



УДК: 546.541.49.54.05:542

Зубайда АБДУЛЛАЕВА,

докторант, Хорезмская академия Маъмуна,

Республика Узбекистан, г. Хива

E-mail: zubayda.abdullayeva.91@mail.ru

Шахноза КАДИРОВА,

профессор химического факультета, Национальный университет Узбекистана,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: kadirova.shakhnoza@mail.ru

Шодлик ХАСАНОВ,

ст. науч. сотр., Хорезмская академия Маъмуна,

Республика Узбекистан, г. Хива

E-mail: mailto:shadlik@mail.ru

Нодира РУЗМЕТОВА,

мл. науч. сотр., Хорезмская академия Маъмуна,

Республика Узбекистан, г. Хива

SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC STUDY OF COORDINATION COMPOUNDS OF COBALT (II) FORMATE WITH SODIUM AND BARIUM ACETATES

Abstract

The coordination compounds of cobalt (II) formate with sodium and barium acetates were synthesized. The composition of the synthesized compounds was studied by the methods of elemental analysis. Based on the changes in the absorption spectra in the IR and UV regions, methods for the coordination of reagents are established. A quantum chemical calculation was performed to determine the spatial structure and energy parameters of the synthesized compounds.

Key words: coordination compound, binuclear complex, elemental analysis, IR spectrum, quantum chemical calculation, UV spectrum.

СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ФОРМИАТА КОБАЛЬТА (II) С АЦЕТАТАМИ НАТРИЯ И БАРИЯ

Аннотация

Проведен синтез координационных соединений формиата кобальта (II) с ацетатами натрия и бария. Состав синтезированных соединений изучен методами элементного анализа. На основании изменения спектров поглощения в ИК-области и УФ-области установлены методы координации реагентов. Произведен квантово-химический расчет для определения пространственного строения и энергетических параметров синтезированных соединений.

Ключевые слова: координационное соединение, биядерный комплекс, элементный анализ, ИК-спектр, квантово-химический расчет, УФ-спектр.

KOBALT (II) FORMIATNING NATRIY VA BARIY ATSETATLARI BILAN KOMPLEKS BIRIKMALARI SINTEZ VA SPEKTROSKOPIK TAHLILI

Annotatsiya

Kobalt (II) formiatning natriy va bariy atsetatlari bilan kompleks birikmalari sintez qilindi. Sintez qilingan birikmalarning tarkibi element analizi usulida aniqlandi. Reagentlarning koordinatsiyalanishi IQ- va UB-soxalaridagi spektrlarining o'zgarishi asosida tahlil qilindi. Sintez qilingan birikmalarning fazoviy tuzilishi va energiya parametrlarini aniqlash uchun kvant-kimyoviy hisoblash amalga oshirildi.

Kalit so'zlar: koordinatsion birikma, biyadroli kompleks, element analiz, IQ-spektr, kvant-kimyoviy hisoblash, UB-spektr.

Введение. Построенные на основе неорганических блоков, состоящих из одного или нескольких катионов металлов, соединённых друг с другом посредством органических линкеров – это новый перспективный класс соединений. Благодаря практически неограниченным возможностям структурного дизайна новых соединений, а значит и широкому спектру функциональных свойств, этот класс соединений привлекает особое внимание исследователей. Например, для хранения различных газов, для разделения сложных смесей, в качестве химических источников тока, сенсоров, катализаторов на основе МОКП разрабатываются функциональные материалы нового поколения. Традиционный подход к синтезу координационных полимеров подразумевает использование различных солей в качестве источников металлических центров, а полиядерные вторичные строительные блоки в подавляющем большинстве случаев получают самосборкой в процессе роста кристаллов. Более рационально позволяет вести синтез МОКП использование пред синтезированных полиядерных комплексов в качестве источников вторичных строительных блоков [1].

Литературный обзор. До начала 2000 г. было известно лишь несколько биметаллических координационных соединений палладия с карбоксилатными лигандами. В связи с этим в лаборатории металлокомплексного катализа ИОНХ в 2005–2011 г.г. был синтезирован и структурно охарактеризован методом РСА широкий ряд биметаллических комплексов, в которых атом палладия(II) связан с атомами переходных, непереходных или редкоземельных металлов.

Первое сообщение о синтезе ацетатных комплексов палладия(II) с двухвалентными металлами типа $\text{PdCo}(\text{OOCMe})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{PdNi}(\text{OOCMe})_4 \cdot \text{HOOCMe} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{PdCd}(\text{OOCMe})_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HOOCMe}$ появилось в 1968 г. [2], однако строгие доказательства химической индивидуальности и структура этих соединений в этой публикации отсутствовали. До 2003 г. согласно Кембриджскому банку структурных данных было опубликовано только два структурно охарактеризованных гетерометаллических ацетатных комплексов палладия(II) с пост-переходными металлами – $\text{Pd}_2\text{Cd}_2(\mu\text{-OOCMe})_8 \cdot (\text{HOOCMe})_2$ [3] и $\text{PdTi}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{OCOMe})$ [4].

Использованный в работах ИОНХ подход основан на известной реакции ацетата палладия(II) $\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6$ с ацетатами одновалентных катионов — щелочных металлов, NR_4^+ и $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$, которые быстро протекают в среде уксусной кислоты при комнатной температуре [5]. Моно- и биядерные комплексы палладия(II) были обнаружены в растворах ацетатов одновалентных катионов в виде тесных ионных пар с соответствующими катионами [6], но в кристаллическом виде не получены.

Материалы и методика. Формиат кобальта (II), ацетаты натрия и бария марки «ч.д.а.» использованы в данной работе. На приборе Nova 300 фирмы Analytikjena (Германия) проведён анализ синтезированных комплексных соединений на содержание металла, на приборе «EA 1108» фирмы Carlo-Erba (Италия) – элементный анализ на содержание углерода, водорода, азота и серы. ИК-спектры поглощения соединений регистрировали в области 400-4000 cm^{-1} на спектрофотометре IRAffinity-1S фирмы «Shimadzu» (Япония), используя образцы в виде таблеток с KBr с разрешением 2 cm^{-1} .

Методика синтеза биметаллических формиатоацетатных комплексов кобальта (II). По следующей методике был проведён синтез комплексных соединений: 0,01 моль формиата кобальта (II) в химическом стакане растворили в воде объёмом 15 мл. В другом стакане растворили 0,02 моль ацетата бария в 20 мл воды нагреванием в горячей водяной бане (при температуре 70-80 $^{\circ}\text{C}$). Затем к раствору формиата кобальта (II) добавили горячей раствор ацетата бария и нагрели смесь в течение 1,5 часа до снижения объёма в 4 раза. И на два дня оставили полученный раствор для перекристаллизации. В результате получилось липкое вещество розового цвета. 2 мл дистиллированной воды и 2 мл спирта полученное вещество растворяли в смесь. На 24 часа оставляли раствор и при этом получили кристаллы комплекса розового цвета.

По следующей методике был проведён синтез комплексного соединения формиата кобальта (II) с ацетатом натрия [7]: 0,01 моль формиата кобальта (II) в химическом стакане растворили в воде объёмом 15 мл. 0,02 моль ацетата натрия в другом стакане нагреванием в горячей водяной бане (при температуре 50-60 $^{\circ}\text{C}$) растворили в 20 мл воды. Затем к раствору формиата кобальта (II) добавили горячий раствор ацетата натрия и нагрели смесь в течении 1,5 часа до снижения объёма в 4 раза. Для перекристаллизации полученный раствор оставили на 2 дня. И таким образом получен порошок красного цвета. В смеси из 2 мл дистиллированной воды и 2 мл спирта растворили полученное вещество. Оставили раствор на 1 день. При этом были получены кристаллы комплекса темно-красного цвета.

Проведён элементный анализ для определения состава полученных соединений (таблица 1).

Таблица 1

Результаты элементного анализа комплексов формиата кобальта (II) с ацетатами натрия и бария

Соединение	Co, %		Me, %		C, %		H, %		Брутто формула
	найденно	Вычислено	Найденно	вычислено	Найденно	Вычислено	найденно	Вычислено	
$\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	,83	,95	1,44	1,57	7,96	8,2	,11	,12	$\text{CoBa}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_{12}$
$\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{NaCH}_3\text{COO}$	2,21	2,36	9,09	9,28	5,04	5.15	,78	,93	$\text{CoNa}_4\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_{12}$

Результаты и их обсуждение. Изучены ИК-спектры исходных солей и полученных комплексных соединений для определения способа координации исходных компонентов. При 1560 и 1354 cm^{-1} в ИК спектрах формиата кобальта (II) имеются спектры поглощения, соответствующие ассиметричным и симметричным колебаниям карбоксильной группы формиата аниона [8]. В области 1573-1593 cm^{-1} и 1421-1423 cm^{-1} в спектрах ацетатов натрия и бария проявляются ацетат-ионы. В спектрах синтезированных соединений зарегистрированы полосы при 1514-1568 cm^{-1} ассиметричным колебания и при 1371-1391 cm^{-1} соответствующие симметричным колебаниям ацетатной группы. Разница между значениями спектров ассиметричных и симметричных колебаний составляет 123-197 cm^{-1} и соответствует бидентантно-мостиковой координации ацетатной группы. При 1134 cm^{-1} в спектрах формиата кобальта (II) связь Co-O имеет полосу, которая понижается до 1118-1124 cm^{-1} в случае комплексов. Полоса поглощения, соответствующая связи Me-O, в ацетатах проявляется в области 638-648 cm^{-1} , которая в комплексах наблюдается при 651-688 cm^{-1} (Таблица 2) [8].

Таблица 2

Характеристические частоты и их отнесения в ИК-спектрах лиганда и комплексов на его основе, cm^{-1}

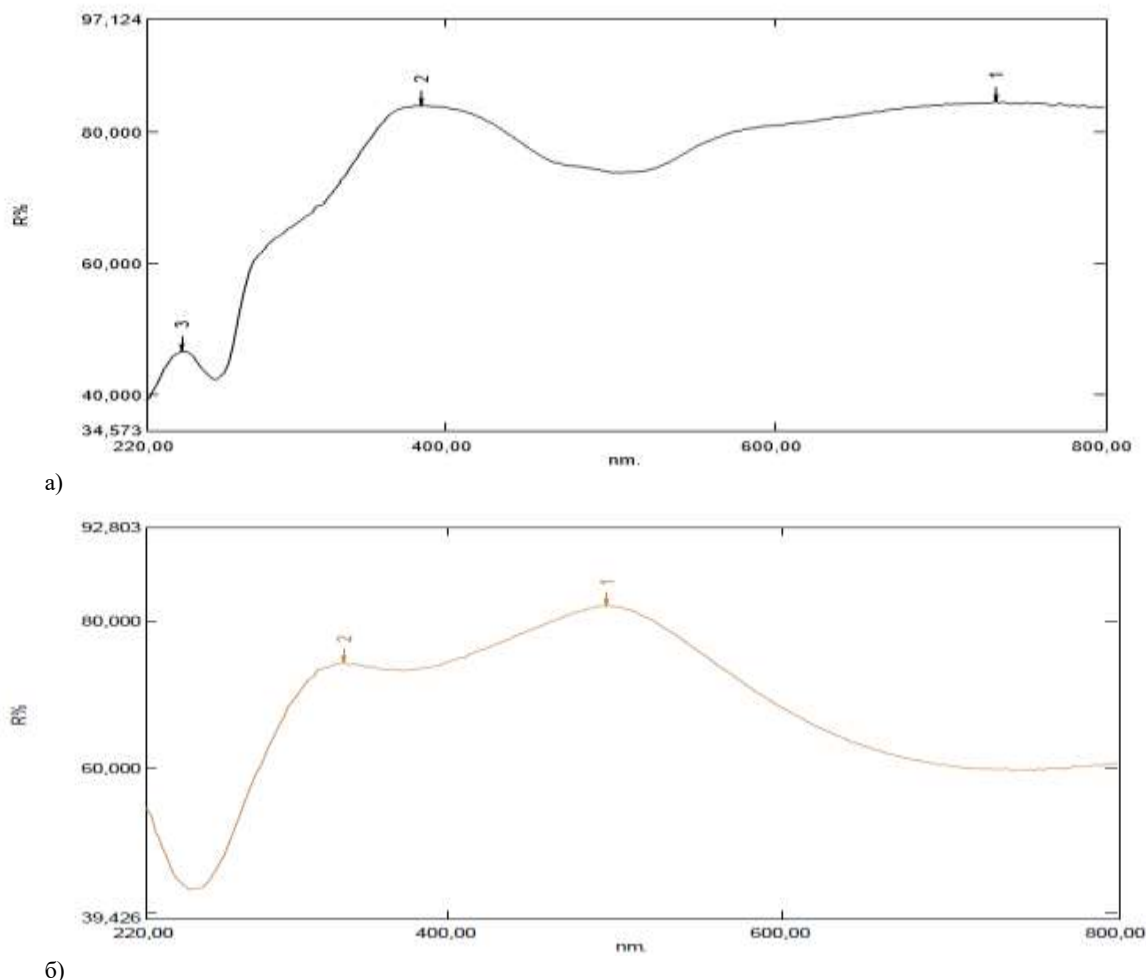
Отнесение	$\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COONa}$	$\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
vas(COO) (1573-1593)	1514	1568
vs(COO) (1421-1423)	1371	1391

$\nu(\text{Co} - \text{O})$	1118	1124
$\nu(\text{Me} - \text{O})$	686	644

В синтезированных координационных соединениях с целью определения координационного числа и геометрии ядерного полиэдра катиона кобальта (II) были изучены спектры диффузного отражения (СДО). В изученном диапазоне частот в СДО соединений кобальта (II) выявлено три перехода: $3A_{2g} \rightarrow 3T_{1g}$ (F) ($8000-13000 \text{ см}^{-1}$), $3A_{2g} \rightarrow 3T_{1g}$ (P) ($15000-19000 \text{ см}^{-1}$) и $3A_{2g} \rightarrow 3T_{2g}$ ($25000-29000 \text{ см}^{-1}$). Подобный вид электронных спектров характерен для шести координированных катионов кобальта (II) с псевдооктаэдрической геометрией координационных полиэдров [9,10].

Электронный спектр соединения $[\text{CoBa}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_{12}]$ имеет перегибы и максимумы при 28748, 25024 и 12647 см^{-1} .

Координационное соединение $[\text{CoNa}_4\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_{12}]$ имеет полосы с перегибами и максимумами при 22575 и 19997 см^{-1} . Наблюдаемые электронные переходы в электронных спектрах синтезированных соединений соответствуют шести координационному кобальту (II) (рис.1).



б)

Рис.1. Электронные спектры координационных соединений кобальта (II): а - $[\text{CoBa}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_{12}]$; б - $[\text{CoNa}_4\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_{12}]$

Для синтезированных соединений на основании полученных данных предложены следующие строения: комплекс формиата кобальта (II) с ацетатом натрия имеет октаэдрическое строение. Ион кобальта (II), который соединяется с атомами кислорода карбоксильной группы выполняет роль центрального комплексообразователя. Комплексы кобальта (II) с координационным числом равным 6, соединяется с четырьмя молекулами ацетата натрия, посредством атома кислорода ацетатной группы мостиковой связью (рис.2).

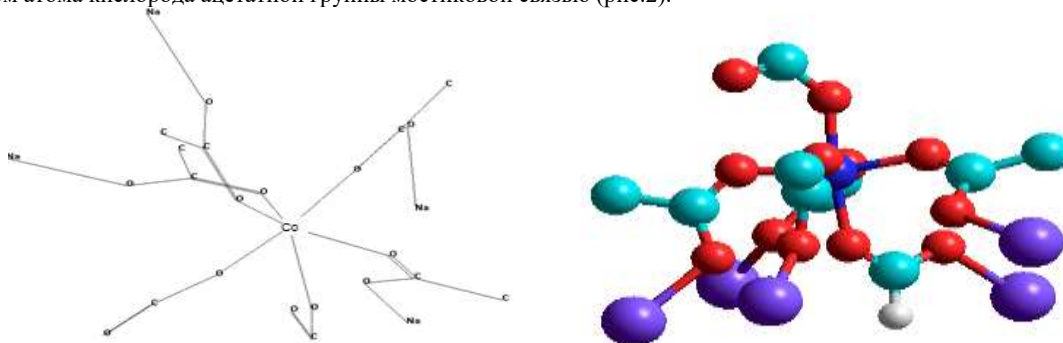


Рис.2. Пространственное строение комплекса формиата кобальта (II) с ацетатом натрия

В комплекс формиата кобальта (II) с ацетатом бария ион кобальта (II) проявляет координационное число равным 6, при этом одна молекула формиата кобальта (II) с образованием комплексного соединения следующего строения (рис.3) присоединяет две молекулы ацетата бария.

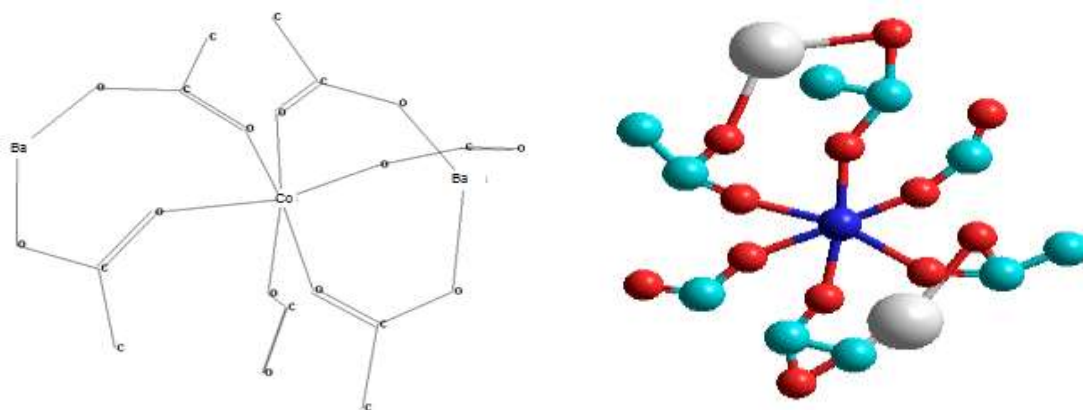


Рис.3. Пространственное строение комплекса формиата кобальта (II) с ацетатом бария

Заклучение. Установлен количественный и качественный состав синтезированных координационных соединений формиата кобальта (II) с ацетатами натрия и бария. Определены центры координации, тип координации ацетатных групп на основании ИК-спектров полученных соединений. В синтезированных соединениях определены координационные числа центрального атома.

ЛИТЕРАТУРА

1. Парпиев Н.А., Маткаримова Н.О., Хасанов Ш.Б. ИК-спектроскопическое исследование координационного соединения 2-меркаптотиазолина с солями двухвалентных кобальта, никеля и меди // *Universum: химия и биология*. 2019. № 10 (64).
2. Brandon R.W., Claridge D.V. Heteronuclear Acetate-bridged Complexes; Reaction of Palladium(II) Acetate with Bivalent Metal Acetates. *Chem. Commun.* 1968. P. 677– 678.
3. Adam S., Bauer A., Timpe O., Wild U., Mestl G., Bensch W., Schlögl R. The Origin of the Positive Effect of Cadmium Acetate on the Action of Supported Palladium Catalysts. // *Chem. Eur. J.* 1998. V. 4. P. 1458–1469.
4. Balch A.L., Davis B.J., Fung E.Y., Olmstead M.M. Palladium-thallium interactions in dinuclear complexes with structural components that place the two metal centers in close proximity. // *Inorg. Chim. Acta.* 1993. V. 212, P. 149–156.
5. (a) Pandey R.J., Henry P.M. Interaction of Palladium(II) Acetate with Sodium and Lithium Acetate in Acetic Acid. // *Canad. J. Chem.* 1974. V. 52. P. 1241–1247; (b) Pandey R.J., Henry P.M. Equilibria between Palladium(II) Acetate and Olefins in Acetic Acid containing Sodium Acetate. // *Canad. J. Chem.* 1975. V. 53. P. 1833–1841.
6. Kozitsyna N.Yu., Bukharkina A.A., Martens M.V., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Oxidative esterification of alkenes via π - and σ -organopalladium complexes: new pathways for the reaction. // *J. Organometal. Chem.* 2001. V. 636. P. 69–75.
7. Якушев И.А. Синтез и физико-химические свойства гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия (II) с n- и o-основаниями: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — М., 2013. — 21 с.
8. Ibragimova Mavluda R., Abdullaeva Fazilat A., Khasanov Shadlik B., Azizov Tokhir A. Acid amide coordination compounds of magnesium nicotinate // *Journal of Chemical Technology & Metallurgy*. 2016. Vol. 51 Issue 1. P. 47–52.
9. Глинина А.Г., Тулешкалиева А.К., Глинина Е.Г. Исследование комплексообразования ионов кобальта в водном растворе // *Вестник Московского государственного областного университета*, стр 16 -17.
10. Азизжанов Х.М. Некоторые смешаннолигандные координационные соединения олеатов ряда 3d -металлов дис. ... канд. хим. наук – Тошкент, 2010 – 112 с.



УДК: 541.64:547.741:547.32

Лутфулла БОЗОРОВ,
Термиз давлат университети ўқитувчиси
E-mail: bozorov.lutfulla@mail.ru
Хайит ТЎРАЕВ,
Термиз давлат университети профессори,
к.ф.д.
E-mail: hhturaev@rambler.ru
Ибрагим УМБАРОВ,
Термиз давлат университети доценти,
т.ф.д.
E-mail: i_umbarov@mail.ru
Шерзод КАСИМОВ,
Термиз давлат университети доценти,
к.ф.ф.д.,
E-mail: sh_kasimov@rambler.ru
Садридин ЭШКАРАЕВ,
Термиз давлат университети к.ф.ф.д.
E-mail: esadir_74@rambler.ru

OBTAINING NEW SORBENTS BY MODIFYING POLYVINYL CHLORIDE

Annotation

New sorbents were synthesized by modification of polyvinyl chloride with monoethanolamine, diethyldithiocarbamate, diphenylamine, and the structure of the obtained sorbent was studied by IR spectroscopy. Using the results of IR spectroscopy and elementary analysis, the structure of polyvinyl chloride modified with monoethanolamine, diethyldithiocarbamate, diphenylamine was determined.

Key words: polyvinyl chloride, diphenylamine, monoethanolamine, diethyldithiocarbamate, modification, molecule, sorbent, polymer, membrane, dimethylformamide.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ СОРБЕНТОВ МОДИФИКАЦИЕЙ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Аннотации

Новые сорбенты были синтезированы путем модификации поливинилхлорида моноэтаноломином, диэтилдитиокарбаматом, дифениламином, а структура полученного сорбента исследована методом ИК-спектроскопии. По результатам ИК-спектроскопии и элементарного анализа определена структура поливинилхлорида, модифицированного моноэтаноломином, диэтилдитиокарбаматом, дифениламином.

Ключевые слова: поливинилхлорид, дифениламин, моноэтанолмин, диэтилдитиокарбамат, модификация, молекула, сорбент, полимер, мембрана, диметилформамид.

ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНИ МОДИФИКАЦИЯЛАБ ЯНГИ СОРБЕНТЛАР ОЛИШ

Аннотация

Янги сорбентлар поливинилхлоридни моноэтанолмин, диэтилдитиокарбамат, дифениламин билан модификация қилиш йўли билан синтез қилинди ва олинган сорбентнинг тузилиши ИҚ-спектроскопия билан ўрганилди. ИҚ спектроскопияси ва элементар анализ натижалари ёрдамида моноэтанолмин, диэтилдитиокарбамат, дифениламин билан модификацияланган поливинилхлориднинг тузилиши аниқланди.

Калит сўзлар: поливинилхлорид, дифениламин, моноэтанолмин, диэтилдитиокарбамат, модификация, молекула, сорбент, полимер, мембрана, диметилформамид.

Кириш: Бугунги кунда дунёда полимер материаллар олиш усулларида бири мавжуд полимерларни модификациялаш ҳисобланади. Кимёвий модификация учун кўпроқ мос келадиган полимерлар макрозанжири таркибида қўшбоғ ёки галогенлар каби реакцион фаол гуруҳлар бўлган полимерлар ҳисобланади. Полимер матрицаларни модификациялаш йўли билан полимер лигандлар олишга бағишланган тадқиқотлар кўп бўлиб, аксарият тадқиқот ишларида олинган полимер лигандлар мураккаб таркибли эритмалардан металлларни ажратиш ва концентрлаш учун ионалмашинувчи сорбентлар сифатида ишлатилган. Масалан, тақибда этилендиамин тетраацетат (ЭДТА) [1] ва диэтилентриаминтетраацетат (ДЭТАТА) [2] гуруҳлари бўлган аминокарбоксилли полимер лигандлар поливинилхлоридни тегишли органик реагентлар билан модификациялаб олинган.

Ион алмашиниш хусусиятига эга материаллар фармацевтика, нефт кимёси ва гидрометаллургия, сувни тозалаш каби турли соҳаларда кенг қўлланилади. Табиий ва чиқинди сувларни оғир ҳамда заҳарли металл ионлари, шунингдек, биологик фаол моддалардан тозалашда ионитларни қўллаш муҳим йўналишлардан ҳисобланади. Керакли физик-кимёвий хусусиятларга эга янги полимер материалларни олиш усулларида бири бу мавжуд полимерларни модификация қилишдир. Хусусан, халқ хўжалигида кенг қўлланиладиган полимерлардан поливинилхлорид асосидаги материалларни модификациялаш йўли билан ионитларни олиш кизиқиш уйғотади. Поливинилхлорид модификацияси органик муҳитда, сувли эритмаларда, суспензияларда ўрганилган [3].

Мавзуга оид адабиётларнинг таҳлили (Literature review). Полимер лигандларнинг координацион хоссалари ва уларнинг амалиётда қўлланилиши таркибидаги функционал гуруҳларнинг бир жинсли бўлишига сезиларли даражада боғлиқ. Полифункционал полимер лигандлар аралаш лигандли комплексларни ҳосил қилиши мумкин, уларнинг барқарорлиги монофункционал смолалар ҳосил қилган бирикмалар барқарорлигидан юқори бўлади [4].

Полимерларни олишда иккита ёндашув мавжуд: биринчиси-поликонденсатланиш механизми билан, иккинчиси-полимерланиш механизми билан. Поликонденсатланиш йўли билан полемир олиш камида учта босқични ўз ичига олади: конденсатланиш реакцияси билан сополимер ҳосил бўлиши, функционал триалкоксиланлар ёрдамида сополимернинг сўнги гуруҳларига алкоксилан мономерларининг тикилиши, гидролитик конденсация натижасида сополимернинг ҳосил бўлиши. Полимерланиш механизми билан полимерларни ишлаб чиқариш технологик жиҳатдан бирмунча содда, чунки полимер ишлаб чиқариш ва унинг функционал гуруҳнинг киритилиши битта жараёнда бирлаштирилган [5-7].

Полимер лигандлар гидрометаллургияда турли металл ионларини концентрлашда, таркибида оғир металл ионлари бўлган чиқинди эритмаларни зарарсизлантиришда сорбент сифатида кенг қўлланилади. Ҳозирда ионалмашинувчи, комплекс ҳосил қилувчи полимерлар ва полимер матрицаларнинг катта ассортименти ишлаб чиқилган. Маълумки, бу каби полимер лигандларни олишнинг sanoat усуллари турли функционал гуруҳ тутган мономерларни поликонденсациялаш, полимерлаш ва сополимерлаш ҳисобланади [8, 9].

Элементларнинг микроикдорларини концентрлаш ва ажратиш учун хелат ҳосил қилувчи полимер сорбентлар кенг қўлланилади. Улар қўлланилишининг келажакда ривожланиши элементлар ионларини мураккаб кимёвий таркибли эритмалардан концентрлашда юқори танловчанлиги ва самарали таъсири билан боғлиқ. Сорбентлар заҳарли эмас, узок сақлашга турғун ва ташиш учун қулай ҳисобланади [10].

Полимер лигандларнинг координацион хоссалари ва уларнинг амалиётда қўлланилиши таркибидаги функционал гуруҳларнинг бир жинсли бўлишига сезиларли даражада боғлиқ. Полифункционал полимер лигандлар аралаш лигандли комплексларни ҳосил қилиши мумкин, уларнинг барқарорлиги монофункционал смолалар ҳосил қилган бирикмалар барқарорлигидан юқори бўлади [11].

Ушбу тадқиқот ишларимизда поливинилхлорид диметилформамидда эритилди ва комплекс ҳосил қилувчи реакцион фаол бирикмалар билан модификациялаш мақсадида диэтилдитиокарбамат, моноэтанолламин ва дифениламин билан реакцияси ўрганилди. Уларнинг таркиби ва хусусиятлари аниқланди. Олинган маҳсулотнинг таркиби ИҚ спектрал таҳлил усули ёрдамида тадқиқ қилинди.

Тадқиқотнинг методологияси (Research Methodology). Ишда поливинилхлорид, диметилформамид, диэтилдитиокарбамат, моноэтанолламин, дифениламинлар ишлатилган; ИҚ-спектроскопия, элемент таҳлили ўтказилган.

Поливинилхлорид - $[-CH_2 - CHCl-]_n$ рангсиз, шаффоф пластик, винил хлориднинг термопластик полимери. Соф шаклда у ҳаводаги ёнишни қўллаб-қувватламайди, аммо унинг асосидаги пластмассаларнинг ёнғинга чидамлилиги ишлатиладиган қўшимчаларга боғлиқ. Моляр массаси 62,5 г/моль, зичлиги 1,35-1,43 г/см³, суёқланиш температураси 150-220 °C, 110-120 °C дан юқори ҳароратларда парчаланишга мойил бўлган водород хлорид HCl ажралиб чиқади.

Поливинилхлорид углерод, водород ва хлорнинг кимёвий бирикмаси бўлган экологик тоза маҳсулот бўлиб, у тахминан 43% этилен (нефтни қайта ишлашнинг маҳсулоти) ва ош тузидан олинган 57% комбинацияланган хлордан иборат. Шунингдек, поливинилхлорид профилини экструзия қилиш жараёнида унинг таркибида якуний маҳсулотнинг мустаҳкамлиги, ранги, ультрабинафша нурларига чидамлилиги, ёнғингарчилик ва ҳаддан ташқари ҳарорат учун масъул бўлган стабилизаторлар, модификаторлар, бўёқлар ва турли қўшимчалар қўшилади [9].

Диметилформамид - $(CH_3)_2NC(O)H$ формулалли органик бирикма, рангсиз анча ёпишқоқ суёқлик. Соф шаклда у деярли ҳидга эга эмас. Моляр массаси – 73 г/моль, суёқланиш температураси 61 °C, қайнаш температураси - 153°C.

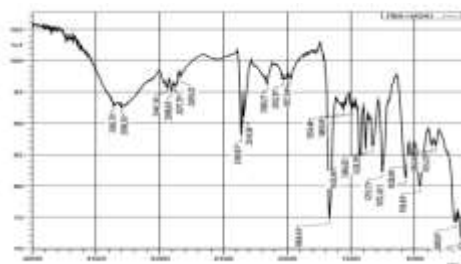
Диметилформамид углеводородлардан ташқари, кўпгина органик эритувчилар билан аралашади. Кимёвий реакцияларни амалга ошириш ва моддаларни қайта кристалланиш орқали тозалаш учун тез-тез ишлатиладиган эритувчи, чунки у ҳам органик бирикмалар, ҳам қисман ноорганик тузлар учун юқори эрувчан кучга эга. У кутб механизми билан реакцияларнинг ўтишини осонлаштиради, кучли кислоталар ва асослар таъсирида беқарор, бу гидролизга олиб келади, айниқса юқори ҳароратда [10].

ИҚ-спектроскопия – ушбу тадқиқот ишимизда SHIMADZU ИҚ-Фурье спектрометри (Япония) (диапазони 400-4000 см⁻¹, ўлчамлари 4 см⁻¹) спектрофотометрида олинган таҳлил натижасидан фойдаланилди. Ушбу таҳлилда нурланиш моддадан ўтказилганда молекулаларнинг тебраниш ҳаракатлари ёки уларнинг алоҳида қисмлари уйғонади. Бундай ҳолда, намуна орқали узатиладиган ёруғлик интенсивлигининг заифлашиши кузатилади. Бирок, ютилиш тушаётган нурланишнинг бутун спектрида эмас, балки энергияси ўрганилаётган молекулалардаги тебранишларни қўзғатиш энергиясига тўғри келадиган тўлқин узунликларида содир бўлади.

Элемент таҳлили – мазкур тадқиқот ишида олинган маҳсулотнинг таркиби элемент таҳлил қилинди. Бу таҳлил усули суёқ, қаттиқ ва газ моддалар ҳамда материалларнинг элемент таркибини сифат ва миқдорий жиҳатдан аниқлашга мўлжалланган. Модданинг элемент таркиби ҳар қандай ишлаб чиқаришда ишлатилган хом ашёни, ишлаб чиқаришни ҳамда тайёр маҳсулотларни назорат қилиш учун маълум бўлиши керак.

Поливинилхлоридни комплекс ҳосил қилувчи реакцион фаол бирикмалар билан модификациялаш мақсадида диэтилдитиокарбамат, моноэтанолламин, дифениламинлар билан реакцияси ўрганилди. Олинган маҳсулотнинг таркиби ИҚ – спектроскопия, элемент таҳлил усули ёрдамида тадқиқ қилинди. Шунингдек, синтез қилинган сорбентларнинг кимёвий таркибини исботлаш учун Республика инновацион ривожланиш вазирлиги қошидаги Илғор технологиялари маркази лабораториясида элемент анализи қилинди ва қуйидагича натижалар олинди.

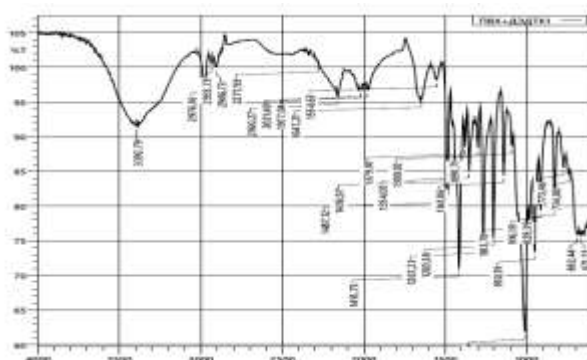
Таҳлил ва натижалар (Analysis and results). Поливинилхлоридни комплекс ҳосил қилувчи реакцион фаол бирикмалар билан модификациялаш мақсадида моноэтанолламин билан реакцияси ўрганилди ва маҳсулотнинг таркиби ИҚ спектрал таҳлил усули ёрдамида тадқиқ қилинди.



1-расм. Синтез қилинган сорбентнинг ИҚ спектри

Олинган комплекс ҳосил қилувчи сорбентнинг ИҚ-спектрида $\nu(\text{NH}) + \nu(\text{OH})$ 3365 cm^{-1} , $\nu(\text{NH})$ 3300 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_2)$ 2945 cm^{-1} , Н боғли $\nu(\text{OH})$ 2900 cm^{-1} , $(\text{CH}_2) + (\text{CN})$ 1668 cm^{-1} , $\delta_s(\text{N-CH}_2)$ 1425 cm^{-1} , $\nu(\text{C-O})$ 1328 cm^{-1} , $\nu(\text{C-OH})$ 1250 cm^{-1} , 956 cm^{-1} соҳаларда тебраниш частоталари кузатилди.

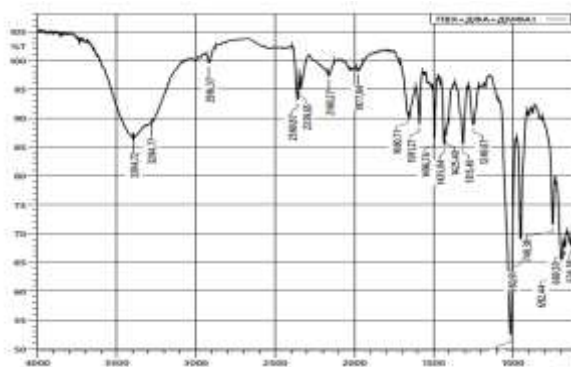
Поливинилхлоридни комплекс ҳосил қилувчи реакцион фаол бирикмалар билан модификациялаш мақсадида диэтилдитиокарбамат билан реакцияси ўрганилди. Олинган маҳсулотнинг таркиби ИҚ спектрал таҳлил усули ёрдамида тадқиқ қилинди.



2-расм. Синтез қилинган сорбентнинг ИҚ спектри

Олинган комплекс ҳосил қилувчи сорбентнинг ИҚ-спектрида $\nu(\text{NH})$ 3392 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_2)$ 2976 cm^{-1} , Н боғли $\nu(\text{OH})$ 2906 cm^{-1} , $(\text{CH}_2) + (\text{CN})$ 1647 cm^{-1} , $\delta_s(\text{N-CH}_2)$ 1415 cm^{-1} , $\nu(\text{R-SO}_2\text{-OR})$ 1354 cm^{-1} , $\nu(\text{C-O})$ 1300 cm^{-1} , $\nu(\text{C-OH})$ 1203 cm^{-1} , 950 cm^{-1} соҳаларда тебраниш частоталари кузатилди.

Поливинилхлоридни комплекс ҳосил қилувчи реакцион фаол бирикмалар билан модификациялаш мақсадида дифениламин билан реакцияси ўрганилди. Олинган маҳсулотнинг таркиби ИҚ – спектроскопия, элемент таҳлил усули ёрдамида тадқиқ қилинди.



3-расм. Синтез қилинган сорбентнинг ИҚ спектри

Олинган комплекс ҳосил қилувчи сорбентнинг ИҚ-спектрида $\nu(\text{NH})$ 3394 cm^{-1} , (CH_2) 2916 cm^{-1} , $(\text{CH}_2) + (\text{CN})$ 1660 cm^{-1} , $\delta_s(\text{N-CH}_2)$ 1425 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_2)$ 1315 cm^{-1} , $\nu(\text{C-OH})$ 1249 cm^{-1} , $\nu(\text{C-O})$ 1049 cm^{-1} , $\nu(\text{POC})$ 950 соҳаларда тебраниш частоталари кузатилди.

Шунингдек, синтез қилинган сорбентнинг кимёвий таркибини исботлаш учун Республика инновацион ривожланиш вазирлиги қошидаги Илғор технологиялари маркази лабораториясида элемент анализи қилинди ва қуйидаги натижалар олинди:

1-жадвал

1-Синтез қилинган сорбентнинг элемент анализ натижалари
(10 мг сорбентда)

Сорбентнинг таркибидаги кимёвий элементлар	Назарий		Амалда	
	миллиграммда	фоизда	миллиграммда	фоизда
азот	0,61	9,29	0,60	9,21

Углерод	2,1	31,78	2,1	31,59
Водород	0,39	5,96	0,40	5,82
Кислород	0,7	10,59	0,7	10,45
Мис	2,8	42,38	2,7	42,09

1-жадвалдан кўриниб турибдики, синтез қилинган сорбентларнинг таркиби уларнинг брутто формуласига мос келади. Демак, сорбентлар таркиби ва тузилиши бўйича мис (II) иони билан поливинилхлорид моноэтаноламин иштирокида модификацияланган дейишимиз мумкин.

2-жадвал

Синтез қилинган сорбентнинг элемент анализ натижалари
(40 мг сорбентда)

Сорбентнинг таркибидаги кимёвий элементлар	Назарий		Амалда	
	миллиграммда	фоизда	миллиграммда	фоизда
азот	3,2	8	2,96	7,4
Углерод	19,2	48	19,7	49,25
Водород	2,97	7,43	2,74	6,85
Олтингугурт	14,63	36,57	14,6	36,5

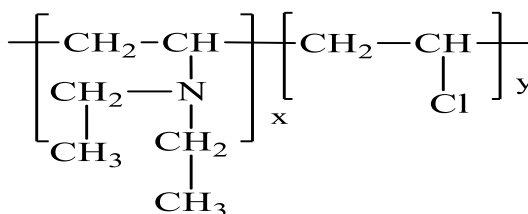
2-жадвалдан кўриниб турибдики, синтез қилинган сорбентларнинг таркиби уларнинг брутто формуласига мос келади.

3-жадвал

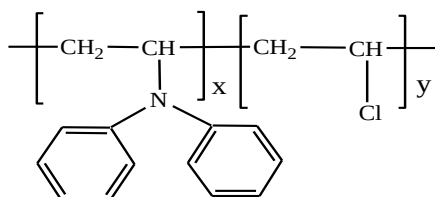
Синтез қилинган сорбентнинг элемент анализ натижалари
(80 мг сорбентда)

Сорбентнинг таркибидаги кимёвий элементлар	Назарий		Амалда	
	миллиграммда	фоизда	миллиграммда	фоизда
Азот	5,74	7,17	5,87	7,34
Углерод	64,83	81,05	63,93	79,91
Водород	5,33	6,66	5,7	7,13
Хлор	4,1	5,12	4,5	5,62

3-жадвалдан кўриниб турибдики, синтез қилинган сорбентларнинг таркиби уларнинг брутто формуласига мос келади. Диэтиламин билан модификацияланган поливинилхлориднинг таклиф қилинган тузилишини қуйидагича бериш мумкин:



Дифениламин билан модификацияланган поливинилхлориднинг таклиф қилинган тузилишини қуйидагича умумлаштириш мумкин:



Хулоса. Таҳлиллардан шуни хулоса қилиш мумкинки, поливинилхлорид, моноэтаноламин ва диметилформамид, поливинилхлорид, диэтилдитиокарбамат ва диметилформамид, поливинилхлорид, дифениламин ва диметилформамиднинг реакцион аралашмалари ҳосил бўлади. Ўтказилган тадқиқотлар натижасида поливинилхлоридни моноэтаноламин, диэтилдитиокарбамат, дифениламин билан модификация қилиш орқали сорбцион материални олиш техникаси ишлаб чиқилди. Сорбентнинг кимёвий таркиби ва таклиф қилинган тузилиши элементар анализ ва ИК-Фурье спектроскопияси усуллари ёрдамида аниқланди.

АДАБИЁТЛАР

1. Цизин Г.И., Малофеева Г.И., Петрухин О.М., Евтикова Г.А., Соколов Д.П., Маров И.Н., Золотов Ю.А. // ЖНХ. 1988. 33. С. 2617.
2. Цизин Г.И., Формановский А.А., Михура И.В. // Патент СССР. №1702659 от 01.09.1991.

3. Мухамедиев М.Г., Бекчанов Д.Ж., Сагдиев Н.Ж. Синтез и физико-химические свойства анионообменного сорбента на основе поливинилхлорида // *Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.* 2016. № 10 (28). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/3714>
4. Копылова В.Д. Энтальпия и термокинетика сорбции ионов 3d-металлов иминодиуксусными полиамфолитами / В.Д. Копылова, В.Б. Каргман, А.И. Вальдман, Д.И. Вальдман // *Теория и практика сорбционных процессов.* - Воронеж. -1991. –Изд. АН Россия. Вып. 21. -С. 58-64.
5. Краев, И. Д. Перспективы использования кремнийорганических полимеров при создании современных материалов и покрытий различных назначений / И. Д. Краев, О. В. Попков, А. Е. Сорокин, Г. Ю. Юрков // *Труды ВИАМ: электронный научный журнал.* - 2017. - № 12.
6. Peter Jutzi, Ulrich Schubert. *Silicon Chemistry. From the Atom to Extended Systems* / Edited by Peter Jutzi and Ulrich Schubert // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. - 2003. - 494 p.
7. N.Auner, J.Weis. *Organosilicon Chemistry VI.* / Edited by Norbert Auner, Johann Weis // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. - 2005. - 1038 p.
8. Исмаилов И.И., Джалилов А.Т., Аскарлов М.А. Химически активные полимеры и олигомеры. – Ташкент: -Фан, - 1993. -232 с.
9. Абдугалипова Н.М., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Мухамедова М.А. Исследование комплексообразующей способности ионитов поликонденсационного типа // VII Всероссийская интерактивная конф.(с международным участием) молодых учёных / *Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии*, Саратов, -2010. - С.235-236.
10. Оскотская Э.Р., Басаргин Н.Н., Карпушина Г.И. Теоретические и практические аспекты применения полимерных хелатообразующих сорбентов с о-окси-карбоксо функциональной группой в анализе объектов окружающей среды на содержание Pb, Zn, Cd, Cu, Co, Ni, V, Cr, Mn. Монография. Т.2. – Орел: ОГУ, Полиграф. фирма «Картуш», - 2006, -145 с.
11. Копылова В.Д. Энтальпия и термокинетика сорбции ионов 3d-металлов иминодиуксусными полиамфолитами / В.Д. Копылова, В.Б. Каргман, А.И. Вальдман, Д.И. Вальдман // *Теория и практика сорбционных процессов.* - Воронеж. -1991. –Изд. АН Россия. Вып. 21. -С. 58-64.



UDC: 547.99.992

Gulandom DALIMOVA,
Professor of the Chemistry Department,
the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU
E-mail: dalimova@list.ru

ЎзМУ профессори, к.ф.д. Бабаев Б.Н. тақризи остида

HYPOCHOLESTEROLEMIC ACTIVITY OF HEMICELLULOSES FRACTIONS OF KENAF SHIVES

Annotation

It is shown the possibility of obtaining a fraction of hemicelluloses from kenaf shives with hypocholesterinemic and sorption activity, the severity of which depends on the concentration used for alkali extraction. It was found that hemicelluloses isolated by extraction of 1.5% NaOH from kenaf shives reduce serum cholesterol by 38.5%. The effect of suppressing bile hypersecretion by hemicelluloses of kenaf shives by 20.0% was established. The used simplified scheme for the separation of non-woody plants into main components can be recommended for the separation of other lignocellulosic materials in order to obtain hemicelluloses. **Key words:** hemicelluloses, lignin, kenaf shives, hypocholesterinemic activity, sorption activity, cholesterol, bile hypersecretion, cholic acid, non-wood plants, lignocellulosic raw materials, green chemistry.

ГИПОХОЛЕСТЕРИНЕМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФРАКЦИЙ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ КОСТРЫ КЕНАФА

Аннотация

Показана возможность получения фракции гемицеллюлоз из костры кенафа, обладающих гипохолестеринемической и сорбционной активностью, степень выраженности которой зависит от концентрации, используемой для экстракции щелочи. Выявлено, что гемицеллюлозы, выделенные экстракцией 1,5% NaOH из костры кенафа, снижают уровень холестерина сыворотки крови на 38,5%. Установлен эффект подавления гиперсекреции желчи гемицеллюлозами костры кенафа на 20,0%. Используемая упрощенная схема разделения недревесных растений на основные компоненты может быть рекомендована для разделения других лигноцеллюлозных материалов с целью получения гемицеллюлоз.

Ключевые слова: гемицеллюлозы, лигнин, костра кенафа, гипохолестеринемическая активность, сорбционная активность, холестерин, гиперсекреция желчи, холевая кислота, недревесные растения, лигноцеллюлозное сырьё, зелёная химия.

КАНОП КОСТРАСИ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗАЛАРИ ФРАКЦИЯЛАРИНИНГ ГИПОХОЛЕСТЕРИНЕМИК ФАОЛЛИГИ

Аннотация

Гипохолестеринемик ва сорбцион фаоллиги экстракция учун ишлатиладиган ишқор концентрациясига боғлиқ гемицеллюлозалар фракциясини ажратиш олиш имконияти кўрсатилган. Каноппинг кострасидан 1,5% NaOH ёрдамида экстракция қилиб ажратиш олиган гемицеллюлозалар қон зардобини таркибидеги холестерин даражасини 38,5% га пасайтириши аниқланган. Каноп кострасининг гемицеллюлозалари ўт гиперсекрециясини 20% га бостириш эффектсини намойиш қилиши аниқланган. Ўтсимон ўсимликларни асосий компонентларга ажратишнинг соддалаштирилган схемасини гемицеллюлозаларни олиш мақсадида бошқа лигноцеллюлоза материалларини ажратиш учун қўллаш мумкин.

Калит сўзлар: гемицеллюлозалар, лигнин, каноп костраси, гипохолестеринемик фаоллик, сорбцион фаоллик, холестерин, ўт гиперсекрецияси, хол кислотаси, ўтсимон ўсимликлар, лигноцеллюлоза ҳомашёси, яшил кимё.

Introduction. Hemicelluloses (HC) are an integral part of plant cell walls and are a group of substances that are readily soluble in a cold or hot aqueous solution of alkalis, but insoluble in cold water [1-4]. In the cell wall of plants, hemicelluloses are, as a rule, together with lignin, forming with it an amorphous substance that envelops cellulose fibers and gives strength to the cell walls.

One of the principles of “green chemistry” states the need to avoid the use of organic solvents or to choose the most harmless extractants. Hemicelluloses of non-wood plants can be isolated without preliminary delignification, plant materials, that is, without the use of organic solvents, by direct alkaline extraction. The elimination of delignifying reagents, the use of which often leads to a change in the physical and chemical properties of polysaccharides and the loss of a certain amount of carbohydrates, thus meets the principles of “green chemistry”. Moreover, the simplified hemicelluloses allocation scheme takes into account the economic and environmental consequences of the energy consumption required for this procedure, that is, the process is carried out at ambient temperature and normal pressure, which is also an important factor declared by the principles of “green chemistry”.

It was known in the literature that by extraction of the stalks of corn, wheat, rice 2.0% H₂O₂ at 45°C (pH 11.6, 16 hours) were isolated 78.2; 87.1 and 92.7% of hemicelluloses, respectively. In this case, was observed a dissolution of the lignin, which contained in the plants by 87.3; 85.7 and 88.6% respectively [5].

