



UDC: 546.9 541.49 547.327

Xushnud AZIZJANOV,
Urganch davlat universiteti dotsenti, k.f.n.
E-mail: a_hushnud@mail.ru
Xudoyar RAJABOV,
Urganch davlat universiteti dotsenti, PhD
E-mail: r_xudoyor@mail.ru
Oybek XUDOYBERGANOV,
Xorazm Ma'mun akademiyasi tayanch doktoranti
E-mail: oybek_hudoyberganov@mail.ru
Dilnavoz BOTIROVA,
Urganch davlat universiteti talabasi
E-mail: dilnavozbatirova@gmail.com

MIXED LIGAND COMPLEX COMPOUNDS OF NICKEL (II) GLYCINATE WITH FORMAMIDE

Abstract

The synthesis of a mixed-ligand complex compound of nickel (II) glycinate with formamide from highly reactive amino compounds has been studied. The factors influencing the synthesis of the complex compound have been determined. In particular, the dependence of the reaction on time, temperature and concentration was investigated. The synthesized complex compound was studied using IQ-Fourier spectrometry, elemental analysis, mass spectrometry, TG-DSK and X-ray structural analysis methods, its chemical structure was revealed, and it was also proved that the new complex compound is thermally and chemically stable.

Key words: glycine, nickel (II) nitrate, formamide, acetamide, urea, thiourea, complex compound, metal complex, mixed-ligand complex, X-ray structural analysis, elemental analysis, nickel (II) glycinate, biological activity.

СМЕШАННОЛИГАНДНЫЙ КОМПЛЕКСНЫЙ СОЕДИНЕНИЕ ГЛИЦИНАТА НИКЕЛЯ(II) С ФОРМАМИДОМ

Аннотация

Изучен синтез смешаннолигандного комплексного соединения глицината никеля(II) с формамидом из аминокислот с высокой реакционной способностью. Определены факторы, влияющие на синтез комплексного соединения. В частности, были исследованы зависимость реакции от времени, температуры и концентрации. Синтезированное комплексное соединение изучено с помощью ИК-Фурье-спектроскопии, элементного анализа, масс-спектрометрии, TG-DSK и методов рентгеноструктурного анализа, выявлено его химическое строение, а также доказано, что новое комплексное соединение термически и химически устойчиво.

Ключевые слова: глицин, нитрат никеля(II), формамид, ацетамид, мочевины, тиомочевина, комплексное соединение, металлокомплекс, смешаннолигандный комплекс, рентгеноструктурный анализ, элементный анализ, глицинат никеля(II), биологическая активность.

NIKEL(II)-GLITSINATNING FORMAMID BILAN ARALASH LIGANDLI KOMPLEKS BIRIKMALARI

Annotatsiya

Nikel(II)-glitsinatning reaksiya qobiliyati yuqori bo'lgan aminobirikmalardan formamid bilan hosil qilgan aralash ligandli kompleks birikmasi sintezi o'rganildi. Xona sharoitida kompleks birikmaning sinteziga ta'sir qiluvchi omillar aniqlandi. Jumladan, reaksiyaning vaqtga bog'liqligi, haroratning ta'siri va konsentratsiyaga bog'liqligi amalda tadqiq qilindi. Sintez qilingan kompleks birikma IQ-Fur'ye-spektrometriya, element tahlil, mass-spektrometriya, TG-DSK va rentgen strukturaviy tahlil usullari yordamida o'rganilib, uning kimyoviy tuzilishi aniqlandi, shuningdek bu yangi kompleks birikma termik va kimyoviy jihatdan barqaror ekanligi isbotlandi.

Kalit so'zlar: glitsin, nikel(II)-nitrat, formamid, atsetamid, karbamid, tiokarbamid, kompleks birikma, metall kompleks, aralash ligandli kompleks, rentgen strukturaviy analiz, element tahlil, nikel(II)-glitsinat, biologik faollik.

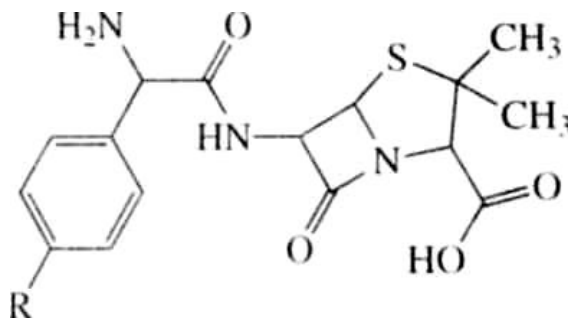
Kirish. Koordinatsion birikmalar kimyosida "tarkib-tuzilish-xossa" orasidagi qonuniyatlarni o'rganish asosiy vazifalardan hisoblanadi. Olingan ma'lumotlar esa oldindan belgilangan ma'lum bir xususiyatli, tarkib va tuzilishli, hamda boshqa muhim xossalari yangi kimyoviy moddalarni maqsadga yo'naltirilgan holda topish va ularni sintez qilish uchun muhimdir. Ayniqsa bu ma'lumotlar tibbiyotda qo'llanilayotgan biologik faol xususiyatga ega moddalar uchun zarurdir. Keyingi yillarda koordinatsion birikmalar kimyosining rivojlanishida aminokislotalarning kompleks birikmalar hosil qilishi natijasida tarkibining murakkablashishi muhim rol o'ynamoqda. Ushbu aminokislotalarning aralash ligandli kompleks birikmalari ko'plab biologik sistemalarda borayotgan jarayonlar uchun asos bo'lib xizmat qilishi ularga bo'lgan qiziqishni ya'nada kuchaytirmoqda. Aminokislotalar tarkibida azot va kislorod saqlagan birikmalar sinfiga mansub bo'lib, ular tibbiyotda turli dorivor vositalar sifatida keng qo'llaniladi.

Aminokislotalar asosidagi fiziologik faol birikmalar molekulasida elektrofil va elektrofob reaksiya markazlar bilan kuchli qutblangan guruhlar hosil bo'ladi va bu bilan ular biologik faollikni namoyon etib, fermentlar yoki boshqa retseptor

hujayralarni o'rab olish uchun dastlabki reagent vazifasini o'tashi mumkin. Bularning hammasi ma'lum tuzilish va xususiyatli metallokomplekslarni maqsadli sintez qilishga asos bo'ladi. Adabiyotlardan ma'lumki, tarkibida turli ligandlar tutuvchi metallarning koordinatsion birikmalari kam o'rganilgan.

Mavzuga oid adabiyotlarning tahlili. Glitsin (aminosirka kislota, glikokol), arginin va prolin kabi chiziqli giprolin peptidlari – kollagen parchalanishi maxsulotlari tarkibiga kiradi. Shu bilan birga qon tarkibida bir qancha koagulyatsiya reaksiyalari va biofaollikning namoyon bo'lishi hamda trombositlar agregatsiyasi kamayishida muhim o'rin tutadi. Kollagenning geparin bog'lovchi qismida yuqorida sanalgan aminokislotalar va ularning hosilalari bilan geparin komplekslari hosil bo'lishi mumkin [1].

[2] – mualliflar tomonidan M–Gly–L[–] tipidagi, bu yerda M – kation Co²⁺ yoki Ni²⁺, Gly[–] – aminosirka kislotasi anioni, L[–] – ampitsillin, amoksitsillin yoki tsefalekssin anioni. Uchlamchi sistemadagi kompleks birikmalar hosil qilingan. Gly[–] – biosistemalarda model bioligand sifatida ko'rsatilgan antibiotiklar bilan uchlamchi komplekslar hosil qilish uchun ishlatilgan. L[–] ning MGly⁺ komplekslariga birikishi tufayli MGlyL tipidagi komplekslar hosil qilingan.



R = N (ampitsillin), ON (amoksitsillin)

GlyH komplekslarini [3] nisbatan ko'p o'rganilgan α -aminokislotalar sinfiga tegishli deyish mumkin. Sintez sharoitiga bog'liq ravishda GlyH bilan turli geometrik shakldagi kompleks birikmalar hosil qiladi. 1943 yilda A.A.Grinberg shogirdlari bilan ignasimon va plastinkasimon nikel glitsinati modifikatsiyalarini ajratib olgan. IQ – spektroskopiya va rentgenstruktur analizni qo'llagan holda nikel glitsinatlarining ikki xil glitsinat ionning va funktsional guruhlarning joylashishlari bilan farqlanadigan modifikatsiyalari tuzilishini o'rganilgan.

Adabiyotlar tahlili shuni ko'rsatadiki, deyarli ko'pchilik aminokislotalar asosidagi mis, rux va nikelning formamid va boshqa ligandlar bilan aralash ligandli koordinatsion birikmalari yetarlicha biologik faollik va barqarorlikni namoyon qilmaydi. Ularning anionlarni p- va d-elementlar bilan kompleks birikmalari kam va o'rtacha barqarorlikka ega. Penitsillin hosilalarining ion tipidagi s- va f-elementlar bilan koordinatsion birikmalar karboksilat guruhi bilan betta-laktamin tipidagi bo'lib, bunda koordinatsiya kompleks hosil qiluvchi ion tabiatiga bog'liq bo'ladi. Hg(II), Cu(II) kabi elektronga moyil kompleks hosil qiluvchilar bilan ligandlar tarkibidagi C–N bog'i azotlari hisobiga [4] koordinatsiya ketishi aniqlangan. Mualliflar tomonidan olib borilgan qator tadqiqotlar formamid, uning hosilalari va boshqa aminokislotalar bilan aralash ligandli koordinatsion birikmalarida karboksil guruhidagi kislorod bog' hosil qilishda ishtirok etishi isbotlangan. Bu esa bog'ning mustahligini IQ-, PMR-spektroskopiyasi va boshqa fizik-kimyoviy usullar bilan tekshirish orqali tasdiqlangan. Bundan tashqari aminokislota tipidagi antibiotiklar ham mustahkam tabiatli kompleks birikmalar hosil qilishi aniqlangan.

O'rganilib chiqilgan adabiyotlardan ma'lum bo'ldiki, glitsinning organik birikmalar bilan aralash ligandli kompleks birikmalarining tarkibi, tuzilishi va xossalari yetarlicha o'rganilgan. Lekin glitsinning formamid bilan aralash ligandli kompleks birikmalari to'liq o'rganilmagan. SHu sababli glitsin bilan formamidning kompleks hosil qilish xususiyatlarini o'rganish maqsadida chop etilgan adabiyotlar bilan tanishib chiqdik.

Tadqiqot metodologiyasi. Kompleks birikmalar sintez qilish uchun metallarning kristallogidrat ko'rinishidagi tuzlaridan: kobalt (II), nikel(II), rux(II) va mis (II) - xloridlar, sulfatlar va nitratlar «ch.d.a.» markasidan foydalanildi. Foydalanilgan organik erituvchilar ma'lum metodika [5] bo'yicha tozalandi va quritildi.

Ni (II) tuzlarining glitsin bilan kompleks birikmalarni sintezi

Metall glitsinatlari quyidagi metodika bo'yicha sintez qilindi. Unga ko'ra kolbaga (0,002 mol) 0,15 g glitsin 30 ml suvda eritilib, ustiga (0,002 mol) 0,08 g NaOH 30 ml suvda eritilib qo'shildi. Eritma ustiga nikel(II)-nitrat 0,183 g (0,001 mol) 50 ml suvda eritilib qo'shildi. O'sha zahoti och-yashil rangdagi mayda kristallar cho'kmaga tushdi, cho'kma filtrlanib, bir necha bor yuvildi.

Unum = 75 % . T_{suyuq} = 225 °C. Ni(II) tuzlarining boshqa kompleks birikmalari ham shu tarzda sintez qilindi.

Ni(II)-glitsinatning formamid bilan aralash ligandli kompleks birikmalari sintezi

Nikel glitsinatining 0,183g (0,001mol) 50 ml suvdagi qaynoq eritmasi kolbaga solindi. Eritma ustiga doimiy aralashtirib turgan holda tomchilatib (0,002 mol) 0,18 ml formamid qo'shildi. Aralashma teskari sovutkichda 0,5 soat davomida qaynatildi, so'ng issiq holida filtrlanib, kristallizatsiya uchun olib qo'yildi. Oradan 6 kun o'tgandan so'ng och-yashil rangdagi mayda kristallar tushdi, ular filtrlanib, bir necha bor etanolga yuvildi. Unum = 86 % . T_{suyuq} = 260 °C.

Tahlil va natijalar. Kompleks birikmalar tarkibidagi uglerod, azot, vodorod va metallar element analiz yordamida atom-absorbtion «Perkin-Elmer-432» (AQSH) spektrofotometrda aniqlandi. Birikmalarining yutilish IQ-spektrlari 400-4000 sm⁻¹ soha oralig'ida Avatar System 360 FT- IR va Rrotege 460 Magna-IR technology firma Nicolet Instrument Corporation" (AQSH) spektrofotometrda KBr tabletkada ko'rinishidagi diametri 7 mm bo'lgan namunasi va 4 sm⁻¹ aniqlikda foydalanib o'rganildi.

Termik tahlil derivatogrammalari Paulik-Paulik-Erdey sistemasida tezligi 10 grad/min va og'irligi 0.10 g, T-900 °C, TG-200, DTA-1/80, TSTG-1/10 sezgirlikda bo'lgan gal'vanometrda aniqlandi. Atmosfera sharoitida doimiy nasosdan foydalanilgan holda yozuv qayd etildi. Qisqich sifatida qopqoqsiz diametri 10 mm bo'lgan korundli tigeldan foydalanildi. Al₂O₃ etalon sifatida ishlatildi.

Kompleks birikmalarni identifikatsiya qilish maqsadida DRON-3.0 difraktotometrda difraktogrammalar quyidagi parametrlarda olindi: rentgen generatorning rejimi 36 kV, 15 mA; CuK α - nurlanish ($\lambda=1,542\text{\AA}$), β -fil'tr, Ni; $\omega/2\theta$ -

mustahkamligi; ekspozitsiyalar intervali $5^{\circ} \leq 0 \leq 30^{\circ}$; detektorning doimiy aylantirish tezligi 1 grad/min; yozuv tezligi 12 mm/min.

