (o'lmaso't) turkumiga mansub o'simliklar flavonoidlarning boy manbalaridan hisoblanadi va ular qadimdan xalq tabobatida keng miqyosda qo'llaniladi. Zamonaviy farmakologik tadqiqotlar *Helichrysum* Mill. turkumiga mansub o'simliklardan olingan ekstraktlar va sof moddalar jigar faoliyatini yaxshilash, yallig'lanishga qarshi, antioksidant, antibakterial, antiviral, o't qopi faoliyatini yaxshilash, sestit va xoletssestitni davolash kabi xususiyatlariga ega ekanligini to'la tasdiqladi.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili: *Helichrysum* Mill. turkumi o'simliklari *Asteraceae* (murakkabguldoshlar) oilasiga mansub bo'lib, yer yuzida 500 dan ortiq turi tarqalgan. O'zbekiston florasida esa mazkur turkumning 4 ta turi – *H. arenarium*, *H. maracandicum*, *H. mussae* va *H. nuratavicum* uchraydi. Ular orasida *Helichrysum maracandicum* keng tarqalgan tur hisoblanib, u Respublika hududida joylashgan deyarli barcha tog' tizmalarida o'sadi [1-5].

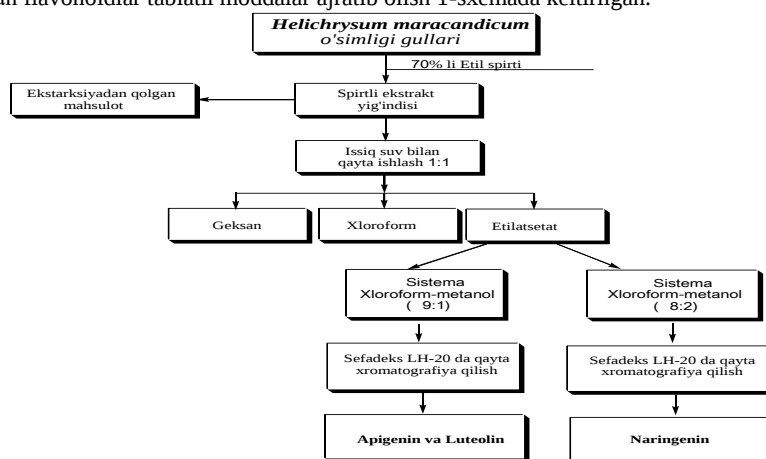
Helichrysum maracandicum Popov ex Kirp. (*Samarqand o'lmas o'ti*) ko'p yillik o'simlik bo'lib, bo'yi 15-75 sm, bir nechta vegetativ poyalar (2-10) hosil qiladi. Poyada barglar ketma-ket joylashgan, bargining uchki qismi o'tkirlashgan. Savatchasi limonrang sariq, yarim sharsimon yoki gullagan vaqtda sharsimon, diametri 8-10 mm, tojbarglarining uzunligi 0.6 mm, eni 0.1 mm. Iyun-iyulda gullab, iyul-avgust oylari urug'i pishib etiladi. *Helichrysum maracandicum* yuqori polimorfik tur bo'lib, shakllarning o'ziga xos xususiyatlari yashash joyiga qarab o'zgaradi. Keng va ingichka bargli, katta va nisbatan kichik savatchali, sertuk va taksiz namunalari uchraydi [6]. Polimorfizm hodisalari tufayli hosil bo'lgan ikkilamchi metabolitlarning sifat va miqdoriy tarkibidagi farqlar kuzatilishi mumkin.

Qozog'iston florasida tarqalgan *H. maracandicum* o'simligi o'tkir va surunkali jigar, o't pufak va o't yo'llarining kasalliklarida qo'llaniladigan saffro haydovchi «Flamin» dori vositasini olish uchun xom ashyo sifatida tavsiya qilingan [6,7].

Tadqiqot metodologiyasi: O'zbekistonda o'suvchi *Helichrysum maracandicum* o'simligining kimyoviy tarkibi tadqiq etilgan, ammo *Helichrysum maracandicum* o'simligining madaniylashtirilgan turning kimyoviy tarkibi o'rganilmagan [8-10]. Yuqiridagi ma'lumotlarga tayangan xolda bu tadqiqotlarni davom ettirgan xolda O'zbekiston Respublikasining Jizzax viloyati, Baxmal tumanida madaniylashtirilgan *Helichrysum maracandicum* o'simligining kimyoviy tarkibi o'rganildi. O'simlik gullari iyun oyi oxirida gullash davrida terildi, quritib maydalandi va 70% li etil spirtida qaytar sovutgich ulangan 5 litrli kolbada 2 soat davomida ekstraksiya qilindi. Ekstraksiya 5 marotaba amalga oshirildi.

Olingan ekstraktlar rotorli bug'latgich uskunasi yordamida quyultirib, quritildi. Spirtli yig'indi birlashtirilib quyultirildi va massasi o'lchandi hamda suvda eritilib, suvda erigan qismi suyuqlik-suyuqlik usulida geksan, xloroform va etilatsetat erituvchilari bilan ketma-ket fraksiyalandi.

Olingan fraksiyalarning tarkibi YuQX usuli yordamida solishtirib tekshirildi. Bunda qutbsiz va moysimon moddalar geksanga, terpenoidlar sinfiga mansub moddalar xloroformga, fenol tabiatli va flavonoidlar etilatsetatga o'tishi aniqlandi. Tarkibida flavonoidlar saqlagan etilatsetatli fraksiya silikagelli kolonkalar, YuQX va qayta kristallash yo'li bilan sof holda ajratib olindi. O'simlik xom ashyosidan flavonoidlar tabiatli moddalar ajratib olish 1-sxemada keltirilgan.



Ekstraktning qismlarga bo'linishidan ko'zlangan asosiy maqsad, erituvchilarning qutbsizdan qutbligga o'zgartirish davomida moddalarning tabiatiga ko'ra ajratib olishni qulaylashtirish va yangi tuzilishga ega bo'lgan birikmalarni ajratib olishdan iborat.

O'simlikdan olingan (14 g) etilatsetatli fraksiya teng miqdorda silikagel bilan aralashtirilib, quritildi va silikagel joylangan kolonkaga o'tkazildi. Yuvuvchi sistema sifatida xloroform : metanol (90:10-80:20) ishlatildi. Olingan 1-4 fraksiyalar birlashtirilib sefadeks LH-20 sorbentda metanol-suv (80:20) sistemada qayta xromatografiya qilinganda sariq rangli apigenin (1), luteolin (2) moddalar ajratildi. Xloroform : metanol (80:20) sistemada ajralgan 41-44 faraksiyalar birlashtirilib qayta xromatografiya qilinganda och sariq rangli naringenin (3) birikmalari individual holda ajratib olindi.

Tahlil va natijalar. Ajratib olingan birikmalarning kimyoviy tuzilishlari ularning spektral ma'lumotlari (UB, IQ, ^1H va ^{13}C YaMR) orqali isbotlandi hamda ularning fizik-kimyoviy doimiyliklari o'rganildi. Ajratib olingan birikalarning bazi bir fizik kimyoviy kattaliklari quyida 1 – jadvalda keltirilgan.

1-jadval

Introduksiyalangan *Helichrysum maracandicum* o'simligidan ajratib olingan birikmalarining fizik-kimyoviy tavsiflari

№	Birikma nomi	Brutto-formula	M.M.	Ts., °C	*R _f	*Unum, %
1	Apigenin	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	270	>300	0,43 ¹	0,020
2	Luteolin	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	286	>300	0,47 ¹	0,019
3	Naringenin	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	272	149-151	0,59 ²	0,027

*Quruq xom ashyoga nisbatan

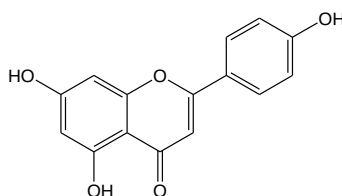
*Sistema: 1) Xloroform-metanol-sirka kislotasi-suv (9:3:0,5:0,5).

2) Xloroform-metanol-sirka kislotasi (12:3:0,7).

Olingan natijalarga ko'ra birinchi modda suyuqlanish harorati >300°C bo'lgan sariq rangli kukunsimon modda bo'lib, burutto formulasi C₁₅H₁₀O₅ ga teng. Ushbu moddaning UB spektrida (EtOH, λ_{max} nm): flavonlarning B halqasiga tegishli 343 nm da hamda A halqaga tegishli 270 nm larda yutilish maksimumlari kuzatildi.

Bu moddaning IQ spektrida aromatik halqalardagi OH guruhlarining valent tebranishlariga tegishli 3312 sm⁻¹ da va aromatik halqadagi C-H va C-C larning asimmetrik-simmetrik valent tebranishlariga tegishli 2933-2889 sm⁻¹ da hamda -C=O guruhining valent tebranishiga tegishli 1654 sm⁻¹ da, bundan tashqari C=C guruhlarining deformatsion tebranishlariga tegishli 1608, 1589, 1557, 1501 sm⁻¹ larda signallarning mavjudligi mazkur birikmaning flavonoid tabiatli modda ekanligini ko'rsatdi. Mazkur birikmaning ^1H YaMR spektrida 1 ta protonga tegishli 6.93 m.u. da singlet signalning mavjudligi flavon tabiatli moddaning C halqasiga tegishli 3-uglerod atomida bitta proton borligini ko'rsatdi. 13.78 m.u. dagi keng singlet signal, A halqadagi 5 holatda OH borligini isbotladi. 6.76 va 6.83 m.u. larda ikkita dublet (J = 2.1) signallarning mavjudligi A halqada 6 va 8 uglerod atomlarida 1 tadan protonlari borligini bildirdi. Bundan tashqari 7.22 va 7.94 m.u. larda intensiv ikkita dublet (J=8.8) signallar B halqada 2',6' hamda 3',5' larda bittadan protonlar borligini ko'rsatdi.

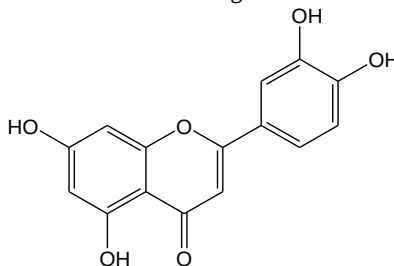
^{13}C YaMR spektri taxlillariga ko'ra 183.24 m.u. dagi signal mazkur flavonoidda 4-holatda C=O borligini bildirdi. Bundan tashqari ^{13}C spektrda umumiy 13 ta signalning mavjudligini B halqada 4' da OH ning mavjudligi hamda 2',6' va 3',5' dagi C atomlarining ekvivalent ekanligi bilan tushuntirish mumkin.



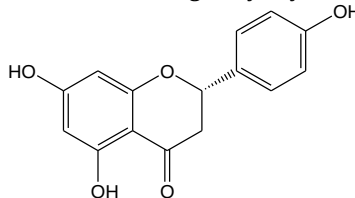
1-Rasm. Apigeninning kimyoviy tuzilishi

Mazkur birikmaning YaMR spektr ma'lumotlari standart namuna bilan to'g'ridan-to'g'ri taqqoslanganda 1 birlikma apigenin sifatida identifikatsiya qilindi.

Yuqoridagi kabi qolgan ikki birikmaning kimyoviy tuzilishi UB, IQ, ^1H va ^{13}C YaMR spektroskopiya usullarida taxlil qilinganda bu moddalar ham flavonoid tabiatli luteolin hamda naringenin flavanoidlari ekanligi isbotlandi.



2-Rasm. Luteolinning kimyoviy tuzilishi



3-Rasm. naringeninning kimyoviy tuzilishi

Xulosa va takliflar. Xulosa qilib aytganda O'zbekiston hududida yovvoyi xolda o'suvchi *Helichrysum maracandicum* o'simligi tarkibida uchrovchi apigenin, luteolin hamda naringenin flavonoidlari madaniylashtirilgan *Helichrysum maracandicum* o'simligi tarkibida ham uchrashligi aniqlandi. Olingan bu ma'lumot madaniylashtirilgan *Helichrysum maracandicum* o'simligi asosida ham kelajakda gepatoprotektor xossali dori vositalari va BFQ yaratish imkonini beradi.

ADABIYOTLAR

1. Флора СССР.– М.-Л.: АН СССР, 1959. Т. 25. – С. 404-431.
2. Флора Казахстана.– Алма-Ата: АН КазССР, 1965. 9 т. – С. 386-388.
3. Флора Киргизской ССР.– Фрунзе: АН КиргССР, 1965. Т. 11. – С. 78-81.
4. Флора Таджикской ССР. –Л.: Наука, 1988. Т. 9. – С. 290-294.
5. Флора Узбекистана. –Ташкент: АН УзССР, 1962. Т. 6. – С. 78-81.
6. Хожиматов О.К. Лекарственные растения западного Тянь-Шаня (в пределах республики Узбекистан): Автореф. дисс. док. биол. наук.–Ташкент, 2008. – 35 с.
7. А.С.Баймухамбетова, Л.Т.Сухенко, А.В.Великородов, М.А.Егоров, G.Capodaglio. Химический состав эфирных масел *Helichrysum Arenarium* и *Helichrysum nogaicum*, произрастающих в Астраханской области //Химия растительного сырья 2019.№ 2. С.99-104. DOI: 10.14258/jcprm.2019024209.
8. Sarabekov A.T., Bobakulov Kh.M., Okhundedaev B.S., Maulyanov S.A., Babaev B.N., Shamyaynov I.D., Abdullaev N.D. Terpenoids and flavonoids from *Helichrysum maracandicum* of the flora of Uzbekistan // Chemistry of Natural Compounds. 2022. Vol. 58. №. 5. –P. 929-931 (02.00.00. №1).
9. Sarabekov A.T., Matchanov A., Maulyanov S. *Helichrysum nuratavicum* o'simligi kimyoviy element tarkibi // O'zMU Xabarlari. 2023. № 3/1/1. –Б. 484-487 (02.00.00. №12).
10. Sarabekov A.T., Matchanov A.D., Gafurov M.B., Khamidova G.R., Babaev B.N., Maulyanov S.A., Jabborova D. Element analysis of *Helichrysum maracandicum* collected in different regions of Uzbekistan // Plant Cell Biotechnology and Molecular Biology. 2021. Vol.22. № 9-10. - P. 53-59.