Material and methods. Experimental. Isolation of hemicelluloses. 25 g of lignocellulosic material was extracted with 0.5; 1.0; 5.0 and 10.0% sodium hydroxide solutions, and left for 16-18 hours. After this time, the hemicellulose solution was

separated by filtration, the filtrate was dialyzed against water and dried by lyophilization. The solid residue — the plant — was washed with water until the washings were neutral and used for further analyzes.

The effect of hemicelluloses on cholesterol and in vivo levels of bile secretion. The experiments were carried out on 150 male rats weighing 220-250 g, 5 individuals in each group. The effect of hemicelluloses on the level of blood serum cholesterol and the level of bile secretion was determined after a six-day administration of hemicelluloses to the test animals by mouth at a dose of 50 mg/kg. Intact animals in this period received water in equivalent amounts.

The concentration of cholesterol in blood serum was determined by the method of Abell L.L., the level of bile secretion was determined according to the descriptions [6].

The sorption activity of hemicelluloses was studied after the animals were injected with hemicelluloses and cholic acid inside at a dose of 300 mg/kg during the last days before determining the level of bile secretion.

The results were processed statistically by the parametric Student criterion according to the program of A.E. Franchuk [7].

Determination of the content of Komarov's lignin [8]. A sample of about 1 g, weighed with an accuracy of 0.0002 g, pre-treated with alcohol-benzene, is treated in a flask with a ground stopper of 15 ml 72% H₂SO₄ for 2.5 h, at a temperature of 24-25°C (thermostat), periodically stirring contents of the flask to prevent the formation of lumps. Then the contents of the flask are diluted with 200 ml of distilled water and boiled for 1 h in a flask under reflux. After this time, the lignin is allowed to settle, and then it is filtered through a No. 1 glass porous filter previously dried to constant weight. The lignin is washed with hot water until the washings are neutral, dried to constant weight and weighed. The resulting amount of lignin is calculated as a percentage of the mass of an absolutely dry sample of the plant.

Research Methods. We carried out alkaline extraction of crushed, extracted with an alcohol-benzene mixture of kenaf shives flour in order to isolate hemicelluloses and study their properties. Extraction of kenaf shive with 0.5 - 10.0% sodium hydroxide solutions were isolated hemicellulose fractions (table 1).

Table 1. The content of hemicelluloses and lignin in kenaf shives

№	Plant sample	The concentration of NaOH, %	Hemicelluloses yield *, %	Lignin in solid residue *, %
1.	Kenaf shives	0,5	1,4	17,8
2.	Kenaf shives	1,5	14,8	15,0
3.	Kenaf shives	5,0	25,2	13,0
4.	Kenaf shives	10,0	28,3	12,4

Note: * measurement error determined by the Cornfield method: $\Delta x = 0.001$, in parallel measurements ($n = 2$)

It was shown that with an increase in alkali concentration, the yield of HC increases. The decrease in the Komarov's lignin content in the studied samples is explained by its partial dissolution. In hydrolysates by paper chromatography, it was detected the presence of monosaccharides - glucose, xylose, arabinose, ramnose, galactose and uronic acids. As a result of the experiments, it was found that hemicelluloses of kenaf shives exhibit hypocholesterinemic activity, the severity of which depends on the concentration of alkali, which used for extraction (table 2).

Table 2. The effect of non-woody plant hemicelluloses on blood serum cholesterol and bile secretion in intact animals (M $\pm$ m; n = 5 - 6)

№	Experience conditions	Cholesterol level, mg%	The effect, %	Bile volume, mg/100g, in 4 hours	The effect, %
1.	Intact animals	148 $\pm$ 7,9	100	792 $\pm$ 61,0	100
2.	HCKS-1	126,0 $\pm$ 7,0	-14,8	-	-
3.	HCKS-2	91,0 $\pm$ 5,8*	-38,5	871,2 $\pm$ 62,0	112,0
4.	HCKS-3	91,0 $\pm$ 6,4	-12,0	958,3 $\pm$ 78,5	121,0
5.	HCKS-4	110,0 $\pm$ 4,9*	-25,6	974,1 $\pm$ 49,4*	123,0

Note: * significantly at $P < 0.05$ compared with intact animals

Hemicellulose isolated by extraction of 1.5% NaOH from kenaf shives (HCKS-2) with six-day administration to rats inside a dose of 50 mg/kg reduces the level of blood serum cholesterol by 38.5% (table 3).

Table 3. The effect of non-woody plant hemicellulose on hypersecretion of bile caused by cholic acid (M $\pm$ m; n = 5 - 6)

№	Experience conditions	Bile volume, mg/100g in 4 hours	The effect, %
1.	Intact animals	802,5 $\pm$ 72,4	-
2.	Cholic acid - control	1179,6 $\pm$ 81,0	100
3.	HCKS-2 + cholic acid	943,6 $\pm$ 57,2**	-20

4.	HCKS-3 + cholic acid	1321,1 ± 88,2	112,0
5.	HCKS-4 + cholic acid	1450,3 ± 90,2**	120,0

Note: ** - significantly at $P < 0.05$ compared with control

Conclusion. Thus, the possibility of obtaining a fraction of hemicelluloses with hypocholesterinemic and sorption activity, the severity of which depends on the concentration used for the extraction of alkali, has been shown. It was revealed that hemicelluloses released by extraction of 1.5% NaOH from kenaf shives reduces blood serum cholesterol by 38.5%. It was established the effect of suppressing bile hypersecretion by hemicelluloses of kenaf shives by 20.0%. The used simplified scheme for the separation of non-woody plants can be recommended for the separation of other lignocellulosic materials in order to obtain hemicelluloses. From the literature data it is known that hemicelluloses, along with hypocholesterolemic, antiviral, sorption and other properties, have immunomodulating activity [9, 10]. An important conclusion of this work should be considered the use of renewable raw materials - kenaf shives - waste of bast production, which also meets the principles of "green chemistry".

REFERENCES

- Henrik Vibe Scheller, Peter Ulvskov. Hemicelluloses // Annu Rev. Plant Biol. 2010. – 61. – P.263-89. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20192742/>
- Jennie Berglund, Deirdre Mikkelsen, Bernadine M. Flanagan, Sushil Dhital, Stefan Gaunitz, Gunnar Henriksson, Mikael E. Lindström, Gleb E. Yakubov, Michael J. Gidley, Francisco Vilaplana. Wood hemicelluloses exert distinct biomechanical contributions to cellulose fibrillar networks // Nature Communications. – 2020. – 17. –11(1). –P.4692. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32943624/>
- Kai-Xuan Liu, Hong-Qiang Li, Jie Zhang, Zhi-Guo Zhang, Jian Xu. The effect of non-structural components and lignin on hemicellulose extraction // Bioresource Technology. – 2016. – 214. – P.755-760. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/27213576/>
- Nur Izyan Wan Azelee, Jamaliah Md Jahim, Amir Rabu, Abdul Munir Abdul Murad, Farah Diba Abu Bakar, Rosli Md Illias. Efficient removal of lignin with the maintenance of hemicellulose from kenaf by two-stage pretreatment process // Carbohydrate Polymers. – 2014. – 99. – P.447-453. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24274529/>
- Sun J. X., Mao F.C., Sun X.F., Sun R.C. Comparative Study of Hemicelluloses Isolated with Alkaline Peroxide from Lignocellulosic Materials // J.of Wood Chem. and Technol. – 2005. – V.24. – №3. – P.239-262.
- Syrov V.N., Nabiev A.N., Sultanov M.B. The effect of phytoecdysteroids on the bile secretion function of the liver is normal and in experimental hepatitis // Pharmacology and Toxicology. - Moscow. - 1986. - No. 3. - P. 100-103. (Сыров В.Н., Набиев А.Н., Султанов М.Б. Действие фитоэкдистероидов на желчеотделительную функцию печени в норме и при экспериментальном гепатите // Фармакология и токсикология. – Москва. - 1986. - №3. - С.100-103).
- Franchuk A.E., Malanyuk P.P., Zhilyaev N.I. et al. Statistical processing of the results of clinical and experimental studies on a microcomputer "Electronics MK-52" / Ternopol. - 1987. – 14P. (Франчук А.Е., Маланюк П.П., Жилиев Н.И. и др. Статистическая обработка результатов клинико-экспериментальных исследований на микро-ЭВМ «Электроника МК-52» / Тернополь. – 1987. – 14С).
- Obolenskaya A.V., Schegolev V.P., Akim G.L. and other Practical work on the chemistry of wood and cellulose / M.: Forest industry. - 1965. - 411С. (Оболенская А.В., Щеголев В.П., Аким Г.Л. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы / М.: Лесная пром-сть. – 1965. – 411С.).
- Robert J. Redgwell, Monica Fischer. Dietary fiber as a versatile food component: An industrial perspective //Molecular Nutrition & Food Research. – 2005. – 49. - №6. – P.521-535.
- Hromadkova Z., Ebringerova A. Ultrasonic extraction of plant materials — investigation of hemicellulose release from buckwheat hulls // Ultrasonics Sonochemistry. – 2003. – V.10. - №3. – P.127-133.



УДК: 547.56.563.364

Лолахон ЕТТИБАЕВА,
Гулистон давлат университети
Кимё кафедраси катта ўқитувчиси, PhD
E-mail: lola1981a@mail.ru
Ўғилой АБДУРАХМОНОВА,
Гулистон давлат университети
Кимё кафедраси мудири, к.ф.н. доцент.
E-mail: ugi_lay.912@mail.ru
Олим МАТЧАНОВ,
Акад. О.Содиқов номидаги Биоорганик кимё институти
Экспериментал технология лабораторияси мудири к.ф.д.
e-mail: olim - 0172@mail.ru
М. СОХИБОВА,
Гулистон давлат университети талабаси
М. КАРИМОВА,
Гулистон давлат университети талабаси
Б. ХОЛБОВ,
Гулистон давлат университети талабаси

АЙРИМ ДИКАРБОН КИСЛОТАЛАРНИНГ L(-)МЕНТОЛ БИЛАН ҲОСИЛ ҚИЛГАН БИРИКМАЛАРНИНГ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИК ТАҲЛИЛИ

Аннотация

Ўсимликлардан ажратиб олинган табиий бирикмалар юкори биологик фаолликка эга бўлиб, бундай бирикмалар орасида терпеноидлар ва уларнинг ҳосилалари алоҳида ўрин эгаллайди. Доривор ўсимликларнинг шифобахшлиги уларнинг кимёвий таркиби, яъни алкалоидлар, флавоноидлар, витаминлар, углеводлар ва бошқа моддалар борлиги билан белгиланади. Ана шундай ўсимликлардан бири “Mentha piperita” ўсимлиги бўлиб, ўсимлик ер устки қисмидан ажратиб олинган эфир мойининг асосини монотерпен – ментол моддаси ташкил этади. Ялпиз мойи ўсимликнинг баргидан ва бошқа ер устки қисмидан ажратиб олинади, унинг таркибини 50 % ини ментол, 9 % ини сирка кислота ва валериан кислотанинг ментол билан ҳосил қилган эфирлари ташкил этади. Ушбу мақолада монотерпеноид ментолнинг айрим дикарбон кислоталар билан ҳосил қилган бирикмаларининг физик-кимёвий хусусиятлари тўғрисидаги маълумотлар берилди. Олинган бирикмаларнинг кимёвий тузилишини масс-спектрометрик усули асосида олинган натижалар асосида таҳлил қилиш натижалари келтирилди.

Калит сўзлар: ментол, масс-спектроскопия, элюент, детектор, молекуляр фрагмент.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ L(-)МЕНТОЛА С НЕКОТОРЫМИ ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Аннотация

Природные соединения, выделенные из растений, обладают высокой биологической активностью, среди которых особое место занимают терпеноиды и их производные. Лечебные свойства трав определяются их химическим составом на содержание алкалоидов, флавоноидов, витаминов, углеводов и других веществ. Одним из таких растений является «Menthapiperita», моно терпен-ментоловое вещество, которое является основой эфирного масла, извлекаемого с поверхности растения. Масло перечной мяты извлекается из листьев и других частей растения. Оно содержит ментола (50%), уксусной кислоты (9%) и ментоловых эфиров валериановой кислоты. В этой работе представлена информация о некоторых физико-химических свойствах соединений монотерпеноидного ментола с некоторыми дикарбонными кислотами. Приведены результаты анализа химической структуры полученных соединений на основе результатов, полученных методом масс-спектрометрии.

Ключевые слова: ментол, масс-спектрометрия, элюент, детектор, молекуляр фрагмент.

MASS SPECTROMETRIC ANALYSIS OF COMPOUNDS L (-) MENTHOL WITH SOME DICARBONIC ACIDS

Annotation

Natural compounds isolated from plants have high biological activity, among which terpenoids and their derivatives occupy a special place. The medicinal properties of herbs are determined by their chemical composition for the content of alkaloids, flavonoids, vitamins, carbohydrates and other substances. One such plant is Menthapiperita, a mono terpene-menthol substance that is the basis of the essential oil extracted from the surface of the plant. Peppermint oil is extracted from the leaves and other parts of the plant. It contains menthol (50%), acetic acid (9%) and menthol esters of valeric acid. This work provides information on some of the physicochemical properties of compounds of monoterpenoid menthol with some dicarboxylic acids. The results of the analysis of the chemical structure of the obtained compounds are presented on the basis of the results obtained by the method of mass spectrometry.

Key words: menthol, mass spectrometry, eluent, detector, molecular fragment.

Кириш. Ментол ($C_{10}H_{20}O$) – кристалл модда, шаффоф ёки оқ рангли, хона ҳароратида қаттиқ ва бироз юқори ҳароратда эрийди. Ментолнинг бир неча изомерлари мавжуд, баъзилари ментол ҳидли, баъзилари ҳидсиз. Табиатда кучли ароматик ҳидга эга бўлган (-) ментол бўлиб, унинг систематик номи (1R,2S,5R)-2-изопропил-5-метилциклогексанолдир. Бошқа изомерлари изоментол, неоментол, неоизоментол деб номланади [1]. Унинг бирикмалари косметика соҳасида ароматик модда сифатида, тиббиётда нерв касалликларида, атеросклероз, гипертоник касалликларда, юқори нафас органларининг шамоллашида, мигрен, холецистит, стенокардия, моддалар алмашинувида, радикулит, юрак ҳапкиришига таскинлик беришда, ошқозон ичак касалликларида, буйрак тош касалликларида қўлланилади [2].

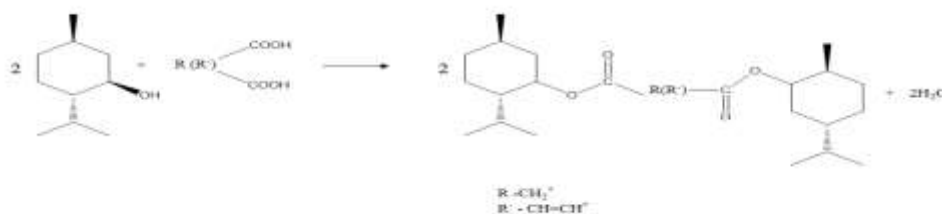
Ментол ва унинг ҳосилалари ҳозирги кунда тиббиётда кўплаб дори воситалари, парфюмерия ва озиқ-овқат саноатида ҳам самарали қўлланилмоқда. Ментол териға суркалганда, терини совутади, шу туфайли бош оғриғанида тинчлантирувчи восита сифатида ишлатилади, у антисептик хоссага ҳам эга, бурун ва томоқнинг шиллиқ пардалари шамоллаганда қўлланилади, оғриқ қолдирувчи дори ва суртма дори воситаларнинг таркибига киритилган [3].

(-) ментол кучли совутувчи ва тетиклантирувчи воситаларнинг таркибига киритилган, (+) изомери хоссалари ўхшаш, аммо аччиқ таъми ва кам таъсирчанлиги билан фарқ қилади. (-) mentol (+) изомериға нисбатан совутувчи таъсири тўрт марта ортиқроқ [4].

Ушбу ишнинг **мақсади** ментолнинг айрим дикарбон кислоталар билан ҳосилаларини синтез қилиш, уларнинг физик кимёвий хусусиятларини ва спектрал хусусиятларини ўрганишдан иборат.

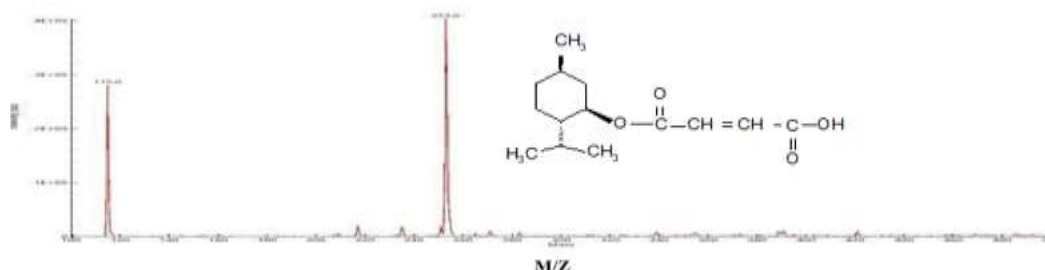
Тадқиқот ишида ментолнинг айрим дикарбон кислоталар билан ҳосилаларини адабиётда маълум усул асосида олинди [5-6].

Олинган натижалар муҳокамаси. Ментолнинг икки асосли карбон кислоталар билан олинган ҳосилаларининг синтези қуйидаги реакция схемаси билан олиб борилади:



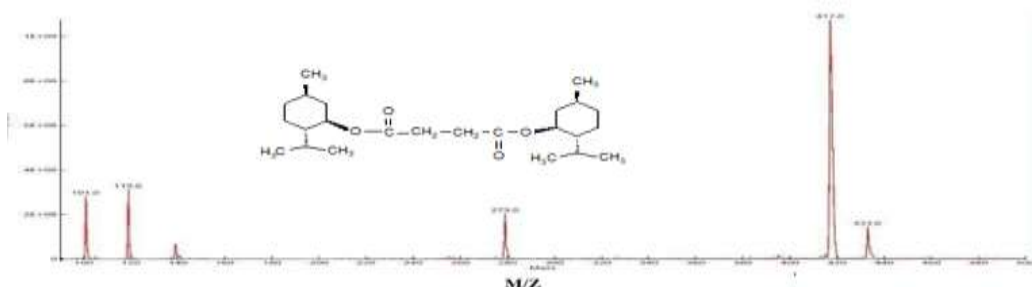
Ментолнинг икки асосли карбон кислоталари билан янги ҳосилаларининг тузилиши аниқлаш мақсадида унинг масс-спектрометрик таҳлили амалга оширилди. Олинган натижалар шуни кўрсатадики, ментол ва малеин кислотаси орасидаги кимёвий реакция натижасида ҳосил бўлган маҳсулот ментолмалеинат, ментол таркибидаги гидроксил гуруҳи ва дикарбон кислотанинг карбоксил гуруҳи билан реакцияга кириши натижасида ҳосил бўлган. Назарий жиҳатдан битта карбон кислотасига иккита ментол бирикиши керак эди. Лекин масс-спектрал таҳлил шуни кўрсатдики, улар ўзаро 1:1 нисбатда реакцияга киришган. Ҳосил бўлган модданинг молекуляр массаси 253,0 га тенг бўлиши керак. Тажрибалар давомида кузатишган масс-спектрал таҳлил натижасида спектрда асосий молекуляр ион m/z 253 $[M-H]^+$ дан ташқари молекуляр фрагмент m/z 115 ментолмалеинат молекуласидаги малеин кислотаси иони ҳам мавжуд бўлганлигини кўрсатади (1- расм).

Қуйидаги 2 - расмда ментолмалеинатнинг масс-спектри келтирилган.



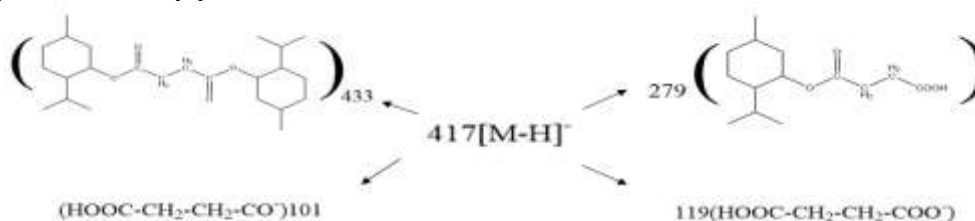
1-расм. Ментолмалеинатнинг масс-спектри

Шунингдек, ментолнинг ва қаҳрабо кислотаси билан олинган реакция маҳсулотининг масс-спектри таҳлилида асосий квазимолекуляр ион m/z 417,0 $[M-H]^+$ тўғри келади. Бу молекуляр масса назарий ҳисобланган диментолсукцинат бирикмасига тўғри келади (3-расм). Демак ментол қаҳрабо кислотаси билан 1:2 моль нисбатда реакцияга киришганлигидан далолат беради.



2-расм. Диментолсукцинатнинг масс-спектри

Масс-спектрометрик таҳилда асосий квазимолекуляр ион m/z 417,0 $[M-H]^-$ дан ташқари бир қанча молекуляр фрагмент ионларнинг m/z 119,0 диментолсуксинат молекуласидаги қаҳрабо кислотаси иони заррачасига, m/z 279,0 эса ментолсукцинит ионига тўғри келади.



Олинган натижалардан шундай хулоса қилиш мумкинки, кислоталарнинг кимёвий хоссасига қараб, уларнинг ментол билан реакцияга киришиш хусусиятини белгилаш мумкин бўлади.

Тажриба қисм. Карбон кислоталар бир асосли карбон кислоталар каби хоссаларга эга, спиртлар билан реакцияга киришиб мураккаб эфирларни ҳосил қилади. Бу *этирфикация* реакцияси деб аталади.

Ментол иккиламчи спирт хоссасини намоён қилади, тадқиқотнинг кейинги босқичида адабиётларга таянган ҳолда ментолнинг дикарбон кислоталар билан янги ҳосилалари синтез қилиб олинди.

Дастлабки моддаларнинг кимёвий хоссаларини билган ҳолда ментолнинг дикарбон кислоталар билан янги ҳосиласи синтези амалга оширилди. Ментол (2-изопропил 5-метилциклогексанол) 2:1 нисбатда дикарбон кислоталар (оксалат, малон, маленин, қаҳрабо, глутар кислоталари) билан, катализатор (H_2SO_4) иштирокида янги ҳосиласи синтез қилиб олинди.

Бунинг учун 500 мл колбага тенг моль миқдорда олинган ментол ва дикарбон кислоталарнинг кристалларини солиб, 80 мл о-ксилол эритмасидан солинди. Колба оғзига Дин-Старк ва қайтар холодильник ўрнатилди. 12 соат давомида қиздирилди. Ажралган аралашмадан ротор буглатгичида эритувчи ҳайдаб олинди, қолган қолдиқ қуритилиб, қайта кристаллаш орқали тоза ҳолдаги модда олинди. Ментолнинг дикарбон кислоталар билан олинган мураккаб эфирларининг унуми 80-85% ни ташкил қилди.

Хулоса. Биринчи бор ментолнинг айрим дикарбон кислоталар билан ҳосилалари синтез қилинди. Олинган бирикмаларнинг тузилиши масс-спектрометрик таҳлили ёрдамида аниқланди.

АДАБИЁТЛАР

1. Guy P.P., Kamatoullze V., Alvaro M.V., Brian M. Lawrence. Menthol: A simple monoterpene with remarkable biological properties // *Phytochemistry*. – 2013. – V.96. – P. 15-25.
2. Мирфаёз қизи Х., Азизов С.З. Мижозингизни билиб даволанинг. Т. – 1999 – 53-54 Б.
3. Al-Rawi A., Chakravarty H.L., Medicinal plants of Iraq. ministry of agriculture and irrigation, state board for agricultural and water resources research, National Herbarium of Iraq, Baghdad. – 1988 – P. 65.
4. Sell C.S: A fragrant introduction to terpenoid chemistry//Royal Society of Chemistry – 2003, – P. 76–77.
5. Turner E.E., Harris M.M. Organic Chemistry. -L.: Longmans, Green & Co., —1952.
6. Simonsen J.L. The Terpenes –V.I (2nd edition), Cambridge University Press. —1947.—P.230—249.
7. Лазурьевский Г.В., Терентьева И.В., Шамшуринов А.А. Практические работы по химии природных соединений. Выпуск I. Методы выделения, разделения и идентификации. — М.: «Высшая школа», 1961. — С. 90– 92.
8. Eccles R. Menthol and related cooling compounds // *Journal of Pharm. Pharmacol.* – 1994. – V.46. – P. 618-630.



Чинмурот ЁДГОРОВ,
Ўзбекистон Миллий университети
Органик кимё кафедраси таянч докторанти
E-mail:Chinmurot-chem@mail.ru
Турсунали ХОЛИҚОВ,
Ўзбекистон Миллий университети
Органик кимё кафедраси мудири, кимё фанлари доктори
E-mail:t.Xoliqov@nuu.uz

ЎзМУ профессори, к.ф.д. Абдушукуров тақризи асосида

SYNTHESIS ESTERS OF ANTHRANILIC ACID

Abstract

Etherification reactions of anthranilic acid with aliphatic and aromatic alcohols were carried out in the presence of catalysts FeCl_3 , ZnCl_2 , CuCl . As a result of the reactions, anthranilic acid esters were synthesized in high yields and the activities of the catalysts were compared. Reactions of sodium anthranilate with alkyl halides were studied in the presence of aprotic solvents. The structure of the esters obtained was confirmed by IR and ^1H NMR spectroscopy, physical and chemical properties were studied.

Key words: anthranilic acid, alcohols, sodium anthranilate, alkyl halides, esters, catalysts.

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ АНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Аннотация

Реакции этерификации антралиновой кислоты алифатическими и ароматическими спиртами проводили в присутствии катализаторов FeCl_3 , ZnCl_2 , CuCl . В результате реакций сложные эфиры антралиновой кислоты были синтезированы с высокими выходами, и было проведено сравнение активности катализаторов. Реакции антралилата натрия с алкилгалогенидами изучены в присутствии апротонных растворителей. Структура полученных эфиров подтверждена методами ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии, изучены физические и химические свойства.

Ключевые слова: антралиновая кислота, спирты, антралилат натрия, алкилгалогениды, сложные эфиры, катализаторы.

АНТРАНИЛ КИСЛОТАСИ МУРАККАБ ЭФИРЛАРИ СИНТЕЗИ

Аннотация

Антраил кислотасининг алифатик ва ароматик спиртлар билан этерификация реакциялари FeCl_3 , ZnCl_2 , CuCl катализаторлари иштирокида амалга оширилди. Реакциялар натижасида антраил кислота эфирлари юқори унумларда синтез қилинди ва катализаторларнинг активликлари таққосланди. Натрий антралилатнинг алкилгалогенидлар билан реакциялари апротон эритувчилар иштирокида ўрганилди. Олинган эфирларнинг тузилиши ИК- ва ^1H ЯМР-спектроскопия усулларида тасдиқланди, физикавий ва кимёвий хоссалари ўрганилди.

Калит сўзлар: антраил кислота, спирт, натрий антралилат, алкилгалогенид, мураккаб эфир, этерификация, катализатор.

Kirish. Замонавий органик кимё фанининг ривожланиши билан, қўплаб органик бирикмаларнинг синтези такомиллашиб, муҳим амалий аҳамиятга эга бўлган янги органик моддалар олиш жадаллашди. Шу каби органик бирикмалардан бўлган, мураккаб эфирлар халқ хўжалигида, тиббиёт соҳасида, парфюмерияда, биологик фаол воситалар сифатида кенг ишлатилиб келинмоқда. Антраил кислотасининг қўплаб ҳосилалари ҳам биологик фаол моддалар бўлиб, шу жумладан унинг эфирлари турли касалликларга қарши дори воситаси сифатида, қишлоқ хўжалигида пестицидлар, гербисидлар сифатида, озик-овқат маҳсулотлари тайёрлашда таъмини яхшиловчи, тиббиётда яллиғланишга қарши дорилар, парфюмерияда хушбўй ҳидли воситалар тайёрлашда ишлатилади [1 ; 2 ; 3]. Статистик маълумотларга қўра, биргина метил антралилат эфирининг жаҳонда саноат миқёсидаги йиллик синтези 1960-йилларда 180 тонна, 2020-йилда 1000 тоннадан ортиқни ташкил этган. Саноатда бу каби эфирлар протон кислоталар иштирокида этерификация қилиб олинади. Жараён охирида ишлатилган протон кислоталарни утилизация қилиш жиддий экологик муаммога сабаб бўлмоқда. Шу сабабли, бугунги кунда олимлар этерификация реакциялари учун утилизация қилиш осон бўлган қаттиқ катализаторни топиш устида изланишлар олиб боришмоқда. Мазкур илмий ишда ҳам қаттиқ ва арзон бўлган FeCl_3 , ZnCl_2 , CuCl каби тузларнинг этерификация реакцияларига каталитик таъсирини ўрганиш мақсад қилиниб, ҳар бирининг жараёнга тасири турли вақт оралиғида, реагентларни турли миқдорий нисбатда олиб ўрганилди. Ҳамда антраил кислотанинг натрийли тузнинг алкил галогенидлар билан реакциялари апротон эритувчи ҳисобланган диметилформамид иштирокида ўрганилди.

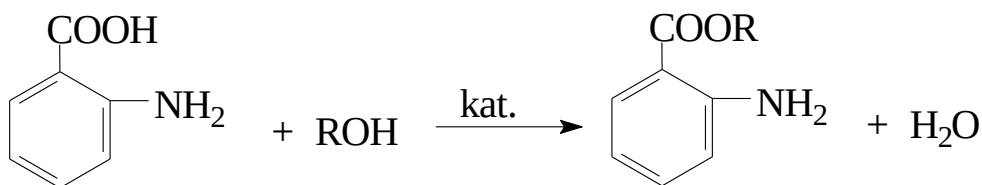
Мавзуга оид адабиётларнинг таҳлили. Ўрганилган адабиётларда, 6-метил бензил антралилат қизиқарли биологик активликка эга бўлиб, яллиғланишга қарши ва организмдаги интерферонларнинг активлигини оширадиган хоссали восита[4]. Антраил кислотасининг ринаксипир, метил 5-хлор-2 (3-хлор-1-(3-хлор-2-пириди- нил)-1Н-пиразол-5-карбоксамидо)-3-метил бензоат, метил 5-бром-2-(3-бром-1-(3-хлор-2-пиридинил)-1Н-пиразол-5-карбоксамидо)-3-метил бензоат каби ҳосилалари қишлоқ хўжалигида ҳашоротларга қарши курашиш воситаси сифатида, этил ва метил эфирлари апельсин ҳидини беради ва ҳид берувчи восита сифатида қўп миқдорда ишлатилади [5]. Антраил

кислотасининг ҳосилалари наркотик бўлмаган оғрик қолдирувчи воситалар сифатида ишлатилади. Улардан энг кўп қўлланиладигани флуфенам кислотаси ва унинг алюминийли тузи, мефенамин кислотаси ва нефлун кислоталаридир [6]. Бундан ташқари антранил кислотасининг кўплаб эфирлари азобуёқлар ва индиго бўёғи олишда, медицина ва фармацевтикада антицептик воситалар сифатида ҳам ишлатилади. Бу каби бирикмаларга талабнинг ортиб бориши антранил кислотасининг турли ҳосилаларини синтез қилишнинг янги усулларини ўрганиш, ҳамда мавжуд усулларнинг самарадорлигини оширишни талаб этмоқда.

Адабиётларда антранил кислотасининг метил, этил, бензил каби айрим эфирларини олишга бағишланган маълумотлар мавжуд [7]. Уларда асосан антранил кислота эфирлари кучли протон кислоталар иштирокида олинган ёки антранил кислотаси метил эфирининг переэтерификация реакцияларидан олиш усуллари келтирилган [8;9]. Лекин бу манбаларда натрий антранилатнинг алкилгалогенидлар билан реакциясига ёки антранил кислотасининг турли шароитлардаги этерификация реакциялари тўғрисида батафсил маълумотлар мавжуд эмас. Этерификация реакцияларида ҳозиргача протон кислоталар ишлатилиши келтирилган. Протон кислоталарнинг фаоллиги юқори, селективлиги паст бўлганлидан улар иштирокидаги реакцияларда смолаланиш, оддий эфирлар ҳосил бўлиши каби ёндош реакциялар кузатилади. Улардан фаркли равишда, мазкур илмий изланишларда антранил кислотасининг тегишли спиртлар билан этерификация реакцияларини Льюис кислоталари катализаторлигида ўрганилди.

Тадқиқот методологияси. Антранил кислотасининг пропил, бутил, изопентил, пентил, гексил, ва бензил, (2,4-диметил)-бензил эфирларини этерификация реакцияси орқали синтез қилиш мақсадида, тегишли спиртларнинг антранил кислотаси билан этерификация реакциясига FeCl_3 , ZnCl_2 , CuCl катализаторларининг таъсирини ўргандик. Катализатор сифатида ишлатилган Льюис кислоталари (FeCl_3 , ZnCl_2 , CuCl) протон кислоталардан фарқ қилиб фаоллиги пастроқ, селективлиги нисбатан юқори ҳисобланади. Шу сабабдан, улар иштирокида олиб борилган этерификация реакцияларида кутилмаган ёндош реакцияларнинг содир бўлиш эҳтимолиги кам бўлар экан.

Реакциялар тенгламасининг умумий схемасини қуйидагича тасвирлаш мумкин.



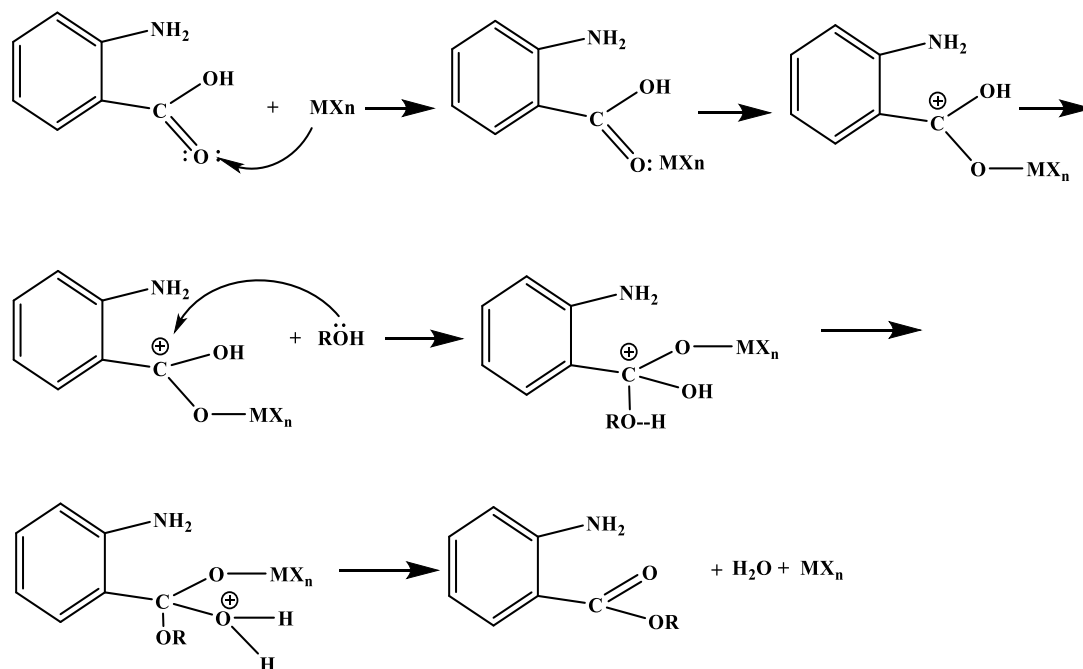
Дастлабки этерификация реакциялари FeCl_3 катализатори иштирокида амалга оширилди. Ўтказилган тажрибаларга асосланиб, антранил кислотаси: спирт: катализаторни $1:2:10^{-4}$ моль нисбатларда олиб маҳсулот унумига вақтнинг таъсири 1-7 соат вақт оралиғида ўрганилди. Энг юқори унумлар реакциялар 6 соат давомида олиб борилганда кузатилди. Олинган натижалар қуйидаги 1-жадвалда келтирилган.

1-жадвал.

Антранил кислотанинг спиртлар билан турли катализаторлар иштирокида этерификация реакциялари натижаси.

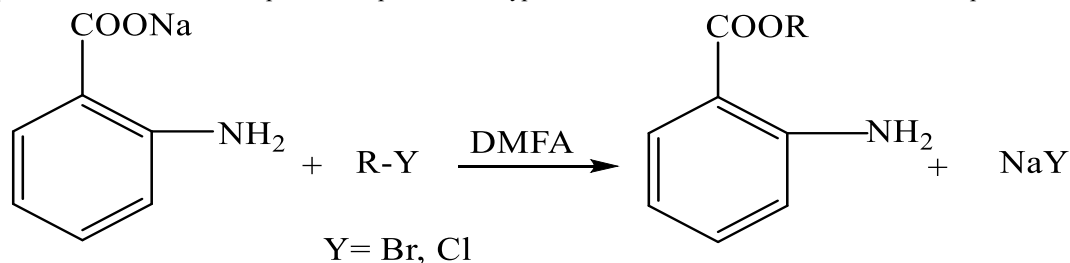
Реакция маҳсулотлари	Маҳсулотлар унуми(%) ва катализаторлар		
	FeCl_3	ZnCl_2	CuCl
н-Бутил антранилат	86	69	55
Изопентил антранилат	85	68	54
Пентил антранилат	82	66	53
Гексил антранилат	80	64	51
Гептил антранилат	80	63	49
Бензил антранилат	86	68	54
(2',4'-диметил)бензил антранилат	87	69	56

Келтирилган тажрибаларимизда ишлатилган катализаторлар, FeCl_3 , ZnCl_2 , CuCl Льюис кислоталари бўлиб, улар салицил кислотаси молекуласидаги кислород атомига осон координацияланади, бунинг натижасида карбоксил гуруҳининг углеродида электрон танқислиги юзга келиши натижасида карбоксил углеродига спирт кислородининг ҳужуми осон боради. Юқоридаги фикрларга асосланган ҳолда биз реакция механизминини қуйидагича схематик тасвирладик.



Маълумки, этерификация реакцияларини тезлаштириш учун катализатор сифатида фаоллиги юқори бўлган кучли протон кислоталар ишлатилади. Лекин, шу билан бирга уларнинг маълум камчиликлари ҳам мавжуд, айниқса бу катализаторларнинг фаоллиги кучли бўлгани сабабли селективлиги паст бўлиб, кўплаб қўшимча реакцияларнинг кетишига ҳам сабаб бўлади.

Кейинги тажрибаларда, антранил кислотаси натрийли тузининг бутилбромид, изоамилбромид, амилбромид, гексилбромид, гептилбромид, бензилхлорид ва (2,4-диметил)бензилхлорид билан реакцияларини ДМФА эритувчиси иштирокида ўрганик. Ўрганилган манбаларга кўра бундай реакцияларда асосан апротон биполяр эритувчиларни қўлланилиши самарали ҳисобланади. Бунинг асосий сабаби ушбу эритувчиларда алкилгалогенидларнинг ҳам карбон кислоталар тузларининг ҳам яхши эришидир. Одатда бундай эритувчилар сифатида диметилформамид ва диметилсульфоксидан кенг фойдаланилади. Ушбу реакцияларда моддалар натрий антранилат: алкилгалогенид: ДМФА миқдорини 1:3:5 нисбатда олиб, реакция аралашмани турли вақт давомида қайнатиш билан олиб борилди.



Диметилформамид бу реакцияларда эритувчилик ва каталитик таъсирга ҳам эга. Тажрибаларда реакция вақтининг ошиши билан маҳсулот унумининг сезиларли даражада ортиши кузатилди.

2-жадвал.

Натрий антранилатнинг алкилгалогенидлар билан ДМФА иштирокидаги реакциясида маҳсулот унумига вақтнинг таъсири

Реакциянинг давомийлиги, соат	Бутил антранилат, %	Изоамил антранилат, %	Амил антранилат, %	Гексил антранилат, %	Гептил антранилат, %	Бензил антранилат, %	(2,4-диметил)-бензил антранилат, %
1	55	56	56	57	59	56	57
2	64	65	66	66	68	63	65
3	68	69	70	71	72	70	72
4	74	75	76	78	79	76	78
5	85	86	87	88	89	85	88
6	80	81	82	84	84	83	85

Маълумки карбон кислоталарнинг натрийли ёки калийли тузлари уларнинг мураккаб эфирларини олишда оралик бирикмалар сифатида кенг ишлатилади. Бунга сабаб карбон кислоталар тузларининг алкилгалогенидлар билан турли шароитлардаги реакциялари натижасида юқори унум билан мураккаб эфирлар олиш мумкин. Бу усулнинг яна битта қулайлиги шундан иборатки, олинган эфирлар тоза бўлиб қўшимча маҳсулотларнинг ҳосил бўлиши деярли кузатилмайди. Олинган эфирларни тозалаш усуллари жуда оддий ва қўшимча жараёнларни талаб этмайди. Илгари бу реакцияларда асосан протон эритувчилар ишлатилганлиги сабабли реакция унуми паст бўлган. Лекин апротон эритувчиларнинг қўлланилиши бу усулнинг самарали усуллардан бирига айланишига олиб келди. Ўтказилган тажрибаларнинг бир нечасини аниқ усулини тасвирлаб ўтасак.

Ҳажми 100 мл бўлган туби юмалоқ колбага бошланғич реагентлар ва катализаторни $1:2:10^{-4}$ мол нисбатларда яъни, 6,85г (0,05 моль) антранил кислота, 7,4г (13 мл 0,1 моль) н-бутил спирт, катализатор сифатида $8,125 \cdot 10^{-4}$ г ($5 \cdot 10^{-6}$ мол) FeCl_3 ва 20 мл қуруқ гексан солинди. Реакция натижасида ажралиб чиқадиган сув тескари реакцияга сабаб бўлмаслиги, катализатор фаоллигини пасайтирмаслиги учун колбага Дин-Старк сув йиғичи ўрнатиб, унга тескари совутгич улаб қўйилади. Реакцияни реакция аралашмани қайнаш температурасида 6 соат давомида олиб борилганда юқори унумда маҳсулот олишга эришилди. Реакцион аралашма совутгандан кийин катализатор филтрлаб ажратилди. Қолган аралашмадан эфирни тўлиқ ажратиб олиш учун, аралашмани вакуумли насос ёрдамида қайнаш температураларига мос равишда фракцияларга бўлиб ҳайдаб тозалаб олинди. Олинган эфирнинг тозаллиги юпқа қатлам хроматография усулида текширилганда, силуфол қоғозида битта доғ ҳосил бўлиши кузатилди.

Натрий антранилат асосида олиб борилган тажрибалар, ҳажми 100 мл бўлган туби юмалоқ колбага натрий антранилат: бензилхлорид: диметилформамид $1:3:5$ мол нисбатларда яъни 3,2г (0,02 мол) натрий салицилат: 6,9 мл (0,06 мол, $\rho=1,1$ г/мл) бензилхлорид: 7,3 мл (0,1 мол, $\rho=0,9445$ г/мл) диметилформамид солинди. Реакцион аралашмани 10 минут давомида қайнатилганда колба тубида NaCl тузининг кристаллари ҳосил бўлиши кузатилди. Реакция натижасида олиш билан ажралаётган кристаллар миқдорининг ҳам ошиши кузатилади. Ҳосил бўлаётган кристалларнинг дастлабки натрий антранилат кристалларидан фарқ қилиши ва уларнинг реакция муҳитида эримаслиги реакциянинг боришини билдирадиган муҳим белгилардан биридир.

Олинган эфирнинг тозаллиги юпқа қатлам хроматография усулида текширилганда, силуфол қоғозида битта доғ ҳосил бўлиши кузатилди. Юпқа қатлам хроматография (ЮКХ) (Precoated TLC sheets ALUGAM® Xtra SIL G/UV254), очилтиргич-УФ лампа (камера). *(silufol, система гексан-этилацетат 5 :2).

3-жадвал.

Реакция маҳсулотлари	Реакция вақти, соат	R _f -қийматлар (система, 5:2 нисбатда гексан-этилацетат)	Қайнаш ҳарорати, °C (760.00mm Hg)
бутилантранилат	6	0,69	303.00
изопентилантранилат	6	0,65	307-308
пентилантранилат	6	0,62	320.00
гексилантранилат	6	0,60	328,60
бензилантранилат	6	0,57	374-376
(2',4'-диметил)бензил антранилат	6	0,54	385-387

Таҳлил ва натижалар. Олинган бирикмаларнинг ИҚ-спектрини таҳлил қилиш натижасида қуйидаги сигналлар кузатилди:

Антранил кислотаси эфирларининг ИҚ-спектрларида 3070 см^{-1} , 3064 см^{-1} , 3030 см^{-1} ютилиш соҳаларида модда таркибидаги ароматик ҳалқадаги C-H боғларига тегишли бўлган валент тебранишнинг кучсиз интенсивликдаги ютилиш чизиқларини, 660 см^{-1} , 665 см^{-1} , 695 см^{-1} , 702 см^{-1} соҳаларда эса деформацион тебранишнинг ўрта интенсивликдаги ютилишни кўриш мумкин. 2962 см^{-1} , 2958 см^{-1} , 2952 см^{-1} , 2951 см^{-1} ютилиш соҳасида $-\text{CH}_3$ гуруҳига тегишли асимметрик валент тебранишларга тегишли, 2923 см^{-1} , 2927 см^{-1} , 2929 см^{-1} , 2931 см^{-1} ютилиш соҳаларида эса $-\text{CH}_2-$ гуруҳига тегишли бўлган асимметрик валент тебранишларни кўриш мумкин. 3326 см^{-1} , 3369 см^{-1} , 3374 см^{-1} , 3376 см^{-1} ютилиш соҳаларда антранил эфиридаги $-\text{NH}_2$ гуруҳига тегишли валент тебранишларни, 1663 см^{-1} , 1672 см^{-1} , 1678 см^{-1} , 1683 см^{-1} ютилиш соҳаларида эфир таркибидаги $>\text{C}=\text{O}$ гуруҳига тегишли бўлган интенсив валент тебранишлар, 1612 , 1613 , 1614 , 1604 см^{-1} ютилиш соҳаларида эса ўртача интенсивликдаги ароматик ҳалқага тегишли бўлган ҳалқа тебранишни кузатиш мумкин. 1246 , 1249 , 1250 см^{-1} соҳада эса $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2$, $(-\text{C}-\text{O}-\text{C})$ боғига тегишли бўлган асимметрик валент тебранишлари кузатилди [10].

Олинган бирикмаларнинг ^1H ЯМР спектрларини таҳлил қилиш натижасида қуйидаги сигналлар кузатилди [11,12]:

Бутил антранилат ^1H ЯМР спектр таҳлили [400 MHz, CD_3OD , δ (p.p.m), J (Hz)]: 0.97 (3H, t, $-\text{CH}_3$), 1.45 (2H, m, $-\text{CH}_2'-\text{CH}_3$), 1.72 (2H, m, $-\text{CH}_2'-\text{CH}_2-$), 4.30 (2H, t, $-\text{O}-\text{CH}_2$), 4.80 (2H, s, $-\text{NH}_2$), 6.58 (1H, dd, $J_1=8.74 \text{ Hz}$, $J_2=8.83 \text{ Hz}$, 3-Ar), 6.72 (1H, m, $J_1=8.74 \text{ Hz}$, $J=8.83 \text{ Hz}$, 5-Ar), 6.72 (1H, m, $J=8.74 \text{ Hz}$, $J=8.83 \text{ Hz}$, 3-Ar). 6.72 (1H, m, $J=8.74 \text{ Hz}$, $J=8.83 \text{ Hz}$, 2-Ar).

Изоамил антранилат ^1H ЯМР спектр таҳлили [400 MHz, CD_3OD , δ (p.p.m), J (Hz)]: 0.95 (6H, d, $-\text{CH}_3$), 1.57 (1H, m, $-\text{CH}'-(\text{CH}_3)_2$), 1.53 (2H, m, $-\text{CH}_2'-\text{CH}-$), 4.28 (2H, t, $-\text{O}-\text{CH}_2$), 4.80 (2H, s, $-\text{NH}_2$), 6.58 (1H, dd, $J_1=8.74 \text{ Hz}$, $J_2=8.83 \text{ Hz}$, 3-Ar), 6.72 (1H, m, $J_1=8.74 \text{ Hz}$, $J=8.83 \text{ Hz}$, 5-Ar), 6.72 (1H, m, $J=8.74 \text{ Hz}$, 3-Ar). 6.72 (1H, m, $J=8.74 \text{ Hz}$, $J=8.83 \text{ Hz}$, 2-Ar).

Пентил антранилат ^1H ЯМР спектр таҳлили [400 MHz, CD_3OD , δ (p.p.m), J (Hz)]: 0.93 (3H, t, $-\text{CH}_3$), 1.40 (4H, m, $-\text{CH}_2'-\text{CH}_2'-\text{CH}_3$), 1.75 (2H, m, $-\text{CH}_2'-\text{CH}_2-$), 4.30 (2H, t, $-\text{O}-\text{CH}_2$), 4.80 (2H, s, $-\text{NH}_2$), 6.58 (1H, dd, $J_1=8.74 \text{ Hz}$, $J_2=8.83 \text{ Hz}$, 3-Ar), 6.72 (1H, m, $J_1=8.74 \text{ Hz}$, $J=8.83 \text{ Hz}$, 5-Ar), 6.72 (1H, m, $J=8.74 \text{ Hz}$, $J=8.83 \text{ Hz}$, 3-Ar). 6.72 (1H, m, $J=8.74 \text{ Hz}$, $J=8.83 \text{ Hz}$, 2-Ar).