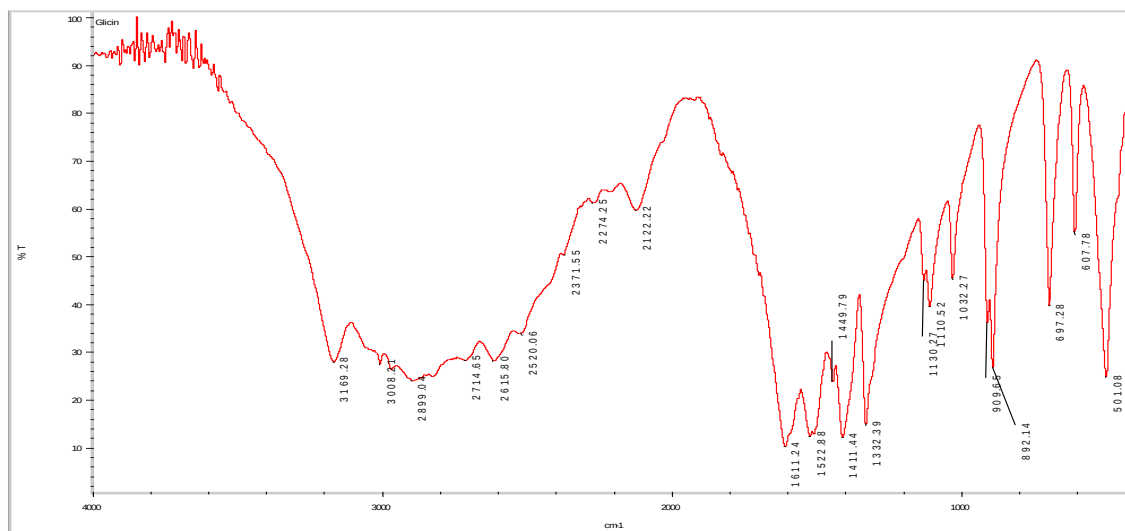
1 – jadval

Nikel(II)-nitrating glitsin aminokislotalari bilan hosil qilgan kompleks birikmasining element analizi natijalari

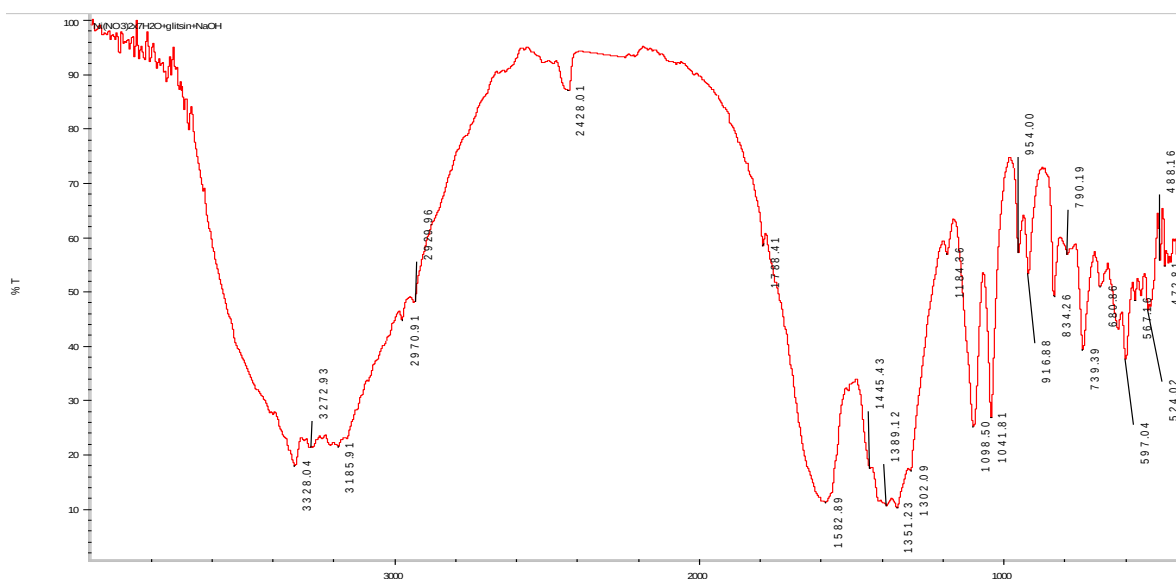
Бирикмалар	Ni %		C, %		H, %		N, %	
	Топилаб	Ҳисобланган	Топилаб	Ҳисобланган	Топилаб	Ҳисобланган	Топилаб	Ҳисобланган
$\text{NiC}_6\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{11}$	15,24	15,3	18,4	18,6	6,21	6,24	14,47	14,52

Metall glitsinatlaridagi karbonil guruhining kislorod atomi bilan metall ionini kompleks hosil qilishda ishtirok etib, donor-aktseptor bog'ini hosil qiladi. Markaziy atom o'zining vakant o'rni uchun ikkita formamid molekulasini bog'lab, koordinatsion sonini oltiga yetqazadi. Formamid molekulasi esa o'zining C=O bog'i orqali koordinatsiyaga uchrashi mumkin. Formamid molekulasidagi aminoguruh koordinatsiyada ishtirok etmaydi.

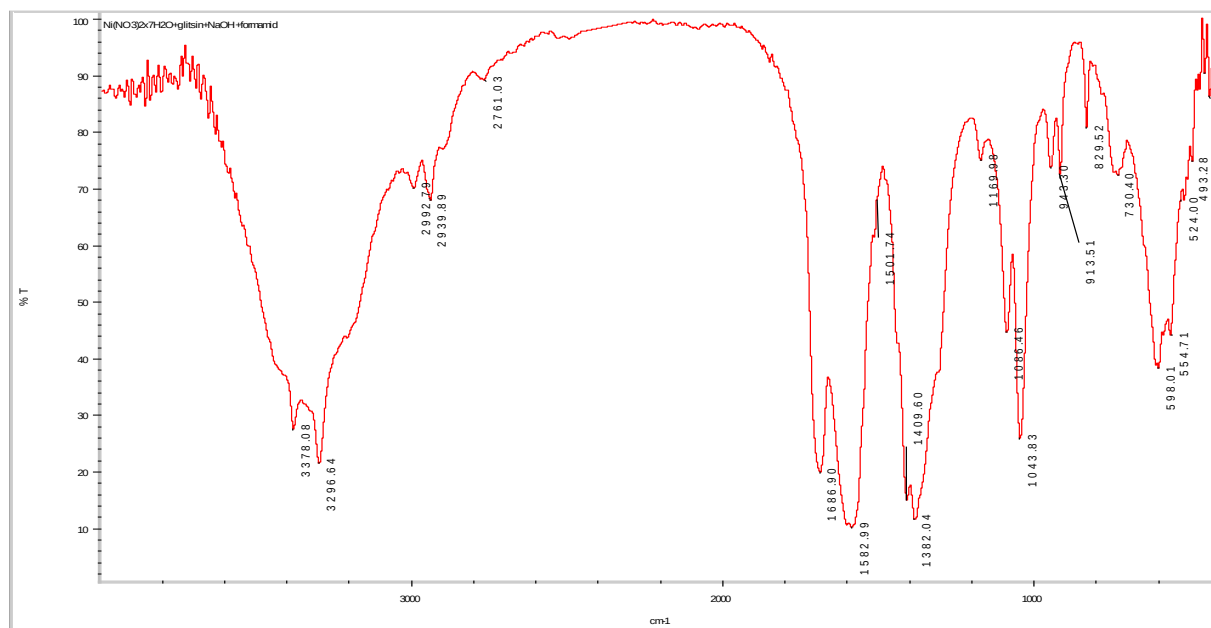
Kvant-kimyoviy hisoblashlar asosida glitsin molekulasidagi amino guruhdagi azot atomi, glitsin va formamid molekulalaridagi karbonil guruhining kislorod atomlari koordinatsiyaga ishtirok etishi kerak edi, haqiqatdan ham bu atomlarning reaksiyaga uchrashi komplekslarning IQ-spektrida Me - O va Me - N bog'larining valent tebranishlari $428\text{--}456$ va $460\text{--}498\text{ cm}^{-1}$ chastotalarda namoyon bo'lishi bilan tasdiqlandi [6]. Bu natijalar asosida glitsin bidentat, formamid monodentat holda metall ionini bilan barqaror metalloxelatli kompleks hosil qilishi o'z tasdig'ini topdi.



Glitsinning IQ- spektri



$\text{Ni}(\text{gly})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ning IQ-spektri



Ni(gly)₂ · 2FA · 5H₂O ning IQ-spektri

Xulosa. Metall glitsinatlari rux, mis(II), nikel(II) va kobalt(II)lar bilan, hamda formamid bilan aralash ligandli kompleks birikmalarining sintez usuli ishlab chiqildi. Sintez qilingan kompleks birikmalarning tarkibi, tuzilishi va xossalari fizik-kimyoviy metodlar: element tahlil, IQ-spektroskopiya, termik tahlil va rentgenstrukturaviy analiz usullari yordamida o'rganildi. Glitsin bidentat, formamid molekulasida monodentat koordinatsiyaga uchrashi ko'rsatildi. Glitsin-metall-formamid L:M:L 2:1:2 nisbatda birikishi aniqlandi. Sintez qilingan kompleks birikmalar kristallogidrat ko'rinishda uchrashi ko'rsatib berildi.

ADABIYOTLAR

1. Интернет. <http://www.chemport.ru>.
2. Алексеев Б.Л., Самуйлова И. С. Комплексообразование в системах кобальт(II)-глицин-бета-лактамы антибиотиков // Журн. неорг.хим., 2008, т 53, № 2.370-372 б.
3. Grinbirg I.P. Spectral and Thermal Studies of Mn(II) complexes with Dichlorobenzoic Acids.// Polish J. Chem.-1946. - V.73. -p. 1415-1421.
4. Вандышев В. Н. Термохимическая характеристика растворов Ni(NO₃)₂ в смесях вода-формамид-L-аланин при 298 К // Журн. неорг. хим., 2010, Т 55, № 2, 350-352 б.
5. Бэрдон А.А. Спутник химика. М.: Мир, 1974. 437-444 б.
6. Зайцев П.М., Энгел Айрес В.В., Канте С.А., Дорофеева Г.И., Затикиан М.А, Венковский Н.У. Исследование методом переменного тока полярографии координации глицина. Гистидина и лимонной кислоты в комплексных соединениях меди(II) // Журн.коорд. хим. 1999, Т 25. № 5. 365-169 б.
7. Мухитдинова Н.А., Исмаилова Г.М. Комплексные соединения магния с глицином.// Узб.хим.журн. -1988. -№5. 63-64 б.
8. Крутько О.М., Полякова Л.В., Комарова Л.Ф. Исследование смешанно-лигандных комплексов меди и никеля полярографическим методом. Журн.Химия растительного сырья. АГУ, 1999, №2, 163-168б.
9. Анушкина А.С., Чыгаров Ф.М. и др. Координационные соединения Cu(II) с L-норадреналин -α-аминокислотами. Журн. Коорд. хим. 1989, Т-15, №8, 1098 б.
10. Азизов Т.А., Дусматова А.Д., Шарипов Х.Т., Парпиев Н.А. Синтез и исследование координационных соединений сукцината цинка с никотиномидом.// Узб.хим.журн. -1999. -№1. 3-5 б.



УДК: 547.233.3

Бахтиёр БЎРИХОНОВ,
Қарши давлат университети катта ўқитувчиси, PhD
Турсунали ХОЛИҚОВ,
ЎзМУ доценти, к.ф.д.
Ҳабибулло ТОЖИМУҲАМЕДОВ,
ЎзМУ профессори, к.ф.н.
Анвар АБДУШУКУРОВ,
ЎзМУ кимё факультети профессори, к.ф.д.
Рузигул ҚУВОНДИҚОВА,
Қарши давлат университети талабаси
E-mail: borixonov90@mail.ru

ЎзФА Биорганик кимё институти катта илмий ходими к.ф.д. Матчанов А. Д. тақризи асосида

SYNTHESIS OF DIETYLETHANOLAMIN BASED QUANTUM AMMONIUM SALTS

Abstract

Reactions of diethylethanolamine with monochloroacetic acid with butyl, pentyl, hexyl, heptyl, nonyl, decyl and benzyl esters were performed. As a result of the synthesis, quaternary ammonium salts were obtained. The resulting salts were purified using the recrystallization method. Quaternary ammonium salts are compounds with high biological activity and are used in agriculture, industry as anti-corrosion inhibitors and in medicine. The structure of the obtained new compounds was analyzed using spectra of physicochemical analysis (IR, NMR).

Key words: diethylethanolamine, monochloroacetic acid esters, ethanol, acetone, ethyl acetate, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, nonyl alcohol.

СИНТЕЗ ЧЕТВЕРТЫХ СОЛЕЙ АММОНИЯ НА ОСНОВЕ ДИЭТИЛЭТАНОЛАМИНА

Аннотация

Проведены реакции диэтилэтанолamina с бутиловым, пентиловым, гексиловым, гептиловым, нониловым, дециловым и бензиловым эфирами монохлоруксусной кислотой. В результате синтеза были получены соли четвертичного аммония. Полученные соли очищали методом перекристаллизации. Соли четвертичного аммония - это соединения с высокой биологической активностью, которые используются в сельском хозяйстве, промышленности в качестве ингибиторов коррозии и в медицине. Строение полученных новых соединений проанализировано с помощью спектров физико-химического анализа (ИК, ЯМР).

Ключевые слова: диэтилэтанолamin, эфиры монохлоруксусной кислоты, этанол, ацетон, этилацетат, бутанол, пентанол, гексанол, гептанол, октанол, нониловый спирт.

ДИЭТИЛЭТАНОЛАМИН АСОСИДА ТЎРТЛАМЧИ АММОНИЙ ТУЗЛАРИ СИНТЕЗИ

Аннотация

Диэтилэтанолamin билан монохлорсирка кислотасининг бутил, пентил, гексил, гептил, нонил, децил ва бензил эфирлари билан реакциялари олиб борилди. Олиб борилган синтезлар натижасида тўртламчи аммоний тузлари олинди. Олинган тузларни қайта кристаллаш усули ёрдамида тозаланди. Тўртламчи аммоний тузлари биологик фаоллиги юқори бирикмалар ҳисобланиб кишлоқ хўжалигида, саноатда коррозия қарши ингибиторлар сифатида ва тиббиётда қўлланиладиган бирикмалар ҳисобланади. Олинган янги бирикмаларни тузилишини физик-кимёвий таҳлиллар (ИК, ЯМР) спектрлари ёрдамида таҳлил қилинди.

Калит сўзлар: диэтилэтанолamin, монохлорсирка кислота эфирлари, этанол, ацетон, этилацетат, бутанол, пентанол, гексанол, гептанол, октанол, нонил спирти.

Қириш. Танадаги микроблар сабабли юзага келадиган яраларнинг самарали ва тез битиши асосий қийинчилик бўлиб қолмоқда, ярани қопламалар билан қоплаш нам ва иссиқ муҳитни таъминловчи мембранани ҳосил қилиш, шикастланган тўқималар учун истикболли йўналишлардан бири ҳисобланади. Тўртламчи аммоний тузларининг кимёвий хоссалари ва микробларга қарши хоссасидан яраларни даволашда самарали қопламалар ҳосил қилиш учун фойдаланилади [1., 2., 3., 4.].

Диметиламиноэтилметакрилатни бутилбромид, додецилбромид, гексадецилбромид ва бензилхлоридлар билан таъсири натижасида олинган тўртламчи аммоний тузлари ҳам ушбу микроорганизмларга қарши синовдан ўтказилган [5].