UDK:547-31/-39; 547.36; 547.37

Aziza TEMIROVA,
O'zbekiston Milliy universiteti talabasi
E-mail: temirovaaziza42@gmail.com
Gulmira AZIMOVA,
O'zbekiston Milliy universiteti dotsenti, PhD
Muhabbat YULDASHEVA,
O'zbekiston Milliy universiteti professori, k.f.d
Habibulla TOJIUHAMEDOV,
O'zbekiston Milliy universiteti dotsenti, k.f.n

Farmatsevtika ta'lim va tadqiqot instituti katta o'qituvchisi, PhD X.To'rayeva taqrizi asosida

ALLYLATION REACTIONS OF CRESOLS WITH ALLYL ALCOHOL IN THE PRESENCE OF NANOCATALYSTS Annotation

The allylation reactions of isomeric cresols with an allylating agent, allyl alcohol, and the influence of the catalyst nature on the reaction progress and yield were studied. The physical constants of allylcresols were determined. The structure was confirmed by IR and NMR spectroscopy data. The influence of solvents and temperature on the reaction progress was studied.

Key words: Isomeric cresols, allyl alcohol, benzene, heterogeneous catalysts, hydroquinone, nanocatalysts, Lewis acids, O- and C-allyl products.

РЕАКЦИИ АЛЛИЛИРОВАНИЯ КРЕЗОЛОВ АЛЛИЛОВЫМ СПИРТОМ В ПРИСУТСТВИИ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ

Аннотация

Изучены реакции аллилирования изомерных крезолов с аллилирующим агентом – аллиловым спиртом, а также влияние природы катализаторов на ход и выход реакции. Определены физические константы аллилкрезолов. Структура подтверждена данными ИК- и ЯМР-спектроскопии. Изучено влияние растворителей и температуры на ход реакции.

Ключевые слова: Изомерные крезолы, аллиловый спирт, бензол, гетерогенные катализаторы, гидрохинон, нанокатализаторы, кислоты Льюиса, O- и C-аллильные продукты.

KREZOLLARNI ALLIL SPIRTI BILAN NANOKATALIZATORLAR ISHTIROKIDA ALLILLASH REAKSIYALARI Annotatsiya

Izomer krezollarni allillovchi agent - allil spirt bilan allillash reaksiyalari, reaksiyaning borishiga va unumiga katalizatorlar tabiatining ta'sirini o'rganildi. Allilkrezoollarning fizik konstantalari aniqlandi. Tuzilishi IQ va YaMR spektroskopiya usulida tasdiqlandi. Reaksiyaning borishiga erituvchilar va harorat ta'siri o'rganildi.

Kalit so'zlar: Izomer krezollar, allil spirti, benzol, katalizatorlar, gidroksinon, nanokatalizatorlar, Lyus kislotalari, O- va C-allil mahsulotlar.

Kirish. Propenilfenil efirlar, propenilfenollar (odatda allilfenollar) tabiatda o'simliklarning turli organlarida uchraydigan, keng tarqalgan tabiiy fitokimyoviy moddalar bo'lib, ular fungitsid, bakteritsid, insektitsid, o'stiruvchanlik, repellentlik xususiyatlariga ega. Masalan, qalampir munchoq pashsha, chivinlarni haydashda, gvozdika daraxti gullari esa og'izdagi mikroblarni tozalashda, turli hashoratlarga qarshi insektitsid, qishloq xo'jaligida gerbitsid, oziq-ovqat sanoatida antioksidant, atraktantlar (xushbo'y moddalar), bug'doy boshloqlarida uchraydigan qorakuya kasalligiga qarshi fungitsid, shuningdek bakteritsid sifatida keng qo'llaniladi [1]. Almashingan bir va ikki atomli fenollar, naftollar va ularning mono- va dialkil efirlarining propenil hosilalari bo'lgan bir qator preparatlar, xususan gumulon, lupulon, tibbiyotda psixotomimetik vosita kannabigerol kislotasi, tanadagi qand va lipidlar miqdorini pasaytiruvchi agonist PPAR, vitamin K2 tarkibida menaxinon, oziq-ovqat antioksidanti – 4-allilpirokatexin, psoralen dori vositasini olishda xomashyo – 4-allilrezorsin, keng qo'llaniladigan pestitsid (atraktant) – 4-allilveratrol fiziologik faol moddalar hisoblanadi [2].

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Yuqori samarali allillangan fenollar va ularning hosilalari haqida ilmiy adabiyotlarda berilgan ma'lumotlar, ushbu birikmalarning keng kimyoviy va biologik faoliyatga ega ekanligini ko'rsatadi. Ular fungitsid, bakteritsid, antioksidant, insektitsid, repellent kabi ko'plab xossalarga ega bo'lib, tibbiyot, qishloq xo'jaligi, oziq-ovqat sanoatida keng qo'llaniladi. Shu sababli, krezollarni allillash reaksiyalarini chuqur o'rganish nazariy va amaliy jihatdan dolzarb hisoblanadi. Ko'pgina tadqiqotlar allil guruhlarini fenol molekulariga kiritishning selektiv va samarali usullarini ishlab chiqishga qaratilgan bo'lib, bu jarayonlarda turli katalizatorlar, ayniqsa metallokomplekslari va zeolitlar qo'llanilgan. Masalan, Mo(II) va Cu(II) komplekslarining fenollarni orto- yoki para-holatda selektiv allillash qobiliyati qayd etilgan. Shuningdek, FeCl₃ kabi Lyuis kislotasi xossasiga ega katalizatorlar past konsentratsiyada ham samarali allillash reaksiyalarini amalga oshira olishi aniqlangan. Zamonaviy yondashuvlar orasida zeolitlar asosida modifikatsiyalangan katalitik tizimlar, xususan H β -30 va ZSM-5 kabi kislota markazlariga ega materiallar yuqori selektivlik va unumdorlik bilan ajralib turadi [3-7]. Bundan tashqari, palladiy, rodiiy va nikelli komplekslar asosida olib borilgan tadqiqotlar allillash reaksiyalarining regioselektivligini oshirishda muhim o'rin egallagan. Ayniqsa, rodiiy

katalizli reaksiyalar orto-almashingan fenollar uchun yuqori selektivlikni ta'minlagan[8]. Nanog'ovakli $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ va $\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO}_2$ asosida tayyorlangan heterogen katalizatorlar, o'zining katta sirt maydoni va faol markazlar tufayli, fenollarning allillanishida yuqori faollik va samaradorlikni namoyon qilgan [9-10]. Fenollarni allillash jarayonida orto- va para-holatlar o'rtasida selektivlik muammosi keng o'rganilgan. Klayzen qayta guruhlanish reaksiyasi orqali orto-allilfenollar sinteziga erishish mumkinligi ko'rsatilgan. Boshqa yondashuvlarda esa kuchli yoki zaif asosiy/kislotali markazlar mavjudligida reaksiya yo'nalishi moslashtirilgan [11-13]. Ko'plab tadqiqotlar ekologik xavfsizlikka ham e'tibor qaratgan. Masalan, mexanokimyoviy usullardan foydalanish, erituvchilardan voz kechish va katalizatorlarni qayta ishlatish orqali "yashil kimyo" tamoyillariga amal qilingan. Bu esa, ilmiy izlanishlarni nafaqat samarali, balki barqaror va iqtisodiy jihatdan foydali qilishga xizmat qilgan.

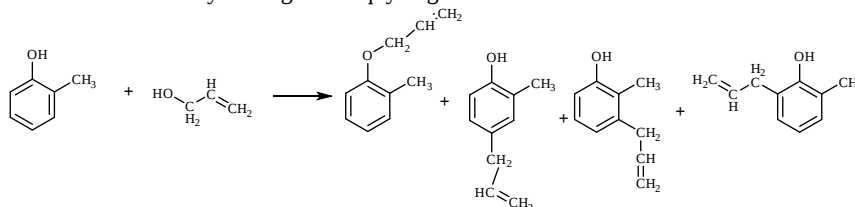
Tadqiqot metodologiyasi. Ushbu ilmiy tadqiqotlarni davom ettirgan holda, tajribalarga asosanib isomer krezollarni allillovchi agent-allil spirt bilan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nanog'ovakli kristall $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ va $\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO}_2$ shimdirilgan FeCl_3 katalizatorlari ishtirokida allillash reaksiyalari olib borildi. Krezollar:allil spirti:katalizatorlar ishtirokidagi reaksiyalari o'rganildi. Bunda krezol 0,01mol:allillovchi agent -allil spirti 0,01mol:katalizator 0,001mol, erituvchi sifatida benzol va oz miqdorda gidroksinon solib magnitli aralashgichda 3 soat davomida 70-80°C da reaksiyalar olib borildi. Reaksiyalar dastlab 15 min, 30 min, 1 soat, 2 soat, 3 soat davomida YuQX qilindi (YuQX uchun muqobil sistema geksan:etilasetat:metanol 3:3:1,5) va R_f qiymatlari o'lchandi. So'ngra reaksiyon aralashma vakuumda haydab ajratildi. Bunda dastlabki fraksiya 50-80°S da, undan keyin maxsulot haydab olindi. Reaksiya unumi aniqlandi.

1-jadval

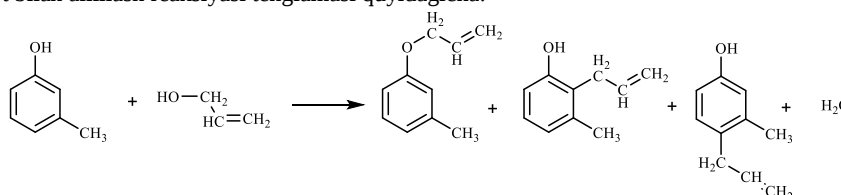
Krezollarni allil spirti bilan reagentlar nisbati krezol:allil spirt: katalizator 0.01:0.01:0.001 nisbatda benzolda olib borilgan reaksiyalari natijalari

T/r	Krezol izomerlari	Reaksiya unumi, %			Rf qiymati	T qayn, °C (vakuumda)
		$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$	$\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO}_2 / \text{FeCl}_3$		
1.	o-krezol	80	85	87	0.2 0.6	175
2.	m-krezol	63	65	68	0.3 0.5	135-140
3.	p-krezol	73	75	76	0.4 0.6	145-150

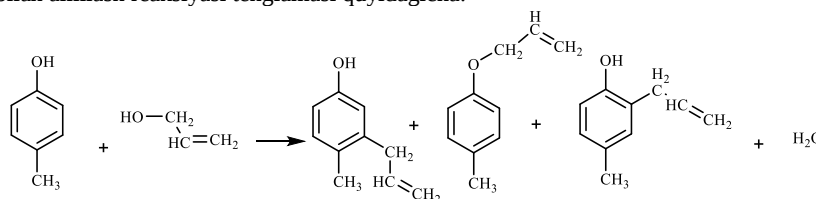
o-Krezolni allil spirt bilan allillash reaksiyasi tenglamasi quyidagicha:



m-Krezolni allil spirt bilan allillash reaksiyasi tenglamasi quyidagicha:



p-Krezolni allil spirt bilan allillash reaksiyasi tenglamasi quyidagicha:

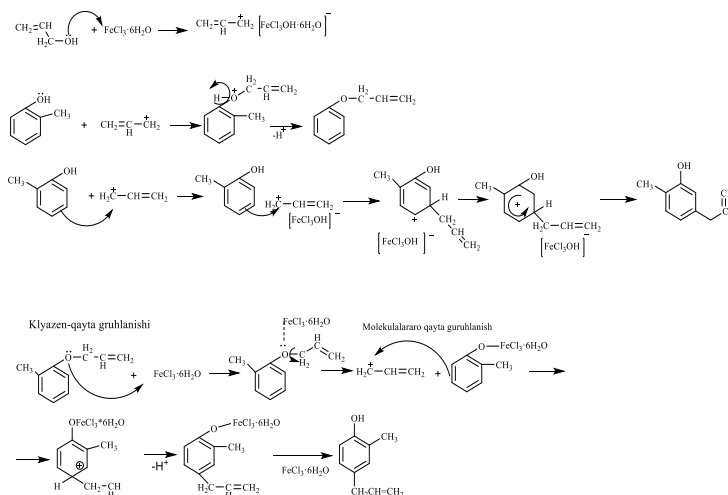


Tahlil va natijalar. Krezol molekulasida ikkita reaksiyon markaz bo'lib, allillash reaksiyalarida O-allil va C-allil mahsulotlar hosil bo'ladi. Bunda dastlab aromatik halqaga bog'langan gidroksil guruhdagi reaksiyon qobiliyati yuqori bo'lgan kislorod atomiga allil guruhining hujumi bilan reaksiya boradi va O-allil mahsulotni hosil qiladi. Keyin aromatik halqada elektrofil almashinish natijasida C-allil mahsulotlar hosil bo'ladi. Gidroksil kuchli elektronodonor o'rinbosar bo'lganligi uchun o'ziga nisbatan orto- va para- holatlarda elektron zichlikni oshiradi va elektrtofil hujumini shu holatlarga yo'naltiradi. Metil guruh esa kuchsiz elektronodonor o'rinbosar bo'lganligi uchun u ham elektrtofilning hujumini o'ziga nisbatan orto- va para- holatlarga yo'naltiradi.

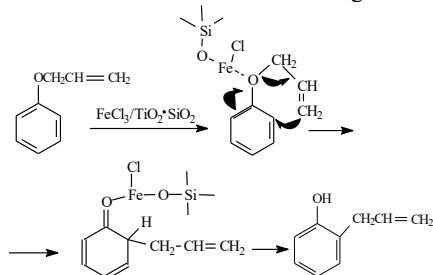
Aromatik halqadagi gidroksil guruh kuchli elektronodonor o'rinbosar bo'lganligi uning aromatik halqaga ta'siri kuchli bo'ladi va gidroksilga nisbatan orto- va para- holatlarda allil mahsulotlarning unumi yuqori bo'ladi. Reaksiyalar 3 xil katalizatorlar $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ va $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$, $\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO}_2 / \text{FeCl}_3$ ishtirokida o'rganilganda, reaksiya unumining oshishi va isomer mahsulotlarning nisbatining turlicha bo'lishi kuzatildi. Ma'lumki, fenollarni alkylash reaksiyasi elektrofil almashinish mexanizmidan boradi va bunda elektron zichlik yuqori bo'lgan kislorod atomiga reaksiya borishi yuqorida ta'kidlab o'tgandik. Vaqt o'tishi bilan hosil bo'lgan O-allil mahsulotning katalizator ta'sida Klayzen qayta guruhlanishi natijasida C-allil mahsulotni hosil qiladi [14].

Bunda katalizator sifatida $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ishlatilganda, molekulararo qayta guruhlanishning bo'lishi va para-C-allil mahsulotning hosil bo'lishiga erishiladi.