Гексил антранилат ^1H ЯМР спектр таҳлили [400 MHz, CD_3OD , δ (p.p.m), J (Hz)]: 0.90 (3H, t, $-\text{CH}_3$), 1.30 (4H, m, $-\text{CH}_2'-\text{CH}_2'-\text{CH}_3$), 1.35 (2H, m, $-\text{CH}_2'-\text{CH}_2-$), 1.38 (2H, m, $-\text{CH}_2'-\text{CH}_2-$), 1.76 (2H, m, $-\text{CH}_2'-\text{CH}_2-$), 4.30 (2H, t, $-\text{O}-\text{CH}_2$), 4.80

(2H, s, -NH₂), 6.58 (1H, dd, J₁= 8.74 Hz, J₂= 8.83 Hz, 3-Ar), 6.72 (1H, m, J₁= 8.74 Hz, J₂= 8.83 Hz, 5-Ar), 6.72 (1H, m, J₁= 8.74 Hz, J₂= 8.83 Hz, 3-Ar), 6.72 (1H, m, J₁= 8.74 Hz, J₂= 8.83 Hz, 2-Ar).

Гептил антранилат ¹H ЯМР спектр тахлили [400 MHz, CD₃OD, δ (p.p.m), J (Hz)]: 0.85 (3H, t, -CH₃), 1.32 (4H, m, -CH₂'-CH₂'-CH₃), 1.35 (2H, m, -CH₂'-CH₂-), 1.40 (2H, m, -CH₂'-CH₂-), 1.77 (2H, m, -CH₂'-CH₂-), 4.30 (2H, t, -O-CH₂), 4.80 (2H, s, -NH₂), 6.58 (1H, dd, J₁= 8.74 Hz, J₂= 8.83 Hz, 3-Ar), 6.72 (1H, m, J₁= 8.74 Hz, J₂= 8.83 Hz, 5-Ar), 6.72 (1H, m, J₁= 8.74 Hz, J₂= 8.83 Hz, 3-Ar), 6.72 (1H, m, J₁= 8.74 Hz, J₂= 8.83 Hz, 2-Ar).

Бензил антранилат ¹H ЯМР спектр тахлили [400 MHz, CD₃OD, δ (p.p.m), J (Hz)]: 4.85 (2H, s, -O-CH₂), 7.35 (5H, m, J₁= 8.74 Hz, J₂= 8.83 Hz, 2,3,4,5,6-Ar'-CH₂-), 7.20 (2H, m, -CH₂'-Ar), 4.82 (2H, s, -NH₂), 6.65-6.70 (2H, m, J₁= 8.74 Hz, J₂= 8.83 Hz, 3,5-Ar), 7.20 (1H, m, J₁= 8.83 Hz, 4-Ar), 7.87 (1H, dd, J₁= 8.74 Hz, J₂= 8.83 Hz, 6-Ar).

(2',4'-диметил)бензил антранилат ¹H ЯМР спектр тахлили [400 MHz, CD₃OD, δ (p.p.m), J (Hz)]: 2.25 (3H, s, -CH₃), 2.28 (3H, s, -CH₃), 5.20 (2H, t, -O-CH₂), 6.90 (1H, d, J= 8.74 Hz, 3-Ar), 6.58 (1H, m, J= 8.74 Hz, 3-Ar), 7.00 (1H, m, J₁= 8.74 Hz, J₂= 8.83 Hz, 5-Ar), 7.13 (1H, m, J₁= 8.74 Hz, J₂= 8.83 Hz, 6-Ar), 4.82 (2H, s, -NH₂), 6.55 (1H, m, J= 8.74 Hz, J₂= 8.83 Hz, 5-Ar), 6.65 (1H, dd, J₁= 8.74 Hz, J₂= 8.83 Hz, 3-Ar), 7.25 (1H, m, J= 8.74 Hz, J₂= 8.83 Hz, 4-Ar), 7.82 (1H, dd, J₁= 8.74 Hz, J₂= 8.83 Hz, 6-Ar).

Хулоса ва таклифлар. Антранил кислотасининг этерификация реакцияларида Люис кислоталари катализатор сифатида ишлатилиб гетероген катализ усулида мураккаб эфирлар олинди. Катализаторлардан FeCl₃ нинг самарадорлиги юкори эканлигини кўриш мумкин. Ўрганилаган барча усуллар аввалгиларидан самарали эканлиги аниқланди. Ўтказилган тажрибалар натижасида таклиф этилган усуллар ёрдамида антранил кислотасининг эфирларини юкори унумлар билан синтез қилиш мумкин.

АДАБИЁТЛАР

1. DONG, Weili(董卫莉) XU, Junying(徐俊英) XIONG, Lixia(熊丽霞) LIU, Xinghai(刘幸海) LI, Zhengming*(李正名). Synthesis, Structure and Biological Activities of Some Novel Anthranilic Acid Esters Containing N-Pyridylpyrazole. Chinese Journal of Chemistry, 2009, 27, 579—586.
2. Васильева. М.Ю. Марданова Л.Г., Коркодинова Л.М., Шакирова А.Б., Солодников С.Ю., Кожевников Ю.В. «Поиск биологически активных веществ, полученных на основе N-(3/-хлорбутен-2/-ил)-антраниловой кислоты» // Фармация в XXI веке: инновации и традиции: тез.докл.межд.науч.конф. –Санкт-Петербург, СПХФА, 1999. –С. 284.
3. YAN Tao, YU Guan-ping, LIU Peng-fei, XIONG Li-xia, YU Shu-jing and LI Zheng-ming*.Synthesis, Crystal Structure and Biological Activities of Novel
4. Anthranilic(Isophthalic) Acid Esters. Chem. Res. Chinese universities 2012, 28(1), 53—56.
5. Armando Navarro-Va'zquez ^{a, b, *}, Jose'-Lorenzo Alonso-Go' mez ^{a, b}, Johan Lugtenburg^{a, b}, Mari'a-Magdalena Cid ^{a, b}, Mechanistic elucidation of ketenimine-butynoate cycloaddition reaction: role of biradical intermediates in isotopomeric purity of benzyl (1,1a,6,6a-13C4)-6-methyl anthranilic ester. Tetrahedron 66 (2010) 3855–3860.
6. G. Almeida SA, A.C. de Meneses, P. H. Hermes de Araújo, D. de Oliveira. A review on enzymatic synthesis of aromatic esters used as flavor ingredients for food, cosmetics and pharmaceuticals industries. <http://www.journals.elsevier.com/trends-in-food-science-and-technology>, 69/ 2017. 95-105 p.
7. Страчунский Л. С., Козлов С. Н. Нестероидные противовоспалительные средства. Методическое пособие. — Смоленская государственная медицинская академия. Кафедра клинической фармакологии. <https://ru.wikipedia.org/wiki/>
8. Патент.РФ 2125981. Ортозамещенные бензойной кислоты, способ их получения, способ получения фармацевтической композиции, фармацевтическая композиция.// Рольф Г. и др 1999 г.
9. Холиков Т.С., Ёдгоров Ч.Ф, Тожимухамедов Х.С., Абдукуров А.К.,Самаров З.У., Сапаров А.А.Салицил кислотасининг н-бутил ва бензил спиртлари билан FeCl₃•6H₂O иштирокидаги этерификацияси. Алишер Навоий номидаги Самарканд Давлат Университети, Илмий Ахборотнома 1-сон, 2016й. 122-125 бетлар.
10. Пат. Узбекистан. IAP 02923. Способ получения бензилбензоата./ Таджимухамедов Х.С., Ахмедов Х.С., Холиков Т.С., Ражабова Х.А.// Uz Бюлл№6, 2005.
11. Тарасевич Б.Н. “ИК спектры основных классов органических.” Справочные материалы. Москва 2012.
12. William Kemp. Organic Spectroscopy, Heriot- Watt University, Edinburgh, January 1975.
13. Каратаева Ф.Х., Клочков В.В., Спектроскопия ЯМР в Органической химии 1-часть. Казань – 2012.



УДК: 665.6.035.6

В.Н. ЖУРАЕВ,

Тошкент-кимё технология институти катта ўқитувчиси

ways-j78@mail.ru;

С.М. ТУРОБЖОНОВ,

Тошкент давлат техника университети профессори

А. ИБДУЛЛАЕВ,

Тошкент давлат транспорт университети профессори

ЎЗМУ профессори Нурмонов С.Э. тақризи асосида

STRUCTURE AND PROPERTIES OF MODIFIED ROAD BITUMEN

Annotation

The article reveals the relationship between the properties of road bitumen and the structure of the surface microrelief. It is shown that single globular or small (up to 10 μm) corrugated structures characteristic of residual and compacted bitumen differ from other structures by a high plasticity range and high relative elongation, and the expediency of their use is shown. It was found that the surface microrelief of bitumen changes when additives are added to them, changing their properties.

Key words: bitumen, modifier, globule, plastic, asphalt.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО ДОРОЖНОГО БИТУМА

Аннотация

В статье выявлена взаимосвязь свойств дорожных битумов со структурой микрорельефа поверхности. Показано, что характерные для остаточных и уплотненных битумов единичные глобулярные или мелкие (до 10 мкм) гофрированные структуры отличаются от других структур высоким диапазоном пластичности и большим относительным удлинением, а также показана целесообразность их применения. Установлено, что микрорельеф поверхности битумов изменяется при добавлении в них добавок, изменяя их свойства.

Ключевые слова: битум, модификатор, глобула, пластик, асфальт.

МОДИФИКАЦИЯЛАНГАН ЙЎЛ БИТУМЛАРИНИНГ ТУЗИЛИШИ ВА ХОССАЛАРИ

Аннотация

Мақолада йўл битумларининг хоссалари ва юза микрорельефлари тузилишининг ўзаро боғлиқлиги аниқланипти. Қолдик ва компаудирланган битумлар учун характерли бўлган битта глобулалар ёки майда (10 мкмгача) гофрли тузилишлар пластиклиги интервали юқорилиги ва юқори чўзилувчанлиги билан бошқа тузилишларга нисбатан ажралиб туриши ва уларнинг қўлланилиши мақсадга мувофиқлиги кўрсатилган. Битумларнинг юза микрорельефи уларга қўшилидиган қўшимчаларга ўзгариши уларнинг хоссаларининг ўзгариши билан содир бўлиши аниқланган.

Калит сўзлар: битум, модификатор, глобула, пластик, асфальт.

Кириш. Маҳаллий битумнинг асосий қўлланиш соҳаларидан бири (~70%) бу – йўл қурилишидир, бу асфальтбетонли қопламаларни механизациялашнинг юқори даражаси ва уларнинг нисбатан афзаллиги билан изоҳланади (улар, асосан, цемент бетонли қопламаларга нисбатан 2-2,5 марта арзонроқ). Асфальтбетоннинг қуйидаги афзалликлари мавжуд: юққа қатламларни жойлаштириш имконияти, юқори демпфирлаш ва таъмирлаш қобилияти, шовкиннинг қуйи даражаси, технологиклиги. Аммо, бошқа материаллар каби асфальтбетон ҳам мустаҳкамлиги ва узок вақтга чидамлилиги каби муҳим параметрларга эга.

Мавзуга оид адабиётларнинг таҳлили (Literature review). Қатор изланишларда битумлар 3 та таркибий қисмдан иборат дейилган: лиофоб дисперс зарралар (асфальтен), лиофил бирикмалар (смодалар) ва улар суспензияланган муҳитдаги лиофоб ва уларнинг қовушқоқлигига тўсқинликлик қилаётган лиофоб ва мой фазалар. Битумдаги структура ҳосил бўлишини дастлаб асфальтенлар билан боғланади. Бунда структура ҳосил бўлишини аниқловчи факторлари бу битумнинг дисперсион муҳитига боғлиқ бўлган [1]. Қатор олимлар асфальтенларни смодалар билан стабилланган моделини инкор қилишади, чунки у назарий ҳулосаларга эга ва тўғридан-тўғри экспериментал тасдиқларга эга эмас. Ишловчи далиллар сифатида экспериментлар натижаси келтирилган бўлиб, уларга асфальтенларнинг агрегатлаш қонуниятларига смодаларнинг тўғридан-тўғри таъсири кўрсатилмаганлиги келтирилган [2].

Кейинги келтирилган ишда [3] синфланиш бўйича дисперс системалар зарраларнинг ўзаро таъсирланиши ёки иштирок бўлмаслигига кўра эркин дисперли ва боғланган дисперли системаларга бўлинади. Баъзи изланувчилар бу ҳолатни золь ва гель деб аташади. Гель структурага эга бўлган битумнинг тузилишини характерловчи модель таклиф қилинган. Асфальтен молекулалар ўзаро ҳамда юқори ароматланган компонентлар билан таъсирланиб кристалларга ўхшаш комплексларни ҳосил қилади. Комплеклар ҳосил бўлиши асфальтенлар ва оғир ароматик компонентларнинг алоҳида сигментлари шундай жойлашадики, эластик гелнинг структура панжараси (сетка) ҳосил бўлиши керак, унинг алоҳида элементлари мой фазанинг молекулалари билан ўралган бўлади. Бу жараён комплексларни шакллантириш жараёнига кўра секинроқ боради, шунинг учун бундай битумларнинг структураланиш даражаси вақти билан ортади. Иккита четки структуралар орасида (гель ва золь) оралиқ структуралар мавжуд бўлиб, улар нисбатан йирик структуравий элементлардан иборат ва улар ўзаро боғланмаган ва битта тўлиқ структурани ҳосил қилмайди.

Биринчи турдаги структура (“гель”) асфальтенлардан тузилган коагуляцион панжара-каркасдан иборат ва улар кучсиз структураланган бўлади. I-турдаги битумлар таркибида 25% дан ортиқ асфальтенлар, 24% дан кам смолалар ва 50 %дан ортиқ мойли углеводородлар мавжуд. Бундай битумлар ҳароратларнинг юқори интервалида юқори пластикликка, тиксотропликка, маълум оқувчанликка эга. Бундай битумлар гудронни мазутдан танлаб олинган мойлар билан оксидлаб, чуқур оксидланган битумларни мойларнинг селектив тозалашда ҳосил бўлган экстрактлар билан компаундирлаб олинади.

Иккинчи турдаги структура (“золь”) – бу смолалар билан кучли структураланган дисперс муҳитдаги асфальтенларнинг тўйинган стабиллаштирилган суолтирилган суспензиясидир. Асфальтенлар ўзаро таъсирланмайди ва боғланмайди. 2-турдаги битумлар таркибида 18% дан кўп бўлмаган асфальтенлар, 36%дан кўп смолалар ва 48 %дан кўп бўлмаган мойлар мавжуд. Бу битумлар пластиклигининг тор интервалига эга, тиксотрон эмас, температура ўзгариши билан ковушқоқлиги кескин ўзгаради. 2-турдаги битумлар мойларкўп миқдорда ажратиб олингандаги ҳосил бўлган гудронларни чала оксидлаб; деасфальтизация асфальтини мойларни селектив тозалашда ҳосил бўлган экстрактлар билан компаундирлаб, деасфальтизация асфальтенларидан олинади. Уларга шунингдек енгил мой нефтларини ҳайдашдан олинган қолдиқ битумлар ҳам тегишлардир.

Учинчи турдаги структуралар (“золь-гель”) шундай тизим деб таърифланганки, уларда коагуляцион структуранинг келиб чиқиши мавжуд, лекин тўлиқ коагуляцион каркас мавжуд эмас. Дисперсион муҳит 1-турдаги битумларга кўра смолалар билан нисбатан кўпроқ даражада тузилган, 2-турдаги битумларга нисбатан эса камроқ. 3-турдаги битумлар оралик таркибга эга ва таркибида 21-23% (масс.), 30-34% смолалар, 45-49% мойлар мавжуд. Хоссалари бўйича бундай битумлар оралик ўринга эга ва йўл қопламалари учун мос тушади. Бундай битумлар ўрта ҳароратни мой фракциялардан ҳоли бўлган гудронларни оксидлаб, оксидланган битумларни гудронлар билан компаундирлаб (юмшаш ҳарорати 50-60 °Сгача), ҳамда оғир смолали нефтлардан мой фракцияларни чуқур тозалашда ҳосил қилинади. III-турдаги структура йўл битумлари учун бир мунча мос бўлади.

Битум тузилишининг золдан гелга ўзгаришида қуйидаги ўзгаришлар кузатилади:

- ёрилиш ва мўртлик ҳарорати пасаяди (25 °Сдаги бир хил пенетрацияли намуналар учун);
- -30÷0 ҳароратлар оралигида механик таъсирга барқарорлиги ошади;
- битумларнинг сезгирлиги механик юкланиш тезлиги доимий пасайиб боради;
- термооксидланишли эскиришга барқарорлиги камаяди.

Бошқа тузилишли битумлар билан солиштирилганда “золь-гель” туридаги битумлар совутиш тезлигига ёрилишга бардошлилик кўрсаткичларининг сезгирлиги минимал даражада бўлади. “0” ҳароратда эгрилик сонининг ортишига кўра гел тузилишли битумларда мўртлик ҳарорати “золь-гель” ёки “золь” тузилишли битумларга нисбатан тезроқ ошади.

Мазкур жараён битумларнинг иссиқлик бардошлилигини оширилишига олиб келади, аммо бунда бу ҳажмнинг камайиши билан кузатилади. Бу юқори ҳароратларда ва ички босимда йўл қопламаларида чўзилувчанлик деформациясини келтирилади ва бу уларнинг ёрилишига олиб келади.

Оксидланмаган битумлар учун оксидланган битумларга (ўлчамлари 440 нмгача бўлган 69-70% коллоидли ҳосилалар) қараганда нисбатан майдароқ дисперс заррачалар (ўлчамлари 9-10 нм бўлган 85-86 % коллоидли ҳосилалар) ҳосилдир. Шу маълумотлар асосида оксидланган битумларни “золь” системасидаги битумга, оксидланганларни эса “золь-гель” туридаги тизимга ҳосилдир. Бунда оксидланмаган битумлар ўз хоссаларига кўра оксидланган битумларга кўра бир қанча афзалликларга эга: пластиклиги ва адгезия қобиляти юқори, асфальтбетонларнинг гидрофоблини оширишга кўмаклашади, йўл қопламаларнинг узок вақтга чидамлилигини оширади.

Шундай қилиб адабиётлар таҳлили шуни кўрсатадики, олимлар томонидан битум тузилиши факатгина биттагина фактор сифатида, яъни унинг хоссаларига кўрсатувчи омил сифатида қаралган. Аммо таклиф этилаётган битум структураларнинг моделлари макроскопик таснифларини ўрганишга асосланган усулларда ўрганилган.

Тадқиқот методологияси (Research Methodology). Оптик микроскоп ёрдамида битум микрорельефларнинг юзаси ва нефт қолдиқларининг тузилишини ўрганиш усуллари. Мазкур усул таҳлил қилинадиган маҳсулотларни тайёрлаш учун термодеоформацион заҳарланишни қўллашга асосланган ва битум ҳамда нефт қолдиқларининг структурасини уларнинг парчаланишисиз ва ўзгаришисиз ўрганишга имкон беради. Битум ва нефт қолдиқлари юзасида аниқланган структура элементларининг асосий турлари бўлиб, гофралар ва глобулалар ҳисобланади. Кўрсатилган структурали элементлардан ташқари гофра ва глобулаларнинг турли тузилишли дентритли структураларнинг ҳамда тор шаклдаги элементларнинг шаклланиши кузатилиши мумкин. Вискозиметрия усули билан гофра ва глобулалар битумнинг структура хосилалари эканлиги исботланган. Оптик микроскопиядан ташқари, термодеоформацион заҳарлаш усули билан тайёрланган намуналарни ўрганиши учун сканерловчи зондли микроскопия қўлланилди. Бунда нанометрик ечими бўлган объектни расмини олиш имкони бўлди. Битум юзасининг микрорельефи атом-кучли микроскопия ёрдамида аниқ кўрсатилди.

Объектлар сифатида қуйидаги намуналар ишлатилди вакуум ҳайдаш йўли билан нафтенли оғир хаузақ нефтидан олинган Жарқурғон нефтни қайта ишлаш заводи (ЖНҚИЗ)нинг қолдиқ битумлари, гудрондан олинган Фарғона нефтни қайта ишлаш заводи (ФНҚИЗ)нинг оксидланган битумлари, кўкдумалоқ нефт конининг юқори смолали нефтидан олинган оксидланган гудрон, оксидланган битумнинг гудрон билан аралаштиридан олинган ФНҚИЗнинг компаундирланган битумлари олинди.

Илмий тадқиқот бўлими. Олинган натижаларга кўра айтиш мумкинки, юмшатиш ҳароратлари яқин бўлган битумлар чўзилувчанлик ва пенетрация кўрсаткичлари билан фарқ қилиши мумкин. Бунда битумларнинг структура фарқлари қайд қилинади. (структура шаклланишининг бир хил шароитларда). Қуйида намуналарни тайёрлашнинг қуйидаги усулларида олинган битумлар структурасини ўрганишдаги шароитлар қуйида келтирилган: 180 °С ҳароратда 20 мин давомидида қиздириш ва сўнгра дақиқасига 0,1-0,5 °С ҳарорат тезлиги билан совутиш.

Биттали глобула структурали битумлар (ўртача ўлчами 0,51 мкм) юқори чўзилувчанликка (25 °С да 100 см дан ортиқ) ва мўртлигининг нисбатан юқори ҳароратига (№1 ва №2 намуна) эга. Оксидланган битумлар №3-5 гофра тузилишга эга (гофра элементларнинг узунлиги 10-50 мкмгача етади), бунда гофра элементлари майда донали тузилишли майдонлар билан ўралган. Бундай намуналар учун №1,2 намуналар билан солиштирилганда қуйи мўртлик ҳарорати ҳосилдир (бунда 25 °С даги чўзилувчанлик 68-80 смни ташкил этади). Битум №6нинг пластиклик интервали

худди №3,4 намуналарнинг интервалларига ўхшаш ва бир вақтнинг ўзida 25 °C ҳароратда пенетрация ва чўзилувчанликнинг юқори қийматларига эгадир (жадвалга қаранг). Мазкур намунадаги асосий структуравий ҳосилалари бўлиб гофра туридаги элементлар ҳисобланади. Уларнинг ўлчами тахминан ~10 мкмга тенг.

Битумларнинг техник хоссалари стандарт методикаларига кўра аниқланган ва 1 жадвалда келтирилган.

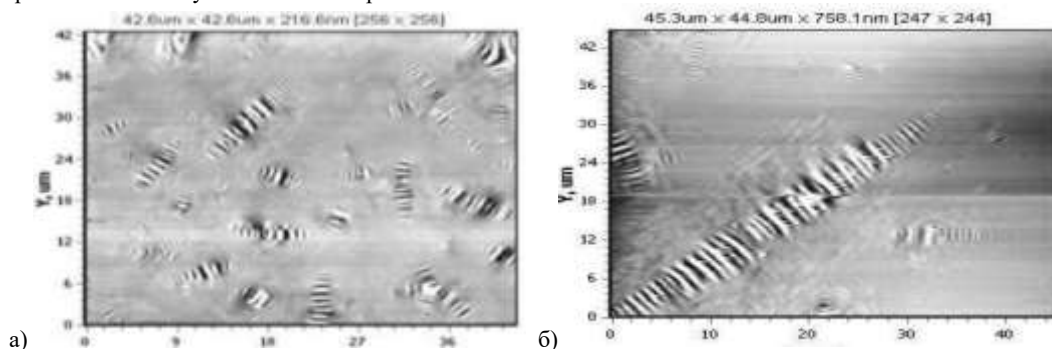
Жадвал 1

Битумларнинг хоссалари

Маҳсулот номи ва ишлаб чиқарувчи	Намуна рақами	Юмшатиш ҳарорати	Мўртлик ҳарорати, °C	Пенетрация 25 °C, 0,1 мм	Чўзилувчанлик 25 °C, см
Хаузақ нефтидан олинган ЖНҚИЗ қолдиқ йўл битумлари:					
- В-120	1	41	-8	122	>100
- В-60	2	48	-2,5	53	>100
Оксидланган йўл битумлари:					
- БНД 90/130, ФНҚИЗ	3	44	-17	130	68
- БНД 90/130, ФНҚИЗ	4	46	-17	100	80
- БНД 90/130, ФНҚИЗ	5	48	-	95	70
- БНД 60/90, ФНҚИЗ	7	51	-15	67	56
Компаундирланган йўл битумлари:					
- БНД 90/130, ФНҚИЗ	8	51	-20	105	104
- БНД 60/90, ФНҚИЗ	9	62	-16	70	70

ФНҚИЗда оксидланган битум ва юқори қовушқоқликли гудронларнинг аралашмасидан олинган компаундирланган битумлар (№8,9 намуна) оксидланган битумларга нисбатан (№3,5,7 намуналар) юқори юмшатиш ҳароратига ва қуйи мўртлик ҳароратига эгадир. Бунда компаундирланган битумларнинг чўзилувчанлиги оксидланганларига қараганда юқорироқ. ФНҚИЗнинг компаундирланган битумлари оксидланганлардан фарқли равишда майда гофралаи структурага эга (гофра элементларининг узунлиги 10 мкмдан ортиқ эмас).

Расм 1 да ФНҚИЗда ишлаб чиқарилган оксидланган ва компаундирланган битумлар юзасининг кўринишлари келтирилган. Қолдиқ [4-7] битумларнинг структураси “золь” турига мансуб деб, оксидланган ва компаундирланган йўл битумларининг структураси эса “золь-гель” турига мансуб деб белгиланган. Чунки у эркин дисперсли ва боғловчи-дисперсли ҳолатларда оралик жойлашишга эга. Боғловчи ҳароратли хоссаларга кўра қолдиқ битумларнинг структураси нисбатан яхшироқ ҳисобланади. Парчаланмайдиган структурали намуналар учун қовушқоқликнинг ҳароратга боғлиқлиги бўйича изланишлар битумларни қум ҳаммомида 20 мин давомида 100 °C ҳароратда қиздирилиб, сўнгра эса хона ҳароратига аста совуниб амалга оширилган.

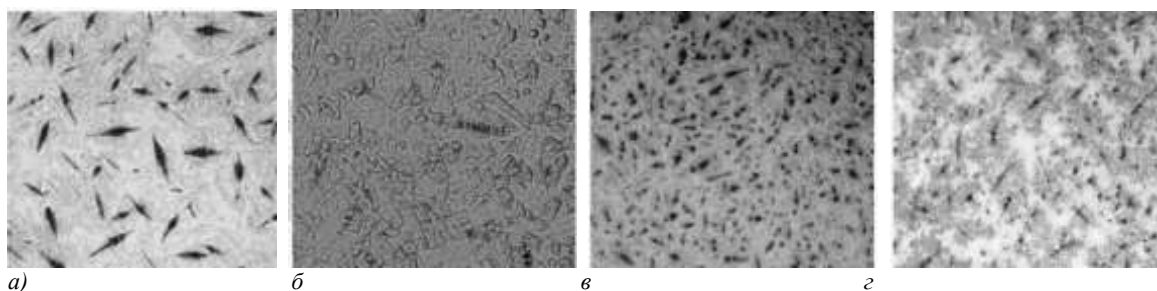


Расм 1. БНД 90/130 маркали оксидланган (а) ва компаундирланган (б) битумлари юзасининг кўринишлари. (№3 ва 8 намуналар)

Атом-кучланишли микроскоп

Битумларнинг тоза микрорельефи унга киритилаётган қўшимчаларга сезгир, бунда битум структурасининг ўзгариши хоссаларининг ўзгариши билан кузатилади. Масалан, №3 битумга кремний оксидини киритганда (2% массе) йирик глобуляр тузилишдаги микрорельефларнинг шаклланишига олиб келади. Бу асосан эллипс шаклидаги элементлар билан кўрсатилган (расм 2, б). Шундай термодестрофацион заҳарланиши шараоитида №3 дастлабки намуна учун (180 °Cда 20 мин давомида қиздириб, сўнгра секин совутиб) йирик гофрага ва майда доналар глобулаларга хосдир (расм 2, а). Бунга бу қўшимчани қўшилганда битумнинг техник хоссалари қуйидагича ўзгаради: юмшаш ҳарорати 1 °Cга ортади, 25 °Cда пенетрация 130 дан 83 қийматга камаяди, 25 °C да чўзилувчанлик 68 дан 14,3 гача тушади. Олинган натижалар қўшимчанинг структуралаш таъсири билан ифодаланади.

БНД 90/130 йўл битумига парафин қўшилганда ҳам уч юза микрорельефининг ўзгаришига олиб келади. Қаттик парафинларнинг 5-10% масс киритилганда гофра элементларининг узунлиги 2 марта камаяди. Бир вақтнинг ўзida гофралар атрофида жойлашган глобулалар ўлчами ҳам ортади (расм 2, в,г), гофралар атрофида майда доналар шаклланади. Гофра ўлчамларининг камайишини дисперс фазага нисбатан дисперсион муҳитнинг эрувчанлик қобилиятининг камайиши билан изоҳлаш мумкин.



а) а-дастлабки битум; б) кремний оксиди қўшилган битум (2% масс.); в) ва з) қаттиқ парафин углеводородлар қўшилган битум (5 ва 10% масс.)

Расм 2. ФНҚИЗнинг БНД 90/130 оксидланган битуми структурасига қўшимчаларнинг таъсири. (Оптик микроскопия, х200)

Таҳлил ва натижалар (Analysis and results). Бу структуралар ҳосил бўлиши майдонларининг миқдорини ортишига ва асфальт-смолали структура ҳосилаларининг ўлчамларининг камайишига олиб келади. Структуранинг ўзгариши битумларнинг хоссларига ўз таъсирини кўрсатди. Масалан, ФНҚИЗда олинган оксидланган БНД 90/130 битумига 5% масс қаттиқ парафин углеводородлар киритилганда юмшатиш ҳарорати 45 °Сдан 50 °Сга ортди. 25 °Сда пенетрация ва чўзилувчанлик 95 дан 81х0,1 мм ва 70дан 23 смгача камайди.

БНД 90/130 битумига С-150 сульфонатли присадка қўшилганда (0,75% масс миқдорда) гофра элементлари атрофида донали майдонларнинг ҳосил бўлишига имкон беради; присадкали намуна учун юмшатиш ҳарорати 1 °Сга (43°С дан 42 °С га) пасайди, пенетрация 98 дан 111х0,1 ммгача ортди, чўзилувчанлиги ўзгармади (100 см). Бу қўшимча қўшилганда йўл битумларининг термооксидлаш барқарорлигининг ортиши экспериментал исботланди. БНД 90/130 битумига стеарин кислотаси 4 % масс миқдорда қўшилганда ҳам гофралар атрофида аниқ шаклланишлар кузатилади. Стеарин кислотаси қўшилганда битумнинг қатор хоссаларининг ўзгаришига олиб келади: (дисперсаш эгрисида 2,5% концентрацияда минимум кузатилади ва кислотанинг концентрациясининг ортиши билан дисперс зарраларнинг ўлчамлари ортиши кузатилади; чўзилувчанлик камайд ва х.).

Хулоса ва таклифлар (Conclusion/Recommendations). Микрорельефнинг юза структураси ва йўл битумларининг техник хоссаларининг таҳлили шуни кўрсатдики, берилган маҳсулотлар учун майда гофрли (узунлиги 10 мкмгача) ёки глобулалари (ўлчами 1 мкм гача бўлган изоляцияланган глобулалар) туридаги микрорельефлар хосдир. Майда гофрли микрорельеф структураси оксидланган битум ва гудрон аралашмасидан олинган компаундланган битумлар учун хосдир. Изоляцияланган глобулалар глобуллар микрорельеф қолдиқ микрорельеф қолдиқ битумларда кузатилади. Бу битумлар юқори пластиклик интервалга эга, шунингдек йирик гофрли структурали енгил нефт гудронларидан олинган оксидланган битумларга қараганда юқори чўзилувчанликка эга.

АДАБИЁТЛАР

1. Ибадуллаев А., Туробжонов С.М., Тешабаева Э.У., Жураев В.Н., Ёкубов Б.Б. Полимер-битумных композиций для покрытия автомобильных дорог, аэродромов на основе местного сырья // МОНОГРАФИЯ. Ташкент кимё-технология институти босмаҳонаси, -2021, -165 б.
2. Боборажабов Б.Н., Вапаев М.Д., Ахмаджонов С.А., Ибадуллаев А.С. Исследование свойств дорожных битумов, модифицированных комбинированными добавками // ТошДТУ хабарлари Илмий-техникавий ва амалий журнал №3, Тошкент – 2018 г. С. 167-172.
3. Печеный Б.Г. Битумы и битумные композиции. - М.:Химия, 2000, 226 с.
4. Турабжанов С.М., Жураев В.Н., Мирхамитова Д.Х. Зиядуллаев О.Э., Нефть-газ кимёси ва физикаси. –Ташкент. «Илм зиё» -2014. -164 б.
5. Ибадуллаев А., Жураев В.Н., Боборажабов Б.Н., Базарбаев Ф.Н., Вапаев М.Д. Модификация битумной композиции для получения асфальтобетона // Композицион материаллар Илмий-техникавий ва амалий журнали №4, Тошкент – 2019 г. С.17-21.
6. Ибадуллаев А., Тешабаева Э.У., Вапаев М.Д., Боборажабов Б.Н. Модификация дорожных битумов и разработка полимер-битумных композиций для автомобильных дорог // МОНОГРАФИЯ. Ташкент кимё-технология институти босмаҳонаси, -2020, -135 б.
7. Гасанов А., Шыхалиев К. Исследования процесса получения покрытий различного назначения на основе нефтяного битума: монография. -М.: НИЦ МИСИ, 2018. – 64 с.



Rikhsivoy ZIYAYEV,

Toshkent davlat agrar universiteti
fizika va kimyo kafedrasi professori

E-mail: ziyayev05@mail.ru ;

Dildora BARAKAYEVA,

Toshkent davlat agrar universiteti
fizika va kimyo kafedrasi assistenti
E-mail: barakayeva.dildora@mail.ru

Mamadou Sadialiou SIDIBE,

Gvineya Respublikasi Kindiya universiteti
kimyo kafedrasi professori

E-mail: concocory@yahoo .fr

Sory FOFANA,

Gvineya Respublikasi Kindiya universiteti
kimyo kafedrasi professori

E-mail: concocory@yahoo .fr

ALKALOIDS OF ANNONA SENEGALENSIS PERS

Annotation

The alkaloid content of the plant *Annona senegalensis* Pers (Annonaceae), common in the Republic of Guinea (Central Africa), was first studied. Normal chloroform extraction from the leaves of this plant yielded a total of 0.098% (relative to dry plant mass) alkaloids and 9 pure individual alkaloids were isolated and identified. The main isolated alkaloids are: benzyltetrahydroisoquinoline (coclaurine); noraporphins (anonain, asimilobin, normusi-ferin); aporphins (remerin, isoboldin); oxoaporphins (liriodenine, lysicamine) and N-oxide aporphins.

Key words: Annonaceae, *Annona senegalensis* Pers, Alkaloids: benzyltetrahydroisoquinolines; noraporphines; aporphins; N-oxide-aporphine; oxoaporphines and dehydroaporphine.

АЛКАЛОИДЫ ANNONA SENEGALENSIS PERS

Аннотация

Впервые изучен алкалоидный состав растения *Annona senegalensis* Pers (Annonaceae), широко распространенного в Гвинейской Республике (Центральная Африка). По методу обычной экстракции хлороформом из листьев этого растения получена 0,098% суммы алкалоидов (по отношению к сухой массе растения), выделено и идентифицировано 9 индивидуальных алкалоидов. Основные изолированные алкалоиды являются: бензилтетрагидроизохинолин (коклаурин); норпорфины (анонаин, асимилобин, нормуси-ферин); апорфины (ремерин, изоболдин); оксопорфины (лириоденин, лизикамин) и N-оксид апорфины.

Ключевые слова: Annonaceae, *Annona senegalensis* Pers, Алкалоиды: бензилтетра-гидроизохинолины; норпорфины; апорфины; N-оксид-апорфин; оксопорфины и дегид-роапорфин

ANNONA SENEGALENSIS PERS ўСИМЛИГИНИНГ АЛКАЛОИДЛАРИ

Annotatsiya

Gvineya Respublikasi (Markaziy Afrika)da keng tarqalgan *Annona senegalensis* Pers (Annonaceae) o'simligining alkaloid tarkibi birinchi bo'lib o'rganildi. Bu o'simlik barglaridan odatdagi xloroformli ekstraksiya natijasida 0,098 % (quruq o'simlik massasiga nisbatan) alkaloidlar yig'indisi olindi va 9 ta toza individual alkaloid ajratib olinib, identifikatsiya qilindi. Asosiy ajratib olingan alkaloidlar: benziltetragidroizoxinolin (koklaurin); noraporfinlar (anonain, asimilobin, normusi-ferin); aporfinlar (remerin, izoboldin); oksoaporfinlar (liriodenin, lizikamin) va N-oksid aporfinlarga mansub hisoblanadi.

Kalit so'zlar: Annonaceae, *Annona senegalensis* Pers, alkaloidlar: benziltetragidroizoxinolin; koklaurin; noraporfinlar; anonain, asimilobin; normusi-ferin; aporfinlar; remerin; izoboldin; oksoaporfinlar; liriodenin, lizikamin va N-oksid aporfin.

Kirish.

Annona senegalensis Pers (senegal olmasi) *Annonaceae* oilasiga mansub Gvineya Respublikasi (Markaziy Afrika)da keng tarqalgan, bo'yi 4-7 metrli shifobaxsh mevali daraxt bo'lib, alkaloid saqlovchi o'simlikdir. Bu o'simlik xalq tabobatida turli kasalliklarni, shu jumladan, shamollash, yo'tal, dizenteriya va teri kasalliklarini davolashda ishlatilib kelingan [1-2].



1- rasm. *Annona senegalensis* Pers

Ilmiy adabiyotlardan ma'lumki, *Annona* turkum o'simliklarining alkaloidlari dunyoda yetarli darajada o'rganilgan bo'lib, asosan, aporfinoid guruhi mansub alkaloidlar ajratib olingan [3-5].

Annona turkum o'simliklar alkaloidlarining tekshirishni davom ettirib[6-8], Gvineya Pespublikasi (Markaziy Afrika) florasiga mansub *Annona senegalensis* Pers o'simligining alkaloidlari biz tomondan birinchi bo'lib o'rganildi.

TADQIQOT NATIJALARI VA ULARNING MUHOKAMASI

Gvineya Pespublikasi Kindiya universiteti atrofidagi bog'lardan yig'ilgan *Annona senegalensis* Pers o'simlik bargidan odatdagi xloroformli ekstraksiya natijasida 0,098 % (quruq o'simlik massasiga nisbatan) alkaloidlar yig'indisini oldik. Bu alkaloidlar aralashmasini fenol va fenol bo'lmagan qismlarga bo'lish, silikagelli kolonkada bir necha bor xromatografiyalash, hamda tegishli erituvchilarda qayta kristallash natijasida jami 9 ta toza individual alkaloidlar ajratib oldik va bu alkaloidlarning fizik-kimyoviy xossalarni o'rganish, YuQX, hamda ularning haqiqiy namunalari bilan solishtirish natijasida quyidagi asoslar ekanligini aniqladik:

Asos 1. $C_{17}H_{19}NO_3$ fenol tabiatli kristall asos, suyuq. T. 218 – 220°C (aseton) *koklaurin* (1) ekanligini identifikatsiyaladik [6-7].

Asos 2. $C_{17}H_{15}NO_2$, suyuq. t. 120 – 122°C. Mass – spektr, m/z: 265 (M^+), 264 ($M - 1$)⁺ (100%), 250, 236, 235, m^{++} 132,5. Bu asosni *anonain* (2) ekanligini aniqladik[11].

Asos 3. $C_{17}H_{17}NO_2$, suyuq. t. 175-176° (aseton), $[\alpha]_D - 210^\circ C$ ($CHCl_3$). Bu alkaloidni haqiqiy namunasi bilan solishtirib *asimilobin* (3) ekanligini aniqladik [8].

Asos 4. $C_{18}H_{19}NO_2$, suyuq.t. 128-129°C. Bu alkaloidni *Liriodendron tulipifera* L o'simligidan ajratib olingan *nornusiferin* (4) bilan bevosita solishtirib, ular bir xil modda ekanligini aniqladik [10,11].

Asos 5. $C_{18}H_{17}NO_2$, suyuq. t. 102 – 103.°C , $[\alpha]_D - 77^\circ$ (spirt) Bu alkaloidni *remerin* (5) bilan bir ekanligini identifikatsiyaladik [7,8].

Asos 6. $C_{19}H_{21}NO_4$, asetonida kristallantirilgan asosning suyuq. t. 123-125°C. Bu alkaloidni *izoboldin* bilan bevosita solishtirib, ular aynan bir xil modda ekanligini aniqladik [11.13].

Asos 7 $C_{18}H_{17}NO_3$, suyuq. t. 168 – 170°C , $[\alpha]_D + 55^\circ$ (spirt). Ajratib olingan alkaloid suvda esa yaxshi eruvchan, optik faol asosdir. Bu alkaloidning suvda eruvchanligi, mass-spektrida molekular ionning kuchsiz intensivlikka egaligi, hamda ($M - 16$)⁺, ($M - 17$)⁺ va ($M - 18$)⁺ ion cho'qqilarni mavjudli va remerinning molekular massasida 16 massa birligiga farq qilishi, bu alkaloidni N-oksid xarakterga ega ekanligini ko'rsatadi.

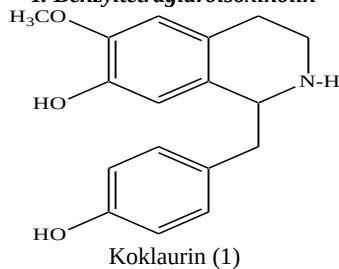
Haqiqatan ham, asos 7 ning 10% li H_2SO_4 dagi eritmasini Zn metalli bilan qaytarib, remerin hosil qildik [8]. Aksincha, remerinning spirtli eritmasini H_2O_2 eritmasi bilan oksidlash natijasida hosil qilingan N-oksidning suyuq. t., YuQX da R_f qiymati va IQ-spektri o'simlikdan ajratib olingan (7) bilan bir xil ekanligini aniqladik. Demak, asos 7 *remerin N-oksi*di bo'lib, *Annona senegalensis* Pers o'simligida mavjudligini birinchi bo'lib aniqladik.

Asos 8. $C_{17}H_9NO_3$ suyuq. t. 273 – 275°C (xloroform), optik faol emas, sariq rangli kristall modda. Bu asos 8 ni *liriodenin* bilan bevosita solishtirib, ular aynan bir xil alkaloid ekanligini aniqladik [8].

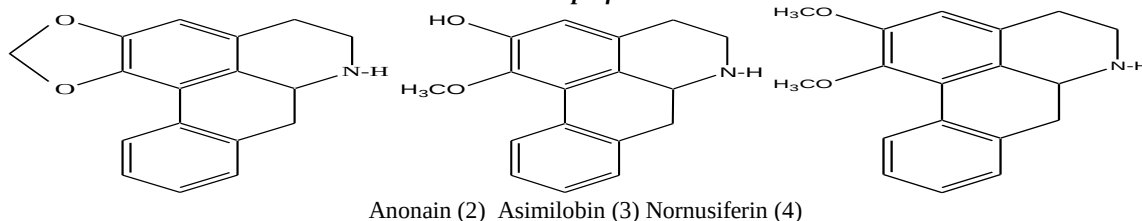
Asos 9. $C_{18}H_{13}NO_4$, tarkibga ega liriodenin kabi optik faol bo'lmagan to'q sariq rangli kristall modda. Uning suyuq. t. 208-210°C. Bu alkaloidni *Liriodendron tulipifera* L o'simligidan airatib olingan *lizikamin* (9) bilan bevosita solishtirib, ular aynan bir xil alkaloid ekanligini aniqladik [11,12].

Annona senegalensis Pers alkaloidlari

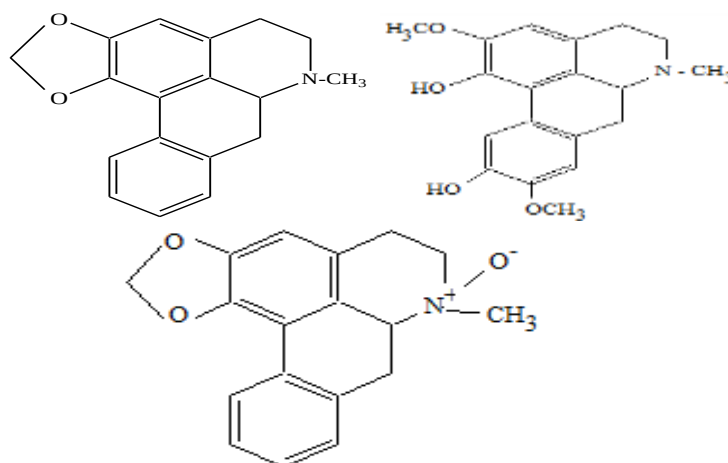
I. Benzyltetragidroisoxinolin



II. Noraporfinlar

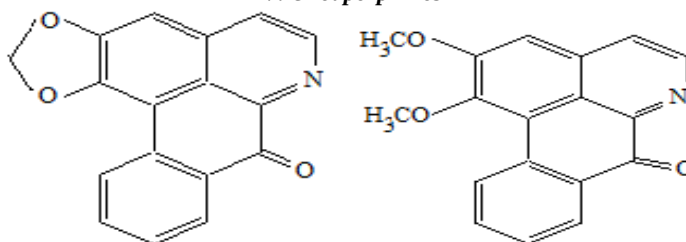


III. Aporfinlar IV. N-oksid aporfin



Remerin (5) izoboldin (6) N-oksidi remerin (7)

V. Oxoaporphines



Liriodenin (8) Lisikamin (9)

III. EKSPERIMENTAL QISM

***Annona senegalensis* Pers barglaridan alkaloidlar aralashmasini ajratish.** Gvineya Respublikasi Kindia univesiteti bog'idan yig'ilgan, quyoshsiz joyda quritilib, maydalangan 3 kg *Annona senegalensis* Pers o'simligi bargini 10% li ammiak eritmasi bilan namlab, odatdagi usul bo'yicha xloroform bilan ekstraksiya qilindi. Ekstraksiya natijasida 2,94 g (yoki 0,098% quruq o'simlik massasiga nisbatan) xloroformli alkaloidlar aralashmasi ajratib olindi.

2,95 g alkaloidlar aralashmasini fenol (1,06 g) va fenol bo'lmagan (1,80 g) qismga bo'lindi.

Fenol va fenol bo'lmagan alkaloidlar aralashmasini bo'lish. 1,80 g fenol bo'lmagan alkaloidlar aralashmasini xloroform bilan ishlab 0,55 g sariq rangli liriodenin (8) kristallarini ajratib oldik. Qo'r eritmani esa silikagelli kolonkada xromatografiyaladik va kolonkani benzol-etanol (98 : 2), (95 : 5) va (90 : 10) erituvchilar aralashmasi bilan yuvdik. Benzol – etanol (98 : 2) elyuatdan 0,095 g anonain (2), 0,12 g normutsiferin (4), 0,15 g remerin (5); benzol – etanol (95 : 5) elyuatdan qo'shimcha 0,15 g liriodenin (8) va 0,16 g lizikamin (9); benzol etanol elyuatdan esa 0,75 g remerin N-oksidi (7) ajratib oldik.

Fenol tabiatli alkaloidlar aralashmasi yuqorida keltirilgan kabi silikagelli kolonkada xromatografiyalash natijasida koklaurin (1), asimilobin (3) va izoboldin (6) ni ajratib oldik. Barcha ajratib olingan alkaloidlarni *Annona muricata* L va *Liriodendron tulipifera* L o'simliklardan olingan haqiqiy namunalar bilan bevosita solishtirib identifikatsiyaladik [7,8,11].

Remerin N-oksidi qaytarish. 0,05 g remerin N-oksidi 4-5 ml 10% li H₂SO₄ eritmasida eritib, 2 ta kichik Zn bo'lakchasi solinadi va aralashmani 18 soat davomida xona temperaturasida qoldiriladi. So'ngra reaksiyon aralashmani filtrlab, 25% li ammiak eritmasi bilan ishqorlanadi va efir bilan ekstraksiya qilinadi. Efirni haydab suyuq. t. 102-104°C ga teng reaksiya mahsulotining kristallarini ajratib oldik. Hosil qilingan asos bilan remerin (5) kristallari aralashmasining suyuqlanish temperaturasi depressiya bermadi, ya'ni 102-104°C da suyuqlandi.

Remerini oksidlash. 25 ml sig'imli shliflangan tagi dumaloq kolbada 0,05 g remerin 5 ml spirtga eritib, eritmaga 2,0 ml 30% li vodorod peroksid eritmasi qo'shiladi. Kolbaga kichik teskari sovitgich o'rnatib, reaksiyon aralashmani uch sutka davomida xona temperaturasida qoldiriladi. So'ngra aralashmadagi spirtni vakuumda uchirib, qoldiqqa 4 ml suv qo'shib, eritmani ammiak eritmasi bilan ishqoriy muhitga keltiriladi va xloroform bilan ekstraksiya qilinadi va ekstraktni suvsiz natriy sulfatda quritiladi. So'ngra xloroformni haydab, qolgan qoldiqni asetonda ishlash natijasida hosil qilingan reaksiya mahsulotining suyuq. t. 168-170°C da remerin N-oksidi (7) ni hosil qildik.

XULOSA

1. Gvineya Respublikasi (Markaziy Afrika)da keng tarqalgan *Annonaceae* oilasiga mansub *Annona senegalensis* Pers (senegal olmasi) o'simligining alkaloidlari birinchi bo'lib o'rganildi.

2. Odatdagi xloroformli ekstraksiya natijasida *Annona senegalensis* Pers o'simlik bargidan 0,098 % (quruq o'simlik massasiga nisbatan) alkaloidlar aralashmasi olindi.