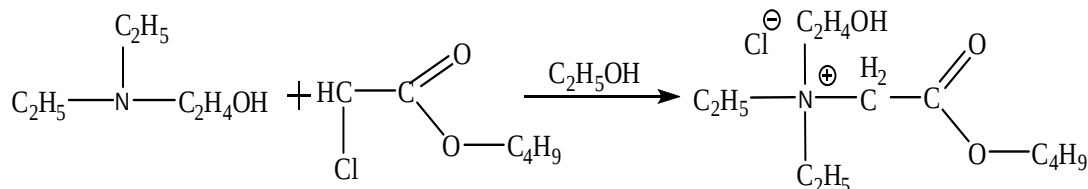
Таҷриба қисми:

Монохлорсирка кислота эфирини ҳайдаб реакцияга тайёрлаб олинди. N,N-диэтилэтанолaminни тозалаб реакцияга тайёрлаб олинди. Ҳажми 50 мл бўлган туби юмалоқ қолбага монохлорсирка кислота эфиридан 0.05 мол олиб N,N-диэтилэтанолaminда эритиб олинди ва унга 0.025 мол хлорсирка кислота эфирининг ушбу эритувчидаги эритмаси

(моль нисбати 1:2) оҳисталик билан қўйилади. Сўнгра реакцион аралашма тўхтовсиз аралаштириб турилган ҳолда 50-60⁰ С ҳароратда 2-4 соат давомида қиздирилади.

Тажриба тугагандан кейин спиртни паст босимда ҳайдалди ва маҳсулот қуриштириш учун эксикаторга 24 соатга қўйилди. Эксикаторда нинасимон рангсиз кристаллар ҳосил бўлди. Олинган кристаллар метанол ва сувнинг 5:1 нисбатдаги аралашмасида қайта кристаллаб олинди. Маҳсулот унумини ҳисоблаш учун қуриган массани тарозидан тортишди.

2-Бутокси-N,N-диэтил-N-(2-гидроксиэтил)-2-оксоэтан аммоний хлорид синтези:

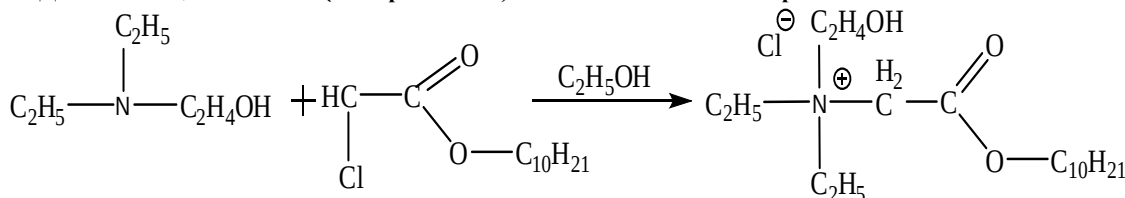


2-Бутокси-N,N-диэтил-N-(2-гидроксиэтил)-2-оксоэтан аммоний хлорид тузининг унуми (5,68 г) 85% . Суёққилиш ҳарорати=213⁰С

ИК спектри – 2678-2650 см⁻¹ ютилиш соҳасида тўртламчи азотга ҳос бўлган ўртача кучли интенсив валент тераниш кузатилади. 2956 см⁻¹ ютилиш соҳасида ассиметрик СН₃- боғланишни кўрсатади бунда мураккаб эфирга боғланган пентил радикали борлигини билдиради. 1720 см⁻¹ ютилиш соҳасида С=О боғланиш учун кучли интенсив валент тебранишни кўрсатади.

¹Н ЯМР спектри (400 МГц, CD₃OD, δ, м.д., J/Гц): - 0.87 (т, 3Н, CH₃CH₂), 1.24 (м, 8Н, CH₂), 1.69 (м, 2Н, CH₂), 3.12 (с, 3Н, CH₃N), 3.27 (м, 2Н, CH₂-1), 3.48 (м, 4Н), 3.84 (т, 4Н, CH₂), 5.4 (с, 2Н, OH)

2-Децилокси-N,N-диэтил-N-(2-гидроксиэтил)-2-оксоэтан аммоний хлориднинг синтези.

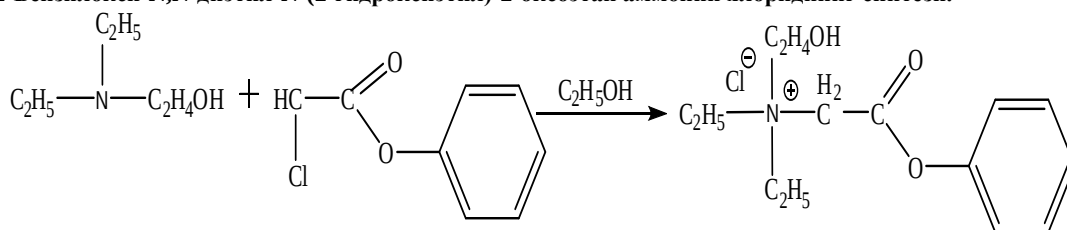


2-Децилокси-N,N-диэтил-N-(2-гидроксиэтил)-2-оксоэтан аммоний хлорид тузининг унуми (3,3 г) 76% . Суёққилиш ҳарорати=214⁰С

ИК спектри - 2892 см⁻¹ соҳадаги ютилиш чизиклари мос равишда метилен гуруҳининг тебранишига тегишли. Ярим кенг ва интенсивлиги нисбатан юқори бўлган 1265-1310 см⁻¹ ютилиш чизиклари карбоксил гуруҳидаги С-О боғининг валент тебранишлари туфайли юзага келган. 1093 см⁻¹ частотали чизик эса СН₂-О боғининг валент тебранишлари натижасида ҳосил бўлган. 2968 см⁻¹ тебраниш соҳасида метил гуруҳининг валент тебранишлари туфайли юзага келган ютилиш чизигини кузатиш мумкин. Метил гуруҳининг ассиметрик ва симметрик деформацион тебранишлари натижасида юзага келган ютилиш чизиклари спектрнинг 1473-1356 см⁻¹ оралиғидаги соҳасига тўғри келади.

¹Н ЯМР спектри (400 МГц, CD₃OD, δ, м.д., J/Гц): - 9.67 (д, J = 5.9, 1.5, 1Н), 9.51 (д, J = 8.3, 1.2, 1Н), 8.59 (дд, J = 8.4, 1.3, 1Н), 5.54-8.49 (м, 1Н), 8.36 (дд, J = 8.2, 5.9, 1Н), 8.22 (м, 3Н), 8.07 (дд, J = 8.2, 7.0, 1Н), 7.84 (м, 1Н), 7.71 (т, J = 7.4, 2Н), 7.16 (с, 2Н).

2-Бензилокси-N,N-диэтил-N-(2-гидроксиэтил)-2-оксоэтан аммоний хлориднинг синтези.



2-Бензилокси-N,N-диэтил-N-(2-гидроксиэтил)-2-оксоэтан аммоний хлорид тузининг унуми (2,9 г) 77% . Суёққилиш ҳарорати=226⁰С.

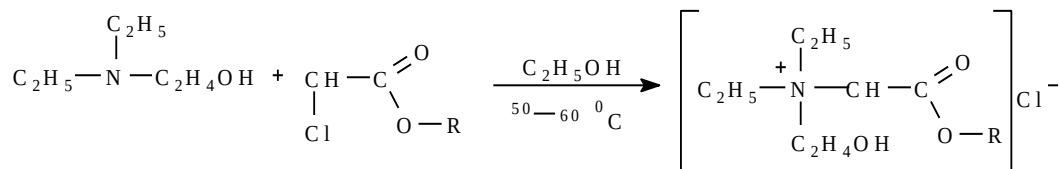
ИК спектри - 704,42 см⁻¹ соҳада ароматик ҳалқадаги СН-гуруҳларининг валент тебранишларини кўрсатади. 1420 см⁻¹ соҳада ароматик ҳалқадаги С=С боғининг валент тебранишларига тегишли бўлган ўртача тебранишлари кузатилади. Функционал гуруҳлар тебраниш соҳаси бўлган 1674-1669 см⁻¹ соҳада мураккаб эфир боғининг С=О гуруҳига тегишли кучли тебранишлари кузатилади.

¹Н ЯМР спектри (400 МГц, CD₃OD, δ, м.д., J/Гц): - 3.42 - 3.33 (м, 2 Н), 2.50 - 2.30 (м, 7 Н). 1.74 - 1.70 (м, 1 Н) 1.50 - 1.40 (м, 6 Н), 1.34 - 1.24 (м, 6 Н), 0.91 - 0.84 (м, 12 Н)

Диэтилэтанолламин ва монохлорсирка кислота эфирлари билан олиб борилган реакцияларда ҳам юқори натижаларга эришилди. Олинган тузларни юқоридаги методлар ёрдамида тозалаб маҳсулотларнинг унумлари топилиди.

Натижалар ва уларнинг таҳлили. Диэтил-этанолламин билан монохлорсирка кислотаси эфирларининг реакциясини амалга ошириш учун монохлорсирка кислота эфирларини ҳайдаб тозалаб олдик. Реакция маҳсулотининг унумига эритувчилар, ҳарорат ва реакцияни вақтининг таъсирини ўрганиш мақсадида ушбу параметрларни ўзгартирган ҳолда реакциялар олиб бордик.

Реакция тенгламаси қуйидагича:



Ушбу тажрибаларда эритувчилар сифатида этанол, ацетон ва этилацетатни танладик ва диэтил-этаноламинни эритувчиларда эритиб унинг устига монохлорсирка кислотасининг эфирларини томчилатиб кўшиб турдик. Дастлаб реакцияларнинг натижалари унумига ҳароратнинг таъсирини ўргандик. Адабиётларда тўртламчи аммоний тузларини олиш учун паст ҳароратларнинг қулай бўлиши келтириб ўтилган [6]. Шунинг учун реакциялар асосан паст (30-40 °С, 50-60°С, 80-90 °С) ҳароратларда олиб борилди ва олинган натижалар таққосланди. Қуйида келтирилган графикдан кўришимиз мумкинки 50-60 °С да юқори натижаларга эришилди.

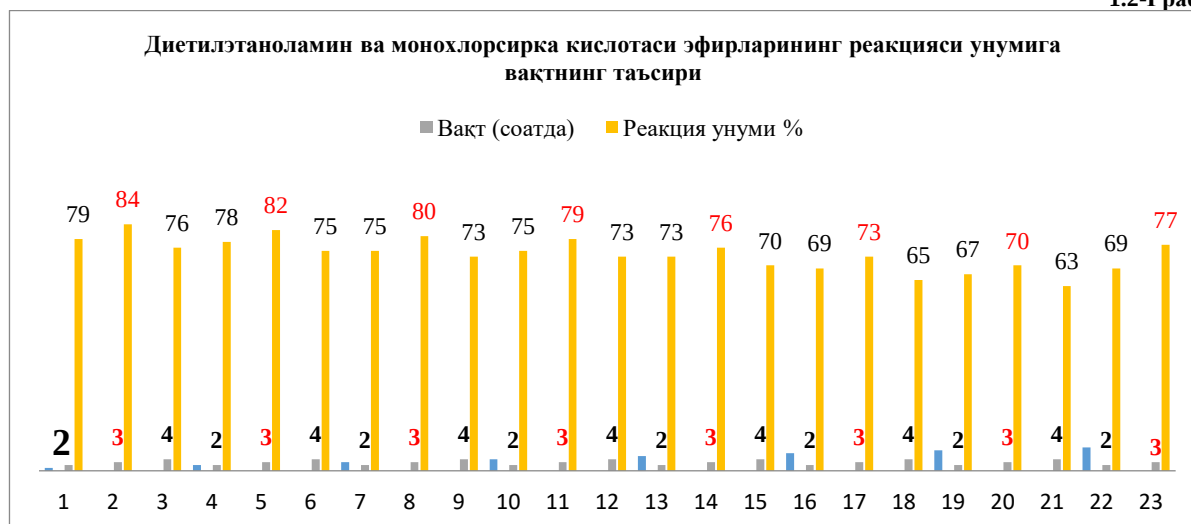
1.1-График



Юқоридаги реакцияларни амалга ошириш учун диэтилэтаноламинни 160 °С да мой ҳаммомида ҳайдаб тозалаб олинди, сўнгра монохлорсирка кислотасининг эфирлари билан реакциялари олиб борилди.

Реакцияларда маҳсулотлар унумига реакция давомийлигининг таъсирини ўрганиш мақсадида реакцияларни турли хил вақтларда олиб борилди. Бунда тажрибаларни 2, 4, 6 (соат) вақтлар оралиғида олиб борилди, натижалардан шунини кўриш мумкинки 3 соат давомида олиб борилган реакциялар маҳсулотлари унуми юқори бўлди.

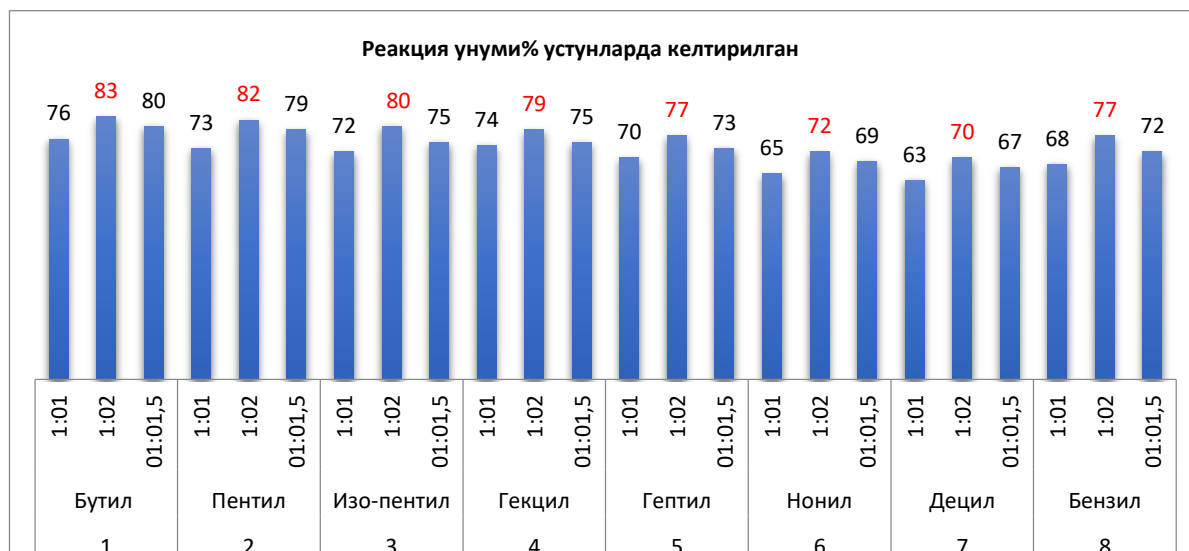
1.2-График



Реакцияларни 4 соат давомида олиб борганимизда маҳсулотлар унуми пасайишига олиб келди. Бунга сабаби ҳосил бўлган тузларнинг узоқ вақт ҳарорат таъсирида бўлиши натижасида кимёвий ўзгаришларга учраши яъни қисман парчаланishiдир.