Reaksiya mexanizmi quyidagicha:



Agar $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$, $\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO}_2 / \text{FeCl}_3$ katalizator sifatida qo'llanilsa, bunda temir atomi $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ yoki $\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO}_2$ nanog'ovakli kristalning g'ovaklarida metal oksidlar tarkibidagi kislorod atomlari bilan donor-akseptor bog' orqali bog'lanib joylashishi natijasida sirt yuzasi va hajmi kattaroq bo'lishi hisobiga $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$, $\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO}_2 / \text{FeCl}_3$ katalizatorlar ishtirokida ichkimolekulyar qayta guruhlanish sodir bo'ladi va orto-C-allil mahsulotlarning hosil bo'lishi yuqori bo'ladi [62]

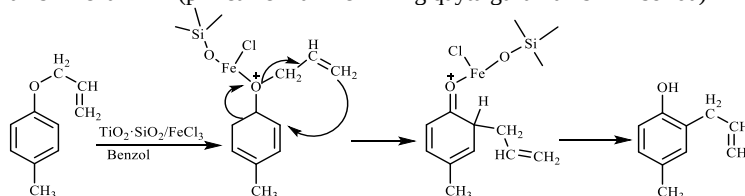


Katalizator sifatida $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 / \text{FeCl}_3$ va $\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO}_2 / \text{FeCl}_3$ qo'llanilganda unumlarining nisbatan farq qilishini nanog'ovaklarning kremniy tutganga qaraganda nikel atomi tutganining kengligi hisobiga temir ionining ko'proq joylasha olishi va ikki xil metal atomlari bo'lganda metal atomi bilan bog'langan kislorod atomlarining elektronodonor xossasi yuqori bo'lishi, temir ionlarini kuchliroq va ko'proq bog'lashi bilan asoslash mumkin.

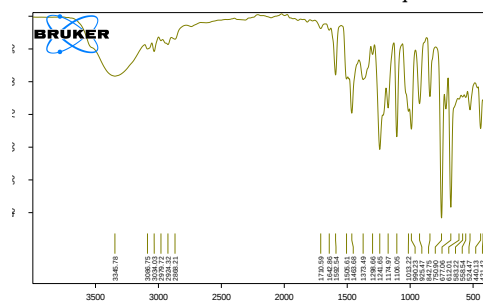
Solishtirish maqsadida reaksiyalar allilovchi agent allil bromid bilan ham olib borildi. Bunda unumning allil spirt bilan olinganga nisbatan kam bo'lishini reaksiya natijasida ajralib chiqqan vodorod bromid reaksiya aralashmadan ajratilmasdan, mahsulotlarni haydash usuli bilan ajratib olish qo'llanilganda uning kislotali katalizator sifatida qo'shbo'g'ning qisman polimerlanishi hisobiga smolalanish bo'lganligi bilan izohlash mumkin

Izomer krezollarni allillash reaksiyalarida nanog'ovakli kristallarga shimdirilgan Lyus kislotasining qo'llanilishi avvalo katalizatorni reaksiya muhitidan ajratishda qulayligi va 2-almashingan izomerlarni yuqori unum bilan sintez qilish imkoniyatini beradi.

Ichki qayta guruhlanish mexanizmi (p-metilfenilallil efirining qayta guruhlanishi misolida)

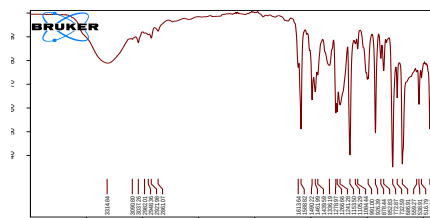


Sintez qilingan birikmalarni tuzulishini o'rganish. Sintez qilingan birikmalarning tuzulishi IQ spektroskopiya usuli yordamida tahlil qilindi.



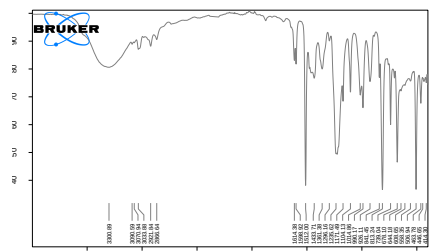
1-rasm. 1-Allil-o-krezolning IQ spektri

677-750 cm^{-1} sohada $=\text{C}-\text{H}$ deformatsion tebranishlari, 1592 cm^{-1} sohada $\text{C}=\text{C}$ valent tebranishlari, 3034 cm^{-1} sohada $\text{C}=\text{H}$ valent tebranishlari, 3345 cm^{-1} sohada $\text{O}-\text{H}$ valent tebranishlari, 750,90 cm^{-1} sohada 1,2,3- almashinish kuzatildi.



2-rasm:2-Allil-m-krezolning IQ spektri

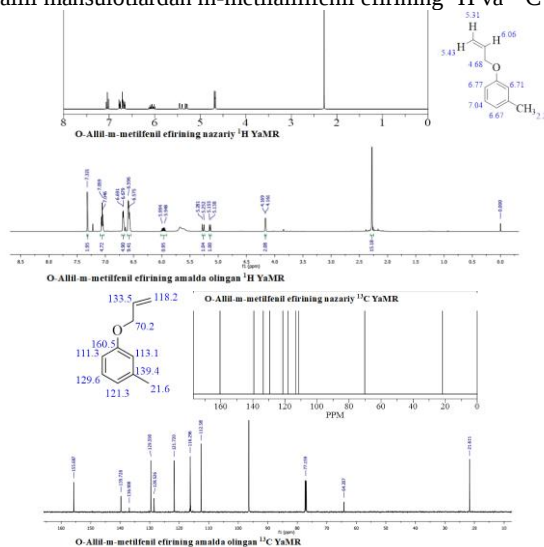
675-773 cm^{-1} sohada $=\text{C}-\text{H}$ deformatsion tebranishlari, 1589 cm^{-1} sohada $\text{C}=\text{C}$ valent tebranishlari, 2922 cm^{-1} sohada $-\text{C}-\text{H}$ valent tebranishlari, 3329 cm^{-1} sohada $\text{O}-\text{H}$ valent tebranishlari, 773,41 cm^{-1} sohada 1,2,3-almashgan kuzatildi.



Allil guruhining $=\text{C}-\text{H}$ deformatsion tebraishlari 678-813,24 cm^{-1} sohada, 1598 cm^{-1} sohada $\text{C}=\text{C}$ valent tebranishlari, 3033 cm^{-1} sohada $=\text{C}-\text{H}$ valent tebranishlari, 3300 cm^{-1} sohada $\text{O}-\text{H}$ valent tebranishlari, 813 cm^{-1} sohada 1,2,4-almashgan kuzatildi.

3-rasm.2-Allil-p-krezolning IQ spektri

Reaksiya natijasida hosil bo'lgan O-allil mahsulotlardan m-metilallilfenil efirining ^1H va ^{13}C YaMR spektrlari o'rganildi.



Xulosa. Ilmiy tadqiqot ishida nanog'ovakli kristal ($\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ va $\text{TiO}_2\cdot\text{NiO}_2$) ga FeCl_3 shimdirildi va olingan moddaning katalitik xossalari isomer krezollarni allillash reaksiyalarida o'rganildi va shu sharoitda reaksiya borishi aniqlandi.

Isomer krezollarni allillash reaksiyalari 3 xil katalizator ishtirokida o'rganildi va nanog'ovakli kristal ($\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ va $\text{TiO}_2\cdot\text{NiO}_2$) ga shimdirilgan FeCl_3 katalitik sistemasi allillash reaksiyalari uchun qulay katalizator ekanligi, katalizatorlarning katalitik xususiyati $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O} < \text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2/\text{FeCl}_3 < \text{TiO}_2\cdot\text{NiO}_2/\text{FeCl}_3$ qatorida mos ravishda mahsulot unumlarining ortib borishi aniqlandi.

Isomer krezollarni allillovchi agentlar bilan allillash reaksiyalarida reagentlar krezol:allillovchi agent (allil spirti, allil bromid): nanokatalizator 0,01:0,01:0,001 mol nisbatda olib borish maqbul sharoit deb topildi. Olingan moddaning tuzilishi fizik tadqiqot usullari yordamida o'rganildi.

ADABIYOTLAR

1. Natori, S. Nakanishi, K., Goto, T., Ito, S., Natori, S., Nozoe, S. In Natural Products Chemistry // Eds. Kodansha Scientific: Tokyo. -1975. -Vol. 2. -P.131.
2. Jacobs A. M., Winters A. C., Albiniak P. A. Reactivity insights from the allylation of substituted phenols with 2-allyloxy-1-methylpyridinium triflate //Tetrahedron Letters. – 2023. – T. 114. – C. 154293.2. PPOR, Vol. 22, No. 3, 2021, pp. 371-374
3. Aghayev A. A. et al. Alkylation of cresols with methanol on the modified zinc-ferrite catalyst //Processes of Petrochemistry and Oil Refining. –2021. – T. 22. – №. 3
4. Teodorescu F., Enache A., Sandulescu M. Selective alkylation of m-cresol with isopropyl alcohol under solvent-free conditions //Arkivoc. – 2017. – T. 5. – C. 58-66.
5. Anitha M., Kotikalapudi R., Swamy K. C. K. FeCl_3 catalysed regioselective allylation of phenolic substrates with (α -hydroxy) allylphosphonates //Journal of Chemical Sciences. – 2015. – T. 127. – C. 1465-1475.
6. Wang K. et al. Highly selective synthesis of para-cresol by conversion of anisole on ZSM-5 zeolites //Microporous and mesoporous materials.–2014. –T. 185. – C. 61-65.
7. Breilly D. et al. Sustainability and efficiency assessment of lignin derived phenolic synthons' allylation: in solution versus ball-milling. – 2022.
8. Mordacque O. M. A. Selective alkylation of phenols using solid catalysts : дис. – University of York, 2003.

9. Azimova G.Z., Yuldasheva M.R., Tadjimuhamedov Kh.S. Influence of a nanostructural catalyst in the synthesis of allylnaphthols // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. –2020. –№.5-6. –P. 32-36
10. Gulmira Azimova, Mukhabbat Yuldasheva, Khabibullo Tadjimuhamedov Influence of a nanostructural catalyst in the allylation reactions of anisole and nerolin. Austrian Journal of Technical and Natural Sciences 2024, №9-10, 3-7
11. Sanford E. M., Lis C. C., McPherson N. R. The preparation of allyl phenyl ether and 2-allylphenol using the Williamson ether synthesis and Claisen rearrangement //Journal of chemical education. – 2009. – T. 86. – №. 12. – C. 1422.
12. Martín Castro A. M. Claisen rearrangement over the past nine decades //Chemical reviews. – 2004. – T. 104. – №. 6. – C. 2939-3002.
13. Berski S., Durlak P. The mechanism of Claisen rearrangement of allyl phenyl ether from the perspective of topological analysis of the ELF //New Journal of Chemistry. – 2016. – T. 40. – №. 10. – C. 8717-8726.
14. G.Z. Azimova. Fenollar va naftollarni allillash, allil mahsulotlarining xossalari Avtoreferat. PhD DISS. 2020



UDK:543

Akobir TOSHOV,
O'zMU Kimyo fakulteti Noorganik kimyo kafedrası o'qituvchisi
E-mail: akobir_toshov@mail.ru
Surayyo RAZZOQOVA,
O'zMU Kimyo fakulteti Noorganik kimyo kafedrası dotsenti, PhD
Sojida SADULLAYEVA,
O'zMU Kimyo fakulteti Noorganik kimyo kafedrası doktoranti
Yodgor RO'ZIMOV,
Xorazm Ma'mun akademiyasi doktoranti
Shahnoza KADIROVA,
O'zMU Kimyo fakulteti Noorganik kimyo kafedrası professori, k.f.d

O'zRFA kata ilmiy xodim., PhD M.Ibragimova taqrizi asosida

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF THE COMPLEX COMPOUND OF 2-AMINO BENZOXAZOLE WITH COBALT AND COPPER (II) ACETATE

Annotation

The rapid development of the chemistry of unsaturated nitrogen-containing heterocyclic compounds, such as benzoxazole, is associated with their high pharmacological and fungicidal activities. It is known from the literature that the practical importance of such compounds is primarily associated with the nature of the substituents in the heterocycle. In the main case, the molecular structure of 2-aminobenzoxazole was optimized on the Gaussian 09 platform of the B3LYP program with the 6-311G (d,p) basis set, which in turn is a hybrid of the three-parameter commutative Beckes functional with the Li-Yang-Parr correlation functional. The vibrational frequencies of 2-aminobenzoxazole were calculated at the B3LYP level. The potential energy distribution (PED) was calculated using the VEDA 4 (Vibrational Energy Distribution Analysis) program. The method for calculating scale coefficients is the same as that recommended by Scott and Radom.

Key words: Crystallographic, benzoxazole, tetrahedron, structure, complex, angle, elemental analysis, ligand.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ 2-АМИНОБЕНЗОКСАЗОЛА С АЦЕТАТОМ КОБАЛЬТА И МЕДИ (II)

Аннотация

Бурное развитие химии ненасыщенных азотсодержащих гетероциклических соединений, таких как бензоксазол, обусловлено их высокой фармакологической и фунгицидной активностью. Из литературы известно, что практическое значение таких соединений в первую очередь связано с природой заместителя в гетероцикле. В основном состоянии молекулярная структура 2-аминобензоксазола была оптимизирована на платформе Gaussian 09 программы B3LYP с базисным набором 6-311G (d,p), который в свою очередь является гибридом трехпараметрического коммутативного функционала Бекеса с корреляционным функционалом Ли-Янга-Парра. Частоты колебаний 2-аминобензоксазола были рассчитаны на уровне B3LYP. (PED) Распределение потенциальной энергии рассчитывалось с использованием программы VEDA 4 (Анализ распределения колебательной энергии). Метод расчета масштабных коэффициентов тот же, что рекомендован Скоттом и Радомом.

Ключевые слова: Кристаллографический, бензоксазол, тетраэдр, структура, комплекс, угол, элементный анализ, лиганд.

2-AMINO BENZOKSAZOLNING KOBALT VA MIS (II) ATSETAT BILAN HOSIL QILGAN KOMPLEKS BIRIKMANING KRISTAL VA MOLEKULAR TUZULISHI

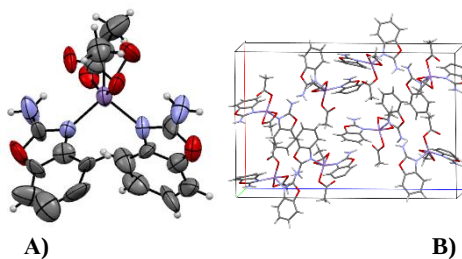
Annotatsiya

Benzoksazol singari to'yinmagan azot saqlovchi geterohalqali birikmalar kimyosining jadal cur'atlar bilan rivojlanishi ularning yuqori farmakologik va fungitsidli faolliklari bilan bog'liqdir. Adabiyotlardan ma'lumki, bunday birikmalarning amaliy ahamiyati birinchi navbatda geterohalqadagi o'rinbosapr tabiati bilan bog'liq. Asosiy holatda 2-aminobenzoksazol molekulyar strukturalari 6-311G (d,p) bazas to'plamiga ega B3LYP dasturining Gaussian 09 platformasida optimallashtirildi, bu o'z navbatida Li-Yang-Parr korrelyasion funksionaliga ega uch parametrl almashinuvchan Bekes funksionali gibridi hisoblanadi. 2-aminobenzoksazolning tebranuvchi chastotalari B3LYP darajasida hisoblandi. (PED) Potensial energiyani taqsimlanishini VEDA 4 (Vibrational Energy Distribution Analysis) (Tebranuvchi energiyani taqsimlanish analizi) dasturi yordamida hisoblandi. Masshtabli koeffisientlarni hisoblash usuli Skot hamda Radom tomonidan tavsiya etilgan usul bilan bir xil.