3. Hosil qilingan alkaloidlar aralashmasining fenol va fenol bo'lmagan qismlarga ajratish, eruvchanligi va silikagelli kolonkada bo'lish natijasida benzil-tetragidroizoxinolin va aporfinoid guruhlariga mansub 9 ta alkaloidlar ajratib olindi va identifikatsiya qilindi.

MINNATDORCHILIK

Mualliflar KINDIA universiteti professori **Ousmane SOWga** o'simlik materialini yig'ishda yordam bergani uchun o'z minnatdorchiligini bildiradilar.

ADABIYOTLAR

1. Boullard B. Dictionnaire : Plantes Medicinales du Monde- Croyances et Realites. Ed. Estem., Paris., 2001.,P.637
2. Pousset J. L. Plantes Medicinales d'Afrique. Comment les Reconnaître et les Utiliser.Ed. Secum-Edisud., Paris., 2004., P.325.
3. Cave A., Leboeuf M., Waterman P. G. The Aporphinoids of the Annonaceae Alkaloids Chemical and Biological Perspectives., 1986., vol.5, New-York.
4. Guinaudrau H., Leboeuf M., Cave A. The Aporphinoids Alkaloids // J. Natur. Prod.-1975-vol.38. №2,-P.275-296; ibid., 1979, -vol. 42, -№3. -P.325-354; ibid., 1988. -vol.51. -№4. -P.389-410.
5. Egydio-Brandan, Anary Priscila Monteiro, Novaes, Paulo Santos, Deborah Yara Alves Cursino. Alkaloids from Annona: Review from 2005 - 2016., *JSM Biochem.Mol. Biol.*, 2017, 4(3), 1031
6. Ziyaev R., Sory Fofana, Diallo Salifou Kaby., Aripova S. F. Alkaloids tetrahydroisoquinolineoques des feuilles d'Annona muricata (Annonaceae) //Bulletin du Centre de Recherche Scientifique de Rogbane. 2013.-№ 23.-P.37 – 40.
7. Sory Fofana, Зияев Р., Абдусаматов А., Зокиров С. Х. Алкалоиды листьев Annona muricata // Химия природ. соедин.-2011.-№ 2.-С.287.
8. Sory Fofana, Keita A., Balde S., Зияев Р., Арипова С. Ф. Алкалоиды листьев Annona muricata // Химия природ. соедин.-2012.-№ 4.-С.637.
9. Ziyaev R., Sory Fofana, Diallo Salifou Kaby., Aripova S. F. Alkaloids tetrahydroisoquinolineoques des feuilles d'Annona muricata (Annonaceae) //Bulletin du Centre de Recherche Scientifique de Rogbane. 2013.-№ 23.-P.37 – 40.
10. Зияев Р., Арсланова А. Н., Абдусаматов А., Юнусов М. С., Алкалоиды Liriodendron tulipifera L.// Химия природ. Соедин., -1980. -№ 2. С. 428-429.
11. Зияев Р., Абдусаматов А., Юнуов С. Ю. Алкалоиды Liriodendron tulipifera L. *Химия природ. Соедин.*, -1987, № 4. С.628-638.
12. Chen C. Y., Kao C. L., Li W.J., Chen H.C., Li N.T. A New Aporphine Alkaloid from the stems of Liriodendron chinense. *Chemistry of Natural Compounds*, 2018, 54, № 3, pp. 509-511.
13. Fofana S., Ziyaev R., Diallo S. K., Bah B., Camara M. Alkaloids of the leaves of Annona muricata and A. senegalensis. *Xth International Symposium of the Chemistry of Natural Compounds. Abstracts.*, November 21-23,2013, p359., Tashkent-Bukhara, Republic of Uzbekistan.



UDK: 543.547.54-4.5403

Фахриддин ИСАКУЛОВ,
соискатель химического факультета НУУз
E-mail: faxriddinisakulov 8881@gmail.com,
Сохиба ЯНГИЕВА,
соискатель химического факультета НУУз
E-mail: yangiyevasohiba@gmail.com
Дилафруз ГУЛБАЕВА,
соискатель химического факультета НУУз
E-mail: dgulboyeva@mail.ru
Бунёд БОБОЖОНОВ,
соискатель химического факультета НУУз
E-mail: world.0707@mail.ru
Айжамол ТУРАМБЕТОВА,
соискатель химического факультета НУУз
E-mail: ayjamolturambetova@mail.ru

Профессора Национального университета Узбекистана, д.х.н. по обзору Д. Гафуровой.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАССЧЕТЫ ЭНЕРГИИ АТОМОВ МОЛЕКУЛЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ПИРИДИНОВОГО И АНАБАЗИНОВОГО РЯДА С ПОМОЩЬЮ ПАКЕТА ПРОГРАММ HYPER CHEM

Аннотация

Квантово-химическими методами пакета программ HyperChem (CNDO, INDO, MNDO3, MNDO, AM1, PM3, PM7, ZINDO/1 и ZINDO/S) рассчитаны энергии атомов молекулы органических реагентов. Данные реагенты имеют в своем составе функционально активные и аналитико активные группировки. Оптимизированы геометрии исследованных соединений и рассчитаны электронные плотности молекулярных орбиталей и общая энергия молекулы.

Ключевые слова: ионы меди и железа, органические реагенты, квантово-химические методы, Hyper Chem.

QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS OF THE ATOMIC ENERGY OF A MOLECULE OF ORGANIC REAGENTS OF THE PYRIDINE AND ANABASINE SERIES USING THE HYPER CHEM SOFTWARE PACKAGE

Abstract

Quantum-chemical methods of the Hyper Chem software package (CNDO, INDO, MNDO3, MNDO, AM1, PM3, PM7, ZINDO / 1 and ZINDO / S) calculated the energies of the atoms of the reagent molecule synthesized at the Department of Analytical Chemistry of the NUU. These reagents contain functionally active and analytically active groups. The geometries of the studied compounds were optimized and the electron densities of molecular orbitals and the total energy of the molecule were calculated.

Key words: copper and iron ions, organic reagents, quantum chemical methods, Hyper Chem

HYPER CHEM DASTURIY PAKETI YORDAMIDA PIRIDIN VA ANABAZIN QATOR ORGANIK REAGENTLAR MOLEKULASI ATOM ENERGIYASINING KVANT-KIMYOVIY HISOBLARI

Annotatsiya

Hyper Chem dasturi paketining kvant-kimyoviy usullari (CNDO, INDO, MNDO 3, MNDO, AM1, PM3, PM7, ZINDO/1 va ZINDO/S) bilan organik reagentlar molekullari atomlarining energiyasini hisoblab chiqadi. Ushbu reagentlar funktsional faol va analitik faol guruhlariga ega. Organilgan birikmalarning geometriyasi optimallashtirildi va molekulyar orbitallarning elektron zichligi va molekula umumiy energiyasi aniqlandi.

Kalit so'zlar: mis va temir ionlari, organik reagentlar, kvant-kimyoviy usullar, Hyper Chem.

На сегодняшний день методы химии и молекулярной динамики получили широкое распространение в численном моделировании электронной и атомной структур сложных систем молекулярных, кристаллических и переходных (нано) размеров. Это связано с технологическим развитием соответствующего математического обеспечения. Сейчас в мире функционирует достаточно много современных вычислительных комплексов, реализующих методы квантовой химии и молекулярной динамики, однако, для широкого круга пользователей наиболее доступно использование этих методов обеспечивается известной квантово-химической и молекулярно-динамической программой Hyper Chem [1-4].

С помощью компьютера программа Hyper Chem может выполнять расчеты энергии систем и их равновесной геометрии методом молекулярной механики с использованием четырех модельных потенциалов (MM+, AMBER, BIO+ и OPLC), восьми полуэмпирическими квантово-химическими методами (расширенный метод Хюккеля, CNDO, INDO, MNDO3, MNDO, AM1, PM3, ZINDO/1 и ZINDO/S) [5-9]. Для решения поставленной задачи был избран полупериодический квантово-химический метод MNDO, который является модифицированным вариантом метода [10-12] INDO с параметризованными одноцентрированными кулоновскими интегралами. Этот метод позволяет рассчитать электронные плотности молекулярных орбиталей и общую энергию молекулы, а также провести геометрическую оптимизацию изучаемой молекулы [13].

На рис. 1, 2 представлено оптимизированное геометрическое строение и плоскостное распределение электронной плотности верхних занятых молекулярных орбиталей изученной молекулы.

Приведена оптимизация и анализ геометрии исследованных соединений пакетом программ HyperChem (CNDO, INDO, MNDO3, MNDO, AM1, PM3, PM7, ZINDO/1 и ZINDO/S).

Азогруппа, соединяющая два циклических фрагмента, приводит к нескольким конфигурационным (геометрическим) состояниям исследованных соединений. Для определения возможных конфигурационных (геометрических) состояний были проведены вращения двух циклических фрагментов вокруг одинарной связи C-N и N-C. Результаты расчетов потенциальной поверхности вокруг одинарных связей для соединения ААОНК приведены в рисунке 1, в котором потенциальная поверхность представлена в виде трёхмерной (3D) и двухмерной (2D) контурных карт.

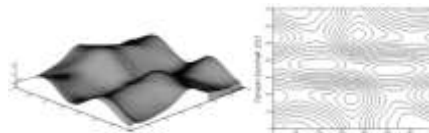


Рис.1. Потенциальная поверхность в виде 3D и 2D контурных карт, полученная вращением двух торсионных углов (t_1 и t_2) для реагента ААОНК.

Данные варьирования двугранных углов, показывают наличие четырех минимумов. Структуры, соответствующие этим минимумам и их энергетические характеристики приведены на рисунке 2. Наибольший глубокий минимум обнаруживается при $175^\circ/77^\circ$, т.е., для структуры Б.



Рис.2. Возможные структуры ААОНК и их энергетические характеристики.

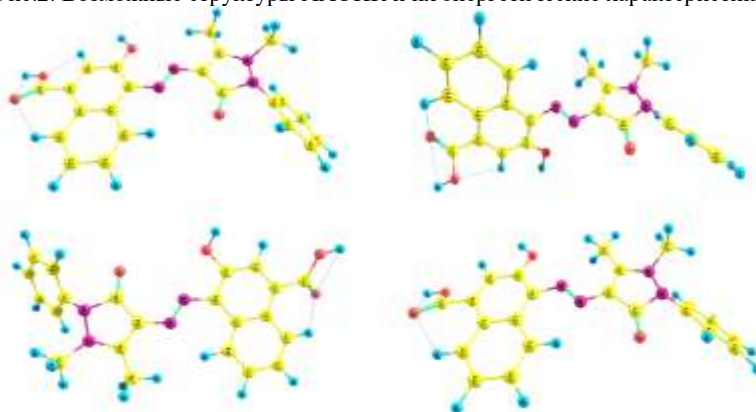


Рис.3. Пространственное строение потенциальной поверхности реагента ААДАБ.

Контурная карта потенциальной поверхности реагента ААДАБ, также имеет четыре минимума. Энергия структуры Г сильно отличается от остальных трёх структур.

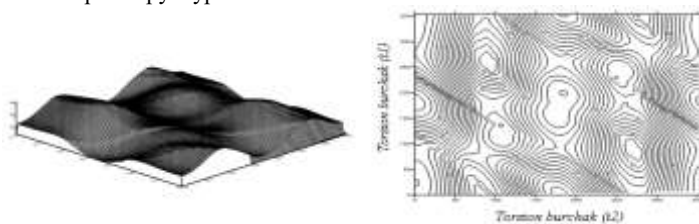


Рис.4. Потенциальная поверхность в виде 3D и 2D контурных карт, полученная вращением двух торсионных углов (t_1 и t_2) ААДАБ.

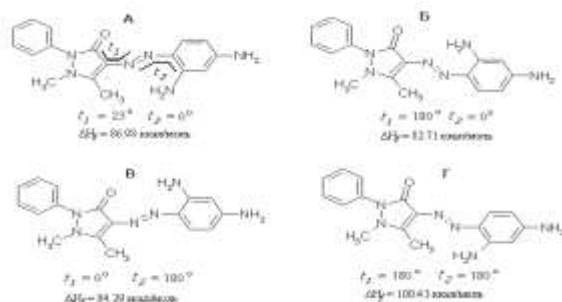


Рис.5. Возможные структуры ААДАБ и их энергетические характеристики

Кроме структуры В, все остальные структуры имеют пространственное затруднение для связывания Ме.

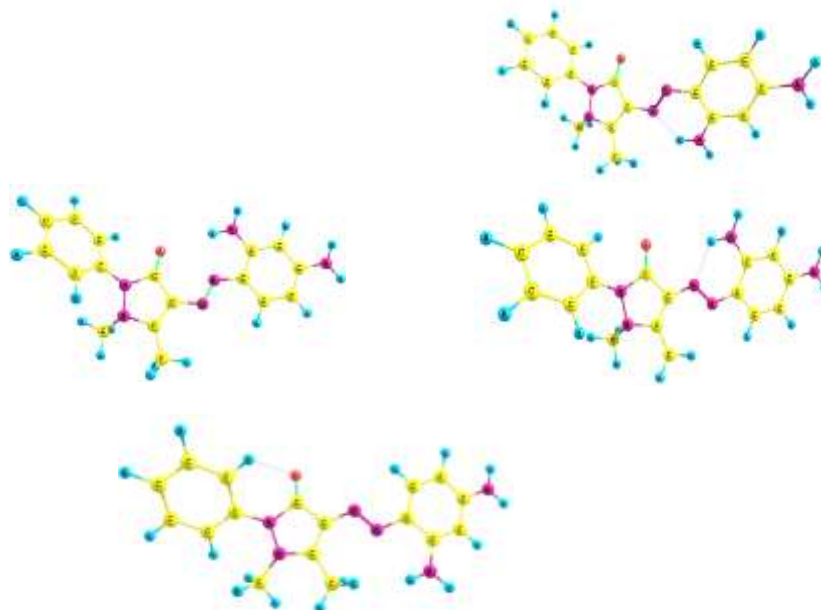


Рис.6. Определение пространственного расположения атомов молекулы 6МПАО по методу MNDO

Результаты квантово-химического расчёта эффективных зарядов верхних занятых атомов молекулы методом MNDO показывают, что донорно-акцепторные связи меди и железа вероятно происходят с атомом азота пиридинового кольца и азота диазогруппы близкого к пиридиновому кольцу и ионная связь с гидроксидом нафтольного кольца за счёт замещения с ионом водорода [14, 15].

Пиридиновый азореагент 6-метил-(пиридил-2-азо)-орцин как и анабазиновые реагенты содержит в своем составе полифункциональные -ОН- и -N=N- группы. Пиридиновые азокрасители отличаются от анабазиновых наличием пиридинового радикала в составе оксиазореагента, которые в случае реакций комплексообразования с металлами заметно влияют на аналитические возможности лиганда. При относительно одинаковых условиях: рабочей кислотности, контрастности определений, молярном соотношении Ме:R, величины коэффициентов молярного поглощения комплексов, однозначно характеризующих чувствительность реакции комплексообразования с данными реагентами сильно различаются.

Данный реагент является оксиазопроизводным, который с некоторыми металлами образует цветные соединения с образованием хелатного цикла, включающие азот и группы -O-R и Me-O-. При этом возникают квазиароматический цикл из-за слабой делокализации электронов вдоль образуемой координационной связи. Высокий энергетический барьер вращения около C-N-связей обеспечивается за счёт делокализации и геометрии σ -связей хелатного цикла. Благодаря этому полосы переноса заряда в реагенте смещаются в видимую область по сравнению со спектрами протонированных форм азореагентов.

Комплексообразование с атомами кислорода оксигруппы происходит за счёт обобществления σ -неподеленных пар и перехода π -электронов на d-орбитали металла. Третий лигандный центр-атом азота пиридина может взаимодействовать по третьей координате с металлоином. При изучении аналитических реагентов органического происхождения основным вопросом является установление структурных факторов, обуславливающих чувствительность, селективность, экстрагируемость и другие факторы влияющие на комплексообразование. Для выявления общих структурных закономерностей, связанных со свойствами комплексных соединений элемента необходимо исследование однотипных комплексов с возможно большим варьированием отдельных фрагментов в различных условиях.

Строение реагента и его комплекса с ионами меди и кобальта доказано ИК-спектроскопией. ИК-спектр снимали на приборе AvatarSystem 360 FT-IRPratege 460 Magna-IRtechnology фирмы "NicoletInstrumentcorporation" (США),

используя образцы в твёрдом виде, с помощью таблеток KBr, диаметром 7 мм и с разрешением - 4 см⁻¹ в интервале частот 400-4000 см⁻¹. ИК-спектры исследованных реагентов и комплексов приведены на рисунках 7, 8 [18].

В ИК-спектре реагента (рис. 7) обнаруживаются следующие характеристические частоты известные по литературе [86-89]: 2851, 2924 см⁻¹-симметричное и ассиметричное валентное колебание метильной группы (-CH₃), 3444 см⁻¹-валентное колебание гидроксильной группы, 1390 см⁻¹ валентное колебание диазогруппы (-N=N-), 1062 см⁻¹-деформационные колебания -C-H нафталинового кольца [18-19].

В ИК-спектре комплексного соединения (Рис.8) основное изменение происходит в области валентного колебания гидроксильной группы, так как в отличие от реагента в ИК спектре комплекса наблюдается уширенная в области 2257 см⁻¹. Уширение в этой области связано образованием валентной связи между ионом металла и с гидроксильной группой за счет вытеснения иона водорода. Кроме того частота валентного колебания диазогруппы обозначены 1390 см⁻¹ изменяется очень значительно на 1633 см⁻¹, это указывает на координационную связь диазогруппы. Остальные функциональные группы почти одинаковы в ИК спектре комплекса (табл.1).

По данным ИК-спектроскопии, квантово-химических расчетов и по результатам изучения мольных отношений металл:реагент (Cu:R=1:2) окрашенного комплексного соединения меди (II) с реагентом можно сделать следующее предложение о строении данного [16-17] комплекса (рис. 9).

Таблица 1

Частоты поглощения в ИК спектрах реагента и его комплекса с меди (II)	
ИК спектры, см ⁻¹	
ИК-спектроскопический результат реагента	ИК-спектроскопический результат комплекса меди (II)
ν sCH ³ =2851	ν s CH ³ =2851
ν asCH ³ =2924	ν asCH ³ =2924
ν N=N=1390	ν N=N=1413
ν OH=3444	ν OH=3442
ν C-C=928	ν C-C=928
δ C-H=1062	δ C-H= 1069
ν N-Me=-	ν N-Me=1633
ν O-Me=-	ν O-Me=2257

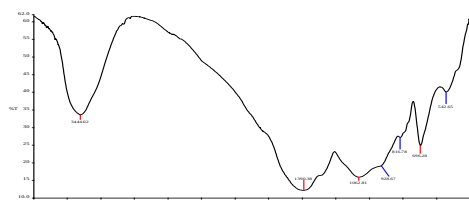


Рис.7. ИК спектр реагента ААДАБ

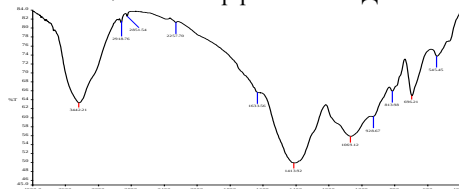


Рис.8. ИК-спектр комплекса меди (II) с иммобилизованным реагентом ААДАБ

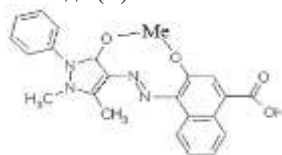


Рис.9. Предполагаемое строение комплекса меди (II) с реагентом ААОНК

Таким образом, теоретическим методами квантово-химического расчёта предложено вероятное взаимодействие функционально-аналитических групп реагентов с ионами меди и железа. Полученные результаты доказаны ИК-спектроскопией и электронно-спектроскопическими методами анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Устынюк Ю.А. Квантово-химические методы расчета молекул// М.: Химия, 1980.- 256 с.
2. Pariser R. Parr R.G. A semi-empirical theory of the electronic spectra and electronic structure of complex unsaturated molecules//J.Chem. Phys.-New York, 1953.-Vol.21.- P.466-471.
3. Dewar M.J.S., Thiel W.J. Ground States of Molecules. 38. The MNDO Method. Approximations and Parameters // J.Am.Chem.Soc.-Washington, 1977.- Vol.99.- P.4899-4906.
4. Dewar M.J.S., Zebisch E.G., Healy E.F. AM1: A new General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model // J.Am.Chem.Soc.-Washington, 1985.-Vol.107.- P.3902-3909.

5. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods. II. Applications // J. Comp. Chem.-New York, 1989.- Vol.10.- P.221-264.
6. G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, J.J.P. Stewart, J. Comput. Chem.-2006. Vol.27.-P. 1101-1111.
7. James J. P. Stewart Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements // J. Mol. Model. 2007.- 13.- p. 1173-1213.
8. James J. P. Stewart Optimization of parameters for semiempirical methods
9. VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters // J. Mol. Model., 2013.- 19.- p.1-32.
10. Young D.C. Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems.-New-York: Wiley-Interscience, 2001.-381p.
11. Gamess: msg.chem.iastate.edu www.hyper.com
12. Stewart J.J.P. Mopac-2016 program package for Windows. www.openmopac.net
13. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. В 2 кн.. кн. 2. Москва Издательский центр «Академия», 2012. С-503.
14. Янгйбаев А.Э., Сманова З.А. Сорбционно-спектрофотометрические методы определения меди и свинца с иммобилизованными реагентами // Science and world. 2016. № 2 (30). Vol. I. .с. 105-107.
15. Yangibayev, Yakhshieva, Raximov Samariddin Chemism of complex formation of pyridine and anabasine dyes // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences Scientific journal № 1–2 2017 (January–Febr). P.132-134
16. Кутлимурадова Н.Х., Мансурхужаев У.М., Бобомурадова М., Юсупова Г.М. Реагент 1-(4-антипирилазо)-2-нафтол-6-сульфокислый натрий для определения некоторых тяжелых и токсичных металлов Узбекский химический журнал, Ташкент, 2008. №2. С.52-55.
17. Сманова З.А. ИК-спектроскопическое изучение иммобилизованных органических реагентов и их комплексов III-Международная конференция по молекулярной спектроскопии. Самарканд, 2006. с.96.
18. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир 1971.-318 с.
19. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высш.шк., 1971.- С.214-234.



УДК: 54.05.331.1+541.65.428(5y)я7

Қурбонқул КАРИМКУЛОВ,

Ўзбекистон Республикаси Давлат Божхона қўмитаси,

Олий Ҳарбий Божхона институти,

техника фанлари доктори, профессор

E-mail: karimkulov@mail.ru

Лобар РАДЖАБОВА,

Тошкент кимё технология институти таянч докторанти

E-mail: l.rajabova2019@mail.ru

ТКТИ доценти, к.ф.н К.Охунджанов тақризи остида

ЭНЕРГЕТИК САЛҚИН ИЧИМЛИКЛАРНИНГ КИМЁВИЙ ТАРКИБИНИ ЎРГАНИШ ВА ТАҲЛИЛ ҚИЛИШНИНГ УСУЛЛАРИ

Аннотация

Ушбу мақолада энергетик салқин ичимликлар таркиби ўрганилди. Сифатсиз товарларнинг инсон саломатлиги ва мамлакат иқтисодиётига салбий таъсири исботланди. Юқори самарадорлик суюқлик хроматография усули билан кофеинни аниқлашнинг замонавий усуллари ишлаб чиқилган ва божхона тизимида жорий қилинган. Биринчи марта физик-кимёвий кўрсаткичлар асосида турли хил алкогольсиз ичимликларнинг код рақамларини аниқлаш учун божхона амалиётида жорий этилди ва тавсия қилинди.

Калит сўзлар: ташқи иқтисодий фаолият товар номенклатураси, маҳсулот коди, таснифи, кофеин, кимёвий таркиби, энергетик ичимликлар, алкогольсиз ичимликлар, газли суюқлик хроматографияси, органолептик ва физик-кимёвий усуллар, божхона экспертизаси.

ЭФФЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ БЕЗАЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКОВ

Аннотация

В данной статье изучен состав безалкогольных напитков. Обосновано негативное влияние некачественных товаров на здоровье человека и экономику страны. Разработаны и внедрены в таможенную систему современные методы определения кофеина и витаминов с методом Виско эффективная жидкостной хроматографии. Впервые установлены и рекомендованы для внедрения в таможенную практику для определения кодовых номеров разных видов безалкогольных напитков на основе их физико-химических показателей.

Ключевые слова: Товарная номенклатура внешнеэкономической деятельности, код товаров, классификация, кофеин, химический состав, энергетические напитки, безалкогольные напитки, газа жидкостная хроматография, органолептические и физико-химические методы, таможенная экспертиза.

METHODS FOR STUDYING AND ANALYZING THE CHEMICAL COMPOSITION OF ENERGY SOFT DRINKS

Annotation

This article examines the composition of soft drinks. The negative impact of low-quality goods on human health and the country's economy has been substantiated. Modern methods for determining caffeine and vitamins with the method of liquid chromatography gas have been developed and introduced into the customs system. For the first time, they were established and recommended for introduction into customs practice to determine the code numbers of different types of soft drinks based on their physical and chemical indicators. For different types of non-alcoholic beverages, a new product code for the

Key words: Commodity nomenclature of foreign economic activity, product code, classification, caffeine, chemical composition, energy drinks, soft drinks, gas, liquid chromatography, organoleptic and physico-chemical methods, customs expertise.

Результаты исследования австралийских ученых «Потребление энергетических напитков среди подростков и дальнейшие последствия» показывают, что потребители не имеют понятия, какие вещества содержатся в энергетических напитках. Конечно, состав веществ не лишен положительных свойств. В частности, кофеин усиливает мозговую активность и увеличивает выносливость сердца. Однако, чтобы не чувствовать, что такое усталость, человеческому организму необходимо выпить не менее 3 чашек энергетического напитка. Входящая в состав напитка гуарана уменьшает боль при интенсивных физических нагрузках, очищает печень, предотвращает атеросклероз. К тому же такие напитки снимают усталость и депрессию, увеличивают желание организма работать. Кроме того, напитки содержат такие добавки, как таурин, усиливающий работу сердца, карнитин, улучшающий расщепление жирных кислот и метаболизм в тканях тела, матеин против голода и мелатонин, который нормализует дневной ритм человека [1-3].

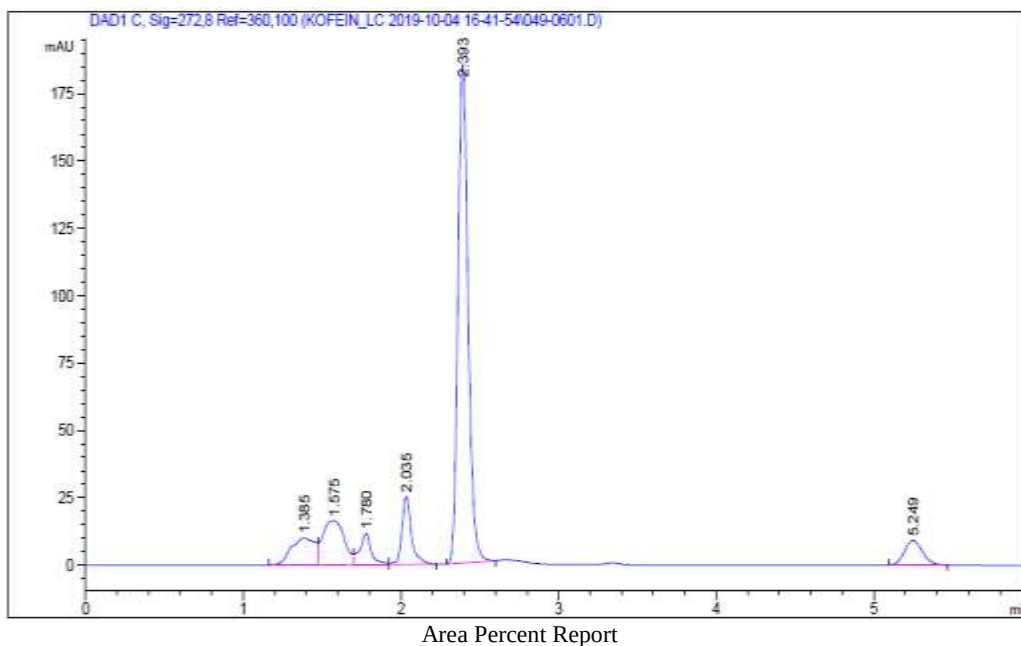
Однако, помимо энергетических веществ напитки содержат такие вещества, как кофеин, гуарана, таурин, которые представляют угрозу для здоровья человека. Именно по этой причине специалисты рекомендуют не употреблять такой прохладный напиток более 0,5 л в день. В противном случае они с большей вероятностью могут вызвать депрессию и нервозность, повысить кровяное давление и уровень сахара в крови. Также было выявлено, что употребление энергетических напитков после спортивной тренировки выводит полезные микроэлементы из организма. А кофеин, кроме того, может вызывать расстройства нервной системы.

Сахароза и глюкоза присутствуют практически во всех безалкогольных напитках и «энергетических» веществах, которые необходимы организму. Далее идет кофеин, как и никотин, который вызывает усталость и сон, углубляя мышление. Однако чрезмерное потребление кофеина может привести к отказу нервных волокон и бессоннице. 10-15 грамм крайне опасны для сердечной деятельности. Такие вещества, как теобромин и таурин, также являются ключевыми ингредиентами данных «коктейлей». Это полезные витамины для нервных волокон и артерий организма (но их избыток в составе напитков имеет обратный эффект). Напиток также содержит небольшое количество витаминов, таких как глюкуролактон, группы В и D [4-5].

Может возникнуть вопрос, добавляются ли обычные добавки в напитки по норме, согласованной с Министерством здравоохранения или нет? Энергетические напитки - это напитки, содержащие более 150 мг кофеина или других компонентов, достаточных для тонизирующего действия на человеческий организм. Другие компоненты, помимо кофеина, включают гаурана и таурин. Качественные показатели товарной продукции безалкогольных разных видов напитков приведены в Табл. 1 и рисунках 1-2.

Acq. Operator : Radjabova L. R. Seq. Line : 6
 Acq. Instrument : Instrument 1 Location : Vial 49
 Injection Date : 04/10/2019 17:21:24 Inj : 1
 Inj Volume : 10.000 µl
 Acq. Method : C:\CHEM32\1\DATA\KOFEIN_LC 2019-10-04 16-41-54\KOFEIN_LC.M
 Last changed : 04/10/2019 16:42:08 by Radjabova L. R.
 (modified after loading)
 Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\KOFEIN_LC.M
 Last changed : 04/10/2019 16:41:54 by Radjabova L. R.
 Sample Info : Gorilla (1:10)

Рисунок 1. Результат анализа жидкостной хроматографии прохладительного напитка Gorilla energy



Area Percent Report

```

=====
Sorted By : Signal
Multiplier: : 1.0000
Dilution: : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
Signal 1: DAD1 C, Sig=272,8 Ref=360,100
Peak RetTime Type Width Area Height Area
# [min] [min] [min] [mAU*s] [mAU] %
-----|-----|-----|-----|-----|
1 1.385 BV 0.1384 103.54292 10.03146 7.8452
2 1.575 VV 0.1497 155.98564 16.28957 11.8187
3 1.780 VV 0.0734 58.89362 11.56675 4.4622
4 2.035 VB 0.0626 105.06360 25.24096 7.9604
5 2.393 BB 0.0697 822.86884 185.57504 62.3468
6 5.249 BB 0.1234 73.47115 9.17316 5.5667
  
```

Totals : 1319.82576 257.87693

Таблица 1

**Полученные результаты безалкогольных напитков в жидкостной хроматографии
(Количество кофеина, гуараны и таурина)**

Название продукта	Элементы исследования	Идентификация	Растворимость	Темпера-тура плавления, °C	Содержание кофеина мг \ л
Кофеин	Pepsi	Максимальное время удерживания кофеина в растворе образца соответствует времени удерживания стандартного раствора.	Слабо растворим в воде, легко, но мало растворим в кипящей воде	Период плавления между 234 °C - 239 °C	106,3462484
Кофеин, гуарана, таурин	Энергетический прохладительный напиток Tornado	Максимальное время удерживания кофеина, гуарана, таурина соответствует времени удерживания стандартного раствора.	Свободно растворяется в кипящей воде	Период плавления между 234 °C – 239°C	214,5360897
Кофеин, гуарана, таурин	Gorilla энергетический прохладительный напиток	Максимальное время удерживания кофеина, гуарана, таурина соответствует времени удерживания стандартного раствора.	Свободно растворим в кипящей воде	Период плавления между 234 °C - 239 °C	263,5558059
Кофеин, гуарана, таурин	Toxic энергетический прохладительный напиток	Максимальное время удерживания кофеина, гуарана, таурина соответствует времени удерживания стандартного раствора.	Свободно растворим в кипящей воде	Период плавления между 234°C - 239°C	790,0828807
Кофеин, гуарана, таурин	Red Bull - энергетический прохладительный напиток	Максимальное время удерживания кофеина, гуарана, таурина соответствует времени удерживания стандартного раствора.	Свободно растворяется в кипящей воде	Период плавления между 234 °C - 239 °C	272,084124
Кофеин	Тархун прохладительный напиток	Максимальное время удерживания кофеина, соответствует времени удерживания стандартного раствора.	Слабо растворим в воде, легко, но мало растворим в кипящей воде	Период плавления между 230°C -237°C	отсутствует
Кофеин	Coca cola прохладительный напиток	Максимальное время удерживания кофеина, соответствует времени удерживания стандартного раствора.	Слабо растворим в воде, легко, но мало растворим в кипящей воде	Период плавления между 230°C -237°C	87,82501715
Кофеин	Фанта прохладительный	Максимальное время удерживания	Слабо растворим в воде, легко, но мало	Период плавления	отсутствует

	напиток	кофеина, соответствует времени удерживания стандартного раствора.	растворим в кипящей воде	в между 230°C 237 °C	
Кофеин	Алое прохлад-ный напиток	Максимальное время удерживания кофеина, соответствует времени удерживания стандартного раствора.	Слабо растворим в воде, легко, но мало растворим в кипящей воде	Период плавления между 230°C -237°C	отсутствует

В эксперименте по газа жидкостной хроматографии безалкогольных напитков были получены следующие результаты. Качественные показатели товарной продукции безалкогольных разных видов напитков приведены в Изданный табл.1-2 видно что некоторых безалкогольных напитках либо отсутствует кофеин или либо витамин. Одним из наиболее эффективных методов выявления некачественных продуктов питания, импортируемых в нашу страну, является органолептический метод. Эксперт-инспектор таможенного поста путем экспресс-досмотра изучает страну происхождения товара, на каких условиях он транспортируется, его внешний вид, информацию на этикетке, состав, срок годности. Будет изучено качество продукта и его влияние на здоровье человека. Самый эффективный способ идентификации этих товаров - создание автомобильных «экспресс-лабораторий» на региональных таможнях и использование оборудования для считывания штрих-кодов QR для идентификации некачественных товаров [6]. Товарная номенклатура внешнеэкономической деятельности (ТН ВЭД) является универсальным инструментом, обеспечивающим все аспекты развития внешнеэкономической деятельности (ВЭД). С процедурой таможенной классификации сталкиваются все предприниматели, занимающиеся внешнеэкономической деятельностью. Учитывая вышеизложенное, возникает вопрос: как сделать этот инструмент для ВЭД наиболее эффективным? Развитие информационных технологий и широкое внедрение их в таможенную сферу ставит задачу максимальной формализации данных, позволяющих наиболее эффективно и быстро обеспечить выполнение функций таможенных органов [7]. Правильная классификация товаров требует изучения и анализа большого объема информации, это, в том числе, тексты товарных позиций, субпозиций, под субпозиций; примечания к разделам, группам, товарным позициям, субпозициям; положения Основных правил интерпретации ТН ВЭД; база решений Всемирной таможенной организации (ВТО); международные и национальные стандарты, регламенты, технические условия; документы, подтверждающие целевое использование товара; описание товара; фотографии и рисунки (при необходимости); характеристики товара; количественный и качественный состав товара; чертежи, технологические схемы; способы и виды упаковки товара (при необходимости); заключения экспертных организаций (при наличии) и другая информация, представленная заявителем для принятия предварительного решения. Ежегодно требования к нормативам совершения таможенных операций изменяются. В целях ускорения работы таможенных органов ВТО рекомендует использовать технологии электронного взаимодействия с участниками ВЭД с представлением документов в электронной форме, применять компьютерные системы для автоматизации совершения таможенных операций и таможенного контроля [8]. Нами исследована разработка новых кодов товаров для безалкогольных напитков и его разных видов по ТН ВЭД. Внесение дополнений и изменений в ныне применяемую ТН ВЭД является очень актуальной задачей. Для этого необходимы исследования по разработке Национальной ТН ВЭД с 10-значным кодом. В Международных торговых отношениях для развития экономики страны огромное значение приобретают достижения таможенной экспертизы. Так, изучение химического состава и на основе этого правильное определение кода товаров по ТН ВЭД, правильное взимание таможенных платежей и акцизных налогов, а также правильное ведение государственной статистики по ВЭД позитивно отражаются на защите интересов экономики страны. Как известно, во многих странах проводятся определенные исследования по созданию Национальной ТН ВЭД и её применения на практике. С учетом этого проанализированы опубликованные литература по этой тематике, изложена суть существующих в этой связи проблем. Проанализированы также работы по классификации безалкогольных напитков и их разных видов по Гармонизированной системе [9]. Известно, что в результате научно-технического прогресса появляются новые продукты, которые имеют существенно разные потребительские свойства и отвечают разным уровням социальных потребностей. Учитывая последствия использования этих продуктов, их необходимо идентифицировать и классифицировать с высокой точностью, так как это ведет к экономической безопасности страны. Идентификация товаров в процессе таможенного оформления занимает особое место в дальнейшем совершенствовании деятельности таможенных досмотров. Современные технически оснащенные и существующие методы таможенной идентификации требуют постоянного развития. Требуется использование более совершенных механизмов и методов идентификации товаров. В связи с этим все большее значение приобретает таможенная экспертиза как средство определения потребительских характеристик товаров и способов их использования. Одна из основных задач таможенных органов - совершенствование механизмов таможенного досмотра при идентификации товаров. Безалкогольные напитки находятся в группе 22 Раздела IV ТН ВЭД Республики Узбекистан. Пункт 2201 включает простую натуральную воду, минеральные вещества (искусственные и натуральные), газированный или негазированный сахар или другие подсластители, ароматизаторы и подсластители, тогда как 2202 включает сахар или другие подсластители и ароматизаторы. Термин «безалкогольные напитки», указанный в позиции 2202, классифицируется как напиток с содержанием алкоголя менее 05%. В связи с вышеизложенным, в нашей научно-исследовательской работе проводились лабораторные исследования в данной области. В таможенной практике правильная классификация безалкогольных напитков на основе ТН ВЭД Республики Узбекистан, исходя из характера напитка и необходимости его улучшения на основе соответствующих критериев, четко показывает само время. Это

позволит правильно рассчитывать таможенные пошлины в госбюджет, обеспечивать экономическую безопасность страны, а также развивать логистические центры, обеспечивать население качественными напитками, избегать экологически и экологически вредных напитков и предоставлять напитки, соответствующие международным, государственным и техническим стандартам.

Согласно действующим требованиям государственного стандарта, содержание алкоголя в безалкогольных напитках должно быть менее 0,5%. Однако сегодня в секторе розничной торговли количество алкоголя, содержащегося в безалкогольных напитках, выпускается в контейнерах разного размера, под разными названиями и свободно перемещается через таможенные границы. Прохладительные и прочие безалкогольные напитки; молочные алкогольные и безалкогольные напитки (пиво, вино и др.); спиртовые дистиллированные растворы и алкогольные напитки (ликеры, алкогольные напитки, этиловый спирт); уксус и его заменители входят в группу 22 ТН ВЭД.

Таким образом, при классификации безалкогольных напитков принято целесообразным взять за основу его химический состав. Эта задача диктует необходимость внесения дополнений в под субпозицию 220110 000. По составу, процессу производства и целям использования безалкогольных напитков можно подразделить на 4 группы, которые приведены в Табл. 3

Изучены основные параметры товаров по определению товарного состояния, химическому составу, и определены критерии каждого вида напитков, а также предложены рекомендации рационального их использования при определении кодов товаров по ТН ВЭД. В этой связи считаем целесообразным проводить отдельные научные исследования в этом направлении. По нашему глубокому убеждению разработка более усовершенствованного варианта ТН ВЭД и внедрение ее в практику является весьма актуальной задачей.

Таблица 2

Рекомендуемые нами код товаров для безалкогольных прохладительных напитков

Наименование товара	Элементы исследования	Свойство растворимости	Темпера-тура плавления, °C	Содержание кофеина мг \ л	Рекоменду-емые коды товаров по ТН ВЭД
Кофеин	Pepsi	Слабо растворим в воде, легко, но мало растворим в кипящей воде	Период плавления между 234°C - 239°C	106,3462484	2202 10 000 1
Кофеин	Тархун прохладительный напиток	Слабо растворим в воде, легко, но мало растворим в кипящей воде	Период плавления между 230-237 °C	Отсутст-вует	2202 10 000 2
Кофеин	Соса Cola прохладительный напиток	Слабо растворим в воде, легко, но мало растворим в кипящей воде.	Период плавления между 230-237 °C	87,82501715	2202 10 000 3
Кофеин	Фанта прохладительный напиток	Слабо растворим в воде, легко, но мало растворим в кипящей воде	Период плавления между 230-237 °C	Отсутст-вует	2202 10 000 4
Кофеин	Алое прохладительный напиток	Слабо растворим в воде, легко, но мало растворим в кипящей воде	Период плавления между 230-237 °C	Отсутст-вует	2202 10 000 5
Кофеин, гуаран, таурин	Торнадо энергетический прохладительный напиток	Свободно растворим в кипящей воде	Период плавления между 234 °C - 239°C	214,5360897	2202 10 000 6
Кофеин, гуаран, таурин	Gorilla энергетический прохладительный напиток	Свободно растворим в кипящей воде	Период плавления между 234°C - 239°C	263,5558059	2202 10 000 7
Кофеин, гуаран, таурин	Toxic энергетический прохладительный напиток	Свободно растворим в кипящей воде	Период плавления между 234°C- 239°C	790,0828807	2202 10 000 8
Кофеин, гуаран, таурин	Red Bull энергетический прохладительный напиток	Свободно растворим в кипящей воде	Период плавления между 234°C - 239°C	272,084124	2202 10 000 9

Из данных таблицы 3 видно что из разных видов безалкогольных напитков нами рекомендованы новых код товаров по ТН ВЭД, а именно 2202 10 000 1, 2202 10 000 2, 2202 10 000 3, 2202 10 000 4, 2202 10 000 5, 2202 10 000 6, 2202 10 000 7, 2202 10 000 8, 2202 10 000 9, всего 9.

По нашему мнению, для обеспечения правильного и полного взимания таможенных пошлин, взимаемых с этих видов безалкогольной продукции в соответствии с правильной классификации по ТН ВЭД, 220110 - было бы

целесообразным ввести новые кодовые номера ТН ВЭД отдельно для каждого вида безалкогольной продукции разного объема и в разной таре в субпозиции товаров.

Заключение Таким образом, по результатам анализа нами были впервые установлены и рекомендованы для внедрения в практику определения кодовых номеров разных видов безалкогольных напитков на основе их физико-химических показателей. Для разных видов безалкогольных напитков рекомендованы новых код товаров - 2202 10 000 1, 2202 10 000 2, 2202 10 000 3, 2202 10 000 4, 2202 10 000 5, 2202 10 000 6, 2202 10 000 7, 2202 10 000 8, 2202 10 000 9, всего 9.

Мировой практический опыт показывает, что при определении состава товаров в каждой стране использование методов таможенного досмотра товаров, в частности, анализ их химического состава, дает эффективные результаты. В частности, анализ показал, что из 9 образцов безалкогольных энергетических прохладительных напитков, содержащими избыточное количество кофеина оказались образцы 8 и 9, а именно, напитки Red Bull и Горилла, а также некоторых безалкогольных напитках отсутствует либо, кофин (тархун, фанта, алое) или либо витамин (Coca – cola, Gorilla, Storm Tornado, тархун).

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреева Е.И. Развитие методологии и совершенствование механизма управления идентификацией товаров в таможенных целях: Монография / Е.И. Андреева. М.: РИО Российской таможенной академии, 2016. - 202 с.
2. С. Гибилиско. Альтернативная энергетика без тайн / Стэн Гибилиско; [пер. с англ. А.В.Соловьева]. М.: Эксмо, 2010. – 368 с. – (Без тайн).
3. Каримкулов К.М., Хамроев У.Р. Вопросы оптимизации характеристики автотранспортных средств по товар-ной номенклатуре внешнеэкономической деятельности // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. 2020. №6(75). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/9564>.
4. Lehtonen M.O. How to secure supply chains against counterfeit roducts using low-cost RFID: Dis. ... doc. of sci-ences. Helsinki University of Technology, 2009. -180 с. [http:// e-collection.library.ethz.ch/eserv/eth:1234/eth-1234-02.pdf](http://e-collection.library.ethz.ch/eserv/eth:1234/eth-1234-02.pdf).
5. Сальников К.А. Декларирование товаров и транспортных средств: учебное пособие / - СПб.: ИЦ Интермедия, 2015 -228 с.
6. <https://kodtnved.ru/search>, [www.odnako.org/magazine/material/ kontrafakt](http://www.odnako.org/magazine/material/kontrafakt).
7. Образовательные ресурсы и мероприятия для молодежи как форма информационно-просветительской работы: опыт Японии. // http://www.wipo.int/edocs/mdocs/enforcement/ru/wipo_ace_10/wipo_ace_10_15.pdf.
8. Товарная номенклатура внешнеэкономической деятельности Республики Узбекистан. (версия 2017 года). – Т.: 2017, - 655 с.
9. Каримкулов К.М., Раджабова Л.Р. Определение кофеина и оценки качества контрафактных товаров методом жидкостной хроматографии // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. 2020. № 8(77). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/10637>
10. Электронный ресурс – режим доступа: <https://stat.uz/uz/>.



УДК: 372.8

Моҳинур ҚУРАНБАЕВА,
Ўзбекистон миллий университети,
Табиий бирикмалар кафедраси 2-босқич магистранти
mohinurkuranbaeva67@gmail.com
Гуландом ДАЛИМОВА,
Ўзбекистон миллий университети,
Табиий бирикмалар кафедраси профессори,
dalimova@list.ru
Гулбаҳор ҲАМИДОВА,
Ўзбекистон миллий университети,
Табиий бирикмалар кафедраси доценти,
xamidovag.r_25@mail.ru

ЎЗМУ доценти, к.ф.н. Маулянов С.А. тақризи остида

METHODOLOGY AND TECHNIQUES OF CHEMICAL EXPERIMENT IN GENERAL SECONDARY SCHOOLS

Annotation

The article is devoted to the study of literary sources devoted to questions of the formation of knowledge in the process of conducting a chemical experiment in high school. A critical analysis of the literature showed a decline in interest in the school chemical experiment in recent years. This can be explained by a reduction in teaching hours allocated for chemistry, insufficient reagents, lack of practical work in preparation for certification, and as a result of the cessation of teachers' creative approach to chemical experiments when performing program tasks. It is recommended to consider a chemical training experiment as a didactic tool leading to learning objectives. It is noted that there is a practical lack of methodological literature on this issue in the Uzbek language.

Key words: school chemical experiment, demonstration experiment, laboratory work, practical work, experimental technique, chemistry teaching technique, organization of a chemical experiment, teaching methods, systematic approach, activity approach.

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ХИМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА В ОБЩЕОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ СРЕДНИХ ШКОЛАХ

Аннотация

Статья посвящена изучению литературных источников, посвященных вопросам формирования знаний в процессе проведения химического эксперимента в средней школе. Критический анализ литературы показал снижение интереса к школьному химическому эксперименту в последние годы. Это можно объяснить сокращением учебных часов, выделенных на химию, недостаточным обеспечением реактивами, отсутствием практической работы по подготовке к аттестации, и как результат прекращением творческого подхода учителей к химическим экспериментам при выполнении программных задач. Рекомендуется рассматривать учебный химический эксперимент как дидактический инструмент, ведущий к целям обучения. Отмечается, практическое отсутствие методической литературы по этому вопросу на узбекском языке.

Ключевые слова: школьный химический эксперимент, демонстрационный эксперимент, лабораторная работа, практическая работа, методика эксперимента, техника эксперимента, методика преподавания химии, организация химического эксперимента, методы обучения, системный подход, деятельностный подход.

УМУМИЙ ЎРТА ТАЪЛИМ МАКТАБЛАРИДА КИМЁВИЙ ЭКСПЕРИМЕНТ МЕТОДИКАСИ ВА ТЕХНИКАСИ

Аннотация

Мақола ўрта мактабда кимёвий эксперимент ўтказиш жараёнида билимларни шакллантиришга доир адабиётларни ўрганишга бағишланган. Адабиётларни танқидий таҳлил қилиш сўнги йилларда мактаб кимё тажрибаларига қизиқишнинг пасайганлигини кўрсатди. Буни кимё фанига ажратилган соатларнинг қисқариши, реактивлар билан етарлича таъминланмаганлиги, аттестацияга тайёргарлик кўриш учун амалий ишларнинг етишмаслиги ва натижада ўқитувчиларнинг дастурий топшириқларни бажаришда кимёвий тажрибаларга ижодий ёндашувининг тугаши билан изохлаш мумкин. Ўқув кимёвий экспериментини ўқитиш мақсадларига олиб боровчи дидактик восита сифатида қараш тавсия этилади. Ушбу масала бўйича ўзбек тилида услубий адабиётларнинг амалда йўқлиги қайд этилган.