Диэтилэтаноламин ва монохлорсирка кислотасининг эфирлари реакцияси натижасида олинган тўртламчи аммоний тузларининг унумига диэтилэтаноламин ва МХСК эфирларининг моль нисбатлари ўрганилди. Олинган натижалар қуйидаги графикда ифодаланган.

1.3-График (номи қани?)



Олинган натажалардан кўринадики реагентларнинг моль микдорлари 1:2 нисбатда олинганда самарали натижаларга эришилди.

Ўтказилган тажрибалар натижасида диэтилэтанолламиннинг монохлорсика кислотаси эфирлари билан реакциялари ўрганилди ва олинган натижалар таққосланди, улардан шуни хулоса қилиши мумкинки ушбу реакцияларни асосан 40-60⁰ ҳароратда этанол эритувчисида 3 соат давомида олиб бориш энг қулай шароит бўлиши мумкин экан. Олинган натижалар умумлаштирилган ҳолда қуйидаги жадвалда келтирилган.

1.1-Жадвал

Диэтилэтанолламин ва монохлорсика кислотаси эфирларининг реакциясининг оптимал шароитлари ва унумлари

№	Учламчи амин	Монохлорсика кислотаси эфирлари	Эритувчи	Реакция вақти	Реагентларнинг моль нисбатлари	Реакция ҳарорати °C	Реакция унуми %
1	Диэтилэтанолламин	бутил	Этанол	3	1:2	60	85
2		пентил	Этанол	3	1:2	60	84
3		Изо-пентил	Этанол	3	1:2	60	82
4		гексил	Этанол	3	1:2	60	80
5		гептил	Этанол	3	1:2	60	78
6		нонил	Этанол	3	1:2	60	76
7		децил	Этанол	3	1:2	60	72
8		бензил	Этанол	3	1:2	60	77

Шунингдек, монохлорсика кислота эфирларининг нисбий реакция қобилияти солиштирилганда бутил, кентил ва гексил эфирларда унумнинг бошқаларига нисбатан юқори бўлиши аниқланди. Демак олиб борилган тажрибалар натижасида ушбу реакциялар учун оптимал шароитлари ўрганилиб юқори унум билан чиқадиган реакциялар шароитлари белгилаб олинди ва олинган бирикмалар физик-кимёвий усуллар ёрдамида таҳлил қилинди.

АДАБИЁТЛАР

1. Boateng J. S. et al. Wholesale CE High Quality 22 Awg Wire Products Cheap Price-Bluekin Industries Limited: a review //Journal of Pharmaceutical Sciences. – 2008. – Т. 97. – №. 8. – С. 2892-2923.
2. Pawar H. V. et al. Comparison of in vitro antibacterial activity of streptomycin-diclofenac loaded composite biomaterial dressings with commercial silver based antimicrobial wound dressings //International journal of biological macromolecules. – 2019. – Т. 121. – С. 191-199.
3. Алекберова И.А. Исследование ингибирующей способности четвертичных солей аминов // Тезисы докладов. Москва. -2010. -С.181.
4. Jiao Y. et al. Quaternary ammonium-based biomedical materials: State-of-the-art, toxicological aspects and antimicrobial resistance //Progress in Polymer Science. – 2017. – Т. 71. – С. 53-90.
5. Lu G., Wu D., Fu R. Studies on the synthesis and antibacterial activities of polymeric quaternary ammonium salts from dimethylaminoethyl methacrylate //Reactive and Functional Polymers. – 2007. – Т. 67. – №. 4. – С. 355-366.



Golibjon DOLIYEV,
Namangan davlat universiteti k.f.(PhD)d. dotsenti
Abduraxim ABDUXAYEV,
Namangan davlat universiteti o'qituvchisi
Olimjon ABDULLAYEV,
Namangan davlat universiteti k.f.n. dotsenti
Sobir MAMAJANOV,
Namangan davlat universiteti k.f.n. dotsenti
Tursunboy SARIMSAKOV,
Namangan davlat universiteti 4 kurs talabasi

GREASE COMPOSITE EXTRACTION TECHNOLOGY FOR STRETCHING STEEL WIRE FROM LOCAL RAW MATERIALS

Annotation

Dry lubricant obtained on the basis of local cheese is used for processing and drawing metals prepared from the following components: sodium soap, natriy sulphate Na_2SO_4 5.0-20.0; bura $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0.1-5.0 and talc. At present, the pilot-test work was carried out at a private company "DAVR METALL" in Namangan.

Key words: borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, sodium sulfate Na_2SO_4 5.0-20.0, sodium tripolyphosphate $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, sodium carbonate Na_2CO_3 modification, stearic acid, calcium stearate, magnesium MgO .

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУХОГО СМАЗОЧНОГО КОМПОЗИТА ПРИ ОБРАБОТКЕ КАТАНКИ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ

Аннотация

Сухая смазка полученная на основе местного сырья используется для переработки и волочении металлов приготовленного из следующих компонентов: натриевое мыло, сернокислый натрий Na_2SO_4 5,0-20,0; бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0,1-5,0 и тальк. В настоящее время проведён опытно-испытательную работу на частном фирме "ДАВР МЕТАЛЛ" г.Намангана.

Ключевые слова: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, сульфат натрия Na_2SO_4 5,0-20,0, триполифосфат натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, модификация карбоната натрия Na_2CO_3 , стеариновая кислота, стеарат кальция, магний MgO .

MAHALLIY HOMASHYO ASOSIDAGI PO'LAT SIMLARNI QAYTA ISHLASHDA QURUQ SURKOV KOMPOZIT O'LIH TEHNOLOGIYASI

Annotatsiya

maxalliy xom ashyo asosida olingan quruq surkov kompozitlari metallarni qayta ishlashda va cho'zishga asoslangan bo'lib bu kompozitsiyalarni tayyorlashda asosan natriyli sovun, natriy sulfat Na_2SO_4 5,0-20,0; bura $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0,1-5,0 va tal'k aralashmalaridan tayyorlangan. Xozirda Namangan shaxridagi "DAVR METALL" xususiy korxonasida tajriba-sinovdan o'tkazilgan.

Kalit so'zlar: bura $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, natriy sulfat Na_2SO_4 5,0-20,0, natriya tripolifosfat $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, natriy karbonat Na_2CO_3 modifikatsiyalash, Stearin kislota, kal'tsiy stearate, magneziya MgO

Introduction: By the second half of the twentieth century, wire was stretched using the first methods of metal processing (ferrous metallurgy, electrical engineering, cables, mechanical engineering). The first method of stretching a steel wire is by passing it through a tapered hole in a device. Wire production was available in almost all ferrous and non-ferrous metal factories of the former Soviet Union, as well as in machine shops of various specialties. The number of such devices and sections exceeded 100. In the first method, strong friction occurred due to the use of dry marmot oils when stretching the wire. Soap granules were used to stretch coarse and medium wires (1-8 mm) and oil and emulsions were used to stretch fine and thin wires (less than 1 mm). The first method implemented a driving mode called border mode.

Purpose of research: Boundary friction disables the device; increases the tensile strength, which increases the power consumption when the wires are stretched. Before the invention of new technologies for stretching steel and copper wires, the first method of stretching wire was used at all enterprises of the Commonwealth. Currently, new technologies have been developed for metal processing using dry marmot composites of various compositions for wire stretching.

Methods and object of research: In particular, dry Surkov oils of the following composition have been developed to lengthen the welding wire, for example, %: five molecules of aqueous boron (pentahydrate) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 60.0-90.0; sodium tripolyphosphate $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ - 8.0-12.0; trisodium phosphate Na_3PO_4 - 8.0-12.0; sodium sulfate Na_2SO_4 - 13.0-35.0; sodium carbonate Na_2CO_3 - 3.0-11.2; bone glue (flesh, wood) - 0.01-1.0; the rest is water (Patent RU 2197560, S23S 22/00, V21S 9/00, publ. 27.01.2003). The disadvantage of this composite is that it is expensive, requires the use of soap for additional lubrication, and cannot be used in the manufacture of wire from mechanically cleaned rods. To stretch the wire, a dry surkov composite is used, for example, %: soda ash Na_2CO_3 5.0-20.0; sodium nitrite NaNO_2 0.5-7.0; sodium sulfate Na_2SO_4 5.0-20.0; borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0.1-5.0; magnesium (activated) MgO 1.0-5.0; boron nitride BN 0.05-3.0; is a part of costaric acid S17N 35SOON - o (Patent RU 2190693, S23S 22/00, V21S 9/02, publ. 2002.10.10). The disadvantage of the known dry Surkov composite is that it

can be applied only by phosphating and cannot be used in the process of drawing the wire after mechanical cleaning of the rods from scale. An analysis of the literature shows that the Surkov composites used in metalworking have various disadvantages, despite the review. [2-6] The availability of raw materials for the production of dry lubricant compositions in the country determines the possibility of producing various chemical reagents, independence from raw materials, the use of local secondary products and, as a consequence, the production of inexpensive products.

The proposed dry lubricating compositions ensure that the quality of the metal does not deteriorate during the elongation process and that elongation is smooth.

Today, such dry marmot compositions are not produced in Uzbekistan, therefore they are imported from foreign countries such as China, Russia and Ukraine. As a result of the introduction of this technology and the launch of production on the basis of local raw materials, products of a new type will be produced. This, in turn, leads to the production of import-substituting products and savings in foreign exchange reserves. In addition, 86% of the raw material used in the production of dry marmot composition is available in the country. The product is environmentally friendly and no less effective than analogues. Optimal conditions have been developed for obtaining dry marmot compositions used in the processing of non-ferrous and ferrous metals on the basis of local secondary raw materials. Their production is carried out in simple standard reactors. This, in turn, testifies to the simplicity of the process.

The uniqueness of the project is that a new technological line will be created and new products for the country will be launched using expensive raw materials (or products) from cheap raw materials and using less complex, conventional equipment of the chemical industry.

The introduction of the proposed technology will lead to the production of new products for the metalworking industry. As a result, the economic performance of the manufacturing enterprise will grow. In steel wire manufacturing, a larger diameter wire is made by stretching a larger diameter steel wire. The process is based on passing a large diameter wire through a smaller diameter hole, that is, a filler.

The results obtained and their discussion: Modification of all types of marmot composites is possible. This is done by changing the basic parameters of Surkov composites or by adding special additional components. Technology and composition of the above 4 types of marmots



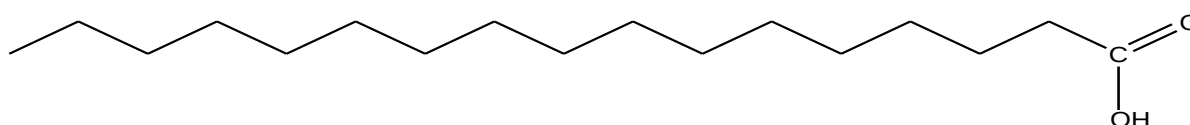
Figure 1. No lubricant composite used

If the drawing process is carried out using a Surkov composite, then in an enlarged form the product can be as follows. [9]



Figure 2. Composite matter of dry lubrication

Stearic acid is a saturated monobasic fatty acid containing $S_3-(S_2)_{16}-COON$ ($C_{17}N_{35}COON$).



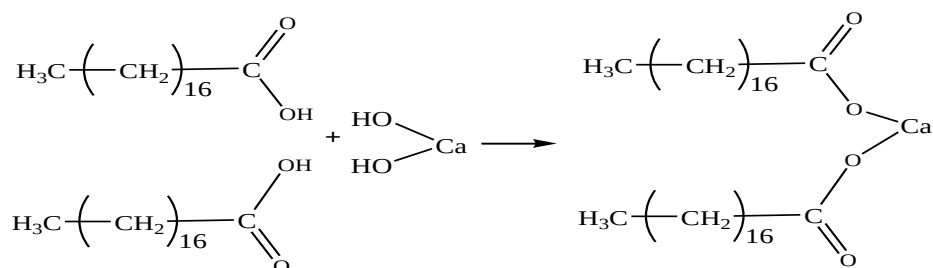
Stearic acid is obtained mainly by hydrolysis of fats in industry. Stearic acid is oily, solid at room temperature.

We hydrolyzed stearic acid in an acidic environment in the laboratory. Stearic acid rises to the surface of the solution and is removed with filter paper. The resulting acid is dehydrated in a drying oven before reaching the melting point.

The resulting stearic acid was extracted and dried again. It turned out that its water content is 28%. Upon thawing, re-solidification and weighing at temperatures above $100^{\circ}C$, we found that the mass decreased by 5%. It turns out that our stearic acid contains $28 + 5 = 33\%$ moisture.

Synthesis of calcium stearate: 32 grams of stearic acid obtained in the above experiment, the mass of calcium hydroxide required to convert this acid to calcium stearate, is determined by the reaction equation (Fig. 3).

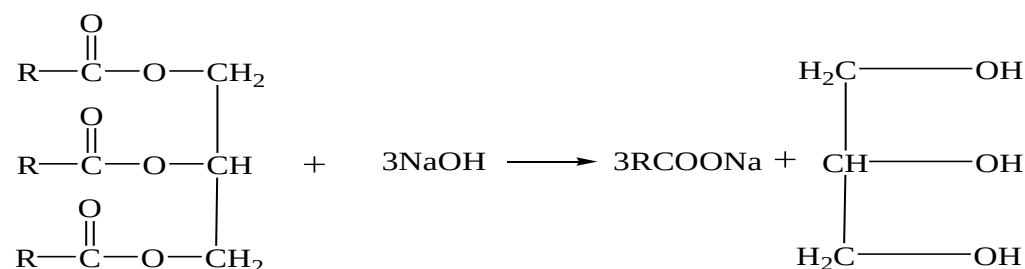
To carry out the saponification reaction, the synthesized stearic acid was added to a heat-resistant vessel, melted, and heated to approximately $120-140^{\circ}C$ until liquefied.



The heated saturated fatty acid was sprayed with alkali and stirred vigorously, taking little precautions. The resulting calcium soap has a higher melting point than fatty acids, so it hardens and begins to separate. When the container is tilted, calcium stearate collects at the top of the container and alkali is added to the liquid fatty acid at the bottom. This is how the process continues.

At the end of the process, the calcium soap is collected and weighed.

Determining the Amount of Water in Soap: Soap is a metal salt of fatty acids that is produced by a saponification reaction. In this process, fats undergo alkaline hydrolysis



It is composed of P-radical fatty acids.