Kalit so'zlar: Kristallografik, benzoksazol, tetraedr, struktura, kompleks, burchak, element tahlil, ligand.

Kirish. 3d-metallarning benzoksazol hosilalari bilan kompleks birikmalarining tuzilishi va xossalarini o'rganish uchun biz yangi bis(asetato)-bis (2-aminobenzoksazol kobalt (II)) kompleksini sintez qilindi. Element tahlil ma'lumotlariga ko'ra, birikma tarkibi $\text{CoL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ formulasiga to'g'ri keladi, L-2-aminobenzoksazol.

Asosiy qism. Sintez qilingan kompleksning tarkibi va tuzilishi element tahlil natijalari RSA asosida tasdiqlandi (Rasm 1).



1-rasm. Molekulaning tuzilishi (a) va uning kristalli tuzilishi (B)

Kristallografik ma'lumotlar: $C_{18}H_{18}Co_1N_4O_6$, $M = 445$ g/mol, monoklinik singoniyali shaffof jigarrang kristallar, fazoviy guruh $P_{na/21}$ (№9), $a = 8.9725(2)$, $b = 9.2578(2)$, $c = 23.7971(5)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 100.021(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1946.56(7)$ Å³, $Z = 8$, $D_{cal} = 1.535$ g/sm³. Kristal o'lchamlari: $0.36 \times 0.24 \times 0.17$ mm³ (Jadval 1)

Kompleksning kristall tuzilishi (1-rasm) kompleks tarkibida ikkita atsetat atsetoligandlari bilan ion bog' bilan bog'langan, ikkita ligand molekulasini bilan koordinatsion bog' bilan bog'langan, markazda bitta Co atomi borligi aniqlandi.

1-jadval

[CoL₂(CH₃COO)₂] strukturasi uchun RSA tajribasining asosiy kristallografik parametrlari va xarakteristiklari

Tuzilishi	[CoL ₂ (CH ₃ COO) ₂]
Molekulyar formulasi	Co ₁ C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₆
M_r , r/mol ⁻¹	471.46
Singoniya	Моноклин
Fazoviy guruh	$P_{na/21}$
Z	8
a, b, c, Å	a=8.9725(2), b=9.2578(2), c=23.7971(5)
α , β , γ (°)	$\alpha = 90^\circ$, $\beta = 100.021(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$
V, Å ³	1946.56(7)
ρ , r/cm ³	1.535
Kristal o'lchamlari (mm)	0.36x0.24x0.17
T, K	293
O'lchov oralig'i	2.56-28.33
Ceklash h, k, l	-14/14, -34/36, -10/10
T_{min} , T_{max}	0.636, 0.799
μ exp (mm ⁻¹) (MoK α)	1.385
Jami mulohazalar	37602
Mustaqil aks ettirish	4605
qaytarilishlar soni c $I > 2\sigma(I)$	4513
R_{int}	0.0233
Qayta tiklanadigan parametrlar	238
Kuzatilgan qaytarilishlar [$I^2 \geq 2\sigma(I^2)$]	9925
R_1 , wR ₂ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0276, 0.0754
Moslashganlik sifati	1.061
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.615, -0.471

[CoL₂(CH₃COO)₂] kristallida buzilgan tetraedrning uchlarida Co(II) ioniga 2-aminobenzoksazol halqalarining ikkita azot atomini va atsetat atsidoligandlarining ikkita kislorod atomini koordinatsiyalovchi molekulyar tuzilishga ega. Bog' uzunligi Co¹-O⁵ (2.007(3) Å) va Co¹-O³ (2.014(2) Å) bir-biridan farq qiladi. Bunga sabab, N2-H ... O³ tipidagi ichki molekulyar vodorod bog' lari mavjudligi (IMVB) tufayli, ularda atsetat guruhining kordinatsiyalangan kislorod atomlari va ekzotsiklik amino guruhlarining vodorod atomlari orasida tortilish kuzatiladi.

Bunday IMVB larning mavjudligi tetraedrning bog'lanish burchaklarining qisqarishiga 97.82(1)° (O³-Co¹-N¹) va 98.54(1)° (O⁵-Co¹-N³), nazariy burchaklarga yaqin bo'lgan O⁵-Co¹-N¹ (106.36(1)°) va O³-Co¹-N³ (105.47(1)°), va burchaklari kattalashgan N²-Co¹-N² (101.36(2)°) va O⁴-Co¹-O⁵ (88.72(1)°), O³-Co¹-O⁴ (61.31(1)°) holatlarga olib keladi.

2-jadval

Strukturadagi vodorod bog'larining geometriyasi [CoL₂(CH₃COO)₂]

Bog' D-H...A	Atomning operatsiyasi A	Masofa, Å			Burchak AHD,
		D...A	D...H	H...A	
MAVB					
N ² -H ^{2A} ...O ³		2.829(5)	0.82(6)	2.05(6)	146.8
N ⁴ -H ^{4A} ...O ⁵		2.795(5)	0.880	2.018	146.01
IMVB					
N ⁴ -H ^{4A} ...O ¹²	x-0.5; 1.5-y; z-0.5	2.791(5)	0.97(5)	1.83(5)	164.16
N ³ -H ³ ...O ²	x; 1-y; 0.5+z	2.800(5)	0.880	1.981	158.6

3-jadval

Tuzilishdagi bog'lanish uzunligi va bog'lanish burchaklari [CoL₂(CH₃COO)₂]

Bog'	d, Å	Bog'	d, Å	Bog'	d, Å
Co1-N2	2.026(4)	N1'-C2'	1.288(7)	C4-O2	1.236(5)
Co1-N2'	2.041(4)	N2'-C1'	1.321(5)	C1'-S1'	1.738(5)
Co1-O1	1.997(3)	N3'-C1'	1.325(7)	C2'-S1'	1.748(4)
Co1-O1'	1.969(2)	C1-S1	1.746(4)	C2'-S2'	1.743(6)
N1-N2	1.404(5)	C2-S1	1.753(5)	C3'-S2'	1.801(5)
N1-C2	1.279(6)	C2-S2	1.745(5)	C4'-C5'	1.522(7)
N2-C1	1.314(5)	C3-S2	1.796(6)	C4'-O1'	1.273(7)
N3-C1	1.333(7)	C4-C5	1.502(8)	C4'-O2'	1.234(6)
N1'-N2'	1.396(6)	C4-O1	1.280(6)		
Burchak	ω, grad	Burchak	ω, grad	Burchak	ω, grad
N2-Co1-N2'	117.2(2)	N1'-N2'-C1'	113.6(4)	N1'-C2'-S1'	115.2(4)
N2-Co1-O1	99.3(1)	N2-C1-N3	125.9(4)	N1'-C2'-S2'	127.7(4)
N2-Co1-O1'	108.6(1)	N2-C1-S1	112.8(3)	S1'-C2'-S2'	117.1(3)
N2'-Co1-O1	107.9(1)	N3-C1-S1	121.2(4)	C5'-C4'-O1'	115.4(4)
N2'-Co1-O1'	99.1(1)	N1-C2-S1	115.5(4)	C5'-C4'-O2'	120.8(5)
O1-Co1-O1'	126.0(1)	N1-C2-S2	126.2(4)	O1'-C4'-O2'	123.8(4)
N2-N1-C2	111.4(4)	S1-C2-S2	118.2(3)	C1-S1-C2	86.5(2)
Co1-N2-N1	117.0(3)	C5-C4-O1	116.8(4)	C2-S2-C3	99.7(3)

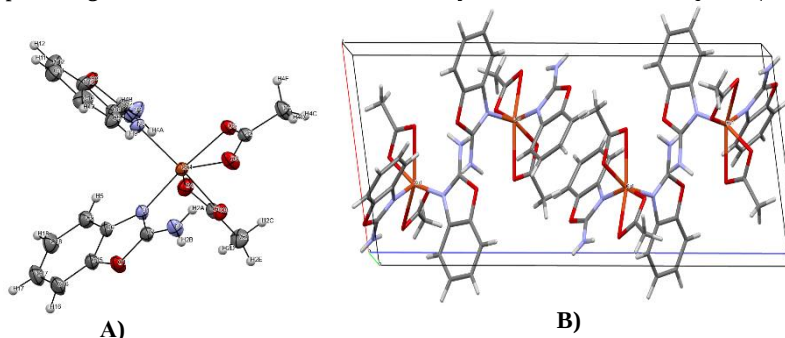
Co1-N2-C1	127.9(3)	C5-C4-O2	121.1(4)	C1'-S1'-C2'	86.8(2)
N1-N2-C1	113.7(4)	O1-C4-O2	122.1(4)	C2'-S2'-C3'	101.4(3)
N2-N1'-C2'	111.5(4)	N2'-C1'-N3'	125.6(5)	Co1-O1-C4	107.4(3)
Co1-N2'-N1'	121.3(3)	N2'-C1'-S1'	112.9(3)	Co1-O1'-C4'	113.1(3)
Co1-N2'-C1'	125.0(3)	N3'-C1'-S1'	121.5(4)		

[CoL₂(CH₃COO)₂] kristalli strukturasida yuqoridagi IMVB lardan tashqari, L aminoguruhlarining vodorodi va atsido ligandning karbonil guruhining kislorodi orasidagi paydo bo'ladigan molekulalararo vodorod bog'lari (MAVB) ham vujudga keladi. Har bir [CoL₂(CH₃COO)₂] molekulyar kompleksi bunday MAVB orqali to'rtta qo'shni molekula bilan bog'lanib, tetraedrik shakldagi singoniyani hosil qiladi.

[CuL₂(CH₃COO)₂] kompleksining kristal va molekulyar tuzilishi

Yangi bis(asetato)-bis(2-aminobenzoksazol)kobalt(II) kompleksi sintez qilindi. Element tahlil ma'lumotlariga ko'ra, birikma tarkibi CuL₂(CH₃COO)₂ formulasiga to'g'ri keladi, L-2-aminobenzoksazol.

Sintez qilingan kompleksning tarkibi va tuzilishi element tahlil natijalari RSA asosida tasdiqlandi (Rasm 3).



3-rasm. Molekulaning tuzilishi (a) va uning kristalli tuzilishi (B)

Kristallografik ma'lumotlar: C₁₈H₁₈Cu₁N₄O₆, M = 450 g/mol, monoklinik singoniyali yashil kristallar, fazoviy guruh P1_{21/c1}, a = 8.9724(2), b = 9.25781(19), c = 23.7971(5) Å, α = 90°, β = 100.021(2)°, γ = 90°, V = 1976 Å³, Z = 8, D_{cal} = 1.535 g/sm³. Kristal o'lchamlari: 0.36 × 0.24 × 0.17 mm³ (Jadval 4)

Kompleksning kristall tuzilishi (4-rasm) kompleks tarkibida ikkita atsetat atsetoligandlari bilan ion bog' bilan bog'langan, ikkita ligand molekulasini bilan koordinatsion bog' bilan bog'langan, markazda bitta Cu atomi borligi aniqlandi.

4-jadval

[CuL₂(CH₃COO)₂] strukturasini uchun RSA tajribasining asosiy kristallografik parametrlari va xarakteristiklari

Tuzilishi	[CuL ₂ (CH ₃ COO) ₂]
Molekulyar formulasi	Cu ₁ C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₆
M _r , g/mol ⁻¹	450
Singoniya	Моноклиник
Fazoviy guruh	P1 _{21/c1}
Z	8
a, b, c, Å	a = 8.9724(2), b = 9.25781(19), c = 23.7971(5)
α, β, γ (°)	α = 90°, β = 100.021(2)°, γ = 90°
V, Å ³	1976(7)
ρ, g/cm ³	1.535
Kristal o'lchamlari (mm)	0.36 × 0.24 × 0.1
T, K	293
O'lchov oralig'i	2.56–28.33
Cheklash h, k, l	-14/14, -34/36, -10/10
T _{min} , T _{max}	0.636, 0.799
μ _{exp} (mm ⁻¹) (MoKα)	1.385
Jami mulohazalar	37602
Mustaqil aks ettirish	4605
qaytarilishlar soni c I > 2σ(I)	4513
R _{int}	0.0233
Qayta tiklanadigan parametrlar	238
Kuzatilgan qaytarilishlar [F ² ≥ 2σ(F ²)]	9925
R ₁ , wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0276, 0.0754
Moslashganlik sifati	1.061
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.615, -0.471

[CuL₂(CH₃COO)₂] kristallida buzilgan tetraedrning uchlarida Cu(II) ioniga 2-aminobenzoksazol halqalarining ikkita azot atomini va atsetat atsidoligandlarining ikkita kislorod atomini koordinatsiyalovchi molekulyar tuzilishga ega. Bog' uzunligi Co^I-O⁶ (2.647(3) Å) va Co^I-O⁴ (2.453(2) Å) bir-biridan farq qiladi. Bunga sabab, N₂-H ... O⁶ va N₄-H ... O⁴ tipidagi ichki molekulyar vodorod bog'lari mavjudligi (IMVB) tufayli, ularda atsetat guruhining kordinatsiyalangan kislorod atomlari va ekzotsiklik amino guruhlarining vodorod atomlari orasida tortilish kuzatiladi (5-jadval).

Bunday IMVB larning mavjudligi tetraedrning bog'lanish burchaklarining qisqarishiga 98.69(1)° (O⁶-Co^I-N¹) va 99.72(1)° (O⁴-Co^I-N³), nazariy burchaklarga yaqin bo'lgan O⁴-Co^I-N¹ (102.51(1)°) va O⁶-Co^I-N³ (111.97(1)°), va burchaklari kattalashgan N¹-Co^I-N³ (91.57(2)°) va O⁵-Co^I-O³ (91.49(1)°), O³-Co^I-O⁴ (58.55(1)°) holatlarga olib keladi (jadval 5).