Калит сўзлар: мактаб кимё эксперименти, кўргазмали эксперимент, лаборатория ишлари, амалий ишлар, эксперимент методикаси, эксперимент техникаси, кимёвий экспериментни ташкил этиш, ўқитиш усуллари, системали ёндашув, фаолиятли ёндашув.

Қириш. Замонавий мактаб ўзининг ҳозирги ривожланиш босқичида кимёвий билимларни такомиллаштириш бўйича муваффақиятларга эришганини таъкидлаган ҳолда, кимёвий экспериментни ташкил этиш ва ўтказиш, айниқса, ўқувчилар томонидан мустақил олиб борилиши керак бўлган тажрибаларни ўтказиш билан боғлиқ бўлган қўникмалар бўйича сезиларли даражада орқада қолаётганлигини қайд этиш жоиз. Янги кимёвий билимларни ўзлаштиришда лаборатория-амалиёт ишларини ўтказишнинг замонавий методикаси анча мураккаблашган, шунинг учун уни етарли даражада амалга оширмаслик кимёвий билимларни ўзлаштиришни пасайтиради. Шу сабабли, лаборатория

машғулотларини ўтказиш муаммоларини таҳлил қилиб, ўқув машғулотларини босқичма-босқич ташкил этиб, уларнинг таркибига муаммоли тажрибалар ва шахсга йўналтирилган вазифаларни киритиш орқали ўқувчиларнинг кимёвий билимларини шакллантириш – ҳозирги кимё ўқитиш методикасининг долзарб муаммоларидан биридир. Бирок, тадқиқ этилаётган масала бўйича адабиётлар таҳлили шу даврга қадар ўтказилмаган.

Мавзуга оид адабиётлар таҳлили. Ушбу мақола кимёвий эксперимент жараёнида билимларни шакллантириш масалаларини ўрганишга бағишланган. Кимёвий эксперимент кимё предметига ўзига хосликни бағишлаб туради, чунки у билимларни амалда тасдиқлаш орқали, назарияни амалиёт билан боғлаб турувчи асосий усулдир. Кимёвий экспериментнинг муҳим функциялари – таълим, тарбия ва ривожланишдан иборат бўлиб, жумладан, хотира, фикрлаш ва ироданинг ривожланишини ҳам ўз ичига олади. Булардан ташқари, кимёвий эксперимент – инфор­мацион, эвристик, критериял, коррективчи, тадқиқий, умумлаштирувчи ва дунёқарашга оид баъзи хусусий функцияларни ҳам бажаради. Ўқув жараёнида кимёвий эксперимент нафақат фактларни аниқлашга, балки жуда кўп кимёвий тушунчаларнинг шаклланишига ҳам ёрдам беради. Шуларни ҳисобга олган ҳолда, кимёвий эксперимент ўтказиш методикасининг долзарблиги ҳамиша юқори деб айтиш мумкин.

Кимёвий билимларни шакллантиришда кимёвий эксперимент ҳар қандай ўқув жараёни каби учта асосий вазифани бажаради:

- таълим бериш – кимёвий реакциянинг бориши, моддаларнинг хоссалари ва кимё фани методлари ҳақида маълумот олиш;
- тарбия вазифаси – ўқувчиларда тажриба – билиш инструменти эканлиги, оламни билиш мумкинлиги ҳақида эътиқод ҳосил қилиш;
- ривожлантирувчи вазифаси – кузатувчанлик, ҳодиса ва фактларни таҳлил қила олиш, умумлаштириш ва хулоса қила олишга ўргатиш.

Кимё ўрганишда кимёвий эксперимент ўқув жараёнининг таркибий қисми сифатида муҳим ўринга эга [1]. Кимё фанининг экспериментал характери дастлаб ҳар бир илмий тушунчанинг қўйилган масаладан мантиқан келиб чиқиши ва амалда асосланиши заруратидан келиб чиқади. Кимёвий тушунча – кимёвий ҳодиса ва жараёнларнинг белгилари ҳақида умумлашган билимлар бўлиб, бу билимлар уларни қабул қилиш асосида шаклланади. Уларни таҳлил қилиш уларга хос бўлган белгиларни аниқлашга ва шу асосда кимёвий қонуниятларни билишга имкон беради. Ўқитувчи кимёвий экспериментнинг турли хилларидан фойдаланиб, назарий билимларни конкретлаштиришга, хусусийдан умумий хулоса чиқаришга ўргатади. Кимёвий эксперимент ўқувчилар тарафидан ўзлаштирилаётган кимёвий тушунчаларни жонли, аниқ мазмун билан тўлдиришга, алоҳида фактларда умумий қонуниятларни кўра билишга ёрдам беради.

Маълумки, ўқувчиларнинг ўқув фаолиятини шакллантирувчи, бевосита ақлий ривожлантирувчи ва уларнинг амалий фаолиятларини интенсивлаштирувчи таълим – ривожлантирувчи таълим ҳисобланади. Замонавий таълим тизимида кимёвий экспериментнинг роли, агар у нафақат кўргазма шаклида, балки билиш воситаси сифатида ҳам қўллansa, айниқса қаттадир. Шунинг учун, амалий иш бажара олиш, лаборатория тажрибасини ўтказа олиш ёки турли боғланишларда билим ва амалий кўникмаларидан фойдаланган ҳолда масалани экспериментал ҳал қила олиш, керакли натижани ола билиш, техника ҳавфсизлигига амал қилиш, экспериментал маълумотларни умумлаштира олиш – буларнинг барчаси ўқувчиларнинг мустақил фаолият кўрсата олишларини тарбиялайди [2-7].

Бироқ охириги йилларда мактаб кимёвий экспериментига қизиқиш бирмунча сусайган. Буни кимё предметига ажратилаётган соатларнинг қисқарганлиги, реактивлар танқислиги, аттестацияга тайёргарлик даврида амалий ишларнинг йўқлиги ва шунинг учун кўпчилик ўқитувчилар, дастурда белгиланган нарсаларни бажара туриб, кимёвий экспериментга ижодий ёндашишни тўхтатиб қўйганлари каби омиллар билан тушунтириш мумкин. Педагоглар тарафидан таълимнинг техник воситаларидан кенг фойдаланиш ҳам уларнинг мактаб кимёвий экспериментига бўлган қизиқишини камайтирган.

Ривожлантирувчи таълим шароитларида ҳозирги вақтда мактаб кимёвий экспериментини, айниқса, ўқувчилар ўзи ўтказадиган кимёвий экспериментни мукаммаллаштириш, такомиллаштириш йўлларини топиш зарурати вужудга келди. Ўқувчилар ўзи ўтказадиган кимёвий экспериментдан кенг фойдаланган ҳолда кимё таълимини рационаллаштириш – ўқувчилар фаолиятини режалаштириш орқали амалга ошириладиган, бунда уларнинг ақлий ва амалий фаолиятлари бирлашишига эришиш зарур. Шунинг учун кимёвий ўқув экспериментига даставвал таълим мақсадларига олиб борувчи дидактик инструмент каби қараш керак. Мактабда кимёвий эксперимент ёрдамида ўқувчиларни ҳодисаларни кузатишга, тушунчаларни шакллантиришга, янги ўқув материални ўрганишга, билимларни мустаҳкамлаш ва мукаммаллаштиришга, амалий кўникмаларни шакллантириш ва мукаммаллаштиришга, предметга бўлган қизиқишнинг ривожлантирилишига эришиш мумкин [2].

Дарсларда бажарилиши кўзда тутилган кимёвий эксперимент учга бўлинади: кўргазмали (демонстрацион), лаборатория тажрибалари ва амалий ишлар. Кўргазмали эксперимент ўқитувчи ёки ўқувчи тарафидан синфдаги қолган барча ўқувчилар учун кўрсатиш мақсадида ўтказилади, у оддий, қисқа (~2-3 мин) ва ҳавфсиз бўлиши керак. Лаборатория машғулотлари – ўқув столларида ўқувчилар тарафидан ўтказилади. Амалий ишлар эса маълум мавзу бўйича ўқитувчи раҳбарлигида ўқувчилар тарафидан бутун дарс давомида олиб борилади.

Тадқиқот методологияси. Кимёвий эксперимент билиш манбаи ва тарбия воситаси сифатида. Кимё бўйича умумтаълим ва касб-хунар коллежлари учун тузилган давлат таълим стандартида битирувчиларнинг тайёргарлик даражасига қўйиладиган талаблар орасида асосий экспериментал кўникмалар ҳам бор. Эксперимент объектив воқеъликни билишнинг диалектик жараёни занжиридаги таркибий қисмлардан биридир.

Тўғри қўйилган кимёвий эксперимент – талабалар (ўқувчилар) тарафидан кимё фани асосларини ўзлаштириш жараёнида илмий дунёқарашнинг шаклланиши учун зарур бўлган муҳим восита ҳамдир.

Умумтаълим ўрта мактабларида кимёвий эксперимент ўтказиш масалалари таниқли методист В.Я.Вивюрскийнинг мақоласида аниқ таҳлил қилинган [8]. Хусусан, муаллиф кимёвий экспериментнинг бир нечта босқичларини ажратиб кўрсатади:

Биринчи босқич – тажриба қўйилишини асослаш;

Иккинчи босқич – тажрибани режалаштириш ва ўтказиш;

Учинчи босқич – олинган натижаларни баҳолаш;

Бундан ташқари, аввал олинган билимларга таянган ҳолдагина тажриба ўтказиш мумкинлиги, тажрибани назарий асослаб бериш уни яхши тушунишга, моҳиятини англашга ёрдам бериши ҳам ушбу мақолада таъкидланади.

Кўпинча ўқитувчилар тажриба ўтказиш учун “гипотеза” илгари сурилиши кераклигига эътибор бермайдилар. Ваҳоланки, гуманитар соҳа бўлган педагогиканинг ўқитиш методикалари соҳаларидаги илмий ишларнинг асосий моменти мана шу “гипотеза” билан боғлиқдир. Шу сабабдан, агар мактабданок ўқувчиларга (кейинчалик талабаларга ҳам) илмий ишнинг, экспериментнинг гипотезаси тушунчаси ўқитириб берилса, таълимнинг кейинги босқичларида ўқувчилар ва ўқитувчиларга ҳам енгиллик туғилади.

Кимёвий эксперимент давомида гипотезани илгари суриш ва бу масалага ўқувчиларни жалб этиш уларнинг фикрлашини ривожлантиради, бор билимларини гипотезани ифодалаб бериш учун сарфлашга мажбур этади, гипотезани текшириш натижасида эса ўқувчилар янги билимларга эга бўладилар. Демак, кимёвий эксперимент ўқувчиларнинг ақлий ривожланишига ижобий таъсир кўрсатади, ўқитувчи эса фикрлаш, ўргатиш ва билимларни ўзлаштириш жараёнларини бошқариб туриш имконига эга бўлади.

Таниқли олим К.Я.Парменов нафақат эксперимент техникасига, балки уни ўқув жараёнига киритишга ҳам алоҳида эътибор берган эди [9]. У, айниқса, кўргазмалар эксперимент ўтказилаётганда ўқувчиларни тажрибани кузатишга ўргатиш ва мана шу кузатишдан билиб фойдалана олиш зарурлигига эътибор қаратган.

Ушбу муаммо В.С.Полосин тарафидан ҳам батафсил ўрганилган [10]. У кимёвий экспериментнинг турли кўринишларининг самарадорлигини тадқиқ этиб, кимёвий экспериментни ўқитишнинг бошқа воситалари билан биргаликда (комплекс) олиб бориш методикасини ишлаб чиққан эди.

Айтиш лозимки, ноорганик кимёни ўқитишда кимёвий эксперимент масалалари бўйича қатор қимматли қўлланмалар мавжуд. Жумладан, В.Н.Верховскийнинг «Техника и методика химического эксперимента в школе» номли қўлланмасини алоҳида тилга олиш зарур. Ушбу китоб бир неча бор нашр этилган бўлиб, ҳозир ҳам ўз аҳамиятини йўқотмаган [1]. Бироқ мактаб таълим дастурига мос келувчи органик кимё бўйича кимёвий эксперимент масалаларига бағишланган махсус қўлланмалар ҳозиргача кам бўлиб, бу борада таниқли олим ва методист Л.А.Цветковнинг ўқитувчилар учун мўлжалланган “Эксперимент по органической химии в средней школе” номли қўлланмасини айтиб ўтиш жоиз [7]. Ушбу бир неча бор нашр этилган қўлланмада келтирилаётган тавсиялар ҳозирги замонавий мактаб шароитлари учун ҳам ўз долзарблигини йўқотмаган. Қўлланмада органик кимёни ўқитишда фойдаланиладиган тажрибалар рўйхати эмас, балки ўқувчилар билимини шакллантиришнинг кимёвий экспериментга асосланган методик жиҳатдан аниқ системаси тақлиф этилган.

Таъкидлаш лозимки, органик кимё бўйича эксперимент техникаси ва методикаси қатор ҳолатларда ноорганик кимё бўйича эксперимент техникаси ва методикасидан бирмунча мураккабдир. Буни органик моддалар билан ўтказилаётган тажрибаларнинг ўзига хослиги билан тушунтириш мумкин. Масалан, реакцияни ўтказиш учун анча вақт сарфланиши, ёки жараёнларнинг ташқи ифодаланишининг (кўргазмалар эканлигининг) ҳар доим ҳам етарли даражада эмаслиги ва бошқалар. Айни вақтда маълумки, тажрибаларни тўғри танлай билиш, уларни бажариш техникасининг бекаму кўстлигига эришиш ва методик жиҳатдан тўғри фойдаланиш ўқувчиларда тўғри, мустаҳкам ва аниқ билимларнинг шаклланишига катта таъсир ўтказади [7].

Л.А.Цветковнинг “Эксперимент по органической химии в средней школе” номли қўлланмасида асосий эътибор кўргазмалар (демонстрацион) экспериментга қаратилган, чунки ушбу муаммо методик адабиётларда кам ёритилгандир [7]. Тажрибалар сифатида эса кўргазма столдан барчага яхши кўринадиганлари танланган.

Кўргазмалар эксперимент асосан янги материал баён қилинаётганда ўқувчиларда моддалар, кимёвий ҳодисалар ва жараёнлар ҳақида тасаввур ҳосил қилиш учун ва пировардида кимёвий тушунчаларни шакллантириш учун ўтказилади [8]. Бундай эксперимент нисбатан қисқа вақт давомида кимёга оид муҳим ҳулоса ёки умумлаштиришларни тушунарли қилиш, лаборатория тажрибалари, маълум амал ва операцияларни бажара олишга ўргатиш имконини беради. Кўргазмалар экспериментнинг асосий мақсади – кузатувчанликни, кимёга оид янги билим ва тушунчаларни ривожлантиришдан иборатдир. Айтиш лозимки, кимёвий экспериментнинг ушбу тури ўқувчиларда махсус кўникмалар ҳосил бўлишига имкон бера олмайди. Шунинг учун кимё дарсларида экспериментнинг бошқа турлари – лаборатория тажрибалари ва амалий ишларга ҳам эътибор бериш лозим.

Кўргазмалар экспериментга бағишланган махсус адабиётлар ҳам мавжуд. Масалан, М.А. Иванова, М.А. Кононовларнинг “Химический демонстрационный эксперимент” номли қўлланмаси бунга мисол бўла олади [11]. Ушбу китоб асосида кимё курси бўйича Санкт-Петербург университетидан таниқли олимлар – Д.И.Менделеев, Л.А.Чугаев, Д.П.Коновалов, И.И.Черняевларнинг ва муаллифларнинг маърузалари мобайнида кўрсатилган кўргазмалар экспериментлар ётади. Ушбу қўлланма жуда кўп (378 та) тажрибаларнинг тафсилотлари тўлиқ берилганлиги билан қимматлидир.

Янги адабиётлар орасида О.С.Зайцевнинг “Практическая методика обучения химии в средней и высшей школе” номли дарслигини айтиб ўтиш керак [12]. Ушбу дарсликда кимё ўқитиш методикасининг ижодий фикрлаш учун зарур бўлган назарий ва амалий асослари муҳофама қилинган. Жумладан, системали ва фаолиятли ёндашиш, объектни ҳар тарафлама кўриб чиқиш ва ўрганиш назарияси асосида таълим мазмуни ва методлари (тадқиқий, муаммоли, программалаштирилган, алгоритмланган) кўриб чиқилган. Таълимнинг ташкилий шакллари орасида маъруза, маърузада келтириладиган кўргазмалар эксперимент, лаборатория кимёвий практикуми, семинар машғулоти, аудиториядан ташқари иш қабилар келтирилган. Дарсликда муаллиф кимёвий таълимнинг камчиликлари устида ҳам тўхтаб ўтади. Бундан ташқари, муаллиф замонавий методик ишларда жуда кўп қўлланиладиган “фансифат” педагогик тилдан иложи борица фойдаланмасликка ҳаракат қилган. Масалан, ўқитиш технологияси (ўқитиш методикаси), компетентлик (билим, кўникма, малакалар), когнитивлик (билиш), контекстлилик (бирлашиш), рефлексия (англаш), реализация (амалга ошиш) ва бошқалар. Кимё методикасининг бундай тили ушбу фан ҳақида, оддий ўқитувчига тушунарли бўлмаган, нотўғри тасаввур ҳосил бўлишига олиб келади ва уни ўрганмоқчи бўлганларни ўзидан нари қилади.

Интернет ресурслари орасида қатор сайтларни айтиб ўтиш мумкин. Масалан, “Единое окно доступа к образовательным ресурсам” сайтида қатор таълим ойналари мавжуд, жумладан, “Химия: мультимедийный учебный курс для школьников и абитуриентов” таркибида электрон ўқув курси берилган бўлиб, ўқитувчилар, ўқувчилар ва

абитуриентлар учун алоҳида ресурслар берилган [13]. Ушбу соҳага алоқадор бошқа ресурсларни ҳам шу ойнадан топиш мумкин: *Алхимик: образовательный проект для учителей, школьников, абитуриентов и студентов; Открытый колледж: Химия; Органическая химия: мультимедиа учебни; Сайт "Я иду на урок химии"; Коллекция "Естественно-научные эксперименты"; ХиМиК.ру: сайт о химии для химиков.*

Мактаб кимёвий экспериментига бағишланган http://www.himikatus.ru/neorg_video.php ресурсида ноорганик кимё ўқув дастуридаги деярли барча экспериментларнинг видеодарслари келтирилган [14]. Шу номли сайтнинг органик кимёдаги реакцияларга бағишланган саҳифаси ҳам бор [15]. Органик кимёда қўлланиладиган экспериментал усуллар (қайнатиш, қуриштиш, ҳайдаш, филтрлаш, кристаллаш, экстракция, хроматография ва х.), органик бирикмаларнинг реакциялари билан бир қаторда <http://orgchemlab.com/> сайтида келтирилган [16].

Хулоса. Шундай қилиб, кимё ўқитиш методикасида кимёвий эксперимент муаммоси рус тилидаги адабиётларда яхши ёритилган. Ушбу муаммо ечимига жуда қўп олимлар – В.Н.Верховский, В.В.Фельдт, К.Я. Парменов, В.В. Левченко, В.С.Полосин, Д.М.Киришкин, Л.А.Цветковлар ўз улушларини киритганлар. Бироқ, адабиётлар таҳлили ушбу муаммага бағишланган методик адабиётлар ўзбек тилида деярли йўқ эканлигини кўрсатди. Шу билан бирга, кимёвий эксперимент бўйича турли олий ўқув юр்தларининг ишланмалари “Ziynet” порталида келтирилганлигини таъкидлаш лозим. Бу ишланмалар ўқитиш методикасига бағишланмаган бўлсада, уларда келтириладиган методлар, тажрибалар тафсилотларининг ўзбек тилида берилганлиги ўқувчилар учун қулайлик туғдиради. Улар орасида А.Каримов, Ш.Исамухамедовларнинг “Органик кимёдан лаборатория ишларини бажариш техникаси (амалий машғулот учун қўлланма)”сини келтириш мумкин [17]. Шундай ишланмалар қаторига Нукус давлат педагогика институти ўқитувчилари ишлаб чиққан “Organik kimyodan laboratoriya mashg‘ulotlari” қўлланмасини ҳам киритиш мумкин [18], бироқ бу қўлланмалар олий мактаб учун ишлаб чиқилганини айтиш лозим. Кимё ўқитиш методикасида кимёвий эксперимент методикаси ва техникасининг аҳамияти қатта эканлигини ҳисобга олган ҳолда бу борада методик ишларни ривожлантириш тақозо этилмоқда.

Кимёвий эксперимент воқеа ва ҳодисаларни кузатиш, ўрганиладиган назария ва қонунлар доирасида уларнинг моҳиятини аниқлаш каби билимларни ривожлантиради, экспериментал билим ҳамда қўникмаларни шакллантириш ва мукаммаллаштиришга ёрдам беради, ўз ишини режалаштириш қўникмаларини, ўз-ўзини назорат қилиб туришни, синчковлик ва саранжомликни, меҳнатга ҳурмат ва муҳаббатни тарбиялайди. Булар эса ўз навбатида шахснинг умумий тарбиясига ва ҳар томонлама ривожланишига ёрдам беради. Юқорида келтирилганларни ҳисобга олган ҳолда умумий ўрта таълим мактабларида шу вақтгача мавжуд бўлган кимёвий эксперимент методикаси ва техникасини таҳлил қилиш, уни оқилона ташкил этиш муаммоларини ўрганиш, ўзбек тилида махсус адабиётлар яратиш тобора зарур бўлиб қолмоқда.

АДАБИЁТЛАР

1. Верховский В.Н., Смирнов А.Д. Техника химического эксперимента. Пособие для учителей. Том 1 // М.: Просвещение. – 1973. – 368С.
2. Иванова Р.Г. Общая методика обучения химии в школе. Химический эксперимент – основа изучения химии. – М.: Дрофа. – 2008. – С.170-184.
3. Степин Б.Д. Алиқберова Л.Ю. Занимательные задания и эффективные опыты по химии. – М.: Дрофа. – 2002.
4. Беспалов П.И. Химический эксперимент в современной школе // Химия. Предметное приложение к газете «Первое сентября». – 2006. - №22. - С.3-10.
5. Злотников Э.Г. Химический эксперимент как специфический метод обучения // Химия. Предметное приложение к газете «Первое сентября». – 2007. - №24. - С.18-25.
6. Габриелян О.С., Рунов Н.Н., Толкунов В.И., Шипарева Г.А. Химический эксперимент в школе. 9 класс. Учебно-методическое пособие / М.: Дрофа. – 2010. – 208С.
7. Цветков Л.А. Эксперимент по органической химии в средней школе. Методика и техника. Пособие для учителей. / М.: Школьная пресса. – 2000. – 192С.
8. Вивюрский В.Я. Методика химического эксперимента в средней школе // <http://him.1september.ru/2003/28/4.htm>
9. Место эксперимента и его роль в развитии мышления школьников <http://www.modernstudy.ru/pdds-3826-4.html>
10. Полосин В.С. Методика обучения химии в средней и высшей школе: сборник трудов. – М.: МГПИ. - 1978. – 157С.
11. Иванова М.А., Кононова М.А. Химический демонстрационный эксперимент / М.: Высшая школа. - 1969. – 248С.
12. Зайцев О.С. Практическая методика обучения химии в средней и высшей школе / М.: Издательство КАРТЭК. - 2012. – 470С.
13. <http://window.edu.ru/resource/942/64942>
14. http://www.himikatus.ru/neorg_video.php
15. http://www.himikatus.ru/org_video.php
16. <http://orgchemlab.com/>
17. Каримов А., Исамухамедова Ш. Органик кимёдан лаборатория ишларини бажариш техникаси (амалий машғулот учун қўлланма) / Тошкент. – ТошФармИнститути. – 2010. – 366.
18. Ajieva M.B., Orazimbetova G.J., Asqarova M.R. Organik kimyodan laboratoriya mashg‘ulotlari / Nukus. – NDPI. – 2009. – 64b.



Рустамжон МИРЗАХМЕДОВ,
Тошкент давлат техника университети
Олмалиқ филиали ассистенти
E-mail: rustam.mirzaxmedov23@mail.ru

Назира МАДУСМАНОВА,
Тошкент давлат техника университети
Олмалиқ филиали доценти, PhD
E-mail: nazira.imomova@mail.ru

Зулайхо СМАНОВА,
Ўзбекистон миллий университети профессори, к.ф.д.
E-mail: Smanova.chem@mail.ru

И. Каримов номидаги ТДТУ Олмалиқ филиали доценти, к.ф.н. доц. Т. Жумакулов тақризи асосида

SORPTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF TUNGSTEN (IV) WITH 3 - HYDROXY - 4 - NITROZO - 2 - NAPHTHIC ACID

Annotation

The qualitative reactions of the tungsten ion with 3-hydroxy-4-nitroso-2-naphthoic acid were studied and its immobilizing properties on polymer fibers were shown. The optimal conditions for the immobilization of organic reagents on fibrous carriers have been selected. IR spectroscopic study of immobilization of 3-hydroxy-4-nitroso-2-naphthoic acid and complexation with bismuth ions. A method for the determination of tungsten ions is proposed.

Key words: 3-hydroxy-4-nitroso-2-naphthoic acid, tungsten, sorption photometry, immobilization, complex formation, organic reagent.

СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА (IV) С 3 - ГИДРОКСОМ - 4 - НИТРОЗО - 2 - НАФТОВОЙ КИСЛОТОЙ

Аннотация

Изучены качественные реакции иона вольфрама с 3-гидроксн-4-нитрозо-2-нафтойной кислотой и показаны его иммобилизирующие свойства на полимерных волокнах. Подобраны оптимальные условия иммобилизации органических реагентов на волокнистых носителях. ИК-спектроскопическое исследование иммобилизации 3-гидроксн-4-нитрозо-2-нафтойной кислоты и комплексообразования с ионами висмута. Предложен метод определения ионов вольфрама.

Ключевые слова: 3-гидроксн-4-нитрозо-2-нафтойная кислота, вольфрам, сорбционная фотометрия, иммобилизация, комплексообразование, органический реагент.

ВОЛЬФРАМ (IV) НИ 3 – ГИДРОКСИ – 4 - НИТРОЗО– 2 – НАФТОЙ КИСЛОТАСИ ЁРДАМДА СОРБЦИОН-ФОТОМЕТРИК АНИҚЛАШ

Аннотация

3-гидроксн-4-нитрозо-2-нафтой кислота билан волфрам ионини сифат реакциялари ўрганилган ва унинг полимерли толага иммобилланиш хусусиятлари кўрсатилган. Толали ташувчиларга органик реагентларни иммобиллашда оптимал шароити танланган. 3-гидроксн-4-нитрозо-2-нафтой кислотани иммобилланиши ва висмут иони билан комплекс ҳосил бўлишининг ИК-спектроскопик усулда ўрганилган. Волфрам ионини аниқлаш методикаси тақлиф этилган.

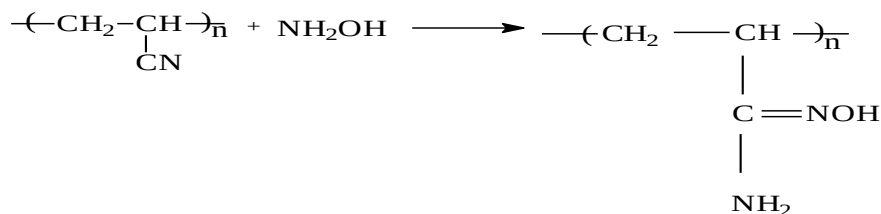
Калит сўзлар: 3-гидроксн-4-нитрозо-2-нафтой кислота, волфрам, сорбцион фотометрия, иммобиллаш, комплекс ҳосил бўлиш, органик реагент.

Кирнш. Волфрамни аниқлашда кимёгарлар томонидан жуда кўп тадқиқотлар ўтказилган. Улар билан танишиб чиқамиз. Сорбцион – спектофотометрик, флуоресценли, экстракцион – спектрофотометрик методи ёрдамида W (IV) бирикмаларини аниқлаш йўллари ишлаб чиқилган. Саноатлашган чикинди сув ва қотишмалар таркибидан ажратиб олиш йўллари ўрганилган.

W (IV) ни 3-гидроксн-4-нитрозо-2-нафтой кислота реагентини полиметакрилат ташувчига имоблизациялаш оркали аниқлаш. Бундан ташқари, 3-гидроксн-4-нитрозо-2-нафтой кислота чикинди суви ва эритмаси намуналарини анализ қилиш учун ҳам қўлланилади. Аналитик кимёдаги бу методларда асосий эътибор бир вақтнинг ўзида концентрлаш ва аниқлашга қаратилган. Бунда W (IV) иони билан ҳосил қилинган комплекс кўнғир рангли бўлиб яққол намоеъ бўлади.

3-гидроксн-4-нитрозо-2-нафтой кислота қўлланиш имконияти сорбцион – спектрофотометрик ва визуал – тест усули билан текширилган. Қаттиқ фазага имобилланган реагентлар билан волфрамни аниқлашда сезгирликни оширишга имкон яратди. Бу ишда 3-гидроксн-4-нитрозо-2-нафтой кислота реагентларини имобиллаш учун полиметакрилат толаси танлаб олинди. Дастлаб полиметакрилат толаси имобилланган гидроксам кислота билан ванадий (V) ионини, 3-гидроксн-4-нитрозо-2-нафтой кислота билан волфрам ионини билан аниқлашда қўлланилган. Бу текширишлардан маълум бўлдики, полиметакрилат толаси реагентни имобилизациялашда жуда қулай ва элементларни аниқлашда аналитик сезгирлигини оширади. Демак, 3-гидроксн-4-нитрозо-2-нафтой кислота реагентини имобилланган полиметакрилат толаси ёрдамида W (IV) сорбцион – спектрофотометрик усул билан аниқлаш мақсадида ўрганилди.

Асосий қисм. Ион алмаштирувчи толасимон сорбентлар ўзининг сирт юзаси катталиги билан бошқа донатор сорбентлардан фарқ қилади. Бу хусусият унинг юзасида сорбция – десорбция процесси яхши кетиши ва жуда ҳам кичик концентрациядаги ионларни ютиб олинишига ёрдам беради. Нитрон толасини кимёвий актив ҳолатга ўтказиш учун уни гидроксилламин билан қўйидаги схемага биноан модификацияланади. W (IV) ни кислотали муҳитда сульфосалицил кислота билан комплекс қўринишида фотометрик аниқлаш методикаси ишлаб чиқилган. Ушбу метод $pH=1,8 - 2,5$ бўлганда волфрамь ионини қўнғир рангли моносулфосалицилат комплексини ҳосил бўлишига асосланган. Комплекс бирикма тўлқин узунлиги $\lambda=510$ нм бўлган нурни максимал ютиш қобилиятига эга. Бу тўлқин узунлигида моляр сўндириш коэффициенти $1,8 \cdot 10^3$ га тенг.



Толали ташувчиларга органик реагентларни имобиллашда оптимал шароит: концентрация, вақт, pH аналитик сигналга таъсир қилади. Имобиллашда махсус оптимал шароитлар танлаб олинади.

Эритмаларни тайёрлаш. 1. 0.1% ли 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтой кислотасини ишчи эритмасини тайёрлаш учун 0,1000 г 3 – гидрокси-4-нитрозо-2-нафтой кислотасининг тузидан аналитик тарозида тортиб олиб, уни 100 мл ўлчов колбасига солиб, белгисигача дистилланган сув билан келтирилди. Тайёр бўлган эритмани суюлтирилиб кейинги ишларга қўлланилди.

2. W⁺ ионининг стандарт 1мг/мл ли эритмасини тайёрлаш учун (NH₄)₂SO₄ *W(SO₄)₂·6H₂O тузидан 0,732 г тортиб олиб, 100 мл ли колбага солинди ва белгисигача дистилланган сув билан келтирилди. Кейинги ишларда шу эритмадан фойдаланилди.

3. 0.1 М ли сульфат кислота эритмасини тайёрлашда концентранган сульфат кислота суюлтирилди.

4. Буфер эритмаларнинг ҳар хил pH (1–12) ли универсал буфер аралашмасига 0,04 М ли (H₂BO₄, H₃PO₄, CH₃COOH) 0,2 М NaOH эритмасидан қўшиб келтирилди.

5. Толаларни тайёрлаш учун полимерлар кимёси кафедрасида синтез қилинган толалардан 0,2000 г дан тортиб олинди ва ишга тайёрланди.

6. Эритмаларнинг pH ларини ўлчаш учун универсал иономер-ЭВ-130 ва Корейда ишлаб чиқарилган pH-метр pH/м

7. Эритмаларнинг нур ютиши спектрлари, реагент ва комплексни сувли эритмаларининг нур ютиши спектрлари «MV–Vis Spekord M–50», деб номланган спектроколориметридан фойдаланилди.

Толали ташувчи танлаш

Юқорида берилган толаларни имобилизацияга тайёрлашдан олдин шу толаларнинг ҳар биридан 0.2000 г дан тортиб олинди ва 50,0 мл ли алоҳида стаканларга солиниб, 5 – 10 дақиқа 0,1 М HCl эритмасида чайқатилади. Тола хлор формага ўтказилди. Имобиллашга тайёрланган тола нам ҳолатда Петри идишига сақланади.

3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтой кислотасини маълум концентрациясидаги эритмасига тайёр толаларни алоҳида солинди ва реагентнинг имобиллашда олдин ва кейинги оптик зичликлари ўлчанди, натижалар 1-жадвалда келтирилган.

3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтой кислотасини реагентни толага имобилланиш натижалари HCl билан ювилди ва анион алмашувчи Cl – шаклига ўтказилди, кейин дистилланган сув билан ювилади (2-3 марта такрорланади). Имобиллаш учун тайёр тола нам ҳолатда сақланади.

Асбоб-ускуналар. Эритмаларнинг pH ларини ўлчаш учун универсал иономер-ЭВ-130 ва Корейда ишлаб чиқарилган pH-метр pH/м. Эритмаларнинг нур ютиши спектрлари UV-VisSpekord M-40, деб номланган спектроколориметридан фойдаланилди. ИҚ-спектрлари “Avatar-300” маркали асбоб ёрдамида комплексни KBr билан таблетка ҳолга келтирилиб, 400-4000 см⁻¹ частота интервалида олинган ва ўрганилган. Нур қайтариш спектрлариспектрофотометри X-Rite асбобида ўлчанади.

Олинган натижалар ва уларнинг таҳлили. 50,0 мл ўлчов стаканларга 10 мл 0,1 % ли ГННК-қуйилди 0,2000 г тола солинди ва 5-8 дақиқа шиша таёқча ёрдамида аралаштирилди. Кейин тола дистилланган сув билан ювилди ва толага ўтирган реагент миқдори ўлчанди, 1-жадвалда олинган натижаларга кўра СМА-1 толаси танланди.

1-жадвал

ГННК реагентининг толага имобилланиши натижалари

Тола	Аимобиллашгача	А имобиллашдан сўнг	ΔА
СМА – 1	0,600	0,230	0,370
СМА – 2	0,600	0,296	0,304
Нитрон	0,600	0,490	0,110

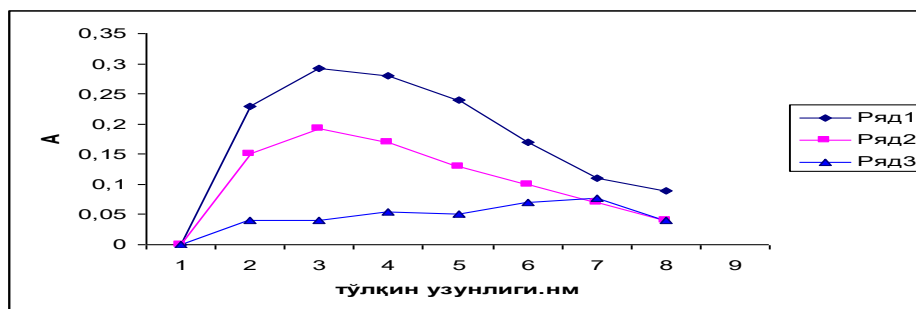
Имобиллаш методикаси: 50,0 мл ўлчов стаканларга 10 мл 0,1 % ли ГННК –реагенти қуйилди 0,2000 г тола солинди ва 7–10 дақиқа шиша таёқча ёрдамида аралаштирилди. Кейин тола дистилланган сув билан ювилди ва толага ўтирган реагент миқдори ўлчанди, 2-жадвал ва 1-расмда натижалар келтирилди.

2-жадвал

ГННК реагентининг имобилланиш даражасининг тўлқин узунлигига боғлиқлиги

λ, нм	ΔА реагент	ΔА имобилланган реагент	ΔА комплекс
360	0,23	0,15	0,04
400	0,32	0,22	0,04

Намуна	Металлар микдори, мкг	Ишлаб чиқилган усулда топилди	Фотометрик усулда топилди	S	S _г
АГМК	W(3,6)	0.5	0.38	0.072	0.024
440	0,28	0,17	0,04		
490	0,24	0,13	0,05		
590	0,17	0,10	0,07		
660	0,10	0,07	0,10		
730	0,09	0,04	0,04		



1-расм. ГННК-реагентини имобиллашдан олдинги (1) ва кейинги (2), қўмплеснинг (3) нур ютиш спектри
Имобилланган 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтой кислотасини волфрамь (IV) иони билан таъсири

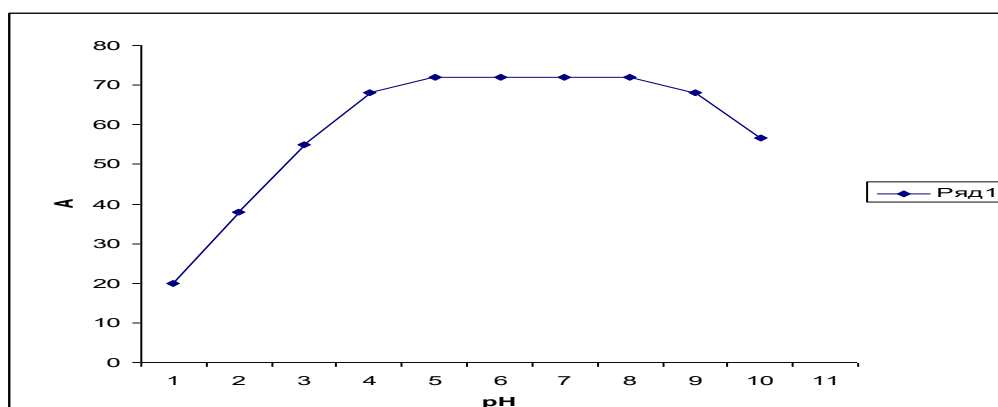
ГННК-реагентининг темир иони билан комплекс ҳосил қилиши ўрганилди. Унга кўра темир ГННК - реагентининг билан pH= 4-6 оралиғида максимал аналитик сигналга эга.

Бу ишда волфрамь (IV) ионининг қаттиқ ташувчи диссимон сорбентга имобилизация қилинган ГННК - реагенти билан реакцияси аналитик хусусиятини қайтариш спектроскопия усули ёрдамида ўрганилди, қайтариш коэффициентлари қаттиқ жисмга келиб тушган нурнинг қайтган нури ҳисобига аниқланади. Монохроматик нурнинг тўлқин узунлиги-λ-R(λ)-спектрал қайтариш коэффициентлари дейилади.

Ҳар хил қаттиқ жисмларни анализ қилиш, қайтариш спектроскопияси усулида амалга оширилади. Жисмнинг қайтариш спектри қайтариш коэффициентлари R, тўлқин узунлиги λ орасидаги мураккаб эгриларга боғлиқ 3-жадвалдан ва 2-расмдан кўриниб турибдики, имобилланган ГННК- реагентининг темир иони билан маълум бир pH да рангли комплекс ҳосил қилади. Энг юқори аналитик сигнал pH=4-6 га тўғри келади. Кейинги ишларда шу pH ли эритмадан фойдаланилди.

3-жадвал

Имобилланишга pH нинг таъсири													
Буфер эритма	pH										0	1	2
	R%												
Универсал	ГННК	20	38	52	72	72	72	72	72	68	60		



2-расм. Имобилланган ГННК-реагентининг темир иони билан комплексининг pH га боғлиқлик графиги.

4-жадвал

Вольфрам (IV) ионини табиий аралашмалар таркибидан аниқлаш

Хулоса. Олинган натижалар шуни кўрсатадики, нисбий стандарт четланиш 0,33 дан ошмаганлиги ва бу ишлаб чиқилган усул билан W⁺⁴ ионини суний аралашмалар ва табиий объектлар таркибидан аниқлаш мумкинлигини исботлайди.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М., Нейман Е.Я., Попов А.А., Ревальский И.А. Концепция химико-аналитического контроля объектов окружающей среды.// Российский химический журнал. 1993. Т 77. №64. с.12 – 16.
2. Беспаятнов Г. П., Коротков Ю. А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Л. Химия, 1985. С. 528.
3. Сманова З.А. Сорбционно – фотометрическое определение меди на поверхности полимерного носителя. // Вестник НУУз, Ташкент, 20110. №4. С. 124 – 127.
4. Медянцева Э.П., Будников Г.К., Бабкина С.С. Ферментный электрод на основе иммобилизованной холинестеразы для определения потенциальных загрязнителей окружающей среды.// Журн. аналит.химии. 1990 г. Т. 45. № 7. С. 1386.
5. Басаргин Н. Н., Голосницкая В. А., Позовский Ю.Г. И др. - Органические реагенты и хелатные сорбенты в неорганическом анализе. М. Наука. 1980. С 3-81.
6. Кулик Ю.Ю. Получение и свойства реагент, иммоб. на носителях, активированных ионами металлов .ЖХ природ. соед.5. С.6 – 9. (1978) .
7. Фигуровский Н.А.//«Открытие элементов и происхождение их названий» Москва. 1997.с 216.
8. Никонров А.М., Жумедов А.В., Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах. // М:Гидрометеиздат, 1992. С. 312.
9. Зырин Н.Г., Малахов С.Г. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды. // Москва: Гидрометеиздат, 1981.С. 108.
10. Сманова З. А. Сорбционно – фотометрическое определения железа иммобилизованным хромазуолом. // Химия и химич. Технол. – Ташкент. 2011. №5. С. 27 – 31.
11. Сманова З. А. Сорбционно – фотометрическое определение меди на поверхности полимерного носителя. // Вестник НУУз. Ташкент. 2010. №4. С. 124 – 127.
12. Мадусманова Н.К. Сорбционно-спектрофотометрическое определение ионов железа из объектов окружающей среды// Вестник наука и образования №10(88), 2020, с. 18-20.



УДК 630.197.6:541.64

Файзулло НУРКУЛОВ,

Тошкент кимё-технологиялар илмий татқиқот институти к.ф.д., доц

E-mail: nfayzulla@mail.ru

Тўра Суннат ШОМАНСУРХОН,

Қарши муҳандислик-иқтисодиёт институти ўқитувчиси

E-mail: shomansurturasunnat@g.mail.com

Жамиш ХАЛИЛОВ,

Қарши муҳандислик-иқтисодиёт институти ўқитувчиси

E-mail: jamshidh@mail.ru

ЎзМУ доценти Э. Тургунов тақризи асосида

ИЗУЧЕНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРНЫХ АНТИПИРЕНОВ

Аннотация

Синтезированы новые полифункциональные фосфор-, борсодержащие олигомерные антипирены на основе эпихлоргидрина с аддуктом мочевины и названы, условно, АДж-1, АДж-2 и АДж-3. Изучены огнезащитные свойства древесных и полимерных композиций с фосфорсодержащими олигомерными антипиренами, строение и состав синтезированных олигомерных антипиренов, изучены их ИК спектры. Исследовано влияние взаимодействия молекул, физико-химические свойства олигомерных антипиренов, огнестойкость древесины и полимерных материалов. В настоящей работе использованы методы пропитки олигомерных антипиренов по ГОСТ 16363-98. Проведён метод ускоренных испытаний для контроля огнезащитной эффективности средств огнезащиты, прошедших классификационные испытания. Определяли зависимость кислородных индексов композиционных образцов, обработанных антипиренами марок АДж-1, АДж-2 и АДж-3 на полимерах, согласно ГОСТ 21793-76.

Ключевые слова: олигомерный антипирен, древесина, полимерные материалы, кислородный индекс, полиэтилен, потеря массы, огнезащитная эффективность.

FOSFORLI OLIGOMERIK ANTIPERENLARNI O'RGANISH

Annotatsiya

Mochevin addukti va epixlorgidrin asosida Fosfor va Bor saqlovchi ko'p funktsionall oligomer va antipren sintez qilindi, va qo'shimchalar bilan va shartli ravishda nomlangan АДж-1, АДж-2 и АДж-3. Yog'och va polimer kompozitsiyalarning alangali postardistik xususiyatlari fosforli birikmalar oligomerlari antiperenlarini IQ spektor o'rganilgan. Molekulalar o'zaro ta'sirining samarasi tekshirildi. Fizik-kimyoviy moddalarning kimyoviy xususiyatlari Yog'och va polimer materiallarning yong'inga chidamliligi. Ushbu jadvalda dasturiy ta'minot alangasini singdirish usullari qo'llaniladi GOST 16363-98. Tezlashtirilgan boshqarish usuli yong'in ustunlarining alangali kechikish samaradorligini nazorat qilish uchun amalga oshirildi. O'tgan tasnif sinovlari. Kislorod indekslarining tarkibiy qismlarining qaramligi aniqlandi, Antiperens bilan ishlov berilgan belgilar АДж-1, АДж-2 va АДж-3 ni ustiga GOST 21793-76

Kalit so'zlar: Oligomer antiferen. Yog'och, polimer materiali, kislorod, plietilen, yo'qotilgan massa, Yong'inning kechikish samaradorligi.

STUDY OF PHOSPHOROSE-CONTAINING OLIGOMERIC ANTIPYRENES

Abstract

New polyfunctional phosphorus-, boron-containing oligomeric flame retardants based on epichlorohydrin with urea adduct have been synthesized and named, conventionally, AJ-1, AJ-2 and AJ-3. The fire-retardant properties of wood and polymer compositions with phosphorus-containing oligomeric fire retardants, the structure and composition of the synthesized oligomeric fire retardants, and their IR spectra have been studied. The influence of interaction of molecules, physicochemical properties of oligomeric fire retardants, fire resistance of wood and polymeric materials have been investigated. In this work, we used the methods of impregnation of oligomeric flame retardants in accordance with GOST 16363-98. A method of accelerated tests has been carried out to control the fire-retardant efficiency of fire-protection means that have passed classification tests. Determined the dependence of the oxygen indices of composite samples treated with fire retardants brands ADj-1, ADj-2 and ADj-3 on polymers, according to GOST 21793-76.

Key words: oligomeric fire retardant, wood, polymer materials, oxygen index, polyethylene, weight loss, fire retardant efficiency.

В современных условиях важное значение имеет широкое применение огнезащитных составов [1], которые должны обеспечиваться новым поколением экологически безопасных [2], рентабельных огнезащитных композиций с высокими эксплуатационными показателями [3]. Используемые для этого составы после нанесения [4] на поверхность горючих материалов повышают их огнестойкость [9].

Новые проблемы пожарной безопасности возникают также в связи с ускоренным строительством жилых [5], производственных и общественных зданий [6]. Вероятность возникновения пожара можно уменьшить [7], используя в зданиях трудно возгораемые материалы [10], защищая их специальными противопожарными составами [8].

Синтезированы новые полифункциональные олигомерные антипирены на основе продуктов взаимодействия фосфор-, борсодержащих соединений, при этом были изучены свойства антипиренов марок АДж-1, АДж-2 и АДж-3

[11]. На ИК спектре АДж-1 содержатся полосы поглощения в областях 2850- 1470 см^{-1} , подтверждающие наличие $-\text{CH}_2$ - групп, и полосы поглощения в области 1650 см^{-1} , подтверждающие наличие в свободном состоянии $-\text{CONH}_2$ группы. ИК спектр содержит полосы поглощения в области 3400 см^{-1} , соответствующие первичным $-\text{CONH}_2$ группам и полосы поглощения в области 3300-3440 см^{-1} , соответствующие вторичным $-\text{CONHR}$ группам. Видны полосы поглощения в областях 800-1600 см^{-1} , подтверждающие наличие $-\text{NH}_2$ группы. Для твердых и жидких полимерных гидроксильных веществ наблюдается только одна широкая полоса в области 3400-3200 см^{-1} (рис.1).

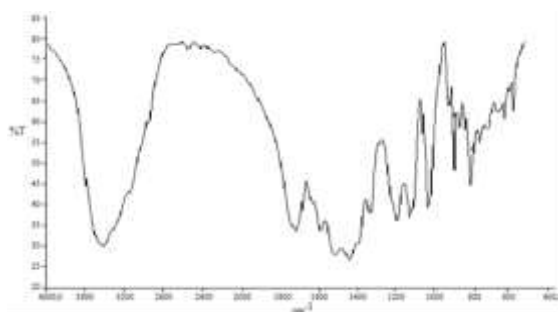


Рис.1. ИК спектры АДж-1

Строение этого соединения подтверждено ИК спектром. Для сравнения, был снят ИК спектр АДж-2. ИК спектр содержит полосы поглощения в областях 1560 - 1360 и 1180 см^{-1} , подтверждающие наличие Ar-NHR группы и полосы поглощения в областях 800-1600 см^{-1} , подтверждающие наличие аминной группы. Содержатся полосы поглощения при 2850-1470 см^{-1} , соответствующие $-\text{CH}_2$ группам (рис.2).