Soap is one of the most common types of drywall composites used to stretch steel wire.



Figure 3. Salt of Ca stearate

All dry marmot composites proposed in the study contain laundry soap containing 65-70% fatty acids. Soap is a surfactant and also the most suitable component for a marmot composite. This was also mentioned in the literature review. Calcium stearate and sodium soap are also added to motor oils. To do this, they serve as a marmot composite for engine pistons.

Product preparation: To prepare the composite, Surkov first chose high-quality laundry soap and scraped it off with a special scraper. The shavings contain a large amount (15-30%) of water, and it is recommended to use a drying cabinet to partially get rid of it. If oven drying is not possible, it can also be dried outdoors in the sun.



Figure 4: Dried Waste Soap

This dried mass contains some water, which is completely removed during the thawing process.

For the experiment, 400 g of soap was obtained. After drying, the balance was weighed and weighed 328 g. It can be seen that the soap used contains 18% moisture (Figure 4).

When the soap was diluted and weighed again, it weighed 312 g. It can be seen that the soap has a moisture content of $400 - 312 = 88$, $88/400 = 0.22$ by weight. The bottom line is that the soap contained 22% water.

Composite preparation: The quantitative composition of the substances was obtained in the following percentages with respect to weight. Calcium stearate is obtained at 20%, oats at 23%, borax at 4%, talc at 5%, kaolin at 5%, iron oxide (III) at 5%, lime powder (CaO) at 20%, potassium fluoride at 8% (fig. 5). Calcium stearate was added to the sand bath and heated slowly. It is important to ensure that the temperature does not exceed 190°C . When the calcium stearate is completely dissolved, add the soap powder and dissolve it completely. Then the remaining ingredients were added to the mass one by one and mixed vigorously. The additional components were mixed with the completely oily liquid to form a homogeneous system for 120 minutes.

The product cooled down and began to solidify into a monolith. The resulting monolithic product was ground in a porcelain mortar and pulverized.

The most important parameter of the Surkov composite is its adhesion to the surface of the steel wire. For testing, a powder-coated steel wire was placed on the Surkov composite. Then the powder was applied in a thin layer to the surface of the steel wire.

**Figure 5. Ingredients for a lubricant composite**

An increase in the amount of talc, magnesite and kaolin in the composition, obtaining a fraction of 300-400 microns or less, accelerates the adhesion of the product to the metal wire, improves the adhesion of the product to the metal wire, prevents the appearance of corrosion metal and improves the quality of the elongated wire. Surkov composite does not boil at high melting temperatures, does not decompose, does not crumble upon elongation.

Conclusion: The proposed product serves as a dry marmot composition when drawing steel wire of various shapes. Product wiring

does not adversely affect the quality of the metal during the elongation process and ensures smooth elongation. In addition, wire stretching brings great economic benefits to the company while reducing costs.

REFERENCES

1. Болховитинов Н.Ф. Металловедение и термическая обработка Издание 6, 1995, 505 с.
2. Грудев А.П. Трение и смазки при обработке металлов давлением Справочник, 1982, 311 с.
3. Браутман Л.Н. Композиционные материалы с металлической матрицей Т4, 1978, 504 с. Арзамасов Б.Н. Материаловедение, 2002, 657 с.
4. Туманов А.Т. Конструкционные материалы Энциклопедия, 1965, 527 с.
5. Ю. А. Аксенов, И. О. Башкин, В. Колмогоров и др. Влияние водорода на пластичность и сопротивление деформациям технического титана ВТ10 при температурах до 750°C . // Физика металлов и материаловедение, Том 67, вып. 5, 1989, с. 993-999.
6. Патент RU 2188226, C10M 125/00, опубл. 2002.08.27
7. <http://www.mash.oglib.ru/milniystrujka.php>
8. <http://www.profznanie.com/22258.htm>
9. Арзамасов Б.Н. Материаловедение, 2002, 657 с.
10. Туманов А.Т. Энциклопедия строительных материалов, 1995 г.



УДК: 159.9(575.1)

Алишер ИШАНКУЛОВ,

Самарқанд давлат университети таянч докторанти

E-mail:ishankulov-alisher@mail.ru

Қадритдин ХАЛИЛОВ,

Самарқанд давлат университети доценти

E-mail:qadriddin@mail.ru

Юрий ГАЛЯМЕТДИНОВ,

Қозон миллий тадқиқот технологиялар университети (Россия) профессори

E-mail:yugal2002@mail.ru

Нурали МУХАМАДИЕВ,

Самарқанд давлат университети профессори

E-mail:m_nurali@mail.ru

SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF MODIFIED HYBRID CdSe/ZnS QUANTUM DOTS

Abstract

CdSe and CdSe/ZnS hybrid quantum dots stabilized with oleic acid were obtained by the colloidal method and their optical properties were studied. The average nanoparticle size, determined by the exciton absorption peak, was 3.7 nm. By growing a ZnS shell onto the surface of CdSe nanoparticles, CdSe/ZnS core-shell hybrids are synthesized. It was shown that during the growth process, the size of the CdSe core decreases to 2.8 nm. As a result, the absorption and emission peaks of CdSe/ZnS quantum dots shift to the short-wavelength region. It was also observed that the shape of the crystals of the hybrid CdSe/ZnS nanoparticles remained spherical. The obtained nanoparticles are used in surface modification reactions by replacing the stabilizer. It is shown that surface modification leads to a change in the hydrodynamic size of quantum dots, due to the difference in the lengths of the molecules used in the reactions.

Key words: quantum dots, colloidal synthesis, cadmium selenide, zinc sulfide, core-shell nanoparticles, photoluminescence, ligand change.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИБРИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS

Аннотация

Коллоидным методом синтезирован CdSe и гибридные CdSe/ZnS квантовые точки, стабилизированные олеиновой кислотой. Проведено исследование их морфологических и оптических свойств. Средний размер квантовых наночастиц, определенный по экситонному спектру (пику) поглощения составил 3,7 нм. Путем наращивания оболочки из ZnS на поверхность наночастиц CdSe синтезированы гибридные квантовые точки CdSe/ZnS типа “ядро-оболочка”. Установлено, что в процессе наращивания происходит уменьшение размера ядра CdSe до 2,8 нм. В результате чего экситонные пики спектров поглощения и излучения квантовых точек CdSe/ZnS смещаются в коротковолновую область. Было также обнаружено, что форма кристаллов гибридных наночастиц CdSe/ZnS оставалась сферической. Поверхность полученных наночастиц модифицировали путем замены стабилизатора. Показано, что модификация поверхности приводит к изменению гидродинамического размера квантовых точек в зависимости от параметров используемых молекул.

Ключевые слова: квантовые точки, коллоидный синтез, селенид кадмия (CdSe), сульфид цинка (ZnS), наночастицы типа “ядро-оболочка”, люминесценция, фотолюминесценция, замена лиганда, модификация.

ГИБРИД CdSe/ZnS КВАНТ НУКТАЛАР СИНТЕЗИ, МОДИФИКАЦИЯСИ ВА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ХОССАЛАРИ

Аннотация

Коллоид усулда олинган CdSe ва гибрид CdSe/ZnS квант нукталари олеин кислота билан барқарорлаштирилган ва уларнинг оптик хоссалари ўрганилган. Нанозаррачаларнинг ютилиш спектрлари экситон чўққисига асосан аниқланган ўртача ўлчами $d_3=3,7$ нм ни ташкил этди. CdSe нанозаррачалари сирт юзасида ZnS қобиғини ўстириш орқали CdSe ядросининг ўлчами $d_3=2,8$ нм гача кичрайтиришга эришилди. Натижада, гибрид CdSe/ZnS квант нуктасининг ютилиш ва люминесценция спектри экситон чўққиси тўлқин узунлиги қисқа хулудга қўчиб, гибрид нанозарралар кристалларининг шакли сферик ҳолда сақланиб қолганлиги кузатилди. Коллоид синтез усули асосида олинган гибрид нанозаррачаларнинг стабилизаторлари ўзгартирилиб, жараён сиртни ўзгартириш, барқарорлаштириш реакциялари орқали амалга оширилди. Сирт юзасини барқарорлаштириш реакцияларида қўлланилган молекулаларнинг параметрли (узунлиги) фарқи сабабли ҳосил бўлган квант нукталарнинг гидродинамик ўлчамларининг ўзгаришга олиб келиши аниқланди.

Калит сўзлар: Квант нукта (КН), коллоид синтез, кадмий селенид (CdSe), рух сульфид (ZnS), “ядро-қобик”ли нанозаррачалар, люминесценция, фотолюминесценция, лиганд, стабилизатор, барқарорлаштириш.

Кириш. Люминесценция хоссасини намоён қилувчи яримўтказгичли нанокристаллар, яъни квант нукталар (КН) ўзларининг ноёб оптик – ўлчам хоссалари сабабли турли соҳалар учун истиқболли материалларга айланишган. Улар орасида спектраль хусусиятини яққол намоён қиладиган квант нукталар электроникада яримўтказгич, энергетикада

гальваник элемент, тиббиётда паталогик жараёнлар маркерлари сифатида тадқиқотчилар эътиборини ўзига янада жалб этмоқда [1-3]. Шунинг учун ҳам квант нукталарни синтез қилиш, барқарорлигини таъминлаш, оптик-ўлчам хоссаларини моделлаш ва баҳолаш орқали уларнинг қўлланилиш имкониятларини тадқиқ этиш масалалари долзарб муаммолардан бири бўлиб қолмоқда.

Квант нукталар синтезида ядро тизимини бажарувчи яримўтказгич таркиби ва табиати муҳим рол ўйнайди. Яримўтказгичлар таркибини ўзгартириб керакли диапазонда самарали люминесценцияга эришиш мумкин. КНлар орасида энг кўп ўрганилган нанозаррачалар қаторида яхши люминесценция хоссаларига эга бўлган CdSe ни мисол келтириш мумкин. CdSe ядроси атрофида қобик ўстирилиши асосида “ядро/қобик” ли гибрид КНлар олинмоқда [4]. Гибрид CdSe/ZnS квант нукталарда юқори люминесцент хусусиятни ZnS қобиғи намоён қилади [5]. У кристалл панжарани тўлдириб ядро сиртидаги нуқсонларни камайтиради ва ядро ичидаги зарядларни нанозаррача сирт юзасига чиқишини локализациялаб, уларнинг люминесцентли заррачалар билан боғланишини чеклайди. Бундан ташқари, ядро сиртида ўстирилган қобик КНлар кимёвий барқарорлигини ва фотостабилигини таъминлайди. Таъкидлаш жоизки, КНларни барқарорлаштиришда стабилизаторлар масаласи алоҳида аҳамият касб этади. Бу нафакат нанозарраларнинг маълум бир ўлчамли тақсимланишига, яъни дисперсия даражасига, балки синтезнинг дастлабки босқичларидан бошлаб коллоид КНлар тизимини барқарорлаштиришга боғлиқ бўлади.

Тажрибавий қисм

Кимёвий реактивлар, материаллар ва асбоб-ускуналар

Кадмий оксиди (CdO, 99%, Вектон, Россия), селен (Se, 99%, Reaxim, Россия), олтингугурт кукуни (S, Ленреактив, Россия), рух оксиди (ZnO, 99%, Reaxim, Россия), олеин кислота (ОК, 98%, Ekos, Россия), олеиламин (ODA, 90%, Acros, Белгия), родамин 6G (96%, Ekos, Россия), 1-октадецен ОДЕ (ODE, 90% Acros, Катар), додекантиол-1 (ДТ, 98%, Alfa Aesar, Буюк Британия), дигидролипоат кислотасининг додецил эфири (ДДЛ, 96%, Alfa Aesar, Буюк Британия), толуол (99%, Вектон, Россия), этанол (96%, Вектон, Россия), ацетон (99%, Ekos, Россия).

Ўтилиш спектрлари “Perkin Elmer Instrumental LAMBDA 35” спектрофотометрида олинди, люминесценция спектрлари “ Cary Eclipse (Varian)” спектрофлуориметрида қайд этилди. Синтез жараёнини бошқаришда “TP-350-E (Mirlab)” маркали магнит аралаштиргич қўлланилди.

Квант нукта заррачасининг гидродинамик ўлчамини аниқлаш учун “Malvern Zetasizer Nano” анализаторидан (ёруғлик нури сочилишининг динамик тарқалиши) ҳамда тасвирларни олишда трансмиссион электрон микроскоп (TEM) FEI Morgagni 268 дан фойдаланилди. Ўлчовлар 25°C ҳароратда олиб борилди.

CdSe ва гибрид “ядро/қобик”ли CdSe/ZnS КН лар синтези

Мазкур тадқиқотда CdSe ва гибрид “CdSe/ZnS” квант нукталари синтези адабиётларда баён этилган усулларга мувофиқ бажарилди [6,7]. Коллоид синтез аргон атмосферасида олиб борилди. Дастлабки реактивлар (кадмий ацетат ва селен прекурсори) 1:4 нисбатда олиниб ҳарорат 260°C гача кўтариш шароитида амалга оширилди. Реакцияга киришмай қолган дастлабки моддаларни тозалаш учун этанол ва ацетоннинг 1:1 нисбатдаги аралашмасидан фойдаланилди. Синтез вақти 3, 7, 10 ва 15 минут давомида ўзгартирилиб борилди. Юқори ҳароратли синтез жараёнида кадмий селенид ва гибрид “CdSe/ZnS” нанозаррачаларни олиш учун органик эритувчи октадецен ҳамда стабилизатор сифатида олеин кислотаси қўлланилди. Олинган нанокристалларнинг оптик хоссаларини ўрганиш мақсадида улар органик эритувчида эритилди. Жараёнда CdSe ва гибрид CdSe/ZnS квант нукталар ҳамда толуол 1:30 нисбатда олинди.

CdSe/ZnS КН ларда лиганд алмаштириш жараёни

Синтез қилинган CdSe/ZnS КНларнинг 1 мл ($4,35 \cdot 10^{-5}$ мол/л) толуолдаги эритмасига тегишли лигандлардан (25 мкл ДТ ва 16 мг ДДЛ) қўшилиб 80°C ҳароратда 2 соат давомида аралаштирилди. Кейин аралашма хиралашгунча унга этанол қўшиб центрифугаланди. Олинган КН лар чўкмаси толуолда эритилди. Жараён 3 марта такрорланди.