5-jadval

Strukturadagi vodorod bog'larining geometriyasi [CuL₂(CH₃COO)₂]

Bog'	Atomning operatsiyasi A	Masofa, Å	D...H	H...A	Burchak AHD,
D-H...A		D...A			
MAVB					
N ² -H ^{2A} ...O ⁶		2.829(5)	0.82(6)	2.05(6)	174.47
N ⁴ -H ^{4A} ...O ⁴		2.795(5)	0.880	2.018	159.69
IMVB					
N ² -H ^{2B} ...O ⁶	x-0.5; 1.5-y; z-0.5	2.791(5)	0.97(5)	1.83(5)	164.55
N ⁴ -H ^{4B} ...O ⁵	x; 1-y; 0.5+z	2.800(5)	0.880	1.981	171.05

6-jadval

[CuL₂(CH₃COO)₂] kristalli strukturasi yuqoridagi IMVB lardan tashqari, L aminoguruhlarining vodorodi va atsido ligandning karbonil guruhining kislorodi orasidagi paydo bo'ladigan molekulararo vodorod bog'lari (MAVB) ham vujudga keladi. Har bir [CuL₂(CH₃COO)₂] molekulyar kompleksi bunday MAVB orqali to'rtta qo'shni molekula bilan bog'lanib, tetraedrik shakldagi singoniyani hosil qiladi.

Xulosa. Sintez qilingan kompleks birikmalarda metall atomlari Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn ligand 2-aminobenzoksazol molekuladagi azot atomi opqali koordinatsiyaga uchrashi ko'psatildi. Kompleks birikmalarning geometrik tuzilishi tetraedrik shaklda ekanligi aniqlandi. RSA yordamida [CoL₂(CH₃COO)₂], va [CuL₂(CH₃COO)₂] birikmalari uchun kristal tuzilishlari aniqlandi va markaziy atomlarning koordinasion sonlari to'rtga teng bo'lib qiyshaygan tetraedrik tuzilishni namoyon qilishi tasdiqlandi.

ADABIYOTLAR

1. Assefa Z., Yaita T., Haire R.G., Tachimori S. Intramolecular energy transfer in actinide complexes of 6-methyl-2-(2-pyridyl)-benzimidazole (biz): comparison between Cm³⁺ and Tb³⁺ systems // J. Solid State Chem. - New York, 2005. -№2(178). - P.505-510.
2. V. Paredes-García, S. Gaune, M. Saldías, M.T. Garland, R. Baggio, A. Vega, M. Salah El Fallah, A. Escuer, E. Le Fur, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine. Solvatomorphs of dimeric transition metal complexes based on the V₄O₁₂ cyclic anion as building block: Crystalline packing and magnetic properties. Inorganica Chimica Acta. 2008. Vol. 361. -P. 3681-3689.
3. F.H. Allen. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising // Acta Crystallogr. Sect. B. 2002. Vol. 58. -P. 380.
4. L. Bartošová, Z. Padeřlková, E. Rakovsky', P. Schwendt. Synthesis and crystal structure of two copper(II) complexes with coordinated decavanadate ion. Polyhedron. 2012. Vol. 31. -P.565-569.
5. J.L. Ferreira da Silva, M.F. Minas da Piedade, M.T. Synthesis and crystal structure of two copper(II) complexes with coordinated decavanadate ion. Duarte // Inorg. Chim. Acta. 2003. Vol. 356. -P. 222.
6. Hai-Yang Guo, Ting-Ting Zhang, Po-Han Lin, Xiao-Zhang, Xiao-Bing Cui, Qi-Sheng Huo and Ji-Qing Xu. Preparation, structure and characterization of a series of vanadates // The Royal Society of Chemistry. 2016. DOI: 10.1039/c6ce02205g.
7. Xiao-Meng Lin, Xiao-Dong Feng, Yang Wang, Yong-Heng Xing, Li-Xian Sun, SiYue Wei, Zhan Shi. Polyoxidovanadate complexes: Synthesis, structures and catalytic oxidative bromination of phenol red // Journal of Coordination Chemistry. Published on Taylor & Francis. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00958972.2016.1247445>.



UDK: 541.49+547.794.3

Gulnaz KHOJABAEVA,
PhD student of the National University of Uzbekistan
E-mail: gulnazkhojabaeva@gmail.com
Aziza EREJEPOVA,
Master student of the National University of Uzbekistan
Batirbay TORAMBETOV,
PhD, Associate Professor of National University of Uzbekistan
Shakhnoza KADIROVA,
Doctor of chemical sciences, professor of National University of Uzbekistan

On the basis of the review of Candidate of chemical sciences, associate professor Azizov O.T.

IN SILICO PROGNOZIROVANIYE BIOLOGICHESKOY AKTIVNOSTI 2-AMINO-5-ETILTIO-1,3,4-TIADIAZOLA S ISPOL'ZOVANIEM VEB-RECURSA PASS ONLINE

Аннотация

В настоящем исследовании представлена теоретическая оценка потенциальной биологической активности 2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиадиазола, выполненная с использованием предсказательного программного обеспечения PASS Online. Анализ показал, что данное соединение обладает способностью модулировать ионный транспорт, ингибировать активность ферментов, проявляет антибактериальные свойства, а также оказывает другие терапевтически значимые эффекты. Полученные результаты представляют собой теоретическую основу для определения возможных направлений применения данного соединения.

Ключевые слова: PASS Online, биологическая активность, значение вероятности, 2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиадиазол, терапевтическое значение, ингибитор.

2-AMINO-5-ETILTIO-1,3,4-TIADIAZOLNING BIOLOGIK FAOLLIGINI PASS ONLAYN VEB-RESURSI ORQALI IN SILICO BASHORAT QILISH

Аннотация

Ushbu tadqiqot PASSOnline bashoratli dasturi yordamida o'tkazilgan 2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиадиазолning potentsial biologik faolligini nazariy baholashni taqdim etadi. Tahlil shuni ko'rsatdiki, birikma ion tashish modulyatsiyasi, ferment ingibitor faolligi, antibakterial xususiyatlar va boshqa terapevtik ahamiyatga ega ta'sirlarni namoyish etadi. Ushbu natijalar ushbu birikmaning potentsial qo'llanilish sohaslarini aniqlash uchun nazariy asos yaratadi.

Kalit so'zlar: PASSOnline dasturi, biologik faollik, ehtimollik qiymati, 2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиадиазол, terapevtik ta'sir, ingibitor.

IN SILICO PREDICTION OF THE BIOLOGICAL ACTIVITY OF 2-AMINO-5-ETHYLTHIO-1,3,4-THIADIAZOLE USING PASS ONLINE WEB RESOURCE

Annotation

This study presents a theoretical evaluation of the potential biological activities of 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole, conducted using the PASSOnline predictive software. The analysis revealed that the compound exhibits ion transport modulation, enzyme inhibitory activity, antibacterial properties, and other therapeutically significant effects. These results provide a theoretical foundation for identifying potential application areas of this compound.

Key words: PASS Online, biological activity, probability value, 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole, therapeutic implication, inhibitor.

Introduction. In the field of coordination chemistry, ligands play an indispensable role in determining the physicochemical properties, stability, and biological activity of complex compounds[1]. The metal center in these compounds often exhibits unique electronic properties due to the nature of its interactions with the ligands, which can be monodentate, bidentate, or polydentate[2]. The biological activity of coordination compounds is deeply influenced by the structure of ligands, donor atoms, and electronic characteristics[3].

Consequently, the ability to predict and optimize the biological activity of metal-ligand complexes, based on the specific properties of ligands, is of paramount importance across a range of disciplines. This capability is essential in the fields of chemistry and medicine for the rational design of metal-based therapeutics, including anticancer agents and antibiotics. Moreover, it has significant implications in agriculture, where it can be leveraged to enhance plant productivity through the use of stimulatory compounds, as well as in industrial applications, particularly in the development of anti-corrosion coatings.

PASSOnline (Prediction of Activity Spectra for Substances) is a computational tool that uses molecular descriptors to predict the biological activity of a given compound. Through its advanced quantitative structure-activity relationship (QSAR) model, PASSOnline can provide valuable insights into the biological profiles of coordination compounds by analyzing the molecular features of ligands and their potential to interact with biological targets.

PASS [4-5] estimates that potential biological activities of compounds form a list of about 4000 reported biological activities with an average accuracy of 95%. The program uses as input data the compounds' structures as MOL or SDF files. The results for all predictions are given as a list of possible activities with two statistic values that reveal the probability of compounds belonging to active (Pa) and inactive (Pi) classes. In case of high Pa values, it could be assumed that there are closely related analogs in the PASS training set. On the other hand, compounds with Pa values lower than 0.5 will have not close analogs in training set and could be NCE.

This paper seeks to investigate the potential of PASSOnline in predicting the biological activity of 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole, with a specific emphasis on ligand-driven interactions and their influence on bioactivity.

Research methodology. The PASSOnline software was employed to predict the biological activity profile of the target compound, providing insights into its potential pharmacological properties. The chemical structure of 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole was constructed and visualized using Avogadro (version 4.2.1), a molecular modeling software employed for the generation and editing of three-dimensional molecular geometries, in preparation for biological activity prediction.

Analysis and results. The biological efficacy of 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole, along with the activities predicted by the PASSOnline program and their associated therapeutic implications, is presented in **Figure 1** and **Table 1**, respectively.

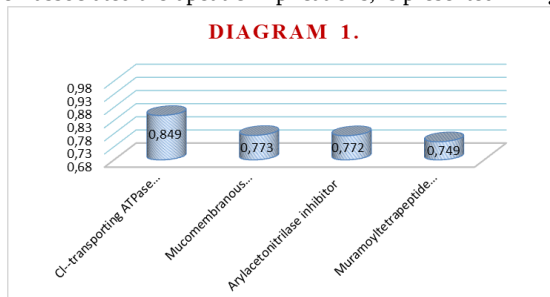


Table 1.

Predicted Activity	Interpretation	Therapeutic Implication
Cl-Transporting ATPase Activity	Modulation of chloride ion pumps (P-/V-ATPases)	Cystic fibrosis, renal disorders, epilepsy
Mucomembranous Protector	Protection of mucous membranes, anti-ulcer effects	Gastritis, colitis, mucosal inflammation
Arylacetonitrilase Inhibitor	Inhibition of nitrile-hydrolyzing enzymes	Antimicrobial, agricultural chemical applications
Muramoyltetrapeptidase Inhibitor	Interference with bacterial cell wall turnover	Antibacterial, especially against Gram-positive bacteria

The Cl⁻-transporting ATPases (often referred to as chloride pumps) are essential for maintaining cellular ion homeostasis, volume regulation, and acid-base balance. These ATPases are involved in the active transport of chloride ions across cellular membranes and are vital in various physiological processes, including renal tubular function, cystic fibrosis, and synaptic transmission in the nervous system. 1,3,4-Thiadiazole derivatives are believed to interact with these chloride pumps by binding to specific allosteric sites or the active catalytic site. The modulation of these pumps could offer therapeutic benefits, particularly in the treatment of diseases caused by defective chloride transport. For instance, cystic fibrosis, caused by mutations in the CFTR (Cystic Fibrosis Transmembrane Conductance Regulator) protein, is characterized by defective chloride ion transport. Although the primary mechanism of action for 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole is unclear, it may enhance chloride transport or correct defects in chloride pumps, thus improving mucociliary clearance and reducing the severity of respiratory symptoms [6].

Additionally, the role of chloride ion transport is critical in diseases like hypertension, where the disruption of ion balance can lead to pathological vascular tone regulation. By improving chloride transport mechanisms, 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole could represent a novel approach to the treatment of hypertension and related cardiovascular diseases.

Potential application: Treatment of chloride channelopathies such as cystic fibrosis and renal tubular acidosis, as well as cardiovascular diseases associated with abnormal chloride transport [7].

The ability of 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole to protect mucocellular membranes points to their use in therapeutic contexts where mucosal protection is needed. Gastrointestinal mucosa plays a crucial role in protecting against acidic gastric contents, microbial infection, and mechanical injury. In diseases such as gastric ulcers, ulcerative colitis, and inflammatory bowel disease (IBD), the protective mucosal barrier is often compromised. These compounds could work by enhancing mucin production—a gel-like substance that forms a protective layer over mucosal surfaces. 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole could also reduce inflammation by inhibiting pro-inflammatory cytokines, thus preventing damage to mucosal cells.

Moreover, they could provide antioxidant effects by neutralizing reactive oxygen species (ROS), which are implicated in mucosal injury and inflammation in diseases like ulcerative colitis and gastritis. There is increasing evidence supporting the use of antioxidants in the treatment of gastrointestinal diseases, and 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole may function by preventing oxidative damage to the mucosal lining, facilitating healing and recovery.

Potential application: Management of gastritis, gastric ulcers, ulcerative colitis, and other inflammatory gastrointestinal disorders. 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole could be used as part of a multi-drug regimen in combination with proton pump inhibitors or anti-inflammatory agents [8].

Arylacetonitrilase (AAN) plays a role in the degradation of nitriles, which are compounds containing a CN (cyanide) group. These compounds are often toxic, and their hydrolysis can release cyanide, a potent inhibitor of cellular respiration. Inhibition of AAN by 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole may prevent the breakdown of nitrile compounds, leading to potential applications in toxicology or bioremediation.

Moreover, certain nitrile-containing molecules are involved in the biosynthesis of plant hormones, so targeting arylacetonitrilase may provide a means to influence plant growth or pest control. The agrochemical potential of 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole can be extended to the design of selective inhibitors of this enzyme that act as herbicides or fungicides.

On the other hand, these inhibitors may also find applications in biological warfare defense or environmental cleanup, where the degradation of nitrile pollutants in water or soil may be an important step in detoxification.

Potential application: Development of **agrochemicals** and **bioremediation agents**, as well as potential use in **toxicity management** [9].

Muramoyltetrapeptidase is involved in the recycling of bacterial cell wall components, particularly peptidoglycan fragments, which are crucial for maintaining bacterial integrity. The inhibition of muramoyltetrapeptidase can disrupt bacterial cell wall synthesis, making it an effective target for antibacterial drug development. 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole could act as competitive inhibitors of this enzyme, binding to its active site and preventing it from breaking down muramoyl peptides. By inhibiting this process, the growth and replication of bacteria would be halted, leading to bacteriostasis or bactericidal effects. This mechanism offers an alternative to β -lactam antibiotics and could be effective against multidrug-resistant (MDR) pathogens, such as Methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) or vancomycin-resistant *Enterococci* (VRE).

Furthermore, the inhibition of muramoyltetrapeptidase could help combat biofilm formation - a key factor in bacterial virulence and resistance to antibiotics. Biofilm-associated infections are notoriously difficult to treat due to their reduced susceptibility to antibiotics, and compounds that target the biofilm matrix could have therapeutic value in treating chronic bacterial infections.