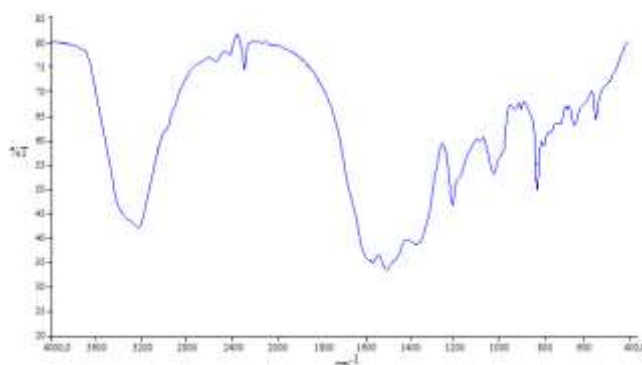


Рис.2. ИК спектры АДж-2

На ИК-спектре АДж-3 содержатся специфические полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{N}$: $\nu\text{C}=\text{O}$ 1725-1685 см^{-1} , $\nu\text{C}-\text{N}$ 2850 - 2750 см^{-1} . В областях 2850 - 1470 см^{-1} , подтверждающие наличие $-\text{CH}_2$ - групп, и полосы поглощения в областях 1650 см^{-1} , подтверждающие наличие в свободном состоянии $-\text{CONH}_2$ группы. ИК-спектр содержит полосы поглощения в области 3400 см^{-1} , соответствующие первичным $-\text{CONH}_2$ группам и полосы поглощения в области 3300-3440 см^{-1} , соответствующие вторичным $-\text{CONHR}$ группам. Деформационные колебания всех активных групп проявляются в виде сильных узких полос между обычными полосами деформационных колебаний $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ в области 1465 - 1380 см^{-1} . Полосы поглощения в областях 800 и 1600 см^{-1} , подтверждают наличие $-\text{NH}_2$ группы. Для твердых полимерных гидроксильных групп наблюдается только одна широкая, интенсивная полоса в области 3400 - 3200 см^{-1} , содержащая фосфор $\text{P}=\text{O}$ и $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ группы. Кроме того, появляются узкие мало интенсивные полосы в области 1000 - 1250 см^{-1} . ИК спектр, содержащий связи бора и магния, появляется в областях 600-800 см^{-1} и 1460 см^{-1} . (рис-3).

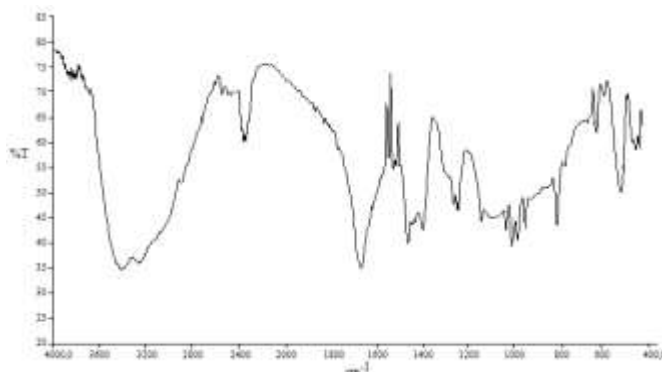


Рис.3. ИК-спектр олигомерного антипирен марка АДж-3.

Физико-химические характеристики синтезированных олигомерных антипиренов образцов АДж-1, АДж-2 и АДж-3 определяли различными методами [12]. Исследовали влияние антипиренов на показатель преломления, плотность, вязкость и растворимость. Результаты исследований представлены в таблице 1. Изучали огнезащитные составы АДж-1, АДж-2 и АДж-3, получаемые конденсацией аммофоса с карбамидом, оксидом магния и жидкого стекла в слабощелочной среде с последующей нейтрализацией реакционной смеси фосфорной кислотой.

Таблица 1

Физико-химические характеристики олигомерных антипиренов

Название	Показатель преломления 20°C	Плотность, г/см ³	pH	Вязкость, $\eta_{\text{хв}}$	Выход, %	Агрегатное состояние	Растворимость
АДж-1	1,402	1,06	7,0	0,044	86	Твёрдое вещество белого цвета	Растворяется в воде
АДж-2	1,353	1,01	7,0	0,048	82		
АДж-3	1,354	1,02	7,0	0,048	92		

Синтезированы новые полифункциональные олигомерные антипирены на основе продуктов взаимодействия фосфор- борсодержащих соединений, при этом были изучены свойства антипиренов марок АДж-1 и АДж-2.

Методику испытания проводили следующим образом: испытываемые образцы древесины сосны подвешивали вертикально в трубе из черной кровельной стали длиной 166 мм и диаметром 50 мм. Под образец, выступающий из трубы на 5 мм, подводили пламя газовой или спиртовой горелки (в наших испытаниях применялась спиртовая горелка). Расстояние от верхней кромки горелки до образца составляло 10 мм. Время выдержки образца в пламени газовой горелки равно 1 мин., а в пламени спиртовой горелки 1 мин. 30 сек. После удаления горелки фиксировали продолжительность самостоятельного горения и тления образца.

Настоящий эксперимент проводили по ГОСТ 16363-98. Сущность методов заключается в определении потери массы древесины, обработанной испытываемыми покрытиями или пропиточными составами, при огневом испытании в условиях, благоприятствующих аккумуляции тепла. Классификационный метод применяют для определения группы огнезащитной эффективности и при проведении сертификационных испытаний. Метод ускоренных испытаний применяют для контроля огнезащитной эффективности средств огнезащиты, прошедших классификационные испытания.

Действие антипиренов основано на том, что при наличии их определенной концентрации в древесине, они препятствуют ее горению без источника пламени. При воздействии огня на древесину происходят различные физико-химические процессы, на которые и оказывают огнезащитное действие антипирены.

Исследования огнезащитной эффективности проводились на деревянных элементах. Нанесение состава на обрабатываемую поверхность осуществлялось методом пульверизации. Нанесение производилось послойно (2 слоя). За один приём наносилось 500 г/м² состава. Интервал между обработками составил не менее 12 часов. На 1 м² обрабатываемой поверхности древесины по теоретическому расчету расходовалось 1000 г такого состава, без учета потерь. Результаты исследования составов АДж-1 показали, что в среднем потеря массы образца составила 6,9 %, то есть огнезащитный состав обеспечивает I группу огнезащитной эффективности, согласно ГОСТ 16363-98 (табл.2).

Таблица 2

Огнезащитная эффективность АДж-1

№ образца	Время, сек		Масса, гр		Потеря массы	
	Самостоятельное горение	Тление	До испытания	После испытания	гр.	%
1	Отсутствует	Отсутствует	135,66	125,84	9,82	7,24
2			139,04	128,59	10,45	7,52
3			136,72	127,58	9,14	6,69
4			134,19	124,88	9,31	6,94
5			138,58	129,13	9,45	6,82
6			136,33	127,43	8,90	6,53
7			134,85	125,62	9,23	6,85
8			136,97	126,46	10,51	7,68
9			133,89	125,39	8,50	6,35
10			137,41	128,37	9,04	6,58
			В среднем			6,9

Раствор олигомерного антипирена готовили следующим образом: в теплой (температура воды 323-333К) воде (30% сухого состава и 70% воды) тщательно растворили (растворимость олигомера до 90%) расчетное количество антипирена. Приготовленный раствор был тщательно перемешан и процежен через плотную марлю, сложенную в два слоя.

Результаты исследования составов АДж-2 показали, что в среднем потеря массы образца составила 8,2 %, то есть огнезащитный состав обеспечивает I группу огнезащитной эффективности, согласно ГОСТ 16363-98 (табл.3).

Таблица 3

Огнезащитная эффективность АДж-2

№	Время, сек	Масса, гр	Потеря массы
---	------------	-----------	--------------

Образца	Самостоятельное горение	Тление	До испытания	После испытания	гр.	%
1	Отсутствует	Отсутствует	137,41	124,85	12,56	9,14
2			133,89	123,49	10,40	7,77
3			136,97	125,63	11,34	8,28
4			138,85	128,23	10,62	7,65
5			138,33	127,46	10,87	7,86
6			138,58	127,86	10,72	7,74
7			134,19	122,76	11,43	8,52
8			136,72	125,8	10,92	7,99
9			139,04	126,36	12,68	9,12
10			135,66	124,83	10,83	7,99
			В среднем			8,2

Из данных пропиточных составов АДж-1, АДж-2, приведенных в таблице 4, можно увидеть, что олигомерные антипирены относятся к I группе огнезащитной эффективности. Растворы олигомерных композиций проникают вглубь, промачивая поверхностный слой древесины. После испарения воды-носителя антипирен остаётся среди волокон клетчатки, благодаря чему создается защитный слой.

Таблица 4

Влияние пропитки для огнезащиты древесины

Наименование материала	Технология нанесения	Расход, кг/м ²	Группа огнезащитной эффективности
АДж-1	Кистью, валиком, распылением	0,45	I
АДж-2		0,40	I

Огнезащитная эффективность составов АДж-1 и АДж-2, при потере массы, составила 6,9 - 8,2%. Анализ пути совершенствования огнезащитных пропиточных составов, их применение в строительном деле для повышения противопожарной устойчивости конструкций и изделий из древесины показал, что приоритетными являются составы, способные при минимальных затратах обеспечить требуемые параметры огнезащитности, не снизив и не ухудшив при этом эксплуатационных свойств древесины. Такой широкий спектр требований к современной огнезащите обязывает исследователей постоянно расширять научные изыскания.

Кислородный индекс композиции полиэтилена марки F-0220 с олигомерными антипиренами в количестве 10-60% составляет КИ-46-48%. Результаты исследования составов АДж-1, АДж-2 и АДж-3 с полиэтиленом приведены в таблице 5.

Таблица 5

Зависимость кислородного индекса от содержания антипирена

Наименование олигомерного антипирена	Концентрация олигомерного антипирена, масс. %	Кислородный индекс, %
-	0	18,0
АДж-1	10	28
	40	37
	60	44
	10	29
АДж-2	40	40
	60	46
	10	28
	40	41
АДж-3	60	48

Выводы. Разработанные три вида композиций, на основе фосфорсодержащих соединений, были испытаны на древесных и полимерных строительных материалах. У данных олигомерных антипиренов высокие показатели по огнестойкости и пожаробезопасности, что обеспечивает композициям I группу огнезащитной эффективности. Таким образом, анализ проведённой работы показывает перспективность разработки и применение композиционных материалов олигомерных антипиренов в качестве огнезащитных средств для древесины и полимерных строительных материалов.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sapaev, Kh. Kh. The development of fire-resistant plasticised polyvinylchloride. International Polymer Science & Technology; 2012, Vol. 39 Issue 12, pT-59.
2. Law RJ, Allchin CR, de Boer J, Covaci A, Herzke D, Lepom P, et al. Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. Chemosphere 2006; 64:187-208.
3. Shen, Y.M., Kuan, F.C. Preparation, characterization, thermal, and flame retardant properties of green silicon containing epoxy functionalized graphene Nano sheets composites. J. Nanomat. 2013, 1–10. DOI: 10.1155/2013/747963.
4. Котенева И.В. Бор- азотные модификаторы поверхности для древесины строительных конструкций. Монография. МГСУ. Москва 2011. -С. 191.
5. Ненахов С.А., Пименова В.П., Пименов А.Л. Проблемы оценки ресурса работоспособности огнезащитных вспучивающихся покрытий //Пожаровзрывобезопасность. -2009.-Т.18,№8.-С.46-49.

6. Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Рубенко К.Ю., Блинов А.А., Мотченко А.О. Влияние волокнистых наполнителей на адгезионные и теплозащитные свойства эластомерных композиций // Известия ВГТУ., -2015. -№7. -С.178-181.
7. Kajiwaru N., Desborough J., Harrad S., Takigami H. Photolysis of brominated flame retardants in textiles exposed to natural sunlight, Environ. Sci. Process. Impacts 15 (2013) 653-660.
8. Курбанов А.Т ТЎРАСУННАТ Ш.К. Нефт компонентлари асосида фтал кислота эфирлари синтези- Интернаука 2021. -Т. 20, №19(195)
9. Корольчинко А.Я. Проблемы определения горючести веществ // Пожаровзрывобезопасность. - 2015. -Т. 24, №12. - С. 6-8.
10. Патент РФ №2418898 Состав для огнезащитной обработки синтетических волокон // Кейбал Н.А., Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., 20.05.2011.
11. Патент UZ №05216 Способ получения олигомерного антипирена //
12. Джалилов А.Т., Нуркулов Ф.Н., Вофаев О.Ш., Каримов М.У., 28.04.2016г.



УДК: 54.05.331.1+541.65.428(5y)я7

Лобар РАДЖАБОВА,

Тошкент Кимё технология институти таянч докторанти

E-mail: l.rajabova2019@mail.ru

ТКТИ профессори, кимё фанлари доктори Д. Рахимов тақризи остида.

АЛКОГОЛЬ МАҲСУЛОТЛАРИНИНГ КИМЁВИЙ ТАРКИБИНИ ФОТОЭЛЕКТРИК КОЛОРИМЕТР УСУЛИ ЁРДАМИДА АНИҚЛАШНИНГ БОЖХОНА ТИЗИМИДА САМАРАДОРЛИГИ

Аннотация

Ушбу мақолада алкогольли ичимликларнинг таркиби меъёрий ҳужжатларга мувофиқ лабораторияда фотоэлектрик колориметр усули орқали ўрганилади, шу билан бирга таҳлилда алкогольли ичимликлар таркибида ароқдаги алдегидларнинг масса концентрацияси, Фусел мойининг масса концентрацияси, эфир, метанол, этанол, коньяк ва коньякли спиртларда метил алкоғолининг таркибини аниқлаш ўрганилди.

Калит сўзлар: фотоэлектрик колориметр усули, сифатсиз, қалбаки маҳсулотлар, экспорт, импорт, алкоголь, кимёвий таркиб, физик-кимёвий усуллар, божхона экспертизаси, ускуналар, материаллар ва реактивлар, секундомер, пробиркалар, штатив, пипеткалар, ликер-ароқ, коньяк, концентрация, позиция, Фусел мойи, фуксин, олтингурут, масса.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ В ТОМОЖЕННОЙ СИСТЕМЕ С ПОМОЩЬЮ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КОЛОРИМЕТРА

Аннотация

В данной статье в лабораторных условиях методом фотоэлектрического колориметра исследовали состав алкогольных напитков в соответствии с нормативными документами, а также массовую концентрацию сивушного масла, эфира, метанола этанола, коньяк и мочевого спирта в коньяке.

Ключевые слова: Фотоэлектрический, колориметрический, метод низкое качество, контрафактная продукция, экспорт, импорт, алкоголь, химический состав, физико-химические методы, таможенный досмотр, обродование, материалы и реактивы, секундомер, пробирки, тренога, пипетки, ликер, коньяк, концентрация, положение, сивушное масло, фуксин, сера, массовая концентрация.

EFFECTIVENESS OF DETERMINATION OF ALCOHOL CONTENT OF ALCOHOL PRODUCTS IN THE CUSTOMS SYSTEM BY PHOTOELECTRIC COLOROMETRY

Annotation

This article the composition of alcoholic, beverages was studied in the laboratory by photoelectric colorimetric method in accordance with the normative documents, as well as the mass concentration of aldehydes in alcohol, mass concentration of fusel oil in ether, methanol ethanol, cognac and cognac in methlated alcohol.

Key words: Photoelectric colorometr method, poor quality, counterfeit, products, export, import, alcohol, chemical composition, physical-chemical, composition, physical chemical methods, customs examination, Equipment materials and, reagents, stopwatch, test tubes, pbpettes, liqueur vodka, cognac concentration, postion fusel, sulfur, concentrated mass.

Ароқ, ликер-ароқ маҳсулотлари, узум ва мева резаворлардан тайёрланган винолар, коньяк алкогольли ичимликлар амалдаги Ўзбекистон Республикаси Ташқи иқтисодий фаолиятининг товарлар номенклатурасининг (ТИФ ТН) “Тайёр озиқ-овқат маҳсулотлари; алкогольли ва алкогольсиз ичимликлар, уксус; тамаки ва унинг ўрнини босувчи маҳсулотлар” номли IV бўлимининг 22-гурухига жойлаштирилган бўлиб, тўрт асосий маҳсулот гуруҳларини ўз ичига олади. 22-гурухнинг 2 ва 3-изоҳларида мазкур гуруҳларда спиртнинг концентрацияси 20 °С температурада аниқланиши;

3. 2202-товар позициясида "алкоголсиз ичимликлар" деганда, спиртнинг концентрацияси 0,5% дан кам бўлмаслиги, алкоголь ичимликлар 2203-2206 ёки 2208-товар позициясида жойлашганлиги келтирилган, жумладан,

1-жадвал

код ТН ВЭД	Позицияларнинг номи	Доп. ед. изм.
2203 00	Малт пивоси:	
	– ҳажми 10 л ва ундан кам бўлган идишларда:	
2203 00 010 0	– бутилкаларда	л
2203 00 090 0	– бошқа	л
2203 00 100 0	– ҳажми 10 л ва ундан кам бўлган идишларда:	л
2208	Алкоголнинг концентрацияси 80 % дан кам бўлган спиртли дамламалари, ликер ва бошқа алкогольли ичимликлар билан ишланган этил спирти:	
2208 20	Узум шаробини ёки шароб узумини дистиллаш натижасида олинган спиртли дамламалар	

	– хажми 2 л ва ундан кам бўлган идишларда:	
2208 20 120 0	– коньяк	л 100% спирт
2208 20 140 0	– арманьяк	л 100% спирт
2208 20 260 0	– граппа	л 100% спирт
2208 20 270 0	– хересныйбренди (BrandydeJerez)	л 100% спирт
2208 20 290 0	– бошқалар	л 100% спирт
2208 60	– ароқ:	
	Алкохолнинг концентрацияси 45,4 % ёки ундан кам бўлган сиғимга эга идишлар	
2208 60 110 0	– 2 л ёки ундан кам	л 100% спирт
2208 60 190 0	– 2 л дан ортиқ	л 100% спирт
	Алкохолнинг концентрацияси 45,4 % ёки ундан кам бўлган сиғимга эга идишлар	

Бундан ташқари, 2203-позицияда пиволар, 2204-позицияда винолар, 220830-субпозицияда вискилар, 220840-субпозицияда ромлар, 220850-субпозицияда джин ва настойкалар, 220860-субпозицияда ароқлар, 220870-субпозицияда ликерлар, 220890-субпозицияда бошқа спиртли ароқ, ичимликлар киритилган. Биз тадқиқот ишимизда фақат ароқ маҳсулотларини ТИФ ТНда таснифланишини ўргандик. Амалдаги ТИФ ТНда ароқнинг спирт концентрацияси 45,4%гача ва ундан кўп миқдорда ва 2 л идишда ёки ундан кўп идишдаги ароқлар 4 та код рақами билан таснифланиши келтирилган холос, жумладан,

	– ароқ:	
	– – Алкохолнинг концентрацияси 45,4 % ёки ундан кам бўлган сиғимга эга идишлар:	
2208 60 110 0	– – – 2 л ёки ундан кам	л 100% спирт
2208 60 190 0	– – – 2 л дан ортиқ	л 100% спирт
	– – Алкохолнинг концентрацияси 45,4 % ёки ундан кам бўлган сиғимга эга идишлар	
2208 60 910 0	– – – 2 л ёки ундан кам	л 100% спирт
2208 60 990 0	– – – 2 л дан ортиқ	л 100% спирт

Амалдаги DSt талабларига кўра, ароқ таркибидаги спиртнинг миқдори 40% бўлиши талаб этилади. Бироқ, бугунги кунда савдо тармоқларида ароқ таркибидаги спиртнинг ҳажм миқдори 38% дан 65% гача миқдорда ва турли ҳажмли идишларда ва турли хил номларда чиқарилмоқда ва божхона ҳудудларида эркин ҳаракатланмоқда. Ҳозирги кунда алкохол маҳсулотларини ишлаб чиқариш технологиялари мураккаблашиб бормоқда. Табиийки, ушбу технологиялар ёрдамида турли хил, таркиби мураккаб бўлган товарлар ишлаб чиқарилмоқда. Бу эса товарларнинг кимёвий таркибини, физик хусусиятини аниқлашда бир нечта муаммоларнинг келиб чиқишига сабаб бўлмоқда.

Божхона расмийлаштируви ва божхона назоратининг объектларини ТИФ ТН асосида таснифлаш муаммолари катта аҳамиятга эга бўлиб, товар коднинг тўғри аниқланиши нафақат божхона қонунчилигининг амал қилишини, балки биринчи навбатда, ҳисобланадиган ва ундириладиган бож тўловларининг миқдorigа ҳам таъсир кўрсатади. Халқаро иқтисодий муносабатларда ва божхона амалиётида экспорт-импорт қилинадиган барча товарларнинг ТИФ ТН код рақамларини тўғри аниқлаш энг долзарб масалалардан бири ҳисобланади.

Мазкур турдаги ароқ маҳсулотларини тўғри ТИФ ТН бўйича таснифлаш ва улардан ундириладиган божхона тўловларини тўғри ва тўлиқ ундирилишини таъминлаш мақсадида, бизнинг фикримизча,

220860 - товарнинг субпозицияда турли хил ҳажм миқдордаги ва турли хил идишларда қадокланган ароқ маҳсулотлари учун ҳар бир тури учун алоҳида-алоҳида янги ТИФ ТН код рақамларини киритиш мақсадга мувофиқ деб топилди.

Адабиётлардан маълумки, таркибида этил спирти бўлган ичимликлар алкохолли ичимликлар ҳисобланади. Ароқ, ликер-ароқ маҳсулотлари, узум ва мева резаворлардан тайёрланган винолар, коньяк алкохолли ичимликлардир. Ароқ, ликер-ароқ маҳсулотлари учун этил спирти асосий хомашё бўлиб хизмат қилади. У таркибида крахмал бўлган (картошка, дон ва бошқалар) ёки қанд бўлган ҳар хил маҳсулотлар, дрожжи ёрдамида ачитиб олинади. Истеъмол учун ўткирлиги камида 95–96,5% бўлган, яхши тозаланган ёки ректификация қилинган спирт ишлатилади. Тозаланмаган спирт фақат техникавий мақсадларда қўлланилади.

Ўқоридагиларни инобатга олиб, тадқиқот ишларимизда алкохол маҳсулотларини таснифлаш ва божхона экспертизасининг самарали усуллари ишлаб чиқилди ва амалиётга татбиқ этилди. Кундалик турмуш тарзимизда, ҳар хил тадбирларни ўтказиш учун алкохолли (пиво, ароқ коньяк, вино) ва алкохолсиз (газли ичимликлар, табиий сабзавот ва

мева-резавор ичимликлар ва шарбатлар) ичимликларни харид қиламиз. Бу махсулотларнинг барчаси сифат жиҳатдан кафолатланган, исътемом учун яроқли деб хулоса қилиб бўлмайди.

Бугунги кунда савдо шаҳобчаларида қалбаки ичимликлар кўплаб учрамоқдаки, бу одамлар ҳаёти ва саломатлигига салбий таъсир этиши билан бирга, инсонларнинг бевакт ўлимига ҳам сабаб бўлиши мумкин.

Бу ичимликларни сифатини қуйидаги усулларда аниқлаш мумкин.

Винонинг сифатини аниқлаш. Винонинг сифатини уй шароитида аниқлаш учун – вино копқоғини (пробкасини) очиб, бош бармоғимиз билан идиш оғзини маҳкам ушлаган ҳолда, идишни сув солинган идишга солиб, бармоғимизни секин асталик билан идишнинг оғзидан оламиз. Агар вино-сув билан аралашмаса – ҳеч қандай қўшимчалар қўшилмаган тоза, табиий сифатли вино ҳисобланади; агар бунинг акси бўлса, яъни сув билан аралашиб кетса, қалбаки ичимлик бўлади. Чунки ичимликка спирт, бўёқ моддалар ва шакар аралаштирганда, сувдан оғир бўлади.

Ароқнинг сифатини аниқлаш. Кольбага аниқламоқчи бўлган ароқдан 20-25 мл, шунча миқдорда сульфат кислота соламиз ва аралаштирамиз. Агар аралашмада қора ранг ҳосил бўлса, бундай ароқ қалбаки бўлади. Халқ орасида бундай ароқлар “қўлбола” усулда тайёрланган ароқ деб номланади.

Бундан ташқари, ароқнинг сифатини аниқлаш учун лакмус қоғозидан ҳам фойдаланса бўлади. Агар лакмус қоғозининг ранги қизил рангли бўлса – унинг таркибида кислота миқдори кўплигидан, ароқнинг сифати ёмонлиги ва соғлиқ учун хавфли эканлигидан дарак беради.

Пивонинг сифатини аниқлаш. Пивонинг сифатини аниқлаш учун ярим стакан пивога чўкма ҳосил бўлгунга қадар сирка (уксус) кислотаси томизилади. Агар суюқлик татиб кўрилганда таъми аччиқ бўлса, демак, таркибида ҳар хил аччиқ қўшимчалар борлигини кўрсатади. Чунки пиво сифатли бўлса, унга сирка кислотаси қўшилганда аччиқ бўлиши керак эмас. Пиво таркибига салбий таъсир кўрсатадиган айрим ҳолатларда пикрин кислотаси қўшилади. Буни аниқлаш учун пиво 10 минут қайнатилади. Суюқликка оқ рангли шерсть газлама солинади, агар газламанинг ранги сариқ рангга айланса, демак, бу пивонинг сифати ёмон, агар газламанинг сариқ ранги кўп бўлса, демак, таркибида пикрин кислотасининг миқдори кўплигидан дарак беради.

Алкоголли махсулотларнинг ТИФ ТН кодлари

Ўзбекистон Республикаси Ташкилот Иқтисодий фаолият товарлар номенклатурасининг “Тайёр озиқ-овқат махсулотлари; алкоголли ва алкоголсиз ичимликлар, уксус; тамаки ва унинг ўрнини босувчи махсулотлар” номли IY - бўлимнинг 22 гуруҳига жойлаштирилган бўлиб, тўрт асосий махсулот гуруҳларини ўз ичига олади:

муз ва қор бошқа алкоголсиз ичимликлар, сув; бијигитилган алкоголь ичимликлар (пиво, вино ва бошқ.); дистилланган спирт эритмалари ва ичимликлари (ликерлар, спиртли ичимликлар, этил спирти); уксус ва унинг ўрнини босувчилар;

Алкоголли ичимликлар 2203-2206 ёки 2208-товар позицияларига киритилган.

2202909100-2202909900 товар подсубпозицияларига савдода “бойитилган сут” номи билан машҳур истеъмолга тайёр ичимликлар қиради. Бу махсулот ёғи олинган сут асосида филтрланган ўсимлик ёғи қўшилган. 2203-товар позициясига турли хил солод (ширинмия) пиволари қиради.

Пиво махсус технологиялар ёрдамида ишлаб чиқарилган, фойдаланилаётган хомашёнинг ранги шаффоф ёки қорамтир, ўткир таъмага эга бўлиши мумкин.

2204-товар позициясига спирт қўшилган ва узум шарбати таркибида спирт миқдори 0.5% ҳажмдан кўпроқ, табиий узум виноси, 2204101100-товар подсубпозициясига шампанское – кўпикланадиган винолар қиради.

Вино (вермут) ва бошқа ўсимлик ва қўшимчалар қўшилган узум виноларини 2205-товар позицияси ўз ичига олади (нем. Вермут-аччиқ).

2206-товар позициясига ачитиш йўли билан олинган ичимликлар, 2203-2205 товар позициясига тегишли ичимликлардан ташқари. Шунингдек, ушбу товар позициясига ачитки билан тайёрланадиган ҳамда алкогольсиз ичимликлар аралашмалари, масалан, лимонад ва пиво (ёки вино), таркибидаги спирт концентрацияси 0.5% ҳажмдан кўп бўлган пиво ва вино. Мазкур товар позициясига даражаси паст таркибидаги спирт концентрацияси 0.5% ҳажмдан кам бўлган мевали шарбатлар (олмали, нокли ва ҳ.к.) қирмайди.

2207-товар позициясига спирт концентрацияси 80% ҳажмдан кўп бўлган денатурланган этил спирти (денонтурированное-истеъмол мақсадларига яроқсиз, техник мақсадларда фойдаланилади).

2208-товар позициясига ўткир спиртли ичимликлар ва спирт концентрацияси 80% ҳажмдан кам бўлган денатурланган этил спирти қиради. Мазкур товар позициясига дистилляция (ҳайдаш) натијасида олинган вино ёки сикилган узум (қоньяк, арманьяк, бренди, узум ароғи ва бошқ.) ичимликлар жойлаштирилди.

Алкоголли ичимликлар кимёвий таркиби Бухоро шаҳар Санитария-эпидемиология агентлигида меъёрий ҳужжатларга мувофиқ Фотоэлектрик колорометр усули орқали ўрганиб чиқилди. Тажриба таҳлил жараёнида қуйидаги иш жараёни амалга оширилди.

Цилиндр 1 — 100 Давлатлараро стандарт (ГОСТ) бўйича 1770.

ГОСТ бўйича хлорид кислотаси. Дистилланган сув -3118, (HCL)=0,1 моль/дм³ эритмаси солинди.

Таҳлил ўтказиш. Сигими 250 см³ бўлган стаканда 100 см³ таҳлил қилинган ароқ жойлаштирилди ва хлорид кислота эритмаси билан титрланди <(HCL) = 0.1 моль / дм³. Эритманинг ҳар бир қўшилишидан сўнг колбадаги суюқлик аралаштирилди ва иономер кўрсаткичлари кузатилди. Титрлаш рН 6.1 да тугади.

Икки параллел ўлчов натијаларининг ўртача арифметикаси якуний ўлчов натијаси сифатида қабул қилинди, уларнинг фарқи 0,1 см³ дан ошмаслиги керак. Алдегидларнинг масса концентрацияси аниқланди. Усул таҳлил қилинган ароқда мавжуд бўлган алдегидларнинг фуксин сулфид I реактиви билан реакциясига асосланган.

Таҳлил жараёнида Меъёрий ҳужжатларга мувофиқ лаборатория фотоэлектрик колориметр (фотоэлектрик колориметр), Меъёрий ҳужжатларга мувофиқ секундомер, пробиркалар учун штатив, пипеткалар 1—1- 2—2 ва 1—2—2—10 ГОСТ бўйича 29227, шлифовка қилинган пробиркалар билан 25 см³ ҳажмдаги пробиркалар, ТУ 10—00334586—39 бўйича алдегидларнинг масса концентрациясини аниқлаш учун стандарт эритмалар фуксин сулфид I реактив ТУ 10—00334586—39 ишлатилди.

Таҳлил ўтказиш. Сигими 10 см³ бўлган пробиркага алдегидларнинг одатдаги эритмасидан, иккинчисига таҳлил қилинган ароқдан 10 см³ ёки уни дистиллаш қўйилди. Одатда, алдегид эритмаси текширилаётган ароқ турига қараб

олинади. Иккала пробиркада 2 см³ фуксин олтингугурт I реактиви қуйилди. Пробиркалар шлифовка қилинган пробкалар билан ёпилди, уларнинг таркиби аралаштирилди ва хона ҳароратида 20 дақиқа ушлаб турилди. Олинган эритмаларнинг ранги оқ фонда ёки ёруғлик тўлқин узунлиги 540 нм бўлган ёруғлик филтри билан 30 мм ёруғлик ютувчи қатламли фотоэлектрик колориметр ёрдамида солиштирилди. Синов эритмасининг ранги бир хил ёки озгина қизгин бўлиши керак. Фузел мойининг масса концентрациясини аниқлаш. Маълумки, Фузел мойи алкоғолли ичимликлар таркибидаги зарарли қимёвий моддалар таркибига қиради. Усул таҳлил қилинган ароқда мавжуд бўлган юқори спиртли ичимликларни сульфат кислота иштирокида салицил алдегид эритмаси билан реакциясига асосланган.

Таҳлил жараёнида фойдаланилган ускуналар, материаллар ва реактивлар.

Меъёрий ҳужжатларга мувофиқ, фотоэлектрик лаборатория колориметри (фотоэлектроколориметр). Меъёрий ҳужжатларга мувофиқ секундомер. Пробиркалар учун штатив.

Пипеткалар 1 - 1-2-0,5, 1-2-2 5 ва 12 10 ГОСТ бўйича 29227.Сигими -45 см³ бўлган пробиркалар (шлифовка қилинган пробкалар билан) Савал намунаси учун олтингугурт кислотаси (реактив даражаси) ГОСТ 14262ТУ 10-0033458 (5-39)га биноан салицил алдегиднинг алкоғолли эритмаси, унинг 1% ҳажмдаги улуши. Фузел мойининг масса концентрациясини аниқлаш учун стандарт эритмалар ТУ 10-0033458639 сигими 45 см³ бўлган иккита пробиркага 10 см³ концентранган сульфат кислота қўшилди ва 0,2 см³ салицил алдегиднинг спиртли эритмаси пробирканинг чеккалари бўйлаб қуйилди. Сўнгра таҳлил қилинган ароқ ёки дистиллатнинг 5 см³ бир пробиркага, яна 5 см³ га фузел мойини аниқлаш учун мос келадиган стандарт эритмадан қуйилди. Пробиркалар ёпилди, уларнинг таркиби кучли аралаштирилди ва хона ҳароратида 20 дақиқа давомида туриб олди. Олинган ароқнинг ранги оқ фонда фузел мойининг мос келадиган типик эритмасининг ранги билан ёки фотоэлектрик колориметрда 30 мм қалинликдаги нур ютувчи қатлами бўлган нулли филтр билан 510 шошилиқ нулли филтр билан кюветада таққосланди. Текширилаётган эритманинг ранги стандарт эритмадан бир хил ёки озгина қизгин бўлиши керак. Фузел мойини ароқ таркибида олдиндан дистиллашдан кейин аниқлаш тавсия этилди. Фузел мойини бир вақтнинг ўзида олтидан қўп бўлмаган намуналарда аниқлашга руҳсат берилди. Мураккаб эфирларнинг масса концентрациясини аниқлашда усул ароқ таркибидаги кислоталарни олдиндан нейтраллаштиргандан сўнг ишқор билан совунлаш орқали эфирларни титриметрик аниқлашга асосланган.

Таҳлил жараёнида максимал тортиш чегараси 200 г бўлган ГОСТ 24101 бўйича 3-даражали аниқлик даражасидан паст бўлмаган умумий лаборатория тарозилари, Норматив ҳужжатларга мувофиқ секундомер, ГОСТ 14919 бўйича газ горелкаси ёки майший электро ускунаси, Бюретка 1-1-2—2—0.01. ГОСТ 29251 бўйича, ГОСТ 25330 бўйича 1 та колба Ки-2—500—29 / 32 ТСС, К-2-500—34 ТСС ёки П-2-500-34, ГОСТ 1770 бўйича колба 3-200-2, ГОСТ 25330 бўйича лаборатория шиша томизгич, 1-2-2 пипетка - ГОСТ 29227 бўйича, ГОСТ 25330 бўйича тортиш стаканлари, содали оҳак билан трубкаси, ГОСТ 25330 бўйича ХИГ И -100 —19/20 ХС музлатгичлари, цилиндрли - 250 ГОСТ 1770 бўйича, ГОСТ 4108 бўйича барий хлорид, масса улуши 10% бўлган сувли эритма, ТУ 0-09-2080 ёки ТУ 0 09-4530 бўйича бромотемол кўк (индикатор); 0,1 г индикатор 20% ҳажмдаги улуши билан 100 см³ этил спиртида эритилди, ГОСТ 1201 бўйича сульфат кислота ва ио ГОСТ 14262***** -0,1 моль/дм³, эритмаси, Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствори с(NaOH) = — 0.1 моль/д⁹" it с(NaOH) — 0.05 моль/дм³, ГОСТ 0709 бўйича дистилланган сувдан фойдаланилди.

Таҳлил ўтказиш жараёнида 200 см³ таҳлил қилинган ароққа 10 см³ барий хлориднинг сувли эритмасини қўшиб, 4.7.2 га биноан дистиллаш мосламасида дистиллаш 150 см³ дан бироз каттароқ миқдордаги дистиллат дистилланган сув билан 200 см³ гача олиб келинди (куввати 40% дан юқори бўлган ароқ дистиллатлари дистилланган сув билан 40% гача суюлтирилди), 500 см³ ҳажмдаги юмалоқ ёки текис таглик колбага солинган ва совутгич билан қайнатилди. 15 минутдан кейин колба ичи хона ҳароратига қадар совутилди, вақти-вақти билан янгиланиб турадиган гилзали найча билан совутгичнинг юқори қисми ёпилди. Колбанинг таркибига 10 томчи бромтимол кўк эритмасидан солиб ва натрий гидроксиди с(NaOH) 1) - 0.05 моль/дм³ эритмаси билан ёндирилди, 1-2 минут тебраниш пайтида йўқолмайдиган кўк ранг пайдо бўлгунча. Нейтраллангандан сўнг 10 см³ натрий гидроксид эритмаси с(NaOH)=0,1 моль/дм³ колба таркибига қўшилди ва қайнатилди (1 соат давомида қайтариладиган конденсаторга уланган колбада). Хона ҳароратига қадар совиганидан сўнг, музлатгичнинг юқори қисми вақти-вақти билан янгиланиб турадиган патронли оҳак трубка билан ёпилган ҳолда, колбага 10 см³ сульфат кислота эритмаси қуйилди с(1/2H₂SO₄) 0,1 моль / дм³, аралаштирилди ва ортикча кислотани натрий гидроксид эритмаси с (NaOH) = 0,05 мол / дм³ билан тўкиб ташланди. Натижаларни қайта ишлаш шуни кўрсатадики, этилларнинг ацетат миқдори бўйича масса концентрацияси формула бўйича ҳисобланди.

$$X=V_1-8\cdot 8.5\cdot 100\text{ с}$$

V — натрий гидроксид эритмасининг ҳажми с(NaOH) = 0,1 моль/дм³, таҳлил қилинган ароқнинг 200 см³ миқдорини совунлаш учун истеъмол қилинган, см³;

8,8 — 1 см³ натрий гидроксид эритмасига тўғри келадиган этил ацетатнинг оғирлиги с(NaOH)=0,1 моль/дм³, мг;

5 — 1 дм³ ароқ учун конверсия коэффициенти;

— сувсиз спиртнинг конверсион коэффициенти,

бу ерда с — ароқнинг кучи, %.

Эфирларни совунлаш учун сарф қилинган натрий гидроксид эритмасининг ҳажми 200 см³ таҳлил қилинган ароқда, V_t мазкур формула билан ҳисобланди. 200 см³ таҳлил қилинган ароқда эфирларни совунлаш учун сарфланган натрий гидроксид эритмасининг ҳажми формула бўйича ҳисобланди.

V натрий гидроксид эритмасининг ҳажми с(NaOH)=0.05 моль/дм³, титрлаш учун сарфланган, ортикча сульфат кислота, см³; 10 натрий гидроксид сульфат кислота эритмасининг ҳажми.

A — натрий гидроксид эритмаси учун тузатиш коэффициенти с(NaOH) = 0,1 моль/дм³. Натрий гидроксид эритмаси учун тузатиш коэффицентини ўрнатишда с(NaOH)=0,1 моль/дм³ эфирларни аниқлагандан сўнг олинган эритмага 10 см³ натрий гидроксид ва сульфат кислотаси эритмалари қўшилди с(NaOH)=0,1 моль/дм³ с(1/2 H₂SO₄)=0,1 моль/дм³. Ҳаддан ташқари кислота натрий гидроксид эритмаси билан титрланди с(NaOH) = 0,05 моль/дм³. Ритмасига тузатиш коэффициенти, концентрация формула бўйича ҳисобланади = 0,05 моль/дм³, ортикча сульфат кислота титрлаш учун сарфланган, см³;

(Ўзгаришнинг давоми Ns 1 к. ГОСТ 5363—93)

Таҳлил қилинган арокдаги алдегидларнинг масса концентрацияси, мг / дм³ сувсиз спирт, си, мг/дм³ формула бўйича ҳисобланди D — оптик зичлик;

A, A₁ — фотоэлектрик колориметрнинг ҳар бир маркаси ва ишлатилган реактивларнинг ҳар бир партияси учун экспериментал равишда олинган коэффициентлар 1-иловага мувофиқ. Оптик зичликнинг ҳисобланган қийматлари чиқарилгандан сўнг олинган натижалар формуласи бўйича қайнатишдан мойининг масса концентрациясини ҳисоблаш учун ишлатилди — синовдан ўтган арокда см, сувсиз спиртининг мг / дм³ с.,- A' ■ D- Kx, D — оптик зичлик; бу фотоэлектрик колориметрнинг ҳар бир маркаси ва ишлатилган реагентларнинг ҳар бир партияси учун экспериментал равишда олинган коэффициентлар. Охириги ўлчов натижаси сифатида иккита параллел ўлчов натижаларининг ўртача арифметикаси олинди. Ҳар бир ўлчов ва ўртача арифметик ўртасидаги тафовут р = 0,95 ишонч даражасида 5% дан ошмаслиги керак. Колориметрдан сўнг олинган оптик зичликнинг қийматлари 0,120 дан паст бўлмаслиги керак. 0,120 дан паст бўлган оптик зичлик кўрсаткичлари сифатсиз кимёвий моддалардан фойдаланишни билдиради, улардан фойдаланишга йўл қўйилмайди.

Коньяк ва коньякли спиртларда метил алкоғолининг таркибини аниқлаш. Метил спиртининг асосий стандарт эритмасини тайёрлаш.

1 мл метил спирти ҳажми 100 мл бўлган колбада ўлчанди ва 40% этил спирти эритмаси билан белгига ўрнатилди. Градус графиги тузилиб, ҳажми 50 мл бўлган колбаларда стандарт эритмаларни тайёрлаш учун 1.25 ўлчов; 2.50; 3.75; 5.00; 6.25; 7.50 ва -8.75 мл метанолнинг асосий стандарт эритмаси ва ҳар бир колбадаги таркиб 40% этанол эритмаси билан белгига келтирилди. Олинган эритмалар ўз навбатида 0,025; 0,050; 0,075; -0.100; 0,125; 0.150 ва 0.175 вол. % метил спирт. Ҳар бир эритманинг 0,25 мл дан майдаланган тикин билан пробиркаларга ўлчанди, сўнгра ҳар бир пробиркага 2 мл калий перманганат эритмаси қўшилди, аралаштирилди ва вақти-вақти билан суюқликни силкитиб 3 минут қолдирилди. Сўнгра ҳар бир пробиркага 2 мл оксалат кислотасининг эритмаси қўшилди, чўкма эригунча чайқатилди ва натрий ёки калий метабисулфит ёки натрий бисулфит эритмаси томчилаб суюқлик тўлиқ рангсизлангунча қўшилди. Ҳар бир пробиркадан 1 мл эритма олинди, бошқа қуруқ пробиркаларга ўтказилди, ҳар бирига 1 мл сульфат кислота қўшилди, аралаш совушига рухсат берилди, сўнгра яна 1 мл сульфат кислота қўшилди, аралаштирилди ва хона ҳароратида қадар совутилди ва барча найчалар қўшилди. Хромотропик кислота натрий тузининг 2% ли эритмасидан икки томчи қўшилди. Зудлик билан найчаларни 15 ± 60 стакан сувда 60 ± 1 ° С га қўйилди. Хона ҳароратида қадар совутилгандан сўнг метанолнинг олинган стандарт эритмаларининг оптик зичлиги 5 мм ёруғлик ютувчи қатлами бўлган кюветада яшил чироқ филтри (λ_{сах} = 540 нм) бўлган фотоэлектрколориметрда ўлчанди. Йўналтирувчи эритма стандарт эритмалар билан бир хил тарзда тайёрланди, фақат 0,25 мл метанол эритмаси ўрнига бир хил миқдордаги 40% этанол эритмаси олинди. Синовдан олдин коньяк ёки коньяк спиртини дистилланган сув билан 40 вол. қувватгача суюлтириш керак. %. Ҳосил бўлган суюқлик ҳажми бўйича 50 мл ҳажмдаги колбага аниқ белгига қўйилди, дистиллаш колбасига ўтказилди (думалоқ пастки ёки текис дипли) ва дистиллаш бошланди. Қабул қилгич бир хил ҳажмли колбадир. Колба тахминан 80% тўлганида дистиллаш тўхтатилди, сўнгра колба таркиби дистилланган сув билан белгига келтирилди. Олинган 0,25 мл дистиллат пробиркага майдаланган тикин билан ўлчанди ва метил спиртининг таркиби 4.1.2-бандда кўрсатилганидек аниқланди. Йўналтирувчи эритмани тайёрлашда 0,25 мл 40% ли этанол эритмаси ўрнига бир хил миқдордаги дистилланган сув олинди. Синов учун қучни аниқлагандан сўнг қолган коньяк ёки коньяк спиртининг дистиллатидан фойдаланишимиз мумкин. Бу ҳолда дистиллат 40 %га қадар суюлтирилади. 2. Ёш рангсиз коньяк спиртида метил спиртининг миқдори дистиллашсиз аниқланди.

Хулоса. Юқоридагиларни инобатга олиб, тадқиқот ишимизда айнан ушбу йўналиш бўйича илмий изланишлар олиб борилди. Божхона амалиётида алкоғолли ичимликларни Ўзбекистон Республикасининг ТИФ ТН асосида тўғри таснифлаш ичимликларни хусусиятидан келиб чиқиб, унга мос мезонлар асосида такомиллаштириб бориш зарурлигини замоннинг ўзи яққол кўрсатмоқда. Бу эса Республика бюджетига ундирилаётган божхона тўловларининг тўғри ҳисобланиши, мамлакат иқтисодий хавфсизлигининг таъминланиши, шуниингдек, логистика марказларини ривожлантириш, аҳолини сифатли ичимликлар билан таъминлаш, экология ва атроф-муҳитга зарар етказувчи ичимликлардан воз кечиш ҳамда жаҳон, давлат ва техник стандартларига жавоб берувчи ичимликлар билан таъминлаш имконини беради.

Икки параллел аниқланишнинг ўртача арифметикаси синовнинг якуний натижаси сифатида қабул қилинди, уларнинг орасидаги рухсат этилган келишмовчиликлар 0,006 vol- дан ошмаслиги керак. Винолар учун % ва 0,01 vol. % коньяк ва коньяк спиртлари учун.

Параллел аниқлаш натижалари 0,001 дан кўп бўлмаган хато билан, якуний натижа 0,01 дан кўп бўлмаган хато билан ифодаланди ва фотоэлектрик колориметр усул алкоғол маҳсулотлар таркибидаги хавфли ва хавфсиз кимёвий моддаларни аниқлашнинг самарали усули сифатида амалиётда татбиқ этилиши инобатга олинди.

АДАБИЁТЛАР

1. Андреева Е.И. Развитие методологии и совершенствование механизма управления идентификацией товаров в таможенных целях: Монография / Е.И. Андреева. М.: РИО Российской таможенной академии, 2016. - 202 с.
2. Гибилиско С. Альтернативная энергетика без тайн / Стэн Гибилиско; [пер. с англ. А.В.Соловьева]. М.: Эксмо, 2010. - 368 с. - (Без тайн).
3. Каримкулов К.М., Хамроев У.Р. Вопросы оптимизации характеристики автотранспортных средств по товар-ной номенклатуре внешнеэкономической деятельности // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. 2020. №6(75). URL: <https://universum.com/ru/tech/archive/item/9564>.
4. Lehtonen M.O. How to secure supply chains against counterfeit roducts using low-cost RFID: Dis. ... doc. of sci-ences. Helsinki University of Technology, 2009. -180 с. [http:// e-collection.library.ethz.ch/eserv/eth:1234/eth-1234-02.pdf](http://e-collection.library.ethz.ch/eserv/eth:1234/eth-1234-02.pdf).
5. Сальников К.А. Декларирование товаров и транспортных средств: учебное пособие / - СПб.: ИЦ Интермедия, 2015 -228 с.
6. <https://kodtnved.ru/search>, www.odnako.org/magazine/material/ kontrafakt.
7. Образовательные ресурсы и мероприятия для молодежи как форма информационно-просветительской работы: опыт Японии. // http://www.wipo.int/edocs/mdocs/enforcement/ru/wipo_ace_10/wipo_ace_10_15.pdf.

8. Товарная номенклатура внешнеэкономической деятельности Республики Узбекистан. (версия 2017 года). – Т.: 2017, - 655 с.
9. Каримкулов К.М., Раджабова Л.Р. Определение кофеина и оценки качества контрафактных товаров методом жидкостной хроматографии // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. 2020. № 8(77). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/10637>
10. Электронный ресурс – режим доступа: <https://stat.uz/uz/>.



Dildora SADIKOVA,

Doctoral candidate

Tashkent Institute of Textile and Light Industry

Republic of Uzbekistan

e-mail: dilya198825@mail.ru

Adham RAFIKOV,

Doctor of chemical science, professor

Tashkent Institute of Textile and Light Industry

Republic of Uzbekistan

e-mail: asrafikov@mail.ru

ORCID 0000-0002-0638-6296

Sardorbek KARIMOV,

Doctor of Philosophy (PhD) in chemical sciences, associate professor

Tashkent Institute of Textile and Light Industry, Republic of Uzbekistan,

email: sskarim@mail.ru

MICROSTRUCTURE, ELEMENTAL AND X-RAY PHASE ANALYSIS OF METALLIC COMPLEXES OF COLLAGEN

Annotation

The metal complexes of collagen isolated from raw cattle skin with ions Fe^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} were obtained. IR Fourier spectroscopic studies showed the presence of coordination and ionic bonds between the collagen macromolecule and the metal ion. The microstructure and elemental composition of the complexes was studied by electron scanning microscopy. The results showed a decrease in the amount of nitrogen in the complexes compared to pure collagen as a result of hydrolysis, a uniform distribution of the metal ion, a change in the number of coordinated amino acid residues depending on the nature of the metal ion. The presence of polycrystalline and amorphous collagen regions has been established. In the complexes of collagen with transition metal ions, the number of crystalline phase's decreases, the structure is ordered, and new crystalline phases appear. In the spectra of the complexes, the signal width is significantly reduced in comparison with the collagen spectrum.