Натижалар муҳокамаси. Синтез қилинган CdSe КНлар ўтилиш спектрларининг экситон чўққиси 576 нм диапазон тўлқин узунлигида намоён бўлади [8]. ZnS қобиғи ўстирилгандан кейин, спектрдаги экситон чўққининг максимуми қисқа тўлқин узунлиги ҳудудига қараб силжийди (расм 1а). Ўтилиш спектри экситон чўққисининг ҳолатига қараб зарраларнинг ўртача ўлчами қуйидаги полиэмпирик тенглама орқали ҳисобланди [9]:

$$D = (1,6122 \cdot 10^{-9}) \lambda_4 - (2,6575 \cdot 10^{-6}) \lambda_3 + (1,6242 \cdot 10^{-3}) \lambda_2 - 0,4277 \cdot \lambda + 41,57$$

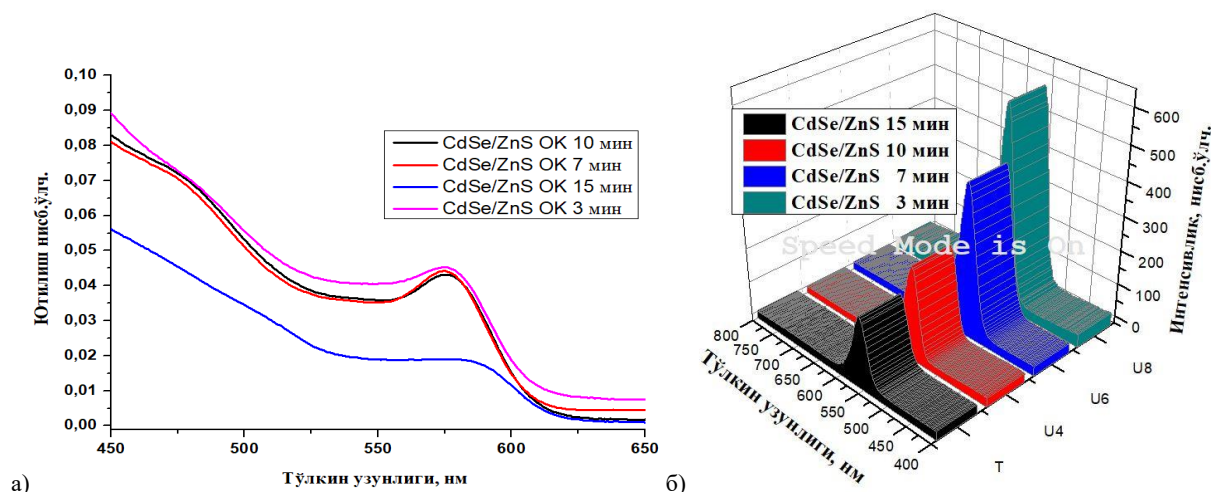
Бу ерда: D-заррача ўлчами (нм), λ - ўтилиш спектрининг биринчи экситон чўққисига мос бўлган тўлқин узунлиги.

Ҳисоблашлар асосида ZnS қобиғининг ўсиш жараёнида кадмий селенид ядросининг сирт юзасида жойлашган кадмий атомлари ионининг рух атомлари ионлари билан алмашилиши натижасида CdSe ядросининг ўлчами 3,7 дан 2,8 нм гача қисқариши аниқланди.

Синтез жараёни вақтларини ўзгартириш асосида олинган нанокристаллар люминесценциясининг спектри 550-650 нм диапазондаги тўлқин узунлигига мос келади (расм 1б). Спектрлардан кўриниб турибдики, люминесценция спектрларининг кенглик диапазони симметриялидир. Бу шундан далолат берадики, синтез қилинган нанозаррачаларда сирт юзаси нуқсонлари жуда кам бўлиб, танланган синтез усули монодисперс ўлчамли квант нукталар олиш имконини бермоқда. Шу билан бирга коллоид квант нукталар фотолюминесценция интенсивлигининг максимуми эса турлича эканлигини ҳам кўриш мумкин (расм 1б).

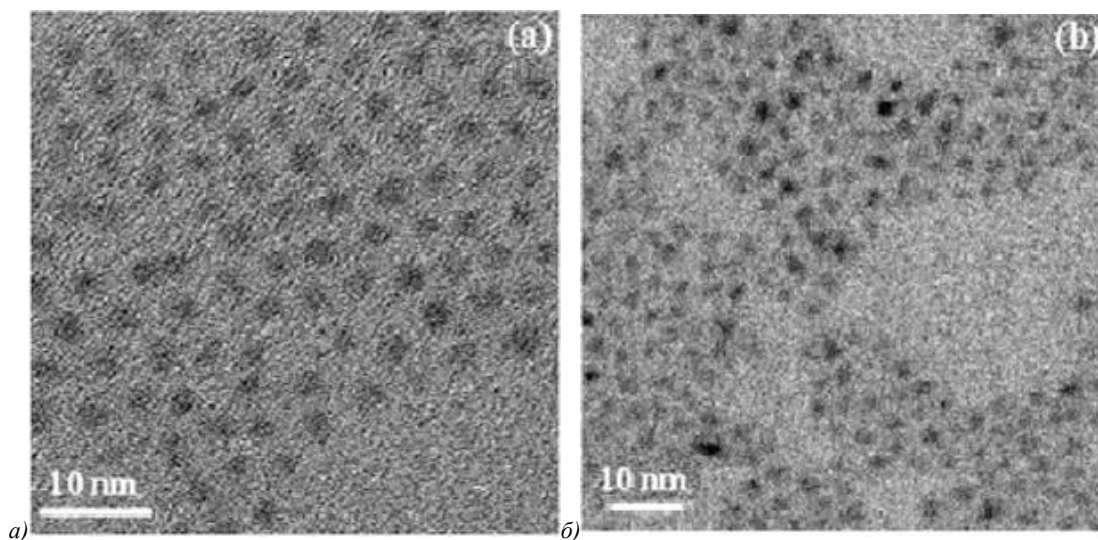
Лигандларни алмаштириш реакцияси гибрид CdSe/ZnS КНлар учун қўлланилди. Лигандларни алмаштириш учун сифатли (монанд) молекулалар, яъни тиол гуруҳ сақлаган додекантиол-1 ва дигидролипоат кислотасининг додецил эфири (ДДЛ) танланди, чунки бу моддалар молекулалари нанозаррача юзасида мустаҳкам боғланиш ҳосил қилаш табиатига эга.

КНлар сирт юзасининг ўзгартирилиши системада нанозаррачалар гидродинамик (ГД) ўлчамининг ҳам ўзгаришига олиб келади. Буни ёруғлик нури сочилишининг динамик тарқалиш маълумотлари таҳлиладан кўриш мумкин (Расм 3). Додекантиол билан қопланган модификацияланган КН ларнинг ўртача ГД ўлчами 8 нм бўлиб, CdSe/ZnS квант нукталарига нисбатан кичикроқдир (9,3 нм). Нанозаррачалар ўлчамининг қисқаришини олеин кислотаси молекуляр узунлигига нисбатан додекантиол молекуласи ўлчамининг кичиклиги билан изохлаш мумкин. ДДЛ ни стабилизатор сифатида қўлланилиши эса КН лар заррачалари ўлчамининг ўсишига (9,6 нм гача) олиб келиши кузатилди.



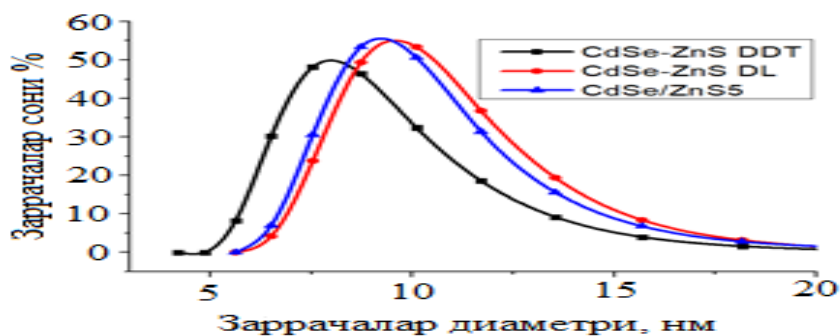
Расм 1. CdSe/ZnS ККНлари турли синтез жараёни вақтидаги ютилиш (а) ва уч ўлчамли люминесценция спектрлари (б) ($\lambda_{\text{қўзғал}}=350\text{nm}$).

Синтез қилинган CdSe ва гибрид CdSe/ZnS квант нуқталарнинг электрон микроскоп (ТЕМ)да олинган тасвирларидан кўриниб турибдики (расм 2) CdSe ядросига нисбатан гибрид CdSe/ZnS КНларнинг бир жинслилиги анча паст бўлиб, аммо нанозаралар кристалларининг шакли сферик ҳолда сақланиб қолганлигини кузатиш мумкин.



Расм 2. CdSe (а) ва гибрид CdSe/ZnS (б) квант нуқталарининг ТЕМ да олинган тасвирлари.

Лигандлар селектив танловида синтез жараёни учун алмаштирилаётган стабилизатордан ортиқча миқдорда олинди. Шу мақсадда КН ларнинг концентрацияси ва ўзига хос сирт юзаси майдони ҳисобланиб, нанозаррачалар сирт юзасида боғланган олеин кислотаси (ОК) молекулаларининг сони ҳамда моль миқдори аниқланди [10,11]. Олеин кислотаси молекулаларини сифатли алмаштириш мақсадида тиол стабилизаторларига нисбатан беш баробар кўп миқдорда ишлатилди.



Расм 3. Турли стабилизаторлар билан қопланган CdSe/ZnS гибрид КНлар ўлчами тақсимланиш диаграммаси

Тадқиқотлар асосида гибрид “CdSe/ZnS” тизимли КНларнинг ютилиш ва люминесценция спектрлари ўрганилди. Олинган гибрид “CdSe/ZnS” КНларнинг монодисперслиги ва нурланиш квант унуми самарадорлиги кадмий селенид учун бўлган мос моляр нисбат ва синтез вақти 3 минут давомийлиги энг мақбул жараён эканлиги аниқланди.

Хулосалар.

1. Олеин кислота билан барқарорлаштирилган CdSe ва унинг гибридли CdSe/ZnS квант нукталари синтези амалга оширилди.

2. КН лар учун сирт стабилизаторлари гидрофил тиол лигандлар билан алмаштириш жараёнлари амалга оширилди.

3. CdSe ва CdSe/ZnS КН ларининг ютилиш ва люминесценция спектрлари ўрганилди. Гибрид CdSe/ZnS квант нуктасининг ютилиш ва люминесценция спектрлари тўлқин узунликлари экситон чўққиси қисқа худудга кўчиши кузатилди.

4. Гибрид КН CdSe/ZnS ядросининг сиртида кадмий атомлари ионлари рух атомлари ионларига алмашилиши натижасида CdSe ядросининг ўлчами 3,7 дан 2,8 нм гача кичрайишига эришилди.

5. Синтез қилинган CdSe ва гибрид CdSe/ZnS квант нукталарнинг ТЕМда электрон тасвирлари олинди. Гибрид CdSe/ZnS нанозаралар кристалларининг шакли сферик ҳолда сақланиб қолганлиги аниқланди.

Ушбу иш Россия фундаментал тадқиқотлар фонди ва Татарстон Республикаси ҳукумати томиндан 18-43-160009- рақамли илмий лойиҳа доирасида молиявий қўллаб-қувватланди.

АДАБИЁТЛАР

1. Hofman E, Robinson R.J, Li.Z.J, Dzikovski B., Zheng W., Controlled Dopant Migration in CdS/ZnS Core/Shell Quantum Dots *Chemistry of Materials* 2017 139 pp 8878–8885.
2. Cristina Palencia, Kui Yu, Klaus Boldt. The Future of Colloidal Semiconductor Magic-Size Clusters. *ACS Nano* 2020, 14 (2), 1227-1235. DOI: 10.1021/acs.
3. J.J. Li, Y.A. Wang, W. Guo, J.C. Keay, T.D. Mishima, M.B. Johnson, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 12567–12575 (2003).
4. Ishankulov A.F., Shamilov R.R., Galyametdinov Yu.G., Mukhamadiev N.K., Modified hybrid CdSe/ZnS quantum dots and their size dependent unique characteristics. *Materials Science and Engineering*, 2020, 1008(1), 012033.
5. A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Gao, A. Eychmüller, and H. Weller, “Synthesis and characterization of a size series of extremely small thiol-stabilized CdSe nanocrystals,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, no. 16, pp. 3065–3069, 1999.
6. R. R. Shamilov, A. F. Ishankulov, Yu. G. Galyametdinov “Size-optical characteristics of CdSe/ZnS quantum dots modified by thiol stabilizers T.23, №3, 19-23 (2020).
7. Zeng, R., Shen, R., “Monitoring of Mn ion ejection from CdSe host lattice,” *Chem. Phys. Lett.* 559, 50-55 (2013).
8. Ishankulov A.F., Shamilov R.R., Khalilov K.F., Galyametdinov Yu.G., Mukhamadiev N.K. Synthesis and Modification of Hybrid CdSe/ZnS Quantum Dots // *International Journal of Advanced Science and Technology*. – 2020. - Vol. 29.- N 9s. - pp. 2140-2148.
9. H. Shin, D. Jang, Y. Jang, M. Cho, and K. Park, “High resolution imaging analysis of CdSe/ZnS core-shell quantum dots (QDs) using Cs-corrected HR-TEM/STEM,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 24, no. 10, pp. 3744–3748, 2013.
10. Barve A. V., Lee S. J., Noh S. K., Krishna S.. Review of current progress in quantum dot infrared photodetectors // *Laser & Photonics Reviews*. – 2010. – V. 4. – №. 6. – P. 738-750.
11. Van Embden, J., Jasieniak, J., & Mulvaney, P. (2009). Mapping the optical properties of CdSe/CdS heterostructure nanocrystals: the effects of core size and shell thickness. *Journal of the American Chemical Society*, 131(40), 14299-14309.



УДК: 691.32.693.542.4.

Акмал КЕНЖАЕВ,
Ўзбекистон Миллий университети таянч докторанти
E-mail: akmalkenjajev20@gmail.com
Сувонкул НУРМОНОВ,
Ўзбекистон Миллий университети профессори
E-mail: nurmonov_se@mail.ru

ЎЗМУ профессори Абдушукуров А.К. таҳрири остида

ПИРОЛИЗ МОЙИ АСОСИДА БЕТОН АРАЛАШМАЛАРИ УЧУН СУПЕРПЛАСТИФИКАТОР СИНТЕЗИ

Аннотация

Углеводород хом ашёсининг пиролизи паст молекулали олефинлар, асосан этилен, пропилен ва ацетилен олишининг асосий усули ҳисобланади. Этилен ва пропилен ишлаб чиқариш ҳажмининг ўсиши, бу жараёнда ҳосил бўладиган иккиламчи маҳсулотларнинг ҳам қўпайишига олиб келмоқда. Иккиламчи маҳсулотлардан оқилона фойдаланиш муҳим аҳамиятга эга.

Иккиламчи маҳсулот пиролиз мойидан нафталин фракцияси ажратиб олинди ва олинган нафталин сульфоланди. Сўнгра сульфомасса формалин иштирокида поликонденсатланди ва нейтралланди. Олинган полиметиленафталин сульфонат натрийнинг бетон аралашмаларини оқувчанлигига таъсири аниқланди.