Potential application: Development of antibacterial agents to combat antibiotic-resistant bacteria and biofilm-associated infections [10].

Conclusion. The potential applications of 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole were elucidated based on its observed biological activities. The results suggest that this compound exhibits promising utility in both pharmaceutical development and agricultural practices.

REFERENCES

1. Lippard S.J., Berg J.M. 2009. Principles of Bioinorganic Chemistry. University Science Books.
2. Tietze L.F., Schuster M. 2009. Chemistry of Coordination Compounds. Wiley-VCH.
3. McCleverty J. A., Meyer T.J. 2004. The Chemistry of Coordination Compounds. Wiley-Interscience.
4. Filimonov D, Lagunin A.A, Glorizova T.A, Rudik A, Druzhilovskii D.S, Pogodin P.V, Prediction of the biological activity spectra of organic compounds using the pass online web resource. Chem Heterocycl Compd. 2014; 50:444–57. <https://doi.org/10.1007/s10593-014-1496-1>
5. Poroikov V.V. Computer-aided drug design: from discovery of novel pharmaceutical agents to systems pharmacology. Biochem Suppl Ser B Biomed.Chem. 2020; 14:216–27. <https://doi.org/10.1134/s1990750820030117>
6. <https://doi.org/10.1134/s1990750820030117>
7. Matysiak J. (2014). Biological activity of 1,3,4-thiadiazole derivatives. Current Organic Chemistry, 18(3), 304–330.
8. <https://www.eurekaselect.com/article/67445>
9. Singh A., Synthesis and antimicrobial activity of some new 1,3,4-thiadiazole derivatives. European Journal of Medicinal Chemistry, 2013. 64, 413–420.
10. Karami M., Khatami M. Inhibition of muramoyltetrapeptidase as a strategy for antibacterial drug development. International Journal of Antimicrobial Agents, 2015. 45(6), 543-551.
11. Silver L.L. Challenges of antibacterial discovery. Clinical Microbiology Reviews, 2011. 24(1), 71–109. <https://doi.org/10.1128/CMR.00030-10>
12. Sella A., Biofilm-targeting agents as a promising approach in the treatment of chronic bacterial infections. Current Medicinal Chemistry, 2018, 25(8), 982-999.



Феруз ШАПАТОВ,

Соискатель университета Альфраганус

Ровшан ИСМАИЛОВ,

Профессор Ташкентского государственного технического университета, к.ф.д

E-mail: r.i.ismailov1972@gmail.com

Охун ХАСАНОВ,

Доцент Ташкентского международного университета Кимё, PhD

На основе отзыва профессора А.А.Кадырова

2-BROMMETILOKSIRAN BILAN 1,3-DIFENILGUANIDIN ASOSIDAGI SFM OLIGOMERLANISHINING KINETIK QONUNİYATLARI

Аннотация

Ushbu maqolada 2-bromometiloksiranning 1,3-difenilguanidin bilan o'zaro ta'siri to'g'risidagi ma'lumotlar keltirilgan, unda o'z-o'zidan oligomerizatsiya nisbatan past haroratlarda oligomer sirt faol moddasini hosil qiladi. Turli molyar nisbatlarda 2-bromometiloksiranning 1,3-difenilguanidin bilan spontan oligomerlanish jarayonining kinetik qonuniyatlari keltirilgan. Oligomer sirt faol moddasining konversiyasiga erituvchilar tabiatining ta'siri ham o'rganildi. 2-bromometiloksiranning 1,3-difenilguanidin bilan reaksiyasini aniqlashtirish uchun dastlabki va yakuniy mahsulotlarning PMR-spektrlari qayd etildi, elementlar tahlillari o'tkazildi va oligomerlarning UF-spektrlari qayd etildi.

Kalit so'zlar: kinetika, oligomerlanish, 2-bromometiloksiran, 1,3-difenilguanidin, konversiya, tahlil, spektroskopiya.

KINETIC REGULARITIES OF OLIGOMERIZATION OF SURFACTANTS BASED ON 2-BROMOMETHYLOXIRANE WITH 1,3-DIPHENYLGUANIDINE

Annotation

This article presents data on the interaction of 2-bromomethyloxirane with 1,3-diphenylguanidine, which undergoes spontaneous oligomerization at relatively low temperatures to form an oligomeric surfactant. Kinetic regularities of the spontaneous oligomerization process of 2-bromomethyloxirane with 1,3-diphenylguanidine at different molar ratios are presented. The effects of the nature of solvents on the conversion of the oligomeric surfactant are also studied. To clarify the reaction of 2-bromomethyloxirane with 1,3-diphenylguanidine, PMR spectra of the initial and final products were recorded, elemental analysis was performed, and UV spectra of the oligomers were recorded.

Key words: kinetics, oligomerization, 2-bromomethyloxirane, 1,3-diphenylguanidine, conversion, analysis, spectroscopy.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ПАВ НА ОСНОВЕ 2-БРОММЕТИЛОКСИРАНА С 1,3-ДИФЕНИЛГУАНИДИНОМ

Аннотация

В данной статье приводятся данные взаимодействия 2-бромметилоксирана с 1,3-дифенилгуанидином, в котором происходит самопроизвольная олигомеризация при относительно невысоких температурах с образованием олигомерного поверхностно-активного вещества. Приведены кинетические закономерности процесса самопроизвольной олигомеризации 2-бромметилоксирана с 1,3-дифенилгуанидином при различных мольных соотношениях. Также исследованы влияния природы растворителей на конверсию олигомерного поверхностно-активного вещества. Для выяснения реакции взаимодействия 2-бромметилоксирана с 1,3-дифенилгуанидином были сняты ПМР-спектры исходных и конечных продуктов, проведен элементный анализ и сняты УФ-спектры олигомеров.

Ключевые слова: кинетика, олигомеризация, 2-бромметилоксиран, 1,3-дифенилгуанидин, конверсия, анализ, спектроскопия.

Введение. В работах [1-4] исследовалась кинетика взаимодействия дициандиамида с эпигалогенгидрином (ЭГГ) в диметилсульфоксиде при 333-393 К. Установлено, что скорость реакции прямо пропорциональна концентрации ЭГГ и дициандиамида. Энергия активации составляет 110 кДж/моль. Авторы полагают, что взаимодействие ЭГГ и дициандиамида протекает в две стадии. Сначала происходит присоединение двух молекул ЭГГ к аминогруппе дициандиамида, что сопровождается уменьшением интенсивности полос поглощения эпоксидной (840 см^{-1}) и аминогрупп (3200 и 1517 см^{-1}) и увеличением интенсивности полосы поглощения ОН-групп (3400 см^{-1}) в ИК-спектрах; на второй стадии протекает реакция между –ОН и нитрильными группами, в результате чего образуются фрагменты, содержащие $>\text{C}=\text{O}$ группы (1740 см^{-1}). Вклад межмолекулярной реакции –ОН и $-\text{C}\equiv\text{N}$ -групп преобладает над реакцией внутримолекулярной циклизации, о чем свидетельствует увеличение вязкости системы.

Рассмотрены процессы самопроизвольной олигомеризации ЭГГ с аминокислотами: бензоксазолином, его метилметакриловыми эфирами, α -аминокислотами. Изучена зависимость процесса олигомеризации от различных факторов (соотношение реагентов, температура, полярность реакционного растворителя, время). Получены шесть новых аммониевых олигомеров. Исследована кинетика реакции по выходу продукта в зависимости от концентрации ЭГГ, аминокислот и температуры. Определены уравнения кинетики реакции и установлено, что скорость

самопроизвольной олигомеризации практически пропорциональна молярной концентрации как ЭГГ, так и аминокосединений [5-11].

Целью исследования является изучение кинетических закономерностей олигомеризации поверхностно-активных веществ на основе 2-бромметилоксирана с 1,3-дифенилгуанидином и получение структурных данных полученного олигомера.

Методы исследования и полученные результаты. Установили, что при взаимодействии 2-бромметилоксирана (БМО) с 1,3-дифенилгуанидином (ДФГ) протекает процесс самопроизвольной олигомеризации при относительно невысоких температурах, при этом образуются олигомерные поверхностно-активные вещества (ПАВ). Олигомеризация БМО с ДФГ наблюдается до степени превращения 90-95% [12-15].

Исследования влияния растворителей на реакцию самопроизвольной олигомеризации показало, что с увеличением полярности среды скорость олигомеризации растет. Это явление можно объяснить тем, что лимитирующей стадией в изучаемой системе является реакция Меншуткина, для которой характерно увеличение скорости полимеризации с ростом полярности растворителя (рис. 1). Для проведения реакции в гомогенных условиях дальнейшие исследования проводили в этаноле.

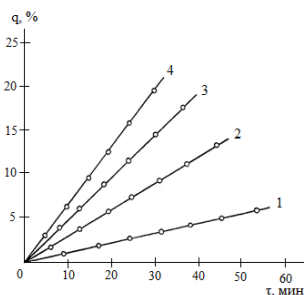


Рис. 1. Влияние природы растворителей на конверсию олигомерного ПАВ на основе БМО с ДФГ при эквимольном соотношении, $T=313\text{K}$; 1-диоксан; 2-ацетон; 3-этанол; 4-вода.

Для определения основных кинетических характеристик процесс самопроизвольной олигомеризации БМО с ДФГ проводили при различных мольных соотношениях исходных компонентов. Результаты исследований показали, что наибольший выход олигомера достигается при эквимольном соотношении реагирующих веществ. На основании полученных результатов определен порядок реакции по компонентам самопроизвольной олигомеризации, протекающей при взаимодействии БМО с ДФГ, и оказались равной единице как по БМО, так и по ДФГ (рис. 2-4).

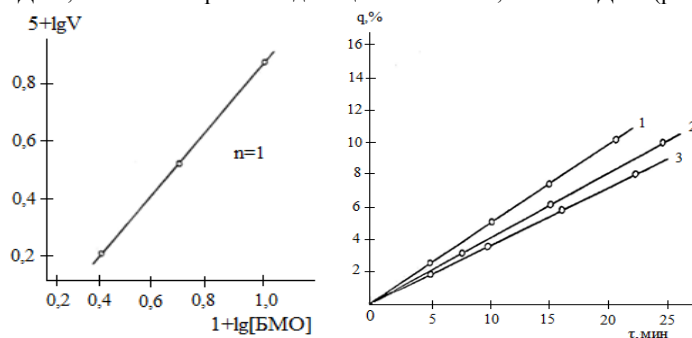


Рис. 2. Зависимость конверсии олигомерного ПАВ на основе БМО с ДФГ от концентрации БМО при 313K, среда –этанол. БМО:ДФГ (моль/л): 1-1:1; 2-0,5:1; 3-0,25:1.τ

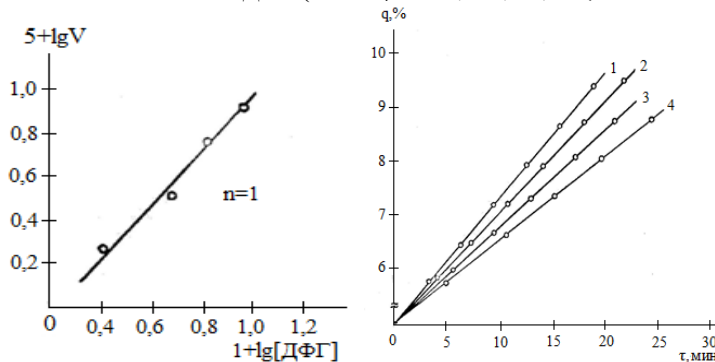


Рис. 3. Зависимость конверсии олигомерного ПАВ на основе БМО с ДФГ от концентрации ДФГ, среда-этанол, $T=313\text{K}$, БМО:ДФГ (моль/л): 1-1:1; 2-1:0,75; 3-1:0,5; 4-1:0,25.

На основании кинетических исследований скорость реакции самопроизвольной олигомеризации БМО с ДФГ описывается уравнением второго порядка $V=K[\text{БМО}][\text{ДФГ}]$.

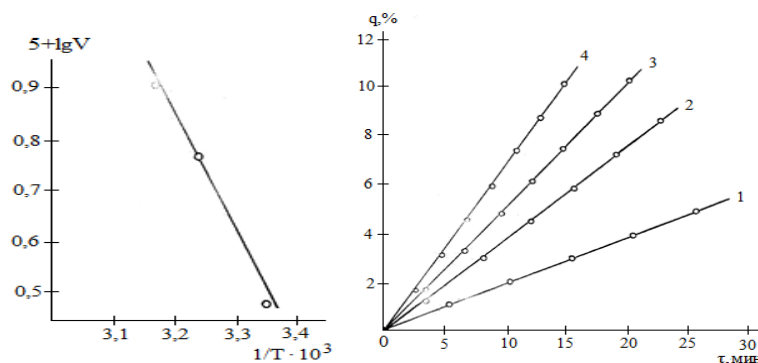


Рис. 4. Зависимость конверсии олигомерного ПАВ на основе БМО с ДФГ при эквивалентном соотношении исходных компонентов от температуры. Среда-этанол. 1-298К; 2-308К; 3-313К; 4-323К.

Экспериментально установлено, что с увеличением температуры скорость олигомеризации растет (рис. 4). Зависимость ее от обратного значения температур в интервале 298-323К для БМО с ДФГ подчиняется уравнению Аррениуса. Из графической зависимости $\lg V$ от $1/T$, представленной на рис. 4, была вычислена суммарная энергия активации самопроизвольной олигомеризации БМО с ДФГ равная 48,7 кДж/моль.

Для выяснения реакции взаимодействия БМО с ДФГ были сняты ПМР-спектры исходных и конечных продуктов, проведен элементный анализ и сняты УФ-спектры полученных реакционноактивных олигомерных ПАВ.

Результаты ПМР-спектра БМО (рис. 5 а) показывают протоны группы $-\text{CH}_2\text{Br}$ из-за неэквивалентности и взаимодействия с соседним протоном эпокси кольца дают сложный мультиплет с центром 3,5 м.д., а протоны эпокси кольца дают мультиплет с центром 2,5-3,3 м.д. Из рис. 5 (б) ПМР-спектры дифенилгуанидина видно, протоны ДФГ проявляются в виде мультиплета с центром 7,18 м.д. Сигналы активных протонов группы $-\text{NH}$, обмениваясь с дейтерием в данной области ПМР, не наблюдаются.