Key words: metal ions, collagen, complex, elemental composition, microstructure, x-ray phase analysis.

МИКРОСТРУКТУРА, ЭЛЕМЕНТНЫЙ И РЕНТГЕНОФАЗНЫЙ АНАЛИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ КОЛЛАГЕНА

Аннотация

Получены металлокомплексы коллагена, выделенного из сырой кожи, с ионами Fe^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . ИК-Фурье-спектроскопические исследования показали наличие координационных и ионных связей между макромолекулой коллагена и ионом металла. Микроструктура и элементный состав комплексов изучены методом электронной сканирующей микроскопии. Результаты показали уменьшение количества азота в комплексах по сравнению с чистым коллагеном в результате гидролиза, равномерное распределение иона металла, изменение количества координированных аминокислотных остатков в зависимости от природы иона металла. Установлено наличие участков поликристаллического и аморфного коллагена. В комплексах коллагена с ионами переходных металлов количество кристаллических фаз уменьшается, структура упорядочивается, появляются новые кристаллические фазы. В спектрах комплексов ширина сигнала значительно уменьшена по сравнению со спектром коллагена.

Ключевые слова: ионы металлов, коллаген, комплекс, элементный состав, микроструктура, рентгенофазовый анализ.

KOLLAGEN METALL KOMPLEKSLARINING MIKROSTRUKTURASI, ELEMENTAR VA RENTGENOFAZAVIY TAHLILI

Annotatsiya

Fe^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ionlari bilan xom teridan ajratilgan kollagenning metall komplekslari olindi. IQ-Fur'e-spektroskopik tadqiqotlar kollagen makromolekulasi va metall ioni o'rtasida koordinatsion va ion bog'lanishlari mavjudligini ko'rsatdi. Komplekslarning mikrostrukturasi va element tarkibi skanerlovchi elektron mikroskopiya usuli bilan o'rganildi. Natijalar komplekslarda gidroliz oqibatida azot miqdorining toza kollagenga nisbatan kamayganligini, metall ionining bir tekis taqsimlanganligini, ion tabiatiga ko'ra unga koordinatsiyalangan aminokislotalar qoldiqlari miqdorining o'zgarishini ko'rsatdi. Kollagenga polikristall va amorf sohalarning mavjudligi aniqlandi. Kollagenni oraliq metall ionlari bilan komplekslarida kristall fazalar miqdori kamayadi, strukturasi tartibliroq bo'ladi. Yangi kristall fazalar hosil bo'ladi. Komplekslarning spektridagi signallarning kengligi kollagenga nisbatan kamayadi.

Kalit so'zlar: metall ionlari, kollagen, kompleks, elementar tarkib, mikrostruktura, rentgenofazaviy tahlil.

Introduction. In recent decades, special attention has been paid to collagen biomaterials due to its excellent properties, such as low immunogenicity, biodegradability, biocompatibility, hydrophilicity, ease of processing, etc. [1]. However, collagen also has unsatisfactory physical and chemical properties (mechanical strength, thermal stability, enzyme resistance, etc.). Therefore, a modification of collagen is necessary in the process of obtaining various materials. Metal-containing polymer complexes are ubiquitous in biological systems, and their unique structures provide a variety of biological properties [2]. The combination of several components or hierarchies from a natural source using a simple method can act as a precursor in the

development and application of materials. A biosystem of organometallic compounds based on a collagen fiber matrix with a chromium (III) complex was obtained [3]. The resulting complex retains the internal conformation of collagen and the morphology of its fibers in the skin, showed improved water resistance and breathability. The identification of the relationship between the structure and the combined properties of the complex contributes to the progress of intelligent protein materials.

Metal ions affect the thermal stability of proteins, increasing or decreasing their resistance to unfolding [4]. The interaction between metal ions and peptides aroused interest due to the important role of metal ions in many biological processes and potential applications in various fields. Conformational changes in peptides depend on the nature of binding with metal ions [5]. Metal ions play a key role in the action of antibiotics and participate in specific interactions with proteins, nucleic acids and other biomolecules [6]. The ion-impregnated polymer was synthesized in the Cu^{2+} system (matrix), 2,2'-bipyridine (ligand) and 4-vinylpyridine (monomer), which forms a complex to coordinate with Cu^{2+} ion, ethylene glycol dimethacrylate (crosslinking agent) and 2,2'-azobisisobutyronitrile (initiator). The polymer has been successfully used to determine copper in a multivitamin tablet, various samples of natural waters and industrial effluents [7]. Nucleic bases as protein ligands form complexes with Zn^{2+} , Co^{2+} and Mn^{2+} , which consist of infinite corrugated one-dimensional chains [8]. Copper is involved in several biological processes, forming complexes with protein substances [9]. The coordination complex of copper-bioactive frameworks was used as a carrier of two anticancer agents [10]. Natural chlorophyll-protein complexes of zinc and silver are of great importance for artificial photosynthetic reactions and antibiotic therapy [11]. Complexes based on Fe^{3+} with porphyrins are homogeneous autooxidation catalysts for a number of nutrients [12]. Collagen membranes in combination with complexes of gold and nucleic acids serve as materials for the restoration of the cornea can quickly restore the cornea and effectively inhibit the formation of scars [13]. The formation of complexes of proteins with metal ions contributes to their crystallization, and successes in macromolecular crystallization have rapidly multiplied in recent years due to the advent of practical, easy-to-use screening kits and the use of laboratory robotics [14]. Thus, complex compounds of heteroatom-containing polymers, including proteins, are of great importance in various fields, especially in medicine. Meanwhile, examining them as a matrix for drugs, sorbents of various ions, catalysts or inhibitors of chemical processes, not enough attention is paid to the possibility of using dyes for textile materials. Collagen protein macromolecules of animal skins have numerous functional groups, including carboxyl, hydroxyl, sulfide, amino, imino, and peptide groups. The oxygen and nitrogen atoms of these groups, containing an unshared electron pair, can participate in donor-acceptor interaction with ions of various metals, forming metal complexes of a natural polymer. Such time-stable complexes are a kind of colored substances. The aim of this work is to determine the microstructure, elemental composition, and phase state of collagen complexes with transition metal ions.

Research Methodology. *Obtaining collagen and its complexes with metal ions.* Waste from raw cattle skin, which we received from a leather processing enterprise in Tashkent, was cleaned of wool. They were cut into pieces of 3-4 mm in size and placed in a container. A 2-3% solution of sodium hydroxide was poured into the container at a weight ratio of skin: solution of 1.2:2. Pieces of skin swell in an alkaline solution for 12-24 hours. Then the solution was stirred until a homogeneous mass was formed, heating, if necessary, to a temperature of 50 °C. The solution was sieved through a sieve with a mesh size of 0.05-0.1 mm. Acetic acid was added to the sieved solution to neutralize it to $pH = 6.8 \pm 0.2$. The concentration of the collagen solution was determined by the weight of the dry residue. To obtain collagen complexes with metal ions, 20% solutions of $FeSO_4$, $CoCl_2$, $CrCl_3$, $Ni(NO_3)_2$, $(CH_3COO)_2Cu$ salts and 10% collagen solution were prepared [15]. The interaction was carried out by mixing solutions in various ratios in a conical flask at room temperature. One hour after mixing, the mixture was poured into ethanol. Complex salts precipitated in ethanol were isolated by filtration and dried in a "Memmert" universal oven at a temperature of 60°C to constant weight. *The IR spectra of the complexes* were recorded on a Nicolet iS50 brand (Thermo Scientific, USA) IR Fourier spectrophotometer with an internal reflection attachment and a Continuum microscope.

The microstructure of the complexes was studied using a scanning electron microscope (EVO / LS10) on transmitted beams (SEM-EDX) complete with a Microanalysis System and a Sprayer. *X-ray phase analysis* of collagen complexes was carried out on an EMPYREIN system diffractometer using an X-ray powder method in the range of angles 2θ from 5 to 90 with a step of 0.0070 in the scanning mode. Scanning time 38 s, type of scanning – continuous. The length of the sample is 10 mm, the anode material is copper, and the study temperature is 25°C. The system automatically registers the Bragg radiation angles 2θ upon diffraction by a given radiation, interplanar spacing (d_{hkl}), and the corresponding intensities of the X-ray line (I) [16]. *The degree of crystallinity* of the samples was calculated as the ratio of the intensities of the linear spectrum of the crystalline phases to the total intensity at these radiation angles.

Analysis and results. Collagen differs from all other proteins, especially food proteins, in the high content of proline (11.8%) and hydroxyproline (9.2%) [17]. Proline in collagen is present mainly in the sequence glycine (33.5%) - proline - X, where X is often represented by alanine (10.9%) or hydroxyproline. Collagen has three subunits, each with a molecular weight of 95,000; therefore, the molecular weight of collagen is 285,000. In order to determine the presence of interaction with collagen and a metal ion, FT-IR spectroscopic studies of collagen (Fig. 1) and its metal complexes (Fig. 2) were performed.

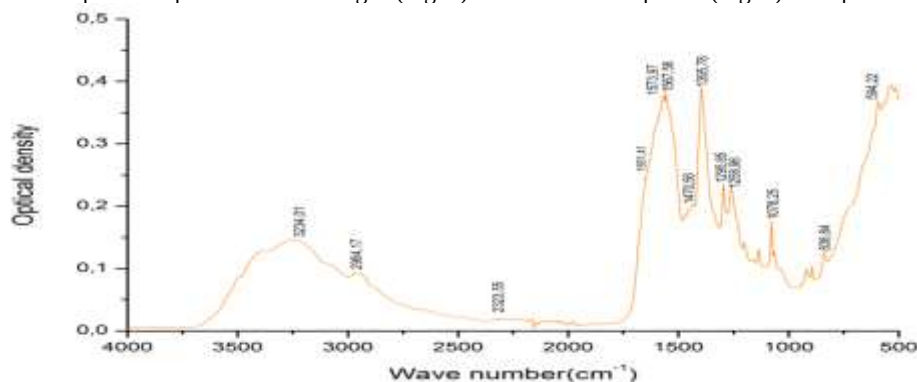


Fig. 1. IR spectrum of collagen

In the infrared spectrum of collagen, absorption bands of stretching vibrations of associated NH and OH groups in the region of 3234 cm^{-1} , deformation vibrations of NH at 1568 cm^{-1} (band amide II) and at 1396 cm^{-1} (band amide III) were found. The absorption bands at 1296 and 1259 cm^{-1} also belong to δ_{NH} due to the interaction with ν_{CO} [18]. The absorption band $\nu_{C=O}$ (band amide I) apparently overlaps with another band and appears as a shoulder in the region of $1650\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$. The absorption band at 2964 cm^{-1} refers to $C\text{--}H$ stretching vibrations, and at 1078 cm^{-1} , to $C\text{--}O$ bond vibrations.

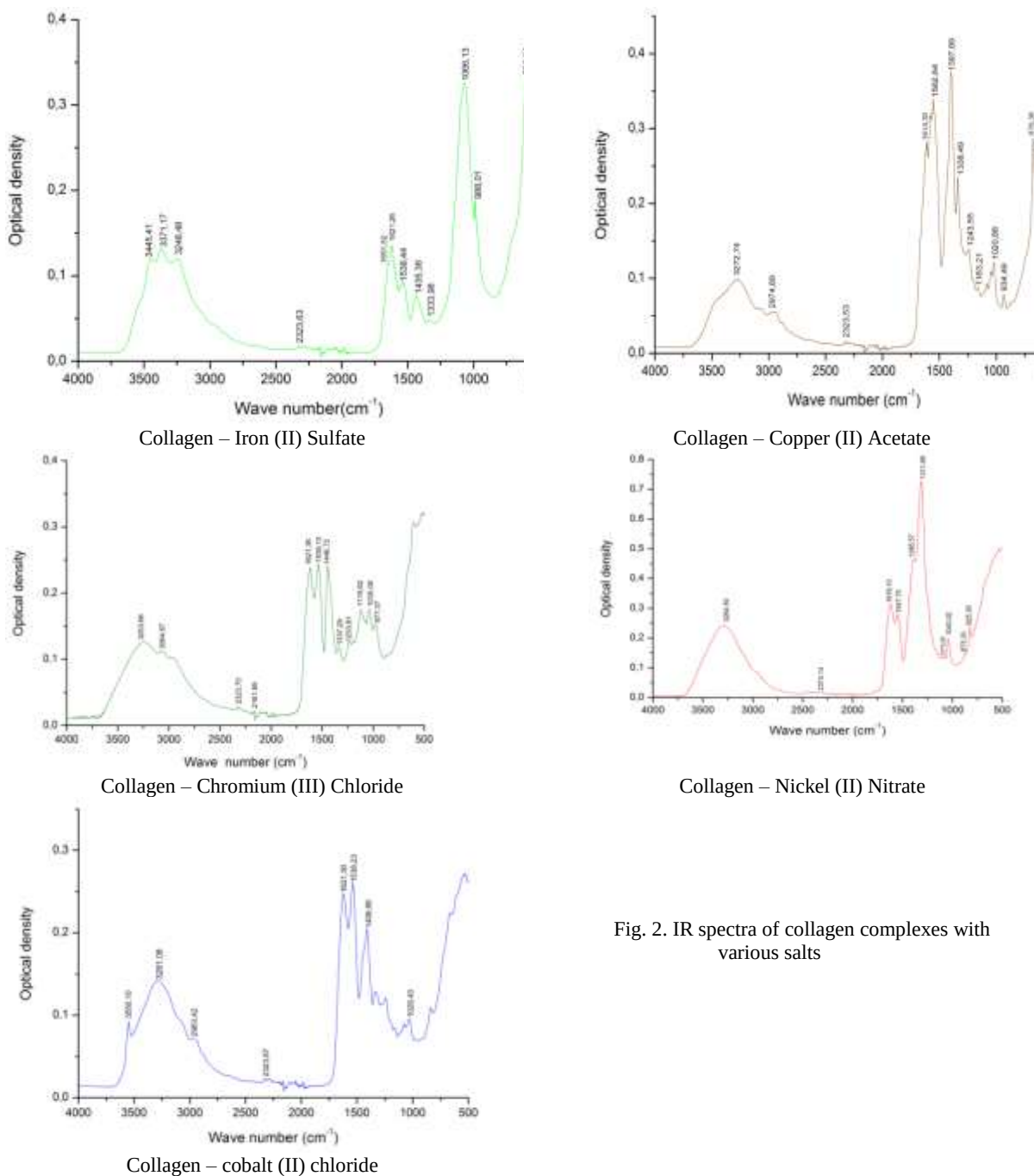


Fig. 2. IR spectra of collagen complexes with various salts

The infrared spectra of collagen complexes also contain absorption bands of deformation and stretching vibrations of bonds of NH , OH and CO groups, but they are shifted compared to the bands of collagen itself. In all complex compounds, there is a new absorption band of $1614\text{--}1621\text{ cm}^{-1}$, which, apparently, refers to the stretching vibrations of the --CO_2^- ion. The metal cation binds to collagen not only through coordination bonds, but also by ionic bonding with the carboxyl groups of the hydrolyzed polypeptide. Significant hydrolysis of collagen upon its preparation is indicated by the results of elemental analysis of complexes according to SEM data.

In the collagen macromolecule, 2.7–2.8 carbon atoms and 1.1–1.2 oxygen atoms per nitrogen atom. Figures 3–5 show enlarged images of collagen complexes with metal ions and the elemental composition of the areas highlighted in the image.

The collagen complex with FeSO_4 has a more uniform microstructure (Fig. 3). Two different sections of the sample have almost the same composition. Collagen binds not only the cation, but also the salt anion, as evidenced by the presence of a sulfur atom and an increase in the amount of oxygen. Sodium ions also remain in the product, the hydroxide of which was used in the processes of collagen release from raw skin. In the complex, for each nitrogen atom there are approximately 6 carbon atoms and

5 oxygen atoms, and for each iron ion there are 13 carbon atoms, 2.25 nitrogen atoms and 11 oxygen atoms. The decrease in the amount of nitrogen in the complex is explained by the significant hydrolysis of the protein during its production with the release of ammonia and interaction with a salt solution.

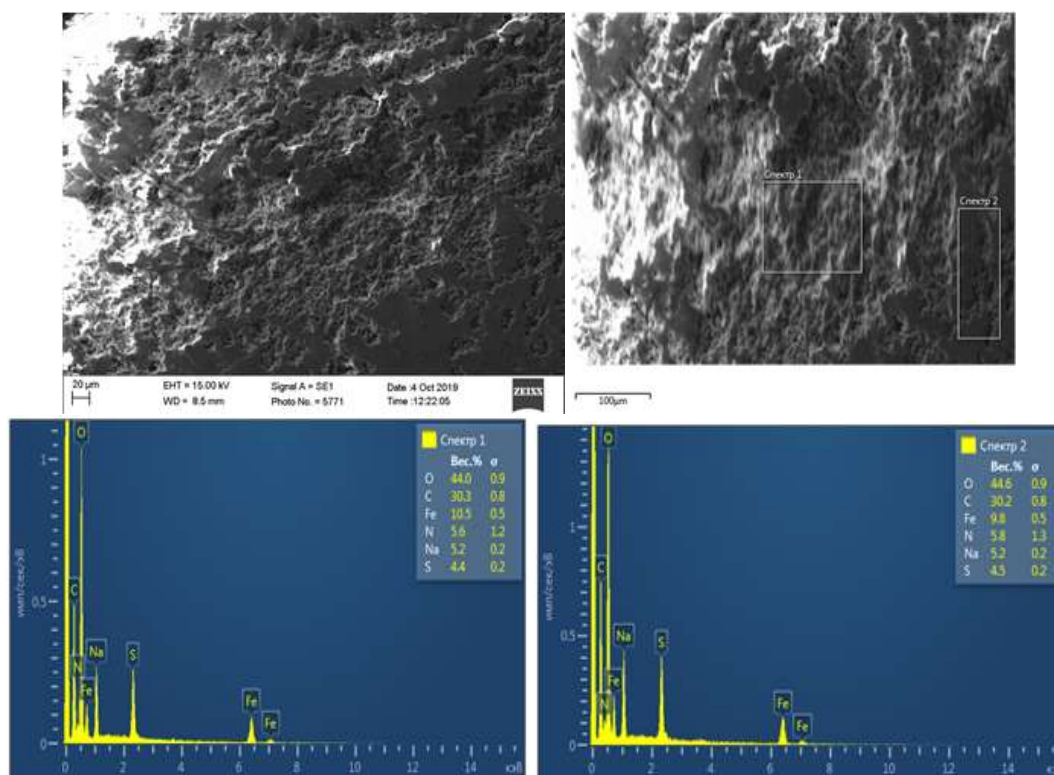


Fig. 3. SEM images and elemental composition of the collagen complex with FeSO_4

A uniform microstructure and composition is also observed in the case of a complex of collagen with a copper ion (Fig. 4). In the complex of collagen with a copper ion, there are about 6 carbon atoms and 3.5 oxygen atoms for each nitrogen atom, and about 15 carbon atoms, 3 nitrogen atoms and 12 oxygen atoms for every copper ion.

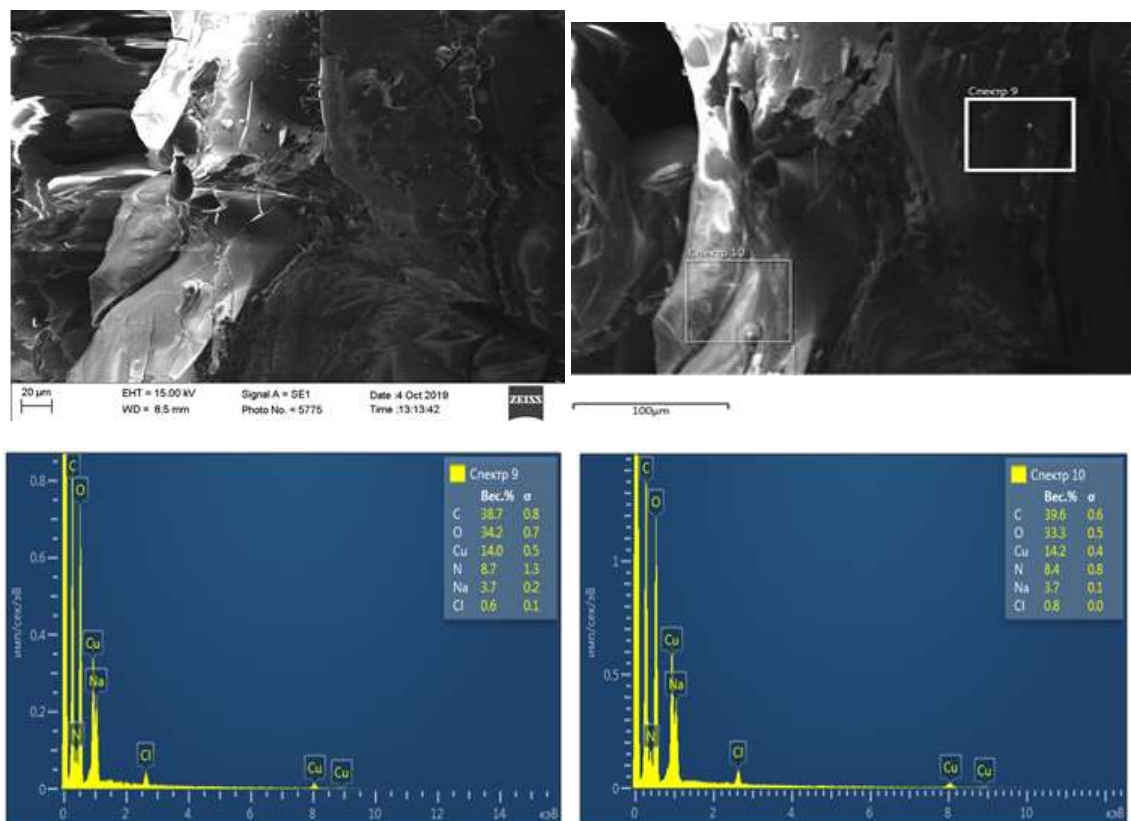
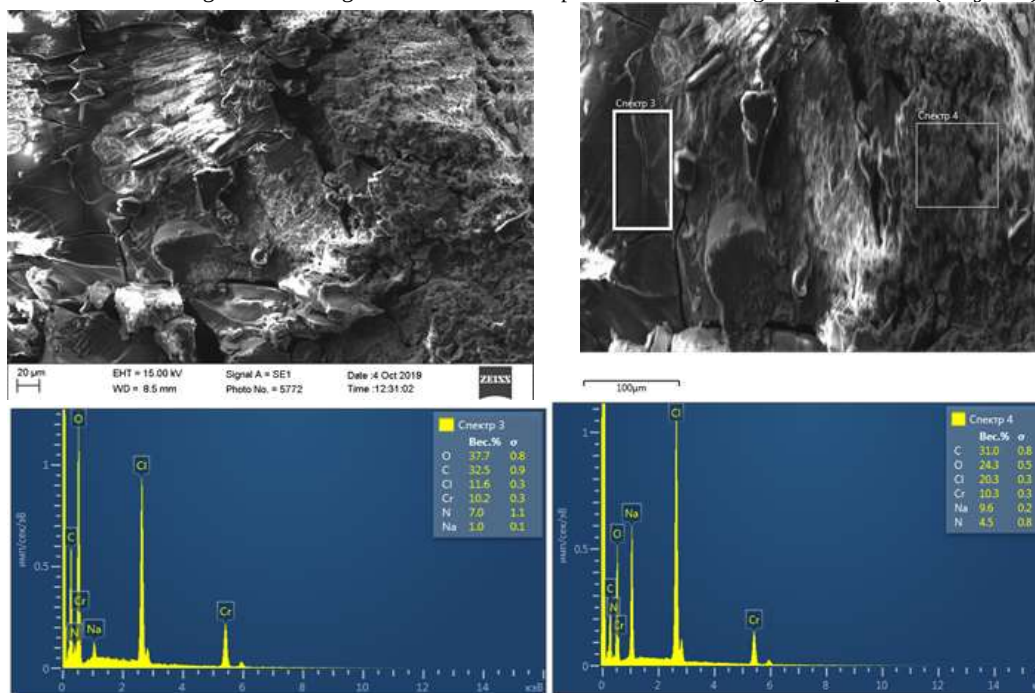
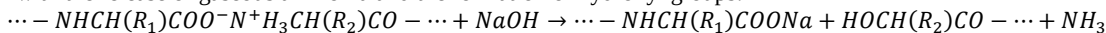


Fig. 4. SEM images and elemental composition of the collagen complex with $(CH_3COO)_2Cu$ Fig. 5. SEM images and elemental composition of the collagen complex with $CrCl_3$

The electron image of the complex of chromium with collagen clearly shows the presence of a crystalline phase, but the elemental composition of the two sites is slightly different (Fig. 5). This is especially true for sodium and chloride ions. Apparently, agglomerates of these ions accumulated at one of the scanning sites.

In the complex of chromium with collagen, for each nitrogen atom there are from 5 to 8 carbon atoms, about 5 oxygen atoms, and for each chromium ion there are 13 carbon atoms, 2 nitrogen atoms and from 8 to 13 oxygen atoms.

Common to all the complexes studied is a decrease in the number of nitrogen atoms and an increase in the number of oxygen atoms compared to collagen. Apparently, the hydrolysis of collagen macromolecules occurs according to the following reaction with the release of gaseous ammonia and the formation of hydroxyl groups:



The number of oxygen atoms turned out to be greater, even taking into account this reaction, meaning the formation of crystalline hydrate occurs simultaneously. The dependence of the composition of the complex on the nature of the metal ion is traced. The number of ions coordinated with a certain number of amino acid units decreases in the following row: Cr^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . This series corresponds to an increase in the total number of electrons, including at the 4d sublevel.

As shown by x-ray phase analysis, collagen is both a polycrystalline and amorphous substance. This can be seen by the nature of the x-ray of collagen (Fig. 6). Narrow peaks indicate the presence of sufficiently ordered crystalline regions.

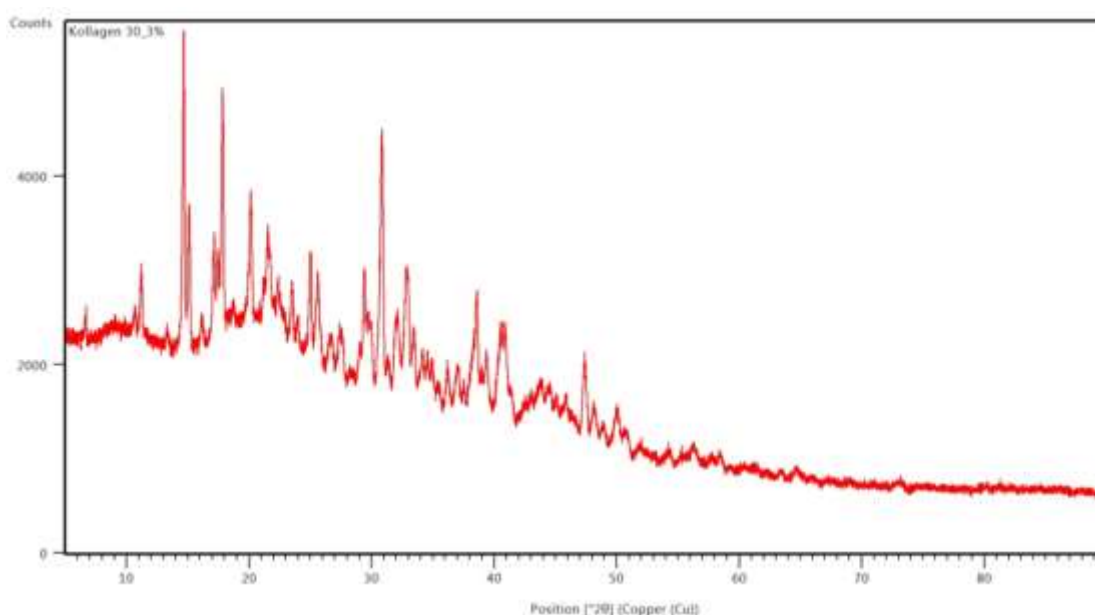


Fig. 6. X-ray spectrum of collagen

The highest intensity of the collagen spectrum is observed at a diffraction angle of 14.6581, which is taken as 100% relative intensity. The interplanar spacing of this phase is 6.03837 Å. The main signals of the crystalline phases were found in the range of angles 2θ from 10 to 50. Apparently, each amino acid in the collagen macromolecule forms its crystalline phase, in addition, there are side substances used in the preparation and neutralization of the collagen solution. Therefore, more than ten crystalline phases are detected on the x-ray spectrum of collagen.

The complexes of collagen with metal ions also have polycrystalline and amorphous phases (Fig. 7). In the complexes, the number of crystalline phases decreases, while the intensity of the signals of crystalline phases decreases, except for the complex of collagen with $Ni(NO_3)_2$. On the other hand, roentgenograms of metal complexes have narrower, smoothed crystalline signals with high intensity, some of which are absent in the collagen spectra. This is evidence of the ordering of the structure of the complex, and the new signals apparently relate to the crystalline phase of the coordinated metal ion with collagen.

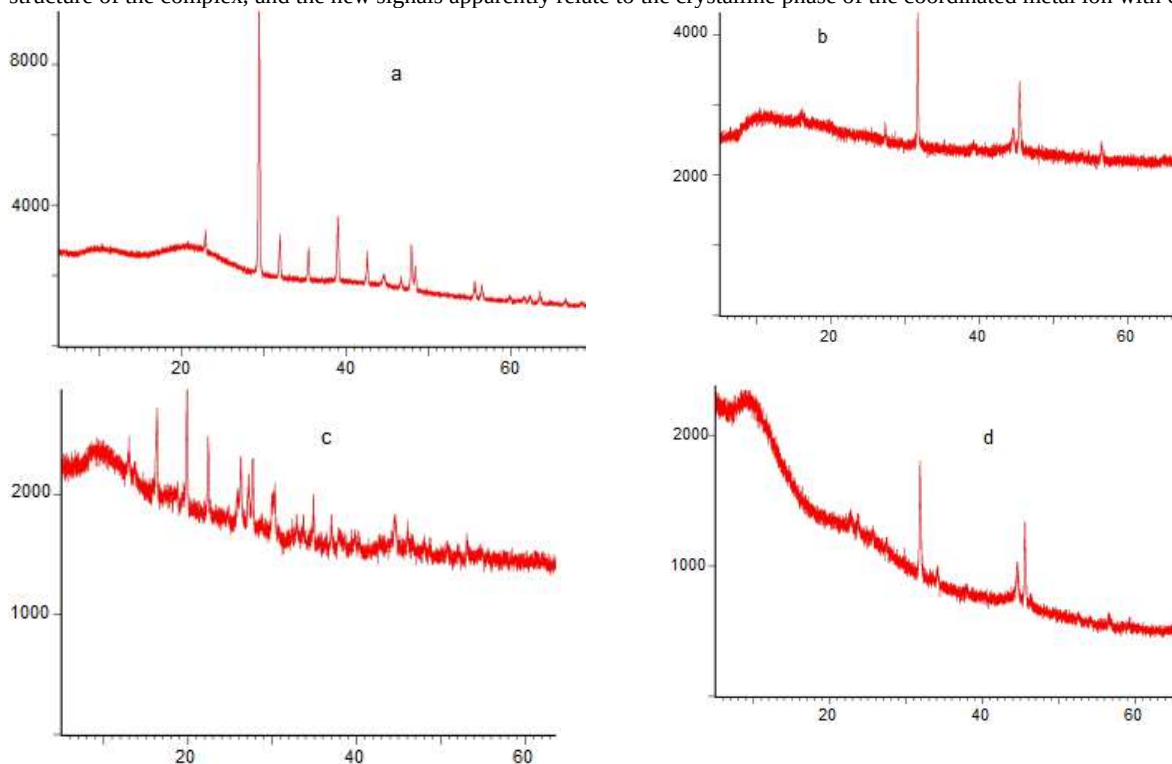


Fig. 7. X-ray spectra of collagen complexes with:
a – $Ni(NO_3)_2$; b – $CoCl_2$; c – $FeSO_4$; d – $CrCl_3$

In the complexes of collagen with metal ions, some parameters of the crystalline phases of collagen are retained, and new phases appear at higher values of the radiation angle (table 1).

Table 1. Parameters of intense x-ray spectra of collagen and its metal complex

Collagen					Collagen- $Ni(NO_3)_2$				
Angle, 2θ	Height, cts	Width, 2θ	d_{hkl} , Å	I, %	Angle, 2θ	Height, cts	Width, 2θ	d_{hkl} , Å	I, %
11.20	434.0	0.198	7.894	19.67					
14.66	2205.8	0.192	6.038	100.0					
15.10	930.6	0.187	5.865	42.19					
17.13	700.8	0.232	5.173	31.77					
17.46	560.7	0.196	5.075	25.42					
17.79	1215.3	0.185	4.982	55.09					
17.87	1108.6	0.113	4.961	50.26					
20.09	813.0	0.615	4.415	36.86					
21.56	885.5	0.334	4.119	40.14					
22.38	497.4	0.435	3.969	22.55	22.82	451.8	0.413	3.894	14.61
23.49	458.5	0.529	3.785	20.79					
24.99	903.5	0.222	3.559	40.96					
25.61	642.0	0.389	3.476	29.11					
29.39	721.7	0.217	3.037	32.72	29.33	3093.1	0.149	3.042	100.0
29.77	499.0	0.487	2.999	22.62	29.39	2774.2	0.084	3.036	89.69
30.80	1939.5	0.270	2.900	87.83	29.44	2296.4	0.081	3.031	74.24
32.14	448.3	0.343	2.783	20.32	31.90	732.5	0.144	2.803	23.68
32.78	752.8	0.381	2.730	34.13					
32.97	528.83	0.198	2.714	23.97					

33.42	461.3	0.238	2.679	20.91	35.38	574.0	0.150	2.535	18.56
38.54	757.2	0.342	2.334	34.33	38.95	1355.4	0.177	2.311	43.82
39.38	466.4	0.248	2.286	21.14	42.52	716.3	0.134	2.124	23.16
40.50	579.8	0.594	2.226	26.28	47.91	1084.7	0.178	1.897	35.07
40.90	546.0	0.281	2.205	24.75	48.36	532.5	0.156	1.881	17.21
47.37	636.8	0.318	1.918	28.87	55.59	362.1	0.174	1.652	11.71

From the data of table 1 it is seen that in the collagen spectrum there are many signals with a large width. The most intense signals at an angle of 2θ of 14.66 and 30.80 have a width of 0.192 and 0.270 2θ . Many collagen signals, even the most intense signal, disappear in the collagen – $Ni(NO_3)_2$ spectrum. Significantly reduced signal widths in the spectra of the metal complex. The three most intense signals of the complex are very close at an angle of 2θ of 29.33, 29.39 and 29.44, and their width is very narrow - 0.149, 0.084 and 0.081 2θ . With the transition from collagen to the complex, the number of crystalline phases decreases, while the interplanar spacing in these phases decreases. These data indicate that the complex of collagen with the metal is an ordered crystalline substance, with a small content of amorphous regions.

In the spectra of complexes of collagen with other metals, the number of signals also decreases. A relatively large number of signals with lower intensity and greater width are contained in the collagen – $FeSO_4$ complex. In the collagen – $CoCl_2$ and collagen – $CrCl_3$ complexes, the number of crystalline phases with a shorter interplanar distance is much smaller, the signal intensities are larger and the width is smaller. The collagen complexes with cobalt and chromium turned out to be more ordered than the complex with iron. In this regard, it is interesting to know the magnitude of the crystallinity of collagen and complexes (Table 2), which are determined by the signal intensity relative to the baseline.

Table 2

The degree of crystallinity of collagen and its complexes

Substance	Collagen	Collagen – $Ni(NO_3)_2$	Collagen – $CoCl_2$	Collagen – $FeSO_4$	Collagen – $CrCl_3$
Degree of crystallinity, %	39.8	50.6	27.0	18.9	31.6

As can be seen from table 2, collagen is more amorphous than crystalline. The degree of crystallinity of the collagen complex with $Ni(NO_3)_2$ increases; in other cases, it decreases. Moreover, the collagen – $Ni(NO_3)_2$ co-complex was quite stable and did not change color in the solution even after precipitation and drying [15]. Apparently, in this complex the most optimal ratio of collagen to metal ion was found, contributing to an increase in the crystalline phase. In other complexes, according to Fig. 7 and Table 1, individual more ordered crystalline phases are contained, but in general, the fraction of the crystalline region decreases. Apparently, the proportion of collagen not bound to the complex prevails in them.

Conclusion/Recommendations. Complex compounds of collagen with transition metal ions are formed both due to coordination bonds and due to ionic bonds between ion the metal ion and the carboxylate. Collagen complexes with Fe^{2+} , Cu^{2+} have a uniform microstructure and elemental composition. The degree of polymerization of macromolecules in the complex is much less than in the collagen itself. The number of metal ions coordinated with a certain number of amino acid units decreases with an increase in the number of electrons at the 4d sublevel.

Collagen isolated from cattle skin is both a polycrystalline and amorphous substance. When complexes of collagen with transition metal ions are formed, the number of crystalline phases decreases with the formation of new phases. In the X-ray spectra of the complexes, narrower in all cases and more intense in some cases signals of crystalline phases are observed. There is the potential for a significant improvement in the degree of crystallinity of complexes by selecting synthesis conditions and component ratios.

REFERENCE

1. Xinhua Liu, Chi Zheng, Xiaomin Luo, Xuechuan Wang, Huie Jiang. Recent advances of collagen-based biomaterials: Multi-hierarchical structure, modification and biomedical applications // Materials Science and Engineering: C, 2019, Volume 99. P. 1509-1522.
2. Xu Q., Xu M., Lin C.-Y., Tian, Y., Xia Z. Metal Coordination-Mediated Functional Grading and Self-Healing in Mussel Byssus Cuticle // Advanced Science, 2019, Volume 6(23). Article 1902043.
3. Yanting Han, Yuanzhang Jiang, Jinlian Hu, Xiaoyu Chen. Achieving coalesced breathability, mechanical and shape memory properties of collagen fibrous matrix through complexing with chromium (III) // Materials & Design, 2020 January, Volume 18615. Article 108206.
4. E. Sorenson, P. M. Schaeffer. A new bivalent fluorescent fusion protein for differential Cu(II) and Zn(II) ion detection in aqueous solution // Analytica Chimica Acta, 2020 March, Volume 11018. P.120-128.
5. Ziye Liu, Siyun Chen, Fangfang Qiao, Xinhao Zhang. Interaction of peptide backbones and transition metal ions: 1. an IM-MS and DFT study of the binding pattern, structure and fragmentation of Pd(II)/Ni(II)-Polyalanine complexes // International Journal of Mass Spectrometry, 2019, Volume 438. P. 87-96.
6. Małgorzata Jeżowska-Bojczuk, Kamila Stokowa-Soltys. Peptides having antimicrobial activity and their complexes with transition metal ions // European Journal of Medicinal Chemistry, 2018, Volume 1431. P. 997-1009.
7. Jasmin Shah, Jan M.R., Anjum. Selective Solid Phase Extraction of Copper from Different Samples using Copper Ion-Imprinted Polymer // Journal of Analytical Chemistry, 2018, Volume 73, Issue 12. P. 1146-1153.
8. García-Terán J.P., Beobide G., Castillo O., Cepeda J., Luque A., Pérez-Yáñez S., Román P. Supramolecular architectures of metal-oxalato coordination polymers bearing N-tethered adenine nucleobases // Polyhedron, 2019, Volume 171. P. 53-64.
9. Tabbi G., Magri A., Rizzarelli E. The copper(II) binding centres of carbonic anhydrase are differently affected by reductants that ensure the redox intracellular environment // Journal of Inorganic Biochemistry, 2019, Volume 199. Homep статьи 110759.
10. Sharma S., Mittal D., Verma A.K., Roy I. Copper-Gallic Acid Nanoscale Metal-Organic Framework for Combined Drug Delivery and Photodynamic Therapy // ACS Applied Bio Materials, 2019, Volume 2, Issue 5. P. 2092-2101.

10. Chai Z., Wang Y., Chen S., Chen H., Yang H., Guo X., Wu F. Photochemical properties of metalloporphyrin-silver nanoparticle stabilized by polymeric micelle // *Journal of Polymer Research*, 2019, Volume 26, Issue 3. Article number 67.
11. Olkhov A., Lobanov A., Staroverova O., Tyubaeva P., Zykova A., Pantukhov P., Popov A., Iordanskii A. Fibrous materials on polyhydroxybutyrate and ferric iron (III)-based porphyrins basis: Physical-chemical and antibacterial properties // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Volume 175, Issue 1, 2017. International Conference on Competitive Materials and Technology Processes, IC-CMTP 2016; Miskolc-Lillafured; Hungary; October 2016.
12. Zhao X., Song W., Chen Y., Liu S., Ren L. Collagen-based materials combined with microRNA for repairing cornea wounds and inhibiting scar formation // *Biomaterials Science*, 2019, Volume 7, Issue 1. P. 51-62.
13. McPherson A. Protein crystallization // *Methods in Molecular Biology*, 2017, Volume 1607. P. 17-50.
14. Sadikova D.B., Reimov A.F., Muminhodzhaev M.B., Rafikov A.S. Obtaining and properties of collagen metal complexes with ions, Fe^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} // *Uzbek Chemical Journal*, 2019, № 6. P. 50-58.
15. Physical materials science. Volume 3. Methods of studying the structural-phase state of materials / N.V. Volkov, V.I. Skrytny, V.P. Filippov, V.N. Yaltsev. Under the total. ed. B.A. Kalinin. M.: MEPhI, 2008, 808 p.
16. Prockop D.J., Fertala A. Inhibition of the Self-assembly of Collagen I into Fibrils with Synthetic Peptides Demonstration That Assembly Is Driven By Specific Binding Sites On The Monomers // *J. Biol. Chem.* 1998. V. 273 (25). P.15598-15604.
17. Tarasevich B.N. IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials. M.: Moscow State University M.V. Lomonosov, 2012, 55 p.



УДК 547.322.323:333.2.:333.2.4:362;372

Мансур СОДИКОВ,
Тошкент кимё-технология институти
Шаҳрисабз филиали, ООМТ кафедраси катта ўқитувчиси,
somansur78@gmail.com.

Яшнарбек ШАРИПОВ,
Тошкент кимё-технология институти
Шаҳрисабз филиали, ООМТ кафедраси ўқитувчиси,
Моҳичехра ҲАҚНАЗАРОВА,
Тошкент кимё-технология институти
Шаҳрисабз филиали, ООМТ кафедраси ўқитувчиси,
mohishavkatovna1992@gmail.com

Эрхан ТУРГУНОВ,
Ўзбекистон Миллий университети
Умумий ва нефт-газ кимёси кафедраси доценти, х.ф.д.
erxon1955@yandex.ru

ТКТИ Шаҳрисабз филиали, доценти, т.ф.н. Н.С.Самадов тақризи асосида

УЧЛАМЧИ АЦЕТИЛЕН СПИРТЛАРИ БЕНЗОИЛЭФИРЛАРИ АСОСИДА ГАЛОГЕНЛИ ҲОСИЛАЛАР СИНТЕЗИ ВА УЛАРНИНГ ҚЎЛЛАНИЛИШИ

Аннотация

Ушбу ишда ацетилен аминоспиртлари, уларнинг бензоилэфирлари ва улар асосида галогенланган бирикмалар синтези ва уларнинг хossalари ўрганилган. Ушбу эфирларнинг галогенлаш уларнинг юқори рентабилликда транс-дигалоген ҳосил бўлишига олиб келади. Галогенлаш тезлигига ҳарорат таъсир қилиши ва реакциянинг ўртача тезлик мис монохлорид катализатори иштирокида жуда юқори эканлиги аниқланди. Синтез қилинган галогенланган ҳосилаларнинг пўлат ва металл конструкцияларнинг коррозиясига қарши ингибитор фаоллиги ошганлиги кўрсатилган. Синтез қилинган бирикмаларнинг тузилиши ИҚ- ва ПМР- спектроскопияси билан аниқланган ва ингибиторлик хусусияти гравиметрик усулда ўрганилган.

Калит сўзлар: ацетилен, кротон альдегиди, гриньяр реактиви, Иоцич реактиви, аминометиллаш, аминоспирт, галогенлаш, транс-дигалоген, оксиаминобензоил, коррозия.

SUNTHESIS OF HALOGEN DERIVATIVES BASED ON BENZOYL ETHERS OF TERTIARY ACETYLENIC ALCOHOLS AND THEIR APPLICATION

Annotation

In this work, the synthesis of acetylenic amino alcohols, their benzoil ethers and halogen-containing compounds based on them and their properties have been studied. Halogenation of these esters proceeds with the formation of their trans-dihalogen derivatives in high yields. It was found that the rate of halogenation is influenced by temperature and the average rate of the reaction is very significant in the presence of a copper monochloride catalyst. It is shown that the synthesized halogenated derivatives have an increased inhibitory activity against corrosion of steel and metal structures. The structure of the synthesized compounds was established by IR and PMR spectroscopy, and the inhibitory properties were determined by the gravimetric method.

Keywords: acetylene, crotonic aldehyde, Grignard reagent, Iocych reagent, aminomethylation, amino alcohols, halogenation, trans-digalogen, oxyaminobenzoil, corrosion.

СИНТЕЗ ГАЛОГЕН ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ БЕНЗОИЛОВЫХ ЭФИРОВ ТРЕТИЧНЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Аннотация

В работе изучены синтез ацетиленовых аминоспиртов, их бензоиловых эфиров и галогенсодержащих соединений на их основе и их свойства. Галогенирование этих эфиров протекает с образованием их транс-дигалоген производных с высокими выходами. Выявлено, что на скорость галогенирования влияет температура и средняя скорость реакции очень значительна в присутствии катализатора однохлористой меди. Показано, что синтезированные галогенпроизводные обладают повышенной ингибиторной активностью против коррозии стали и металлических конструкций. Строение синтезированных соединений установлены ИК- и ПМР- спектроскопический, а ингибиторные свойства гравиметрическим методом.

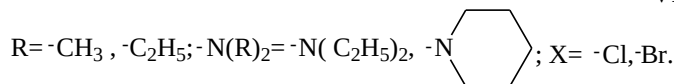
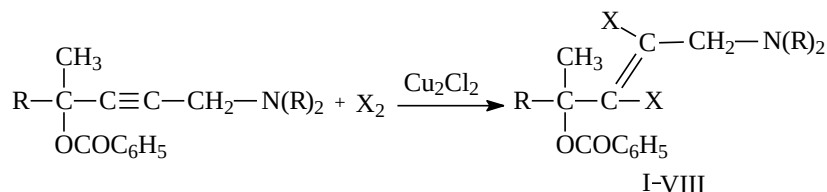
Ключевые слова: ацетилен, бензоил хлорид, реактив Гриньяра, реактив Иоцича, аминометилирование, аминоспирт, галогенирование, транс-дигалоген, оксиаминобензоил, коррозия.

Кириш. Ацетилен бирикмалар кимёси органик бирикмалар ичида муҳим синфлардан бири ҳисобланади. Айниқса, Республикамизда ацетиленнинг саноат миқёсида ишлаб чиқарилиши ва у асосида ацетилен бирикмалар олиш мумкинлиги ушбу йўналишдаги илмий-тадқиқот ишларининг назарий ва амалий аҳамиятини янада оширади.

-Мавзуга онд адабиётларнинг таҳлили. Таркибида бир вақтнинг ўзида азот, галоген ва кислород гуруҳлари тутган бирикмалар кўпга эксплуатацион хоссаларга эга. Бундай моддалар биологик фаол бирикмалар сифатида медицинада, қишлоқ хўжалигида, юқори сифатли хушбўй моддалар олишда ишлатилади. Ундан ташқари улар асосида функционал бирикмалар киритиш орқали кўп сонли моддалар олиш мумкин. Айниқса тақрибда учбоғ билан бир қаторда улар асосида галогенли ҳосилалари алоҳида аҳамиятга эга эканлиги адабиётларда келтирилган [1-5].

Ацетилен спиртлари синтези ва уларни асосида турли этерификация реакцияларини амалга ошириш, олинган ацетилен эфирларини таркибидаги учбоғга галогенларни бириктириш реакцияларини тадқиқ қилиш, синтез қилинган бирикмаларни қўлланиш соҳасини аниқлаш долзарб ҳисобланади. Ундан ташқари синтез қилинган бирикмаларнинг хоссаларини таҳлил қилиш ҳам назарий ҳамда амалий жиҳатдан муҳим ҳисобланади [6-10].