Калит сўзлар: пиролиз мойи, нафталин, β -сульфонафталин, формалин, поликонденсация, полиметиленафталин сульфонат натрий, суперпластификатор.

СИНТЕЗ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА ДЛЯ БЕТОННОЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ПИРОЛИЗНОГО МАСЛА

Аннотация

Пиролиз углеводородного сырья является основным методом получения низкомолекулярных олефинов, в основном этилена, пропилена и ацетилена. Увеличение производства этилена и пропилена также ведет к увеличению побочных продуктов, производимых в этом процессе. Важно разумное использование побочных продуктов. Фракцию нафталина отделяли от вторичного продукта пиролиза и полученный нафталин сульфировали. Затем сульфомассу поликонденсировали и нейтрализовали в присутствии формалина. Определено влияние полученного полиметиленафталинсульфоната натрия на реологии бетонных смеси.

Ключевые слова: пиролизное масло, нафталин, β -сульфонафталин, формалин, поликонденсация, полиметиленафталинсульфонат натрия, суперпластификатор.

SYNTHESIS OF SUPERPLASTIFICATOR FOR CONCRETE MIXED ON THE BASE OF PYROLYZ OIL

Abstract

Pyrolysis of hydrocarbon feedstocks is the main method of obtaining low molecular weight olefins - mainly ethylene, propylene, and acetylene. The increase in ethylene and propylene production is also leading to an increase in the by-products produced in this process. The judicious use of by-products is important. The naphthalene fraction was separated from the secondary product pyrolysis oil and the resulting naphthalene was sulfonated. The sulfomassa was then polycondensated and neutralized in the presence of formalin. The effect of the obtained polymethylene naphthalene sodium sulfonate on the permeability of concrete mixtures was determined.

Key words: pyrolysis oil, naphthalene, β -sulfonaphthalene, formalin, polycondensation, polymethylene naphthalene sodium sulfonate, superplasticizer.

Кирриш. Сўнгги йилларда соҳада яратилган пойдевор кимё саноати салоҳиятини яқин 3-5 йил давомида барқарор ўсиш динамикасини таъминлай олади. Бироқ, кимё саноатининг барча йўналишларини узоқ муддатли барқарор ривожланишига мустаҳкам замин яратиш учун соҳани трансформация қилиш жараёнларини, энг илғор хорижий тажрибалардан келиб чиққан ҳолда жадаллаштириш зарурлигини тақозо этмоқда. Маҳаллий хом ашёдан ярим тайёр маҳсулотларни, шу жумладан органик синтез ва нанотехнологиялар орқали ишлаб чиқаришнинг янги қувватлари негизида хом ашёдан тайёр маҳсулотгача бўлган кўп поғонали технологияларни ишлаб чиқиш муҳим ҳисобланади. Бунда, айниқса иккиламчи ресурсларни мамлакат ҳудудида чуқур қайта ишлашни ташкил этиш орқали уларни хом ашё сифатида экспорт қилинишини босқичма-босқич қисқартириш кераклиги таъкидланган [1]. Марказий Осиёда энг йирик полимер маҳсулотлари ишлаб чиқарувчи “Uz-KorGas Chemical” МЧЖ га қарашли Устюрт газ-кимё мажмуасининг “Сурғил” қонида йилига 3 млрд м³ табиий газ ва 115 минг тоннадан ортиқ газ конденсати қазиб олинади. Жараёнда дастлаб табиий газ метан, этан ва пропан-бутан фракцияларига ажратилади. Метан мажмуада қайта ишланмайди, маҳсулот сифатида фойдаланишга юборилади. Этан ҳамда пропан-бутан фракциялари алоҳида тарзда пиролизга учратилади ва мос равишда этилен, пропилен, сўнгра уларни полимерлаш натижасида товар маҳсулот сифатида гранулаланган полиэтилен ҳамда полипропилен олинади. Комплекснинг йиллик қуввати 387 минг тонна полиэтилен, 83 минг тонна полипропилен ва иккиламчи маҳсулотлар: 102 минг тонна пиролиз дистилляти, 8 минг тонна пиролиз мойи, 10 минг тонна қолдиқ қаттиқ маҳсулот ишлаб чиқаради [2]. Иккиламчи маҳсулотлар қайта ишланмайди ва арзон

нархларда, асосан сифатсиз ёқилғи, буғ қозон ёқилғиси сифатида сотилади. Уларни қайта ишлаш натижасида турли соҳалар учун зарур бўлган кўплаб маҳсулот олиш мумкин[3].

Мавзуга оид адабиётларнинг таҳлили. Пиролиз мойи таркибида нафталиннинг кўп миқдорда бўлиши туфайли ундан фойдаланишнинг муҳим йўналишларидан бири бетон аралашмалари учун пластификаторлар ишлаб чиқиш ҳисобланади. Бетон материаллари мустаҳкамлигини камайтирмасдан оқувчанлигини оширишда суперпластификаторлар-полимер қўшимчалар кенг қўлланилади. Кимёвий пластификаторлар таркиби жиҳатидан нафталин сульфокислотасининг формальдегид конденсати, меламин формальдегид конденсати, лигносульфонатларнинг модификациясидан олинган маҳсулотлардан иборат [4, 5].

Суперпластификаторларнинг яна бир хусусияти материалнинг фақат оқувчанлигини ошириб қолмасдан, цемент сарфини 20% га, сув сарфини эса 30% гача камайтиради, ташқи таъсирларга чидамлилигини оширади. Маҳсулотнинг оқувчанлигини ошириш ҳисобига энергия сарфини 2-3 мартагача камайтиради. Ҳозирги кунда дунё бўйича йилига 1,25 млн тоннадан ортиқ суперпластификаторлар ишлаб чиқарилмоқда. Бу кўрсаткич йилдан-йилга ортиб бораёпти. Бир қанча C-3, SMF, Dofen DF, Kratasol, Superplast, Polyplast, Ferrokrit, Vilakom, Rheobuild 2000 (Rossiya); Agiplast (Rhona, Fransiya); Cormix (Rhodia, BuyukBritaniya); Chroso fluid (Chroso Industries, AQSh) каби суперпластификаторларнинг асосий таркиби полиметиленафталин сульфокислотаси ҳисобланади [6].

Ишда маҳаллий хом ашё – углеводородлар пиролизи иккиламчи хом-ашёси асосида суперпластификатор синтез қилиш тадқиқ қилинди.

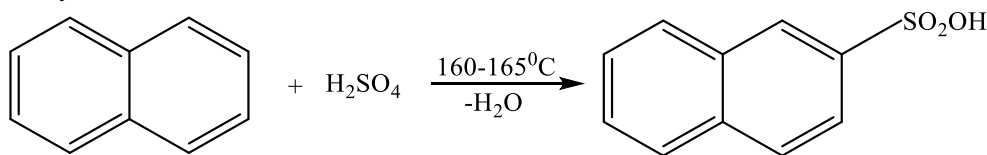
Тадқиқот объекти ва усуллари. Хом ашё сифатида “Uz-KorGas Chemical” МЧЖ га қарашли Устюрт газ-кимё мажмуаси иккиламчи маҳсулоти пиролиз мойидан 210-250⁰С оралиғида олинган нафталин фракцияси қўлланилди. Нафталин фракциясини сульфолаш учун лаборатория ўрнатилган ва поликонденсациялаш учун герметик босим остида ишлайдиган ускунадан фойдаланилди.

Олинган натижаларни тадқиқ қилишда физик-кимёвий анализ усулларида фойдаланилди, суперпластификаторнинг таркиби ИҚ-спектр орқали аниқланди.

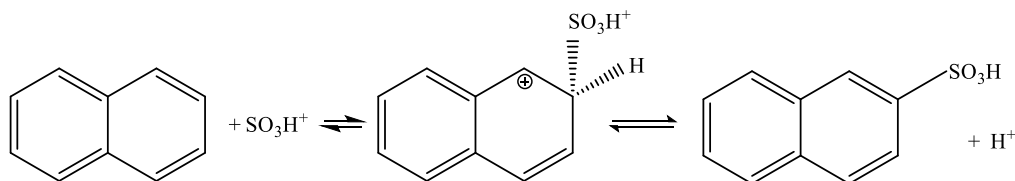
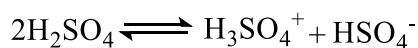
Олинган натижалар ва уларнинг таҳлили. Суперпластификатор олиш жараёни қуйидаги босқичлардан иборат:

- I. нафталин асосли фракцияни сульфолаш
- II. олинган сульфомассани формалин билан поликонденсациялаш
- III. поликонденсатланиш маҳсулотини нейтраллаш.

I. Нафталин фракциясини сульфолаш. Механик аралаштиргич, томизғичли воронка ва қайтарма совитгич ўрнатилган уч оғизли қолбага 64 г нафталин асосли фракция (210-250⁰С даги фракция) солинди, 140⁰С гача қиздирилиб суюқлантирилди ва воронка ёрдамида 98% ли 60 г сульфат кислота эритмасидан 3 мл/мин тезликда томизиб турилди. Жараён экзотермик бўлганлиги учун ҳарорат 160-165⁰С га кўтарилди. Шу ҳолда жараён 4 соат давом эттирилди. Реакция тенгламаси қуйидагича:

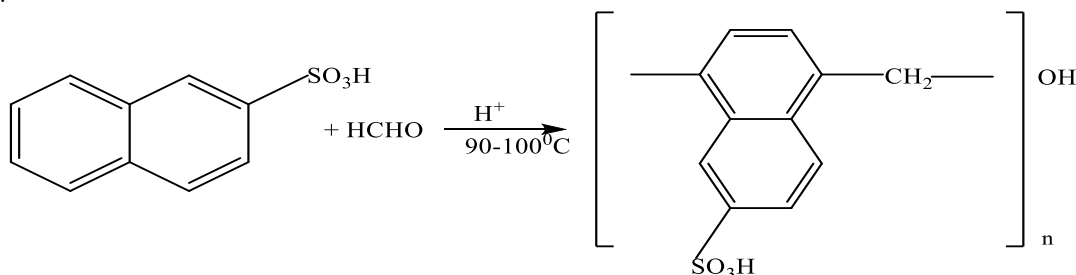


Жараён механизми:

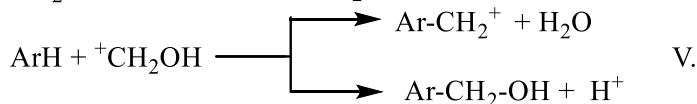
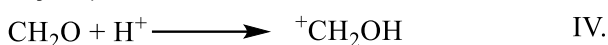
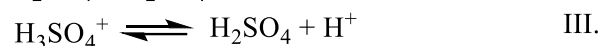


Реакция натижасида 92 % унум билан β-нафталинсульфокислота синтез қилинди [7,8].

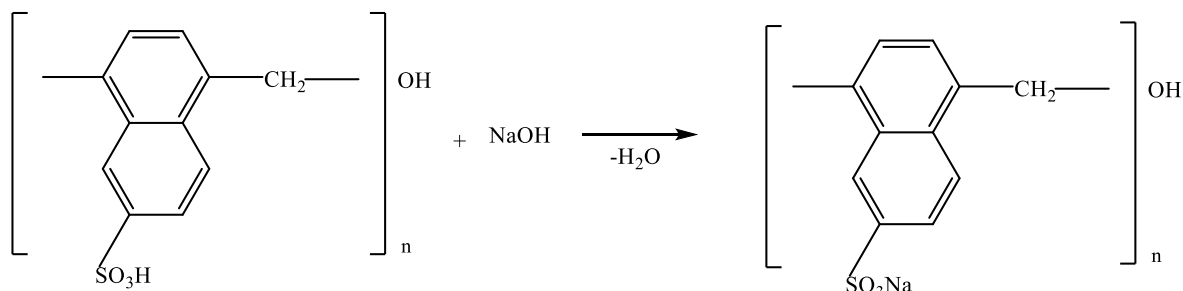
II. β-нафталинсульфокислотани формалин (35% ли) билан поликонденсацияси. Жараён механик аралаштиргич ўрнатилган герметик реакторда ўтказилди. Реакция учун β-нафталинсульфокислота ва формальдегид 1:0,8 мол нисбатда олинди ва жараён 90-100⁰С да 5 соат давомида олиб борилди. Натижада полиметиленафталинсульфокислотаси 82,4% унум билан синтез қилинди [9]. Поликонденсация реакцияси схемаси қуйидагича:



Жараён механизми:



III. Поликондесатни нейтраллаш. Олинган олигомер каустик соданинг 40% ли сувдаги эритмаси билан нейтралланди. Натижада полиметиленафталин сульфонат натрийнинг 35% ли сувдаги эритмаси олинди. Жараённинг реакция тенгласи куйидагича;



Олинган суперпластификаторнинг бетонга тасирини ўрганиш учун солиштириш мақсадида Россияда ишлаб чиқарилган нафталин асосида олинган С-3 номли пластификатордан фойдаланилди. Олинган натижалар 1-жадвалда келтирилган.

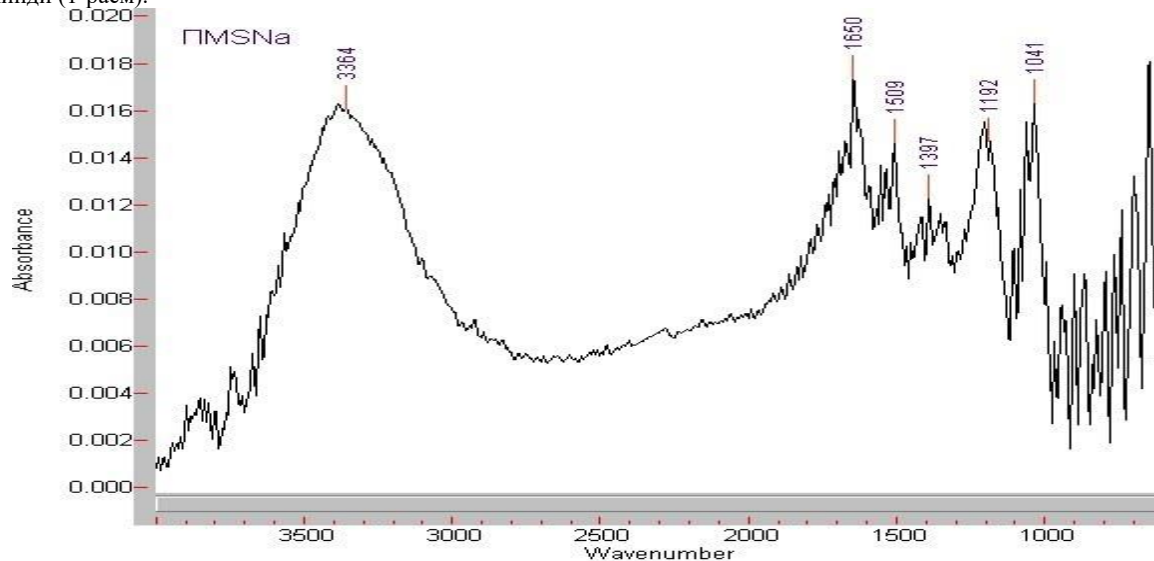
1-Жадвал

Суперпластификаторнинг бетон аралашмаси оқувчанлигига таъсири

Суперпластификаторлар	Конуснинг тарқалиш кўрсаткичи мм да (0,5 % масс пластификатор қўшилган) ГОСТ 10181 бўйича
Россияда ишлаб чиқарилган пластификатор С-3	87-65
Пиролиз мойининг 210-250 ⁰ С даги нафталин асосли фракциядан олинган суперпластификатор	82-70

Олинган натижалар шуни кўрсатадики, пиролиз мойининг 210-250⁰С ораллиғидаги нафталин асосли фракциясидан олинган суперпластификатор С-3 каби хусусиятни намён қилади.