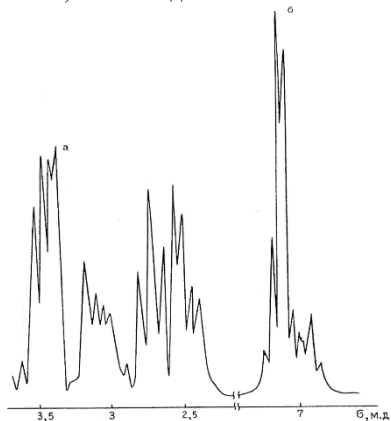


Рис. 5. ПМР-спектры БМО (а) и ДФГ (б)

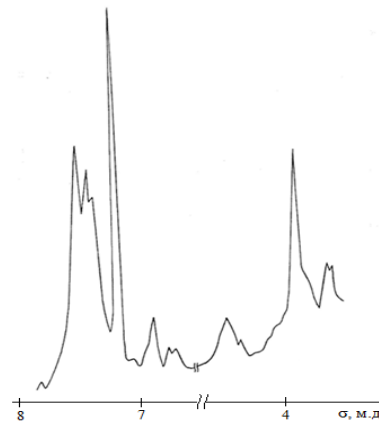


Рис. 6. ПМР-спектр олигомера на основе БМО с ДФГ.

В ПМР-спектре олигомерного ПАВ (рис. 6), полученного на основе соединения БМО с ДФГ проявляются сигналы протонов дифенилгуанидина в виде мультиплета с центром 7 м. д. и протонов БМО групп $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}$ и N^+CH_2 мультиплет с центром 3,8 м. д., по-видимому, сигналы активных водородов группы NH наблюдаются при 4,38 м. д.

Как отмечалось выше, при взаимодействии БМО с азотсодержащими мономерами, за счет высокой реакционной способности атома брома БМО и нуклеофильности азотсодержащего мономера, появляется положительный заряд на атоме азота (отрицательный заряд на атоме брома) в промежуточном продукте, который способствует усилению активности функциональных групп, что в свою очередь приводит к увеличению скорости реакции. С другой стороны лимитирующей стадией реакции самопроизвольной олигомеризации является образование цвиттер-ионов по реакции Меншуткина.

Наличие аммониевой группы в структуре олигомерного ПАВ на основе БМО с ДФГ было показано снятием его УФ-спектров. Так, в области 246-248 нм имеются полосы поглощения, характерные для аммониевой группы (рис. 7).

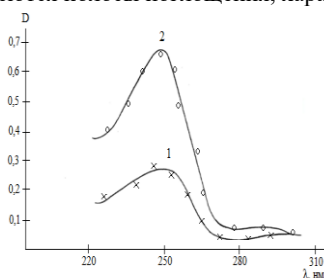
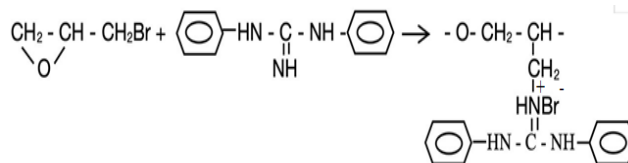


Рис. 7. УФ-спектры олигомера, полученного на основе взаимодействия БМО с ДФГ при различных концентрациях в этаноле. 1-0,5 моль/л; 2-1,0 моль/л, при 293К.

На основании кинетических, химических исследований (табл. 6) и данных ПМР-спектроскопических исследований, а также учитывая литературные данные, протекание реакции взаимодействия БМО с ДФГ можно представить по следующей схеме:



Для косвенного доказательства предлагаемой схемы реакции были проведены экспериментальные исследования по взаимодействию БМО с мочевиной, тиомочевиной, дифенилмочевиной, дифенилтиомочевиной. Установлено, что реакция взаимодействия БМО с дифенилтиомочевиной идет, а с остальными нет, что подтверждает участие в реакции лишь NH группы C=NH, по выше предложенной схеме.

Вывод. Таким образом, в работе приводится взаимодействие 2-бромметилоксирана с 1,3-дифенилгуанидином где происходит самопроизвольная олигомеризация с образованием олигомерного ПАВ. Найдены кинетические закономерности процесса самопроизвольной олигомеризации при различных мольных соотношениях. Вычислены значения энергии активации и порядок реакции самопроизвольная олигомеризации. Спектроскопическими методами исследования доказаны структуры полученных олигомерных ПАВ на основе БМО с ДФГ.

ЛИТЕРАТУРА

1. K.Sashidhara, A.Kumar, K.Bhaskara Rao, V.Kushwaha, K.Saxena, P.Murthy. In vitro and in vivo antifilarial activity evaluation of 3,6- epoxy [1,5] dioxins: A new class of antifilarial agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. -2012. №22. -P. 1527-1532.
2. G.N.Merrill. The gas-phase reactivity of epichlorohydrin with hydroxide. *Journal Phys. Org. Chem.* -2004. №17. -P. 241-248.
3. Каркозов В.Ф. Кинетика взаимодействия дицианамида с эпихлоргидрином // *Хим.технол. свойства и применение пластмасс: Сб.науч.тр.* -Ленинград. -1981 - С. 53-58.
4. Николаев А.Ф., Каркозов В.Г., Морозов А.Г. Кинетика взаимодействия дицианамида с эпихлоргидрином // *Журн.прикл.химии.* - Ленинград, 1980. - №5. - С.1799-1801.
5. A.I.Ismailov, N.Edgorov, N.S.Amirkulov. Synthesis and study of the properties of oligomeric surfactants based on epichlorohydrin with nitrogen- and silicon-containing furan compounds // *Republic. scientific-practical conf. "Current state and prospects for the development of colloidal chemistry and nanochemistry in Uzbekistan"*. -2014. -Tashkent. -P. 126-127.
6. Фозилов С.Ф, Мавлонов Б.А., Ериев О.М. О флокулирующем действии ионогенных полимеров на основе продуктов взаимодействия эпихлоргидрина с бензоксазолинонами // *Узб.хим.журн.* -Ташкент. -1997. - №2. - С.45-47.
7. С.Ф.Фозилов, Н.У.Шарипова, Г.Н.Султонов. Исследование самопроизвольной полимеризации эпихлоргидрина с бензоксазолинонами и альфа-аминокислотами // *Молодой ученый.* -2014. -№6(65). -С.62-64.
8. M.Izadi, H.Mardani, H.Roghani-Mamaqani, M.Salami-Kalajahi, K.Khezri. Hyperbranched Poly(amidoamine)-Grafted Graphene Oxide as a Multifunctional Curing Agent for Epoxy-Terminated Polyurethane Composites // *Chemistry Select.* - 2021. №6. -P. 2692-2699.
9. V.V.Kireev, Y.V.Bilichenko, R.S.Borisov, J.Mu, D.A.Kuznetsov, A.V.Eroshenko, S.N.Filatov, I.S.Sirotnin. Synthesis of Bisphenol A Based Phosphazene-Containing Epoxy Resin with Reduced Viscosity // *Polymers (Basel)*. -2019.
10. D.S.McGuinness. Olefin oligomerization via metallacycles: dimerization, trimerization, tetramerization, and beyond // *Chem. Rev.* -2011. №3. -P. 2321-2341.
11. Levanova E.P., Vilms A.I., Bezborodov V.A., Babenko I.A., Sosnovskaya N.G., Istomina N.V., Albanov A.I., Russavskaya N.V., Rozentsveig I.B. Synthesis of poly-dentate chalcogen-containing ligands using the system hydrazine hydrate-base // *Russ. J. Gen. Chem.* -2017. №3. -P. 396-401.
12. Б.А.Мухамедгалиев, Ф.Б.Абдукадиров, Р.И.Исмаилов. Полимерные антипирены // - Ташкент, ТАСИ, -2022.
13. Исмаилов Р.И., Азизов Т.А., Хасанов Б.Б., Усманов М.Х. Изучение механизма синтеза олигомерного антипирена на основе 3-хлор-2-оксипропана с 2,4,6-триамино-1,3,5-триазином // *Проблемы текстиля.* -2010. -№1. -С.45-49.
14. R.I.Ismailov, A.Kh.Abdukakhkhorov, A.I.Ismailov, O.Kh.Khasanov. Study of kinetic regularities of oligomerization of epiodhydrine with N, N'-diphenylguanidine // *Technical science and innovation.* -Tashkent. -2022. -№1. -P. 14-21.
15. R.I.Ismailov. Synthesis and Mechanism of the Preparation of Polymeric Cationic Surface-Active Substances // *International journal of chemical and physical sciences.* -2015. -№2. -P.93-98.



UDC: 665.775.4

Nafisa YULDASHEVA,
Islom Karimov nomidagi Toshkent davlat texnika universiteti
Lola YUSUPOVA,
Toshkent kimyo-texnologiya instituti
E-mail: lyusupova488@gmail.com

O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti ilmiy xodimi, PhD B. Raximov taqrizi asosida

TABIIY TOG' JINSI KONLARIDAN AJRATIB OLINGAN BITUMNING FIZIK-KIMYOVIIY XOSSALARINI O'RGANISH

Аннотация

Tabiiy bitumning tuzilish moslashuvchanligi va ishlash xususiyatlarini yaxshilash maqsadida formalin yordamida o'zgartirish tadqiq etildi. Cho'kindi jinslardan ajratib olingan bitumga yuqori harorat va bosim ostida kimyoviy ishlov berilib, metilol guruhlari kiritildi. Bu jarayon ko'proq elastik polimer kabi tarmoq hosil qilishga qaratilgan edi. Laboratoriya sinovlari shuni ko'rsatdiki, o'zgartirilgan bitum yumshatish nuqtasining ko'tarilishi va kirish qiymatlarining pasayishi bilan tasdiqlanadigan yuqori issiqlik barqarorligi va tuzilish mustahkamligiga ega bo'ldi. Spektroskopik va mikroskopik tahlillar sezilarli molekulyar va morfologik o'zgarishlarni, jumladan qutbli funksional guruhlarning shakllanishi va ko'proq o'zaro bog'langan sirt tuzilishini tasdiqladi. Ushbu natijalar shuni ko'rsatdiki, formalin bilan o'zgartirish tabiiy bitumning elastikligi va ishlash imkoniyatlarini oshirishning samarali usuli bo'lib, uni zamonaviy yo'l qoplamalari uchun moslashtirishga imkon beradi.

Kalit so'zlar: Tabiiy bitum, ekstrakt, FTIR, SEM, yumshash harorati, duktilnost, penetratsiya.

STUDY OF THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF BITUMEN EXTRACTED FROM NATURAL ROCK DEPOSITS

Annotation

The modification of natural bitumen using formalin was investigated to improve its structural flexibility and performance characteristics. Bitumen extracted from sedimentary rock was chemically treated under elevated temperature and pressure to introduce methylol groups, aiming to form a more elastic polymer-like network. Laboratory tests revealed that the modified bitumen exhibited greater thermal stability and structural rigidity, supported by increased softening point and reduced penetration values. Spectroscopic and microscopic analyses confirmed significant molecular and morphological changes, including the formation of polar functional groups and a more interconnected surface structure. These findings suggest that formalin modification is an effective method for enhancing the elasticity and performance potential of naturally sourced bitumen, making it suitable for modern pavement applications.

Key words: Natural bitumen, extract, FTIR, SEM, softening point, ductility, penetration.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИТУМА, ИЗВЛЕЧЕННОГО ИЗ ПРИРОДНЫХ ПОРОДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Аннотация

Модификация формалина была исследована с целью улучшения структурной гибкости и эксплуатационных свойств природного битума. Битум, извлеченный из осадочных пород, подвергся химической обработке под воздействием высокой температуры и давления для введения метилольных групп. Целью этого процесса было создание сети, более похожей на эластичный полимер. Лабораторные испытания показали, что модифицированный битум обладает более высокой термической стабильностью и структурной прочностью, о чем свидетельствует повышение температуры размягчения и снижение показателей пенетрации. Спектроскопический и микроскопический анализ подтвердил значительные молекулярные и морфологические изменения, включая образование полярных функциональных групп и более взаимосвязанную структуру поверхности. Полученные результаты свидетельствуют о том, что модификация формалином является эффективным методом повышения эластичности и укладываемости природного битума, что делает его пригодным для современных дорожных покрытий.

Ключевые слова: Природный битум, экстракт, ИК-Фурье, СЭМ, температура размягчения, пластичность, пенетрация.

Kirish. Bitum – yopishqoqlik xususiyati, egiluvchanligi va suvga chidamliligi tufayli yo'l qurilishi va gidroizolyatsiyada keng qo'llaniladigan qovushqoq-elastik, termoplastik materialdir [1]. An'anaviy usulda bitum neftni fraksiyalab haydash orqali olinadi. Biroq, neft resurslarining narxi oshishi, atrof-muhit muammolarining kuchayishi va barqaror materiallarga bo'lgan ehtiyoj muqobil manbalarga, jumladan, tabiiy tog' jinslaridan olinadigan bitumga bo'lgan qiziqishni oshirdi [2-4].

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Tabiiy bitum, ya'ni mahalliy yoki tog' bitumi slanes, qumtosh, ohaktosh kabi cho'kindi jinslar tarkibida uchraydi. Bu yotqiziqqlar geologik vaqt davomida bosim, harorat va mikroorganizmlar ta'sirida organik moddalarning o'zgarishi natijasida hosil bo'ladi. Tabiiy bitum tarkibida odatda smolalar va asfaltlenlar ko'p bo'lib, bu unga o'ziga xos fizik-kimyoviy xususiyatlar beradi. Biroq, bu materiallar ko'pincha yuqori qattqlikka, past elastiklikka va haroratga kam sezgirlikka ega bo'lib, bu ularning bevosita yo'l qoplamalari muhandisligida qo'llanilishini cheklashi mumkin [5-7].

Ushbu kamchiliklarni bartaraf etish va tabiiy bitumning samaradorligini oshirish uchun kimyoviy modifikatsiya usullari tobora ko'proq o'rganilmoqda. Istiqbolli yondashuvlardan biri bitumdagi aromatik va qutbli komponentlar bilan o'zaro ta'sirlashga oladigan reaktiv aldegid - formaldegiddan foydalanishdir. Metillash deb ataladigan jarayon orqali formaldegid bitum matritsasidagi faol vodorod atomlari, xususan, asfaltlenlar va qatronlar tarkibidagi vodorod atomlari bilan reaksiyaga kirishib, metilol (-CH-OH) funksional guruhlarini hosil qiladi. Bu guruhlar keyinchalik polikondensatsiya reaksiyasiga kirishib, ko'proq elastik, ko'ndalang bog'langan tarmoq tuzilmasini hosil qilishi mumkin [8-10].

Ushbu o'zgarish bitumning elastikligi, egiluvchanligi va issiqlik barqarorligini sezilarli darajada oshirish imkoniyatiga ega bo'lib, uni zamonaviy yuqori samarali qoplamalar uchun yanada moslashtiradi. Kuchaytirilgan elastik xususiyatlarga ega bo'lgan modifikatsiyalangan bitum past haroratlarda yorilishga va yuqori haroratlarda g'adir-budur bo'lib qolishga yaxshiroq qarshilik ko'rsatadi, bu esa yo'l qoplamalarining xizmat muddatini uzaytiradi [11].