-Тадқиқот усуллари, таҳлил ва натижалар. Ушбу ишда, олдин ацетилен аминоспиртлари ва бензоил хлорид асосида синтез қилиб олинган ацетилен аминоспиртларининг бензоилэфирини галогенлаш реакциялари амалга оширилди ва хоссалари ўрганилди. Бунда ацетилен аминоэфирлари хлороформ эритмасида Cu_2Cl_2 катализатори иштирокида галогенлаш реакциялари амалга оширилди. Реакция натижасида ацетилен аминоэфирларининг уч боғига транс ҳолатда галогенларни бириктиришдан ацетиленаминоспиртлари бензоилэфирининг дигалогенли ҳосилалари юқори унум билан ҳосил бўлди. Реакция қуйидаги схема асосида боради:



Реакция натижасига аминогруҳни таркибидаги турли ўринбосарлар реакция жараёнига деярли таъсир этмайди. Махсуслот унуми реакция давомийлиги каби факторларга боғлиқ ва эътиборлиси шундаки галогенлаш жараёни хлороформ эритмасида хона (20-300С) ҳароратида галоген бириктириш 10 соат давомида 60-70% гача амалга ошади, ҳарорат 50-600С да олиб борилганда эса реакция вақти икки марта қисқаради, шунга мос равишда мис хлорид катализаторини ишлатилиши хона ҳароратида 4 соат давомида реакция унумини 68-70% гача ошса, ҳароратни ошириш реакция унумини бор йўғи 2 соат давомида 82% гача кўтарилишига олиб келади, бундан кўриниб турибдики катализаторсиз реакция амалга оширилганда галоген билан солватланиш натижасида тригалогенид иони ҳосил бўлиши π -боғларни оралиқ комплекс ҳосил қилишига мойиллигини оширади, ҳарорат ошириш билан тригалогенид ионини сольватланиши осон кетиши натижасида реакция унуми ошиб боради, ўз навбатида катализаторни ишлатилиши галоген молекуласини ионларга парчаланишига ёрдам қилган ҳолда уч боғ билан π -комплекс ҳосил қилиб карбокатионни ҳосил қилиши ионланган галогенларни бошқа томондан келиб бириктиришга шароит яратади. Шунинг учун ҳам катализатор иштирокида реакция унуми нисбатан юқори бўлади.

Олинган ацетилен аминоспиртлари бензоил эфирининг галогенли ҳосилаларини (I-VIII) қайнаш ҳароратлари, зичликлари аниқланди ва олинган натижалар 1-жадвалда келтирилган.

Галогенланиш реакцияларини боришига таъсир этувчи омиллар ўрганилди.

Амалга оширилган натижасида олинган кўрсаткичлар галогенларнинг транс-ҳолатда эканлигини тасдиқлайди. Реакциянинг бошланғич ҳолатларида унинг тезлиги анча юқори ва галоген концентрацияси тез ўзгариши кузатилади 4 соат давомида 400С ҳароратда реакция тезлигининг максимум қийматига эришилади.

Кейинга навбатда синтез қилиб олинган енилокси аминлар галогенли ҳосилаларининг металллар коррозиясига таъсири ўрганилди ва олинган натижалар 2-4 жадвалларда кўрсатилган.

1-жадвал

Ацетилен аминоспиртлари бензоилэфирлари асосида олинган галогенли ҳосилалар

№	Молекуланинг тузилиши	Номи ва брутто-формуласи	Унуми, %	Т.қай./0С мм.сб.у.	d_{4}^{20}
I		5-(диэтиламино-3,4-дихлор-2-метилпент-3-ен-2-илокси)-бензоил $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Cl}_2$	78,0	57-58	1,2365
II		6-(диэтиламино-4,5-дихлор-3-метилгекс-4-ен-3-илокси)-бензоил $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{Cl}_2$	79,0	53-54	1,3445

III		5-(пиперидино-3,4-дихлор-2-метилпент-3-ен-2-илокси)бензоил C ₁₈ H ₂₃ NO ₂ Cl ₂	79,5	62-63	1,3805
IV		6-(пиперидино-4,5-дихлор-3-метилпент-3-ен-2-илокси)бензоил C ₁₉ H ₂₅ NO ₂ Cl ₂	78,0	65-66	1,4125
V		5-(диэтиламино-3,4-дибром-2-метилпент-3-ен-2-илокси)-бензоил C ₁₇ H ₂₃ NO ₂ Br ₂	80,0	62-63	1,3525
VI		6-(диэтиламино-4,5-дибром-3-метилпент-3-ен-2-илокси)-бензоил C ₁₈ H ₂₅ NO ₂ Br ₂	80,5	65-66	1,4275
VII		5-(пиперидино-3,4-дибром-2-метилпент-3-ен-2-илокси)бензоил C ₁₈ H ₂₃ NO ₂ Br ₂	82,0	68-69	1,4465
VIII		6-(пиперидино-4,5-дибром-3-метилпент-3-ен-2-илокси)бензоил C ₁₉ H ₂₅ NO ₂ Br ₂	80,5	71-72	1,4610

2-жадвал

Синтез қилинган аминooksи бензоиллар галогенли ҳосилалари асосида олинган ингибиторларнинг пўлат-20 га таъсири

Ингибитор	Ингибитор концентрацияси, г/л	C0 г/м2 соат	Cк г/м2, соат	Z%	Y
5-(диэтиламино)-3-(3,4-дихлор-2-метилпент-3-ен-2-илокси)бензоил +Уротропин=1:0,001	0.5	36,7534	0,2420	99.4	126,8
5-(диэтиламино)-3-(3,4-дихлор-2-метилпент-3-ен-2-илокси)бензоил +Уротропин=1:0,01	1.0	36,7534	0,2545	99.3	129,7
И-1-А (маълум ингибитор)	1.0	36,7534	0,3271	99.1	115,0

3-жадвал

Модда	Таъриба вақти, соат	Концентрация, г/л		Ўртача йўқолган масса, г/м2соат	Коррозия тезлиги, г/м2соат	Химоя даражаси, %	Эслатма
		H2S Сувли	Ингибитор қўшилган				
I	24	0,8	0,5	0,0058	0,14	75,9	Сувга 30 г/л NaCl қўшилган
		1,0	1,0	0,0025	0,06	88,9	
	24	0,8	2,6	0,0026	0,06	88,9	
			-	0,0239	0,54	-	
		1,1	1,0	0,0041	0,09	83,2	
	72	1,1	2,0	0,0053	0,04	84,6	

			-	0,0340	0,27	-
III	24	0,9	0,5	0,0165	0,39	28,7
			1,0	0,0145	0,34	36,1
		1,1	-	0,0249	0,53	-
			1,0	0,0225	0,51	32,8
				0,0343	0,77	-

5-Диэтиламино-3-(3,4-дихлор-2-метилпент-3-ен-2-илокси)бензоилни пўлат конструкцияларини икки фазали сув-углеводород мухитида коррозиясига қарши кўрсаткичлари

4-жадвал

5-диэтиламино-3-(3,4-дихлор-2-метилпент-3-ен-2-илокси)бензоилнинг сувли нефть эритмасидаги пўлат пластинкасида химоя таъсири

Тажриба вақти, соат	Қўшимча уротропин миқдори, г/л	Ўртача йўқотиш, г	Коррозия тезлиги, г/м ² соат	Химоя даражаси, %
30	0,1	0,0016	0,036	61,3
	0,4	0,0013	0,030	67,8
	0,6	0,0012	0,027	71,0
	1,6	0,0010	0,022	76,3
	-	0,0041	0,093	-
78	0,1	0,0018	0,013	65,8
	0,4	0,0018	0,013	65,8
	0,8	0,0021	0,010	73,7
	1,6	0,0019	0,014	72,6
	-	0,0050	0,008	-

Синтез қилинган транс-дигалогенли етилен аминоксирларининг тузилиши ИҚ ва ПМР спектрлари асосида ўрганилди. Бунда 5-диэтиламино-3-(3,4-дихлор-2-метилпент-3-ен-2-илокси)бензоилнинг ИҚ-спектрида учламчи аминоксирга хос бўлган ўртача интенсивликда валент тебранишлари 2960-2820 см⁻¹ соҳада, 2160 см⁻¹ соҳадаги кучсиз ютилиш чизиғи C=C боғига хос ва CCl=CCl гуруҳига тегишли ютилиш чизиқлари 560-635 см⁻¹ соҳада намоён бўлиши кузатилади.

Шунингдек, (6-диэтиламино-3-(4,5-дихлор-3-метилгекс-4-ен-3-илокси)-бензоилнинг ПМР спектрида ўзига хос ютилиш чизиқлари: метил гурихининг δ (3H) протонлари 1,35 м.у. соҳада синглет шаклида, β ҳолатдаги метил гуруҳи δ (3H) протонлари 0,67 м.у. соҳасида триплет, метил гуруҳининг δ (2H) протонлари 1,55 м.у. соҳасида кватер ва учламчи азотга нисбатан β ҳолатдаги метил гуруҳи δ (6H) протонлари 1,20 м.у. соҳада триплет, азот атоми ёнидаги метил гуруҳлари δ (6H) протонлари 2,45-2,50 м.у. соҳада мултиплет, галоген ва қўшбоғ ёнидаги метил гуруҳи δ (2H) протонлари 3,2 м.у. соҳасида синглет кўринишдаги ютилиш чизиқлари намоён бўлиши кузатилди.

Хулоса. Синтез қилиб олинган моддаларнинг металллар коррозиясига қарши ингибитори сифатида қўлланилиши гравиметрик усулда амалга оширилди ва кенг миқёсида қўлланилишга тавсия қилинди.

АДАБИЁТЛАР

1. Тургунов Э., Садиқов М.К., Сирлибоев Т., Нурияхмедова Т. Синтез галогенсодержащих соединений на основе пропаргиламинов. //ЖОрХ. -1999. -Т.35. -В.8. -С.1161-1164.
2. Насридинов Д., Содиқов М.К., Тургунов Э. Коррозияга қарши янги авлод ингибиторларини яратиш. Материалы респ. научно-техн. конф. «Перспективы развития техники и технологии и достижения горно-металлургической отрасли за годы независимости Республики Узбекистан», Навои, 12-14 мая 2011г. С.250.
3. Содиқов М.К., Сафарова М., Зияев М., Тургунов Э. Ароматик ацетилен спиртларини галогенлаш. “Актуальные проблемы очистки нефти и газа от примесей различными физико-химическими методами” 20-21 мая 2011 г. Қарши, С.151.
4. Тургунов Э., Содиқов М.К., Сирлибоев Т.С., Иргашева Г. Синтез ацетиленовых аминоспиртов. //Узб. хим. ж. - 1999. -№2. -С.30-33.
5. Тургунов Э., Садиқов М.К. Ацетиленовые аминоспирты потенциальные реагенты для синтеза биологически активных соединений. Материалы респуб. конф. с международным участием «Зеленая химия в интересах устойчивого развития». г.Самарканд. 2012 год, стр.286.
6. Chinta, B. S. Stereoselective, cascade synthesis of trans-enynones through coupling-isomerization reaction / B. S. Chinta, B. Baire // J. Org. Chem. - 2015. - V. 80. - No. 20. - P. 10208-10217.
7. Reddy B. R. P. CuI Supported on Protonated Trititanate Nanotubes: A Reusable Catalyst for the One-Pot Synthesis of Propargylamines via A 3 -Coupling / Reddy B. R. P., Reddy P. V. G., Shankar M. V., Reddy B. N. // Asian Journal of Org. Chem. – 2017. – T. 6 – № 6. – С.712-719.

8. Grirrane A. Cationic copper(I) complexes as highly efficient catalysts for single and double A(3)-coupling Mannich reactions of terminal alkynes: mechanistic insights and comparative studies with analogous gold(I) complexes / Grirrane A., Alvarez E., Garcia H., Corma A. //Chemistry-A European Journal. – 2014. – Т. 20 – № 44. – С. 14317-14328.
9. Тургунов Э., Юлдашев А., Садиков М.К. Четвертичные аммониевые соли ацетиленовых аминов. //Докл. АН РУз. -2010. -№2. -С.64-67.
10. Tojiddinov S., Mamasoliev U., Turgunov E., Berkinov E., Alimova D., Kalyadin V.G., Nurmonov S. Halogenation of some acetylenic aminoalcohol. Национальная ассоциация ученых. Ежемесячный научный журнал, Россия, № 4/2014, Часть 3, с.107



УДК: 66.097.661.961

Behzod FARMANOV,
Qarshi muhandislik-iqtisodiyot instituti katta o'qituvchisi
Shahzod TAVASHOV,
Qarshi muhandislik-iqtisodiyot instituti assistenti
Abdulla DADAXODJAYEV,
Toshkent Davlat texnika universiteti professori
Xolto'ra MIRZAQULOV,
Toshkent kimyo-texnologiya instituti professori
E-mail: behzod_9900@bk.ru

DEVELOPMENT OF GLOBAL CATALYST TECHNOLOGY FOR INITIAL NATURAL GAS REFORM

Annotations

Based on the ratio of calcium nitrate, magnesium oxide ($\text{CaO/MgO} = 1/1; 1/0,75; 1/0,5$) and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a technology was developed for obtaining a mechanically strong transparent reforming catalyst carrier. natural gas. The reforming catalyst had a mechanical refractive power of 23 MPa, the uncomposed portion of methane showed 500°C -38%, 700°C -5%.

Key words: catalyst, support, nickel, calcium, magnesium, aluminum oxide, natural gas.

РАЗРАБОТКА ГЛОБАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПЕРВИЧНОЙ РЕФОРМЫ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Аннотация

На основе соотношения нитрата кальция, оксида магния ($\text{CaO/MgO} = 1/1; 1/0,75; 1/0,5$) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ была разработана технология получения механически прочного прозрачного носителя катализатора риформинга. природного газа. Катализатор риформинга имел механическую преломляющую способность 23 МПа, несоставленная часть метана показывала 500°C -38%, 700°C -5%.

Ключевые слова: катализатор, носитель, никель, кальций, магний, оксид алюминия, природный газ.

TABIIY GAZNI BIRLAMCHI RIFORMING QILISHDA JAHON TALABIGA MOS KELADIGAN KATALIZATORLAR TEXNOLOGIYASINI ISHLAB CHIQISH

Annotatsiya

Kalsiy nitrat, magniy oksid ($\text{CaO/MgO}=1/1; 1/0,75; 1/0,5$) va $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nisbati asosida tabiiy gazni riforming qilish uchun katalizatorning mexanik mustaxkam, shaffof tashuvchisini olish texnologiyasi ishlab chiqildi. Riforming katalizatori 23 MPa mexanik sinishi kuchiga ega, metanning konversiyalanmagan qismi 500°C -38 %, 700°C -5% ni ko'rsatdi.

Kalit so'zlar: katalizator, tashuvchi, nikel, kalsiy, magniy, glinozyom, tabiiy gaz.

Kirish. Dunyo miqyosida sintez-gazga bo'lgan talab yildan-yilga oshib bormoqda. Bunga sabab kimyoviy ishlab chiqarishning rivojlanishidir. Kimyoviy ishlab chiqarishlarni jadallashtirishning eng oqilona yo'llaridan biri mavjudlarini takomillashtirish va yangi, yanada samarali katalizatorlarni joriy etishdan iborat. O'zbekiston va chet ellarda mavjud sanoat qurilmalari uchun ham, muqobil ishlab chiqarish jarayonlari uchun ham sintez-gaz olish uchun katalizatorlar ishlab chiqish sohasida tadqiqotlar uzluksiz davom etmoqda.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Sintez-gazi hosil qilishning turli usullari mavjud bo'lib, bulardan biri tabiiy gazning riforming qilishidir. Bunga ishlatiladigan katalizator turlariga quyidagilarni misol qilib aytishimiz mumkin: GIAP-3-6H, GIAP-8, GIAP-18, DKR-1, K-87, K-905, AKI-M, NIAP-03-01, KATASSO 25-4Q, KATASSO 57-4Q, RK-211, RK-20, R-67-7H, Refor-Max 300 va aralash turi GIAP-16, GIAP-19. Shu katalizatorlar qatoriga yangi turdagi takomillashtirilgan CHKR-3-06 va CHKR-07 turdagi katalizatorni ham kiritishimiz mumkin. Har bir katalizator o'zining tarkibi, xossalari, shaffof tashuvchisi, mexanik mustahkamligi va faolligi bilan ajralib turadi.

Tadqiqot metodologiyasi. Ko'pgina aralashtirish usulida tayyorlangan katalizatorlar tarkibida 23-26% NiO bo'ladi, bu shimdirib tayyorlaniladigan katalizatorlardagiga nisbatan 2-3 marta ko'pdir. Aralashma turdagi katalizatorlar 700°C dan yuqori haroratda qizdirilganda mustahkamligini yo'qotadi. Bu kamchiliklar tufayli boshqa turdagi katalizatorlar o'rtacha ishlash vaqti kamdan-kam hollarda 3 yildan oshadi [1].

"Naldor Topsoe" kompaniyasining katalizatorlarida alyuminatmagniy shpinelga asoslangan tashuvchilar ham qo'llaniladi. "Jonson Matthey" va "Clariant" kompaniyalari tomonidan ishlatiladigan tashuvchilar kalsiy silikatidan iborat[2]. Ular asosidan kalsiy-magniy-aluminat yuqori mexanik qattqlikka ega tashuvchilaridan olingan. CHKR-3-06 va CHKR-07 turdagi katalizator kalsiyaluminat yuqori mexanik qattqlik tashuvchilarini hosil qilishga asoslangan.

Tashuvchi tayyorlash uchun xom ashyo sifatida glinozyom GOST 30559-98, to'rt suvli kalsiy nitrat, magniy oksid[3], 20% li HNO_3 , stearin kislota, yog'och qipig'i ishlatiladi va shimdirish uchun nikel va alyuminiy nitratlar ishlatildi.

Tashuvchining mustahkamligini oshirish ikki yo'nalishda amalga oshirildi:

- yuqori mustahkamli alyuminiy kalsiy magnezium shpinelni hosil qilish uchun glinozyomga kalsiy oksidi bilan magniy oksidini qo'shib yuqori haroratda termik ishlov berish[4].

- tashuvchining tarkibida magniy oksidining massa ulushini oshirish.

Tashuvchilar uchun boshlang'ich xom-ashyolar (1-jadval):

- glinozyom GOST 6912-87, alyuminiy oksidi kamida 98%;
- magniy oksidi GOST 1216-87, magniy oksidi kamida 87%;
- kalsiy nitrat GOST 4142-77, konsentratsiyasi 85%;
- yog'och qipig'i;
- stearin kislotasi;
- nitrat kislotasi.

1-jadval

CHKR-21 tashuvchisini tayyorlash

№	Xom-ashyolar, g	Namuna №1	Namuna №2	Namuna №3
1	Gliozom	400	400	400
2	Yog'och qipig'i	50	50	50
3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	170	170	170
4	MgO	40	30	20
5	HNO_3 (20%)	20	20	20
6	Stearin kislotasi	17	17	17
7	Distillangan suv	150	150	150

Tahlil va natijalar. Olingan kalsiy-magniy-aluminat tashuvchisi Al_2O_3 ning massa ulushi 98,5% ga teng bo'lib, namlikni shimish darajasi 22-26%, to'kilish jichligi 0,67-0,87 kg/dm³, mexanik sinishi kuchi 23 MPa teng.

$\text{CaO/MgO}=1/1;1/0,75;1/0,5$ va Al_2O_3 nisbati yuqori haroratda kuydirishda kalsiy-magniy-aluminat hosil bo'lishi 1380°C haroratiga ega bo'ladi. Shuning uchun kalsiy qo'shilishi bilan tashuvchining yuqori haroratda kuydirish 1380°C dan past bo'lmashligi kerak. Kalsiyni bir xil taqsimlash uchun nitrat suvli eritma shaklida ya'ni $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ qo'shish tavsiya etiladi.

O'zbekistonda ishlab chiqilgan "MAXAM-CHIRCHIQ" AJ texnologiyasi asosida tayyorlangan CHKR-21 tashuvchisi 7,5% CaO 7,5/5,6/3,75% MgO va Al_2O_3 dan tashkil topgan. "MAXAM-CHIRCHIQ" AJning laboratoriya sinovdan muvaffaqiyatli o'tdi (2-jadval).

2-jadval

Katalizator quyidagi xususiyatlarga ega:

Kimyoviy tarkibi, %				Tashqi ko'rinishi o'lchami: tashqi diametri, balandligi	To'kma zichligi, kg/dm ³	Mexanik mustahkamlik: MPa	Faolligi: Konversiyalanmagan metan, % 500°C 700°C
Al_2O_3	CaO	MgO	NiO				
75,0	7,5	7,5	9,24	6 burchakli	0,61	24	
76,9	7,5	5,6	12,4	0,9-0,6	0,64	23	38,0
78,75	7,5	3,75	8,76	1,0-1,4	0,57	21	5,0

CHKR-21 katalizatori Kat 6.3-106:2006 sifat me'yoriy hujjati talablarga javob beradi, ammo eng yaxshi analoglarga nisbatan mexanik mustahkamligi yetarli emas. Oldimizga qo'ygan asosiy maqsad - katalizatorni ishlash muddatini uzaytirish hisoblanadi.

Yog'och qipig'ini tortib olib, ustiga 70-90°C haroratdagi suv solib 1 soat davomida yog'och qipig'ini suv bilan bo'ktiriladi. Tashuvchining quruq komponentlari aralashtiriladi, keyin 30-38 daqiqa davomida Elektromexanik Z shaklidagi aralashtirgichga o'tkaziladigan xamirga o'xshash massani olish uchun massa ulushi bilan 20% bo'lgan HNO_3 qo'shildi. Natijada bir hil massa hosil qilib 6 burchakli flera orqali shaklga kiritilib, havoda quritiladi.

Keyin tashuvchini quritish uchun quritish shkafida har 1 soatda haroratni 100°C dan ko'tarib, 100-120°C haroratga chiqqandan so'ng 3 soat ushlab turiladi (3-jadval).

3-jadval

CHKR-21 tashuvchisini quritish

№	soat	Namuna, °C		
		№1	№2	№3
1	1	25	26	26
2	2	90	90	90
3	3	100	100	100
4	4	120	120	120
5	5	120	120	120

Keyin katalizator tashuvchisini xona haroratigacha sovutilib, yana mufel pechiga qo'yilib har 1 soatda 100°C dan harorat oshirib borilib, 1380°C haroratga chiqqandan so'ng 6 soat davomida yuqori haroratda kuydiriladi va pech ichida xona haroratigacha sovutiladi (4-jadval).

4-jadval

CHKR-21 tashuvchisini yuqori haroratda termik ishlov berish

T/R	Namuna №1, №2, №3					
	soat	°C	soat	°C	soat	°C
1	1	27	9	800	17	1380

2	2	100	10	900	18	1380
3	3	200	11	1000	19	1380
4	4	300	12	1100	20	1380
5	5	400	13	1200	21	1380
6	6	500	14	1300	10 soat davomida sovutish	
7	7	600	15	1380		
8	8	700	16	1380		

Olingan tashuvchi namunasining mustaxkamligi 18 MPa, namlikni shimish hajm ulushi 22-26% tashkil etdi.

Olingan katalizator tashuvchisini stakanga solib ustiga shimdirish uchun $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2=490 \text{ g/dm}^3$: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3=156 \text{ g/dm}^3=3:1$ nisbatida nikel va aluminliy nitrat tuzlari eritmasi solindi, tashuvchi eritmaga botib turishi kerak. Stakanni pech ustiga qo'yib 80-90°C da 1 soat ushlab turildi. So'ng nositelni eritmadan ajratish uchun 40 daqiqa varonkada filtrlandi. Bir marta shimdirilgan filtdan o'tgan suyuq faza (to'q yashil) eritmada $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ning miqdori 566 g/dm^3 ni tashkil qilgan.

Bir marta shimdirilgan nositelni har soatda 60°C haroratni ko'tarib 300°C da 4 soat quritiladi (3-jadval).

3-jadval

№	Namuna			
	soat	°C	soat	°C
1	1	27	6	300
2	2	60	7	300
3	3	120	8	300
4	4	180	9	300
5	5	240	10	300
1 soatda xona haroratida sovutiladi				

Bir marta shimdirilgan filtdan o'tgan suyuq faza (to'q yashil) eritmada $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ning miqdori 566 g/dm^3 ni ikkinchi marta shimdirish uchun eritmani tayyorlanadi. Suyuq fazani yana $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2=490 \text{ g/dm}^3$ ga keltirish kerak. Buning uchun hisoblab distillangan suv solib 60°C haroratda aralashtirib qizdirildi.

Ikkinchi marta shimdirish birinchisi kabi tashuvchini stakanga solib ustiga shimdirish uchun eritma solinadi, nositel eritmaga botib turishi kerak. Stakanni pech ustiga qo'yib 80-90°C da 1 soat ushlab turildi. So'ng tashuvchini eritmadan ajratish uchun 40 daqiqa varonkada filtrlandi.

Ikkinchi marta shimdirilgan tashuvchini har soatda 60°C haroratni ko'tarib 300°C da 4 soat quritildi. Izidan har soatda 60°C ko'tarib 500°C da 4 soat toblandic (5-jadval).

5-jadval

№	Namuna			
	soat	°C	soat	°C
1	1	60	6	300
2	2	120	7	300
3	3	180	8	300
4	4	240	9	300
5	5	300	yuqori haroratda termik ishlov berish	
6	9	360	13	500
7	10	430	14	500
8	11	500	15	500
9	12	500	2 soatda sovutildi	

Ikkinchi marta shimdirib 500°C toblangandan so'ng tayyor katalizator xolatiga keldi.

Olingan katalizatorning mexanik mustaxkamligi 23 MPa/sm^2 , NiO ni massa ulushi $10\pm 1,5\%$ edi.

Yuqoridagi texnologiya asosida olingan katalizator CHKR-21 shartli belgisiga ega.

Turli firmalar tomonidan ishlab chiqarilgan uglevodorodlarni asosiy riforming qilish katalizatorlarining qiyosiy xususiyatlari va biz taklif qilgan texnologiya bo'yicha olingan katalizator ko'rsatgichi jadval keltirilgan[5]. Jadvalda CHKR-21 katalizatori barcha ko'rsatgichlari eng yaxshi jahon namunalari kam emas (6-jadval).

3-jadval

Ishlab chiqaruvchi	ОАО «Alvigo» Estoniya	«Donhson-Matthey» Angliya	«Holdor- Topco» Daniya	Dorogobuj. ZAO «Katalizator» Rossiya	O'zbekis-ton AJ "Maxam- Chirchiq"
Marka	НИАП 03-01	Catalco 25-4Q/ 57-4Q	R- 67-7H	ГИАП -8	ЧКР-21

					
Kimyoviy tarkibi, % NiO, kam emas Al ₂ O ₃ , kam emas CaO, kam emas MgO, kam emas	11 qolganlari	17-18 qolganlari	>15 qolganlari MgAl ₂ O ₄	6,0-10,0 65,0 10 ± 2	10±1,5 75,0 7,5 7,5
Tashqi ko'rinishi o'lcham tashqi diametri teshik diametri balandligi	16,5 ± 0,5 3,1 ± 0,2 14,0 ± 0,5			15,0± 1,0 15,0± 1,0	6 burchakli 0,9-0,6 1,0-1,4
Tokma zichligi, kg/dm ³	1,0 ± 0,1	0,9-1,15		1,0-1,3	0,67-0,87
G'ovakligi, %	40	aniqlanmagan	aniqlan-magan	aniqlanma-gan	17,8
Mexanik mustaxkamlik: shakllantirish bo'yicha ezish paytida sindiruvchi kuch, kam emas, kgs/sm ²	400	> 500	> 25	180	230
Faolligi: Qoldiq metan, % 500°C 700°C 1000°C 1200°C	20	9,3 10,5	10,2 10,5	20	37,0 5,0

Xulosa va takliflar. Tadqiqot natijalariga ko'ra, uglevodorod gazlarini birlamchi riforming qilish uchun kuchli vosita va faol katalizatorni tayyorlashning quyidagi texnologiyasi taklif etildi:

1. Asosiy tarkib glinozyom, yog'och qipig'i, Ca(NO₃)₂·4H₂O va MgO ni xamir xolatiga keltirish;
2. Laboratoriya ekstruderida shaklga solish (6 burchakli yulduzcha shaklida);
3. 100-120°C haroratda quritish;
4. 1380°C da 6 soat yuqori haroratda;
5. Tashuvchini 2 marta Ni(NO₃)₂ va Al(NO₃)₃ (nisbati 3:1) eritmasiga shimdirish;
6. 300°C da quritish va 500°C haroratda kuydirish.

ADABIYOTLAR

1. Тилус В., Забретки Е., Глузек Й. Блочные катализаторы на металлических носителях на службе защиты окружающей среды. //Кинетика и катализ, Т 39 (1998), №5, с. 686-690 2.
2. Примаченко В.В. и др. Корундовый носитель катализатора паровой конверсии метана. Материалы IX Украинской научно-технической конференции по катализу. ч Яремче 2004 г. с. 125.
3. Гасанова Ф.Ч., Багиев В.Л. Зависимость активности никельсодержащих катализаторов в реакции паровой конверсии глицерина от их кристалличности // Проблемы современной науки и образования. – 2016. – № 7 (49). – С. 12-15
4. Демченко В.Г. Предварительная конверсия метана газами рециркуляции /В.Г.Демченко//Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии: Сб. науч. ст. – Киев: НПК «Триакон», 2010. – Вып. 2 (4). – С. 201-205.
5. Recovery of vanadium and nickel in fly ash from heavy oil / Akita Shigendo, Maeda Tsuyoshi Hirosh //S. Chem. Technol and Biotechnol - 995.-62, № 4 - с. 345-350
6. Асташко В.И.Извлечение никеля из отработанных кислых растворов химического никелирования // Прогрессивные технологии электрохимической обработки металлов и экология гальванического производства: Межреспубл. научно-техническая конференция: Тезисы докладов / Волгоградский инженерно-строительный институт и др. - Волгоград, 1990, с. 136-138
7. Кириллова И.П. Научные основы приготовления катализаторов. ГОУВПО опубл. – Иваново, 2008. –156 с.
8. Менон П.Г., Цвинкельс М.Ф., Иохансон Е.М., Ярес С.Г. Блочные сотовые катализаторы в промышленном катализе. // Кинетика и катализ, Т.39 (1998), №5, с. 670-681.
9. Levent M., Gunn D. J., El-Bousiffi M. Ali / Int. J. Hydrogen Energy 28 (2003) 945-959
10. Takehira K., Shishido T., Wang P., Kosaka T., Takaki K. / J.Catal 221 (2004) 43-54
11. ACADEMICIA: An International Multidisciplinary Research Journal
12. <https://www.sarj.com> ISSN: 2249-7137 Vol. 10, Issue 4, April (2020) 725-730
13. 12. TRANS Asian Research Journals <http://www.tarj.in> ISSN: 2278-4853 Vol 9, Issue 2, February, (2020) 252-260



УДК: 678.074:685.312.8.001.76

Саодат ХОДЖАЕВА,
Базовый докторант кафедры «Химия»
Ташкентского института текстильной и легкой промышленности
E-mail: Sodilbekovna@mail.ru
Абдусаттар ИБРАГИМОВ,
Доктор технических наук (DSc), доцент кафедры «Химия»
Ташкентского института текстильной и легкой промышленности
E-mail: iabdusattor1963@gmail.com
Бекзод ИБОДУЛЛАЕВ,
Ассистент кафедры «Химия»
Ташкентского института текстильной и легкой промышленности
E-mail: bshibodullojev@mail.ru

На основе рецензии профессора кафедры «Технология и конструирования кожи и меха» доктора технических наук
Кодирова Т.Ж.

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR OBTAINING DISPERSED LATEX MATERIALS IN FOOTWEAR MANUFACTURING - A SCIENTIFIC SOLUTION FOR CREATION OF ELASTOPOLYMER ADHESIVE

Annotation

The article is devoted to research and experimental laboratory experiments for the further modification of aqueous dispersions of emulsion rubbers in the form of latexes with phenol resins and their derivatives to obtain adhesive elastic-polymer composite materials used to attach shoe components. The processes of cross-linking of macromolecules of elementary units of styrene-butadiene rubbers by modifying them with a thermoregulations phenol-formaldehyde resin have been studied.

Cohesive-strong compositions with increased elastic-deformation characteristics of vulcanizates have been created. Physical and mechanical properties and colloidal-rheological parameters of reaction mixtures of polyfunctional compounds have been determined. The structure formation and structure of macromolecules in the chain have been scientifically substantiated.

Key words: rubbers, phenolic resins, binder additive, adhesive composition, emulsion, latex, elastopolymer, material, vulcanizate, shoe molding.

ПОЙАБЗАЛ ИШЛАБ ЧИҚАРИШДАГИ ДИСПЕРС ЛАТЕКС МАТЕРИАЛЛАРИНИНГ ОЛИНИШ УСУЛЛАРИ ИШЛАНМАСИ – ЭЛАСТОПОЛИМЕРЛИ ЕЛИМСИМОН КОМПОЗИЦИЯЛАРИНИ ЯРАТИЛИШИНING ИЛМИЙ АСОСИДИР

Аннотация

Мақола пойабзал бутловчи қисм деталларини бириктиришда фойдаланиладиган, фенол катронлари ва улар ҳосилаларини эмульсион каучукларнинг латекс кўринишидаги суви дисперсияси билан елимсимон эластополимер композицион материалларининг олинишининг кейинги илмий-тадқиқот ва синов-лаборатория тажрибаларига бағишланган. Бутадиен-стирол каучукларининг макромолекуласи элементар звеноларини термо йўналтирувчи фенол-формальдегидли катронлар асосида модификациялаш йўли билан тикилиш жараёнлари ўрганилди. Вулканловчиларнинг юқори шишиқли-деформацияланувчан тавсифларидаги мустаҳкам-когезион ёпишқоқликка эга бўлган композициялар яратилди. Полифункционал бирикмали реакция қоригиналарнинг коллоид-реологик ва физик-механик хоссалари аниқланди. Занжирда макромоллекула тузилиши ва структура ҳосил бўлишлиги илмий асосланди.

Калит сўзлар: каучуклар, фенолли катронлар, боғловчи қўшимча, елимли композиция, эмульсия, латекс, эластополимер, материал, вулканизат, пойабзал шакллаш.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ЛАТЕКСНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ОБУВИ - НАУКОЕМОЕ РЕШЕНИЕ СОЗДАНИИ ЭЛАСТОПОЛИМЕРНЫХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Аннотация

Статья посвящена научно-исследовательских и опытно-лабораторных экспериментов для дальнейшей модификации водных дисперсий эмульсионных каучуков в виде латексов с фенольными смолами и их производных с получением клеевых эластополимерных композиционных материалов, применяемых прикреплении комплектующих деталей обуви. Изучены процессы сшивки макромолекул элементарных звеньев бутадиен-стирольных каучуков путем модификации их с терморегулирующей фенольно-формальдегидной смолой. Созданы когезионно-прочные композиции с повышенными упруго-деформационными характеристиками вулканизатов. Определены физико-механические свойства и коллоидно-реологические показатели реакционных смесей полифункциональных соединений. Научно обосновано структурообразование и строение макромолекул в цепи.

Ключевые слова: каучуки, фенольные смолы, связующая добавка, клеевая композиция, эмульсия, латекс, эластополимер, материал, вулканизат, формование обуви.

Введение. Использование полимерных материалов в производстве обуви расширяет границы их использования и дает возможность изменять свойства обуви в широких пределах, которые определяются полифункциональной реакционной способностью компонентов и совместимостью соотношением входящих в их состав ингредиентов -

пластификаторов, мягчителей, наполнителей, порообразователей, стабилизаторов, красителей и т.п. Количественно варьируя содержания добавок возможно получения широкий набор ассортимента готовых изделий, отвечающих установленным требованиям, обеспечивающие улучшенные эргономические свойства обуви.

В настоящее время для изготовления разного рода комплектующих деталей обуви все чаще используется большое количество различных клеевых композиций с участием (со)полимеров, как синтетического (искусственного), так и природного (натурального) происхождения. Наиболее перспективными полимерными материалами, позволяющими модифицировать свойства изделий, являются, полиуретаны, термоэластопласты, термопластичные резины (ТПР), полиамиды и полиэфиры - для дублирования текстильных полотен верха обуви.

Анализ литературы по теме (Literature review). Научно-исследовательские работы по созданию новых типов полимеров и латексов, их модификации по совершенствованию технологии производства имеет важное значение при достижении устойчивого коллоидно-химического и дисперсно-реологического свойства клеевых эластопolyмерных композитов, инициированных в гомогенной фазе водной среде [1]. Разработка опытной рецептуры и исследование полимерных материалов с функционально-активными компонентами в совокупной системе каучук+мономер+растворитель, способствует регулировать состав реакционных смесей эмульсионных латексов и механизм структурообразования между стадиями в процессах диффузии и сшивки, межмолекулярного взаимодействия путем модификации связующих добавок [2]. Обоснованы теоретические аспекты формирования роста цепи, усиления реакционной способности ингредиентов, позволяющие обеспечивать повышение степени когезии полифункциональных элементарных звеньев в макромолекулярной цепочке термопластичных сополимеров [3]. Сочетание характеристических показателей как, воздухо- паропроницаемость, гигроскопичность, высокое значение степени влагоотдачи обеспечивают, огне- и теплозащитные свойства утепленной обуви [4]. В смеси полимеров способность макромолекул к ориентации под действием полей направленного усилия используется при изготовлении волокон и плёнок, а резкого изменения физико-механических свойств в малых количествах реагентов наблюдается при вулканизации каучуков, дублирование кожи. Ударопрочные тип полистирольных АБС-пластиков получили с введением в состав смеси поликарбонатов, продукты привитой сополимеризации трех мономеров (акрилонитрила, бутадиена и стирола), получающие способом эмульсионной сополимеризацией стирола с акрилонитрилом в присутствии водных дисперсий каучукового латекса.

Усиления синтетических каучуков термореактивными смолами, дает возможность не только модифицировать макромолекулярную структуру углеводородного эластомера, но и тем самым усилить межфазовую связь между звеньями [5]. Усиление синтетического бутадиен-стирольного каучука марки СКС-30 с ФФС связано с их химическим взаимодействием и совместностью. Это подтверждается результатами экстрагирования ацетоном каучука смоляной матки, приготовленной по разработанному методу [6].

Методология исследования (Research Methodology). Апробировано использование фенольных смол в составе клеевой полимерной композиции в качестве модификатора и связующего компонента для изготовления синтетического эмульсионного латекса при заготовке комплектующих деталей обуви. В смеси гетерогенной системе жидкость+жидкость+газ образуется жесткая структура матрицы статического сополимера, в макромолекулярной цепочке эластомерные элементарные частицы в виде глобул каучука достигает размер до 1 мкм. Повышения ударной прочности сопровождается сохранением на высоком уровне основных физико-механических, коллоидно-химических и теплофизических свойств. Так, значение показателя текучести расплава составило отметке на 10 при следующих условиях: 230°C/2,16 кг, 2/10 мин. Режим градиентов температуры регулировались при интервалах 200÷260°C с влагопоглощением 0,2÷0,4. Плотность – 1,04 г/см³; усадка может достигать 0,4÷0,7%. В состав рецептур обувных клеевых композитов взамен полистирола или высокостирольных смол вводят термореактивные (фенольные) их предшественники - фенольно-формальдегидных смол (ФФС) при относительно небольших количествах от 1 до 5 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука. Использование подобных связующих компонентов придают к обувным изделиям повышенную термостойкость и твердость. В начальной стадии взаимодействия смолы с каучуком (смесь состоит из 40 масс. ч. смолы на 100 масс. ч. каучука) содержание ацетонового экстракта составит 36%, а после длительности процесса через 20÷25 мин при тепловой (140°C) и механической обработке, остаточное количество сохраняется до 6%.

Анализ и результаты (Analysis and results). О химической совместности взаимодействия каучука марки СКС-30 с ФФС подтверждают данные ИК-спектров - исходных компонентов и полученных образцов - термомеханическая релаксация кривых. В системе каучук-смола характерная для смолы интенсивная полоса поглощения лучей 3350 см⁻¹ отсутствует, а также не наблюдается раздвоения полосы поглощения 1258 см⁻¹. Кроме того, полосы поглощения лучей для каучука марки СКС-30 в системе каучук-смола тоже заметно изменяются. Весьма важное теоретическое и практическое значение имеют данные, полученные при испытании латексных вулканизатов, изготовленных на основе каучука марки СКС-30 различной пластичности (термоокислительная пластикация каучука осуществлялась при 130°C и продолжительности до 120 мин, с добавлением ФФС и без него (рис. 1).

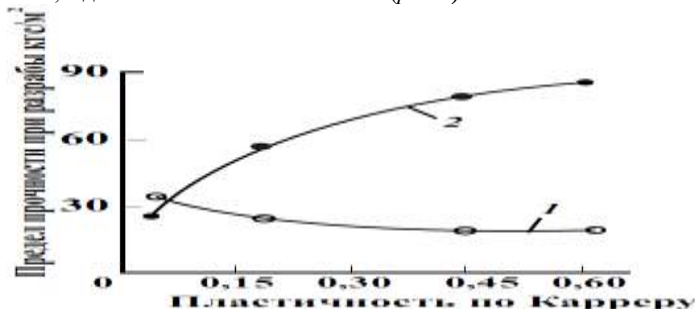


Рис. 1. График зависимости между пределом прочности при разрыве клеевых латексных вулканизатов и пластичностью исходного каучука марки СКС-30 в состав обувной клеевой термопластичной резины: 1 – без смолы; 2 - с ФФС

Из рисунка 1 видно, что у вулканизатов, содержащие смолу, предел прочности при разрыве с повышением пластичности исходного каучука увеличивается, а у вулканизатов без смолы - снижается. Абсолютный показатель предела прочности вулканизата, содержащего смолу, в 2-3 раза выше, чем аналогичные вулканизаты без смолы. Подобное влияние объясняется тем, что продукты термоокислительной пластикации каучука СКС-30 являются катализаторами процесса, а ведение смолы еще более усиливает показателя прочности. Приведенные выше данные об усилении синтетических каучуков (в частности каучука СКС-30) термореактивными смолами послужили основой для использования этих смол в качестве активных связующих компонентов в рецептуре клеевых композитов ТПР и латексных вулканизатов на их основе. С учетом перспективного развития пористых легких резин была проверена возможность замены полистирола вместо ФФС, при условии предварительного изготовления каучуко-смоляной маточной смеси аналогично изготовлению полистирольного латекса. В ходе испытания подтверждена эффективность использования ФФС в качестве связующих модификаторов, в составе опытной рецептуре клеевых эластоплимерных латексов ТПР монолитной структурой взамен полиолефинов (стирол) в соотношении 1:1 (рис. 2).

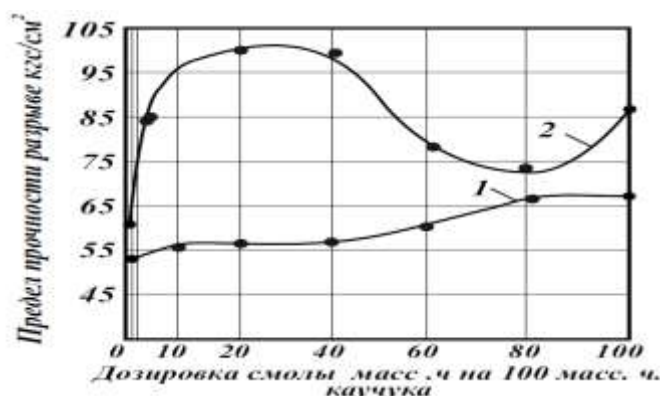


Рис. 2. График зависимости между содержанием полистирола или ФФС в составе латексной клеевой смеси и ее пределом прочности при разрыве:
1 - с полистиролом; 2 - с ФФС

Данные рис. 2 свидетельствуют о том, что даже небольшие дозировки смолы приводят к значительному повышению предела прочности клеевых композитов ТПР при разрыве. При высоком их содержании (свыше 40 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука) происходит уменьшение этого показателя, однако остается выше, чем у композиций с полистиролом. Наличие плато-максимума, по-видимому, объясняется тем, что часть смолы не взаимодействует химически с каучуком, а переходит в состоянии структурообразования наподобие резина, который не является активным наполнителем каучука.

Для повышения термостойкости легких пористых резин плотностью $0,3 \div 0,5 \text{ г/см}^3$ предусмотренная в их рецептуре дозировка полистирола (20 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука) может быть успешно заменена, например, ФФС в соотношении 1:1, и продолжительность приготовления каучуко-смоляной матки сокращается в два раза. При сжатии до 75% от первоначальной толщины напряжение в полимерной композиции, содержащей полистирол, составляет около 90 кгс/см^2 ; при такой же плотности пористой подошвенной резины ($0,45 \text{ г/см}^3$) с ФФС эта нагрузка снижается до 57 кгс/см^2 . При этом остаточное сжатие определяется после предварительного усилия на 75% от первоначальной толщины материала (табл. 1).

Таблица 1

Остаточное сжатие и плотность образцов пористых обувных термопластичных резин, содержащих полистирол и ФФС

№№ п/п	Наименование полимерного материала	Плотность, г/см^3			Остаточное сжатие, %		
		№1	№2	№3	№1	№2	№3
1.	Пористая резина с полистиролом	0,22	0,34	0,41	4,3	5,4	6,6
2.	Термопластичная резина с ФФС	0,27	0,37	0,42	2,1	2,5	2,3

Известно, что во время эксплуатации обувь из ТПР подвергаются к истиранию и многократному сжатию. Большие остаточные деформации при сжатии в ряде случаев служит причиной относительно быстрого износа материала, особенно в носочной ее части. Наличие в рецептуре термореактивных смол - придаст к заметному снижению значения остаточного сжатия синтетического материала, более чем в два раза по сравнению с композитов, содержащих полистирол. Уменьшение напряжения при сжатии изделий, изготовленных с применением ФФС, не только облегчает ходьбу человека, но и придает амортизационную способность к обуви. Кривые деформации при сжатии пористых легких клеевых латексных материалов из ТПР также подтверждают наличие большей степени напряженности макроструктуры эластоплимерных композитов с различной плотностью, содержащих в рецептуре полистирола или ФФС (рис. 3).

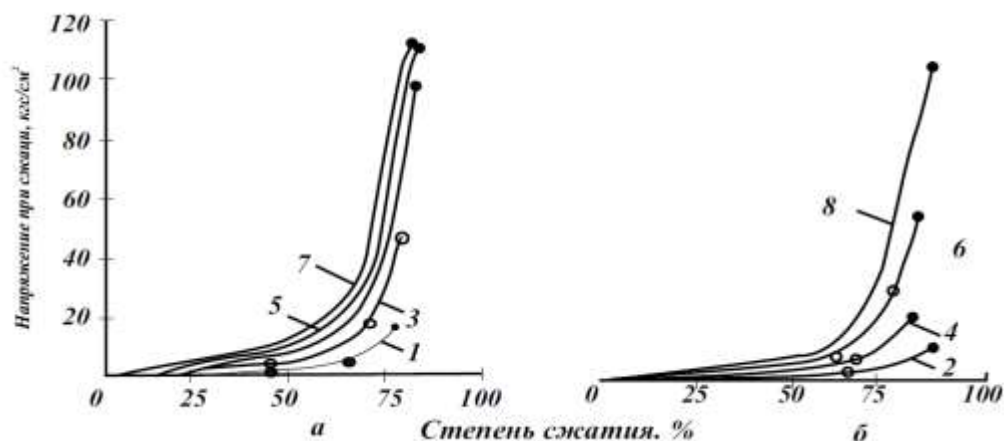


Рис. 3. Кривые деформации сжатия пористых легких обувных подошвенных полимерных композиций из резин различного значения показателя плотности на основе каучука марки СКС-30 с полистиролом (а) и ФФС (б): 1 - плотностью 0,22 г/см³; 2 - 0,27 г/см³; 3 - 0,31 г/см³; 4 - 0,32 г/см³; 5 - 0,34 г/см³; 6 - 0,36 г/см³; 7 - 0,41 г/см³; 8 - 0,42 г/см³

Используя, вместо каучука марки СКС-30 – полихлоропропенового типа - Наирита, содержащей ФФС, наблюдается повышенные масло- и бензостойкость. Пористая полимерная обувная композиция из ТПР, содержащая в рецептуре полистирол, через 24 ч набухает в масле на 25%, а в бензине - на 48%; аналогичный клеевой материал на латексной основе, в которой полистирол заменен ФФС в соотношении 1:1 набухает за указанное время в масле на 1,5% и в бензине на 26%, т. е. маслостойкость увеличивается более чем в 15 раз, а бензостойкость почти в 2 раза. Пористые легкие полимерные композиты ТПР облада высокими эксплуатационными свойствами, износостойкость их за 120 дней фактически составлял 5%, а у кожеподобных резин только за 60 дней при тех же условиях - 57%, т.е. почти в 12 раз меньше, чем износостойкость клеевых подошвенных композиций из пористой резины.

Выводы и предложения (Conclusion/Recommendations). Созданные легкие пористые клеевые композиты из ТПР на водной среде дисперсно-каучуковой латексной основе, имея в составе термореактивную смолу проявляют показатель прочности к склеиванию на 32% выше, чем материал такой же плотности без смолы. Недостатком термореактивных смол – наличие специфического запаха. Рекомендуется использовать в рецептурах подобных обувных полимерных материалов ароматизирующих добавок – отдушек с приятным запахом в дозировках 0,01÷0,07 вес. % в смесь, в качестве которых могут быть применены мускусы и др. сильно пахнущие вещества, являющиеся основным компонентом в парфюмерной индустрии.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блинов Е.В. и др. Научно-исследовательские работы по созданию новых типов полимеров и латексов, их модификации и совершенствованию технологии производства // Материалы 19-ой международной конференции «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии». – М.: ООО НТЦ «НИИШП», 2017. – С. 16-20.
2. Каблов В.Ф. Разработка и исследование полимерных материалов с функционально-активными компонентами // Известия ВолгГТУ. Сер. «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» Волгоград, 2017. – Вып. 13, № 3 (198). – С. 7-28.
3. Каблов В.Ф., Кейбал НА. Полимерные материалы с функционально-активными компонентами. Исследования и технологии. – Волгоград: ВолгГТУ, 2018. – 406 с.
4. Каблов В.Ф., Кейбал НА., Новопольцева О.М. Огне-теплозащитные полимерные материалы с функционально-активными компонентами. –Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2016. – 203 с.
5. Гришин Б.С. Инновационные технологии производства усиленных эластомерных композитов // Каучук и резина. - 2016. - № 2. – С. 58-61.
6. Гришин Б.С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития. – Казань: КГНИТУ, 2016. – 360 с.