Bir qator tadqiqotlar bitum reologiyasini yaxshilashda aldegid asosidagi modifikatorlarning samaradorligini tasdiqladi. Biroq, aksariyat tadqiqotlar neftdan olingan bitumga qaratilgan bo'lib, kimyoviy modifikatsiyalangan tabiiy bitumning xususiyatlari, ayniqsa formaldegid ta'sirida elastiklikni oshirish nuqtai nazaridan cheklangan ma'lumotlar mavjud [12].

Ushbu tadqiqotda bitum neftli tog' jinsidan xloroform yordamida ajratib olindi va yuqori bosim hamda harorat ostida formalin (formaldegidning suvli eritmasi) bilan kimyoviy modifikatsiya qilindi. Asosiy maqsad formalin modifikatsiyasi tabiiy bitumning elastiklik xususiyatlariga qanday ta'sir ko'rsatishini o'rganishdir. Modifikatsiya jarayoni, funksional guruhlarining shakllanishi, mikrostruktura va elastiklikning o'zgarishi FTIR spektroskopiya va SEM tasvirlash yordamida qo'llab-quvvatlangan holda, penetratsiya, cho'ziluvchanlik va yumshash nuqtalarini o'lchash orqali baholanadi. Tadqiqot natijalari moslashuvchan qoplama tizimlarida modifikatsiyalangan tabiiy bitumni iqtisodiy jihatdan samarali va elastik bog'lovchi sifatida qo'llashning maqsadga muvofiqligini baholashga qaratilgan [13].

Tadqiqot metodologiyasi. *Materiallar:* Farg'ona vodiysi hududidagi Chimiyon konidan bitumli moddalar mavjud bo'lgan tabiiy tog' jinslari namunalar olindi. Tog' jinslari bir xil ajratib olinishi uchun 2 mm dan kichik zarrachalargacha maydalanib, elakdan o'tkazildi. Bitumli organik moddalarga nisbatan yuqori tanlovchanligi tufayli analitik darajadagi xloroform (CHCl₃) ekstraksiya eritmasi sifatida qo'llanildi. Kimyoviy o'zgartirish uchun esa modifikatsiyalovchi vosita sifatida formalin eritmasi (37% li suvli formaldegid) ishlatildi.

Bitumni ajratib olish: Bitum maydalangan tog' jinslaridan Sokslet ekstraksiya apparati yordamida ajratib olindi. Taxminan 100 gramm namuna ekstraktorga joylashtirilib, 8 soat davomida xloroform bilan uzluksiz refluks qilindi. Keyin erigan bitumli eritma rotorli bug'latgich (Büchi Rotavapor R-300) yordamida pasaytirilgan bosim ostida 50°C haroratda konsentratsiyalandi. Xloroformda eriydigan moddaning miqdori xom tog' jinsining og'irligiga nisbatan 22,5-24,5% oralig'ida qayd etildi.

Formalin bilan kimyoviy modifikatsiyalash: Ajratib olingan bitum teng miqdordagi formalin bilan birga zanglamaydigan po'latdan yasalgan yuqori bosimli reaktorga (Parr asbob, 300 ml) joylashtirildi. Modifikatsiya jarayoni quyidagi sharoitlarda amalga oshirildi: Temperature: 120 °C

- Bosim: 15 atm

- Jarayon vaqti: 6 soat

Bu jarayonda asfaltlen va smolalardagi aromatik halqalarning elektrofil almashinuvi natijasida molekula tarkibiga metilol (-CH₂OH) guruhlarini kiritildi. Mahsulot tayyor bo'lgach, kondensatsiya reaksiyalarini tezlashtirish va modifikatsiyalangan tuzilmani barqarorlashtirish uchun ochiq idishda 120 °C haroratda 4 soat davomida termik suvsizlantirish amalga oshirildi.

Fizik xususiyatlarni sinash: Modifikatsiyadan oldin va keyin bitumning fizik xatti-harakati va elastik xususiyatlarini baholash uchun quyidagi standart sinovlar o'tkazildi:

- Penetratsiya sinovi (ASTM D5): Qattqlikni o'lchash uchun standart penetrometr yordamida 25 °C haroratda o'tkazildi.

- Cho'ziluvchanlik sinovi (ASTM D113): Uzilishdan oldingi cho'zilishni o'lchash uchun duktilometr yordamida 25 °C haroratda o'tkazildi.

- Yumshash nuqtasi sinovi (ASTM D36): Issiqlikka chidamlilikni baholash uchun halqa va shar usuli yordamida aniqlandi. Spektroskopik va mikroskopik tahlil

- FTIR tahlili: Modifikatsiya paytida hosil bo'lgan funksional guruhlarini aniqlash uchun Bruker Alpha II FTIR spektrometri (ATR rejimi) yordamida 4000-400 sm⁻¹ oralig'ida amalga oshirildi.

- SEM tahlili: Yuza morfologiyasi JEOL JSM-6390 skanerlovchi elektron mikroskop yordamida ×1000 dan ×5000 gacha kattalashtirishlarda o'rganildi.

- EDS (Energiya tarqatuvchi rentgen spektroskopiyasi): Element tarkibini aniqlash uchun SEM bilan birgalikda amalga oshirildi.

Tahlil va natijalar. Tabiiy bitumning fizik xususiyatlariga formalin modifikatsiyasining ta'siri standart penetratsiya, cho'ziluvchanlik va yumshash nuqtasi sinovlari orqali baholandi. Natijalar 1-jadvalda aks ettirilgan.

Modifikatsiyadan so'ng penetratsiya qiymati sezilarli darajada pasaydi, bu esa bitumning qattiqligi va strukturaviy zichligi oshganligini ko'rsatadi. Bu hodisa aromatik tuzilmalar va metilol guruhlarini o'rtasida kesishgan tarmoqlarning hosil bo'lishi natijasida yuz beradi, chunki bu tarmoqlar molekulyar zanjirlarning harakatlanishini kamaytiradi.

Tadval- 1.

Tabiiy bitumning modifikatsiyagacha va modifikatsiyadan keyingi fizik xossalari

Xususiyatlari	Modifikatsiyalanmagan bitum	Modifikatsiyalangan bitum	O'zgarish (%)
Penetratsiya (25 °C, 0.1 mm)	70	52	-25.7%
Duktilnost (25 °C, cm)	80	62	-22.5%
Yumshash harorati (°C)	46	54	+17.4%

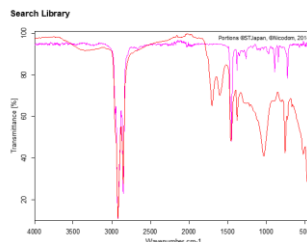
Shuningdek, cho'ziluvchanlik taxminan 22,5% ga kamaydi, bu esa bitum matritsasining cho'zilish qobiliyati pasayganligidan dalolat beradi. Garchi bu salbiy ko'rinsa-da, ushbu o'zgarish aslida plastik holatdan elastik xususiyatga o'tishni anglatadi, bu esa yuqori haroratli qo'llanishlarda foydalidir.

Yumshash harorati 8 °C ga ko'tarildi, bu esa issiqqa chidamlilik yaxshilanganligini ko'rsatadi. Bu modifikatsiyalangan bitumning yo'l qoplamasi yuqori haroratga ega bo'lganda ham o'z strukturaviy yaxlitligini saqlay olishini tasdiqlaydi, natijada g'ildirak izi hosil bo'lishi xavfi kamayadi.

Modifikatsiyalanmagan va modifikatsiyalangan bitumlarning FTIR spektrlari 1-rasmda ko'rsatilgan. Modifikatsiyalangan namunada quyidagi yangi yutilish chiziqlari paydo bo'ldi:

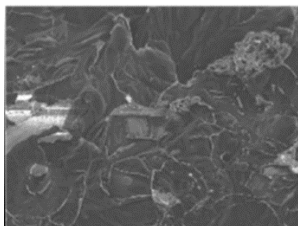
- $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$: oksidlanish yoki kondensatsiyalanish jarayonida hosil bo'lgan C=O (karbonil) cho'zilishiga mos keladi.
- $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$: C-O (gidroksil yoki efir) cho'zilishini ko'rsatib, metilol guruhi shakllanganligini tasdiqlaydi.

• $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$: reaktiv aromatik birliklarning strukturaviy qayta tuzilishi va kondensatsiyalanishi natijasida kuchaygan aromatik C=C cho'zilishi.



Rasm 1. Ekstraksiya yo'li bilan ajratib olingan bitumning IK tahlili

Ushbu o'zgarishlar formalinning aromatik halqalardagi faol vodorod atomlari bilan reaksiyaga kirishganini tasdiqlaydi. Bu jarayon molekulararo bog'lanishni yaxshilaydigan va elastiklikni oshiradigan qutbli funksional guruhlarining hosil bo'lishiga olib keladi.



Rasm 2. Ekstraksiya yo'li bilan ajratib olingan bitumning SEM tahlili

SEM tasvirlari modifikatsiyadan oldin va keyingi sirt morfologiyasida sezilarli farqlarni ko'rsatdi. Modifikatsiyalanmagan bitumning yuzi nisbatan silliq va bir xil bo'lib, kondensatsiyalangan asfaltli tuzilmalarga xos edi.

Aksincha, modifikatsiyalangan bitum g'adir-budur, notekisroq yuzaga ega bo'lib, ko'zga tashlanadigan mikroyoriqlar va burmalar mavjud edi. Bu esa murakkab tarmoq tuzilishining shakllanganligini anglatardi. Ushbu morfologik o'zgarish kuzatilgan qattqlik va yumshash haroratining ortishini asoslaydi.

EDS tahlili modifikatsiyalangan namunada C, S, Si, Al, Mg va Ca kabi elementlarning ko'proq mavjudligini aniqladi. Bu mineral qoldiqlar yoki reaksiya mahsulotlarining qo'shilganligini ko'rsatadi. Elementlar, ayniqsa kislorod tarkibli guruhlar bilan boyish, FTIR natijalariga mos keladi va kimyoviy o'zgarishni tasdiqlaydi.

Xulosa va takliflar. Ushbu tadqiqot formalin asosidagi kimyoviy modifikatsiya tabiiy tosh-kon bitumining fizik va tuzilmaviy xususiyatlarini sezilarli darajada o'zgartirishini ko'rsatdi. Metilol guruhlarining kiritilishi va keyingi choklash reaksiyalari issiqlikka chidamlilikni yaxshiladi. Bu yuqoriroq yumshash harorati (+17,4%) va qattqlikning oshishi (-25,7% kirish) bilan tasdiqlandi. Cho'ziluvchanlik pasaygan bo'lsa-da (-22,5%), yumshoq tuzilmadan elastikroq tuzilmaga o'tish bitumning yuqori harorat sharoitlarida ishlashini yaxshilaydi.

FTIR tahlili qutbli funksional guruhlar (C=O, C-O) hosil bo'lishini tasdiqladi. SEM tasvirlash esa modifikatsiyalangan namunada ko'proq geterogen va o'zaro bog'langan mikrotuzilmani aniqladi. EDS tahlili kimyoviy o'zgarishni yana bir bor qo'llab-quvvatlab, elementlar xilma-xilligining oshganligini ko'rsatdi.

Umuman olganda, formalin modifikatsiyasi tabiiy bitumning elastikligi va samaradorligini oshirishning istiqbolli yo'lini taklif etadi. Bu esa uni barqaror va yuqori samarali yo'l qoplamalarini qo'llash uchun potensial muqobil bog'lovchi moddaga aylantiradi.

ADABIYOTLAR

1. Alfe M., Gargiulo V., Ruoppolo G., et al. "Microstructural modifications in bitumens rejuvenated by oil from pyrolysis of waste tires." *Frontiers in Chemistry*, 2025, t. 12, s. 1512905. <https://doi.org/10.3389/fchem.2024.1512905>.
2. Blab R., Ahmad J., Shaffie E. "Performance of crumb rubber tire-modified bitumen for Malaysian climate regions." *Materials*, 2024, t. 17, №23, s. 5800. <https://doi.org/10.3390/ma17235800>.
3. Cheng P., Zheng C., Zhang Z. "Preparation and performance of bitumen modified by melt-blown fabric of waste mask." *Polymers*, 2024, t. 16, №1, s. 153. <https://doi.org/10.3390/polym16010153>.
4. Dyuryagina A., Byzova Y., Ostrovnoy K. "Increasing the adhesion of bitumen to mineral fillers via recycled polymer and surfactant." *Polymers*, 2024, t. 16, №5, s. 714. <https://doi.org/10.3390/polym16050714>.
5. Dyuryagina A., Degert A., Byzova Y. "Study of adhesion-cohesive interactions of modified bitumen compositions." *Polymers*, 2025, t. 17, №2, s. 199. <https://doi.org/10.3390/polym17020199>.
6. Ewa D. E., Ukpatu J. O., Etika A. A. "Evaluation of PET and polystyrene modified asphalt with rice husk ash filler." *Journal of Sustainable Construction Materials and Technologies*, 2024, t. 9, №1, s. 84–92. <https://doi.org/10.47481/jscmt.1166150>.
7. Ramdhani F., Subagio B. S., Rahman H. "Rheological analysis of micro rubber SIR 20 modified asphalt." *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2024, t. 1416, s. 012049. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1416/1/012049>.
8. Demchuk Y., Donchenko M., Astakhova O. "Effect of bisphenol-formaldehyde resin on physico-mechanical properties of road bitumen." *Chemistry and Chemical Technology*, 2024, t. 18, №1, s. 23–29. <https://doi.org/10.23939/chcht18.01.023>.
9. Shinde S. E., Hedao N. A. "Characterising the ageing behavior of bitumen modified with textile pyrolysis oil." *Revista Matéria*, 2024, t. 29, №3. <https://doi.org/10.1590/1517-7076-RMAT-2024-0119>.

10. Syrmanova K., Kaldybekova Z., Agabekova A. "Modification of petroleum bitumen with secondary polyethylene in the presence of vermiculite." *Indonesian Journal of Chemistry*, 2024, t. 24, №2, s. 530–542. <https://doi.org/10.22146/ijc.90881>.
11. Zhang J., Fang C., Chen M. "Performance and mechanism of GO/PU composite modified asphalt." *Scientific Reports*, 2025, t. 15, №1, maqola 4562. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-86078-9>.
12. Caputo P., Loise V., Oliviero Rossi C. "Rejuvenating effects of pyrolysis oils on aged bitumen: A molecular approach." *Journal of Cleaner Production*, 2020, t. 277, s. 124024.
13. Airey G. D. "Rheological characteristics of polymer modified bitumens." *Construction and Building Materials*, 2003, t. 17, №5, s. 365–372.