Олинган суперпластификатор полиметиленафталин сульфонат натрийнинг ИҚ-спектри олинди ва тахлил қилинди (1-расм).



Расм. Полиметиленафталин сульфонат натрийнинг ИҚ-спектри.

Юқоридаги ИҚ-спектрнинг тахлили куйидаги 2-жадвалда келтирилган [10].

2-Жадвал

Инфракизил спектр тахлили

Тебраниш частотаси, cm^{-1}	Функционал гуруҳ	Тебраниш шакли
3364	-ОН	валент тебраниш
1397	-CH ₂ -	асимметрик деформацион тебраниш
1650	ароматик ядро	валент тебраниш
1509	алмашинган ароматик ядро	валент тебраниш
1041	Ar-SO ₂ ONa	валент тебраниш

Хулоса. Пиролиз мойнинг таркиби ўрганилди ва 210-250 °C даги нафталин асосли фракцияси ажратиб олинди. Олинган нафталин сульфолан натижасида β-сульфонафталин синтез қилинди. Уни формалин билан поликондесациялаш натижасида полиметилнафталин сульфонат натрий олинди ва ушбу махсулотни бетон аралашмаси оқувчанлигига таъсири аниқланди.

Пиролиз жараёни иккиламчи махсулоти пиролиз мойдан фойдаланишнинг мақбул усули суперпластификатор ишлаб чиқиш ва уларни бетон аралашмаларида қўллаш тавсия этилди.

АДАБИЁТЛАР

1. Ўзбекистон Республикаси Президентининг қарори. Кимё саноати корхоналарини янада ислоҳ қилиш ва молиявий соғломлаштириш, юқори қўшилган қийматли кимёвий махсулотлар ишлаб чиқаришни ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида. ПҚ-4992-сон 13.02.2021
2. Официальный сайт СП ООО "Uz-Kor Gas Chemical" <http://www.uz-kor.com/index.php/ru/deyatelnost> 2018 г.
3. Булавка, Ю. А. Инновационный подход к переработке тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья / Ю. А. Булавка и др. // Сборник трудов XII Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России». – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2018. – С 23-26.
4. Шведов А.П., Якубовский С.Ф. Развитие технологии получения пластификатора бетонных смесей на основе тяжелых жидких продуктов пиролиза. Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В: Прикладные науки. 2006. № 3. С. 45-49.
5. Шведов А.П., Якубовский С.Ф. Состав углеводородного сырья и особенности технологического процесса получения пластифицирующих добавок в бетонные смеси. Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F. Строительство. Прикладные науки. 2014. № 8. С. 72-79.
6. Abdrazakh Pernebaevich Auyeshov Effect of α- and β-Polymethyle Nenaphthalenesulfonate upon Properties of Cement Grout and Concrete. Modern Applied Science; Vol. 9, No. 6; 2015.
7. Доналдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. Государственное научно-техническое издательство химической литературы. Москва- 1963 г. 656 с.
8. Кривенько А.П., Астахова Л.Н. Реакции электрофильного замещения в аренах: Учеб. пособие для студентов химических специальностей университетов. Саратов: Научная книга, 2008. 54 с.
9. Мощинская Н.К. Полимерные материалы на основе ароматических углеводородов и формальдегида. Издательство «Техника», Киев-1969. 43-45 с.
10. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. Москва 2012. 11-12 бет.



УДК: 543.543.4

Ўткиржон МАДАТОВ,
Ўзбекистон Миллий университети таянч докторанти
E-mail: o.madatov@mail.ru

Самариддин РАХИМОВ,
Ўзбекистон Миллий университети ўқитувчиси
E-mail: raximov-s87@mail.ru

Махсуд САЙФИЕВ,
Ўзбекистон Миллий университети ўқитувчиси
E-mail: maqsudsayfiyev9@gmail.com

Зулайхо СМАНОВА,
Ўзбекистон Миллий университети ўқитувчиси
E-mail: smanova.chem@mail.ru

ЎЗМУ доценти, Аналитик к.ф.н. PhD Зияев Д.А. тақризи асосида

SORPTION-SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF MANGANESE (II) IONS

Abstract

Goal. Development of an express, sensitive and selective sorption-spectrophotometric method for the determination of manganese (II) ions using immobilized alizarin-3-methylamino-N, N diacetic acid. Scientific novelty: the analytical characteristics of the immobilization of the organic reagent alizarin-3-methylamine-N,N-diacetic acid depend on the structure of the functional and analytically active groups; based on the chemical-analytical properties of the immobilized azo compound, it is proved that the interaction mechanism depends on the location of the functionally active groups and the nature of the ionic bond; the chemistry of complexation reactions, the influence of the structure and nature of substituents is found; based on the immobilized alizarin-3-methylamino-N,N-diacetic acid is developed sorption-spectrophotometric method for determination of manganese (II) ions. Results. The possibility of using alizarin-3-methylamine N, N diacetic acid, immobilized on polyacrylonitrile fiber of modified PPG (Polyacrylonitrile + Polyethyl Polyamine + Hexamethylenediamine), as a reagent for the determination of manganese ions and on its basis, express-selective and sensitive sorption-spectrophotometric methods based on the detection of manganese ions using an immobilized azoreagent have been developed, which are used for the analysis of environmental objects (natural, drinking water waste, soils).

Key words: manganese (II), mini spectrophotometer Eye One Pro, light absorption spectroscopy, light reflection spectroscopy.

СОРБЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МАРГАНЦА (II)

Аннотация

Цель. Разработка экспрессной, чувствительной и избирательной сорбционно-спектрофотометрической методики определения ионов марганца (II) с использованием иммобилизованной ализарин-3-метиламино-N,N-диуксусной кислоты. Научная новизна: аналитические характеристики иммобилизации органического реагента ализарин-3-метиламин-N,N-диуксусной кислоты зависят от структуры функциональных и аналитически-активных групп; на основе химико-аналитических свойств иммобилизованного азосоединения доказано, что механизм взаимодействия зависит от расположения функционально-активных групп и природы ионной связи; найден химизм реакций комплексообразования, влияние структуры и природы заместителей; на основе иммобилизованного ализарин-3-метиламино-N,N-диуксусной кислоты разработан сорбционно-спектрофотометрический метод определения ионов марганца (II). Результаты. Показана возможность использования ализарин-3-метиламин N,N-диуксусной кислоты, иммобилизованной на полиакрилонит-рильном волокне модифицированной ППГ (Полиакрилонитрил+Полиэтил полиамин+Гексаметилендиамин), в качестве реагента для определения ионов марганца и на его основе разработаны экспресс-селективные и чувствительные сорбционно-спектрофотометрические методы, основанные на детектировании ионов марганца с помощью иммобилизованного азореагента, которые применяются для анализа объектов окружающей среды (природных, сточных питьевых вод, почв).

Ключевые слова: марганец (II), мини спектрофотометр Eye One Pro, спектроскопия поглощения света, спектроскопия отражения света.

МАРГАНЕЦ (II) ИОНИНИ СОРБЦИОН-СПЕКТРОФОТОМЕТРИК АНИҚЛАШ

Аннотация

Мақсади: иммобилизация қилинган органик реагент ализарин-3-метиламино-N,N-дисурика кислотаси ёрдамида марганец(II) ионини аниқ-лашнинг экспресс, сезгир селектив сорбцион-спектрофотометрик усулини ишлаб чиқиш.

Илмий янгилиги: органик реагент ализарин-3-метиламино-N,N-ди-сика кислотаси иммобилизациясининг аналитик хусусиятлари, функционал ва аналитик фаол гуруҳларнинг тузилишига боғлиқ; иммобилизация қилин-ган азо бирикманинг кимёвий-аналитик хусусиятлари, функционал фаол гуруҳларнинг жойлашиши ва ион боғланиш хусусиятига боғлиқлиги исбот-ланган; комплекс ҳосил бўлиш реакцияларининг химизмига ўринбосар тузи-лиши ва табиатининг таъсири топилиди; иммобилизация қилинган Ализарин-3-метиламино-N,N-дисурика асосида марганец(II)

ионини аниқлашнинг сорб- цион-спектрофотометрик усули ишлаб чиқилган. Натижалар. Ализарин-3-метиламино-N,N-дисирка кислотаси, полиакрило-нитрил билан иммобилизация қилинган ППГ толаси, марганец(II) ионларини аниқлаш учун реагент сифатида ва унинг асосида марганец (II) ионларини аниқлашга асосланган экспресс-селектив ва сезгир сорбцион-спектрофотометрик усуллар, атроф-муҳит объектларини (табиий, чиқинди сув, ичимлик суви, тупрокни) таҳлил қилиш учун иммобилизация қилинган азо реагент ёрдамида марганец (II) ионини аниқлашга асосланган.

Калит сўзлар: марганец(II), мини спектрофотометр Eye One Pro, нур ютиш спектроскопия, нур қайтариш спектроскопияси.

Кириш. Сўнгги йилларда аниқланаётган компонентни суяқлик ёки газлардан қаттиқ модданинг ташувчида сорбцион концентрацияси, рангли ёки люминесцент маҳсулот ҳосил бўлиши ва кейинчалик унинг оптик зичликини ўлчаш [1], диффузион нур қайтариш [2], колориметрик тавсиф [3], люминесценция интенсивлиги [4] ёки визуал кузатиш йўли билан тўғридан-тўғри сорбент матричасида аниқлаш асосида сорбцион-спектроскопик ва тест усулларида фойдаланиш тез ривожланмоқда.

Сорбцион-спектроскопик усулларнинг афзалликлари концентрация ва аниқланиш вақтидаги комбинация, аниқланган компонент учун мос аналитик шаклни олиш ва аналитик сигнални тўғридан-тўғри ташувчи юзасида ўлчаш билан боғлиқ. Бундай ҳолда, сорбциянинг самарадорлиги ва технологиклиги юқори сезгирлиги спектроскопик усуллар билан мувофиқ келади [5].

Сорбцион концентрацияси сиртдаги аналитик сигнални ўлчаш билан биргаликда таркибий қисмларни аниқлаш чегарасини бир неча даражага камайтиришга имкон беради ва ўзига хос аналитик реагентлар билан модификацияланган сорбентлардан фойдаланиш таҳлилнинг селективлигини оширишга имкон беради [6-7].

Мини электрон қурилмаларининг вақиларидан бири бу Швейцариянинг “Gretag Macbeth” компанияси томонидан серияли ишлаб чиқарилган “Eye One Pro” мини спектрофотометри ва монитор калибратори ҳисобланади. У босмаҳонада ранг беришни бошқариш, шунингдек мониторлар, сканерлар ва принтерларни автоматик калибрлашни бошқариш учун мўлжалланган [8-10].

Қурилма-бу монохроматор сифатида голографик дифракция панжараси ва аниқлаш мосламаси сифатида 128 пикселли LED массиви бўлган USB-га мос келувчи мини спектрофотометр мосламаси [11]. Қурилмада ўрнатилган D50 нурланиш манбаи мавжуд, у газ билан тўлдирилган вольфрам лампасидан тузилган. Аналитик кимё нуктаи назаридан ушбу мослама 380 дан 730 нм оралиғида нур қайтаришни 10 нм қадам билан ўлчашга имкон бериш билан бир қаторда RGB, CMYK, Lab ва бошқаларда ранг координаталари каби намуналарнинг колориметрик характеристикаларини ўлчашга имкон бериши аналитик кимёда жуда муҳимдир [12].

«Eye One Pro» нинг кўрсатилган афзалликларига қарамай, мавжуд адабиётларда аналитик кимёда унинг ишлатилиши тўғрисида деярли маълумот йўқ. Москва давлат университети тадқиқотчилари Eye One Pro мосламасидан фойдаланиш ва унинг имкониятлари тўғрисида тажрибалар ўтказдилар [13-14].

Ушбу ишнинг мақсади-Eye One Pro ни иммобилизация қилинган органик реагент ларни аниқлаш учун уни ишлатиб, металл ионларини таҳлил қилишда ва ушбу мослама ёрдамида аниқлаш усуллариининг аналитик хусусиятларини “Пульсар” диффуз рефлекторли спектрометрдан фойдаланишда мос келадиган усулларнинг хусусиятлари билан таққослашдан иборат.

Тажриба қисми. Материаллар ва методлар. Эритмаларнинг pH қиймати I-500 pH ускунасида 0,01 pH бирлик ўлчов аниқлиги билан ўлчанди. Реактив, ташувчи ва иммобилизация қилинган органик реактивнинг ИҚ-спектрлари «Nikolet Justrument Corporation» (CША) компаниясининг «Avatarsystem 360 FT-IR» спектрометрида қайд этилган. Шунингдек, “SPECORD UR-10” қурилмасида.

Реактивлар ва уларнинг металл ионлари билан мураккаб бирикмаларининг ўрганилаётган эритмаларининг электрон ютилиш спектрлари «Eye One Pro» спектрофотометрида, нур қайтариш спектрларида «Eye One Pro» ва “Пулсар” спектрофотометрларида қайд этилди.

10-100 мкг металл ионларини ўз ичига олган 25 мл эритмада иммобилизация қилинган ташувчи ППГ туширилди, магнит аралаштиргич билан 6-10 дақиқа давомида аралаштирилди, сўнгра уни шиша таёқча билан стакан деворига теккизилиб бидистилланган сув билан ювилди. Шундан сўнг, ташувчилар филтър қоғози билан қуририлди ва нур қайтариш спектрлари қайд этилди.

Eye One Pro билан ишлаш тартиби. Ўлчовларни амалга ошириш учун «Eye One Pro» мини спектрофотометри компьютернинг USB портига уланди, компьютерга ўрнатилган «Eye One Share» дастури “Windows”да ишга туширилди ва қурилма стандарт тўпламга киритилган оқ субстратга нисбатан калибровкаси ўтказилди [15].



Eye-One Pro mini-spectrophotometer.

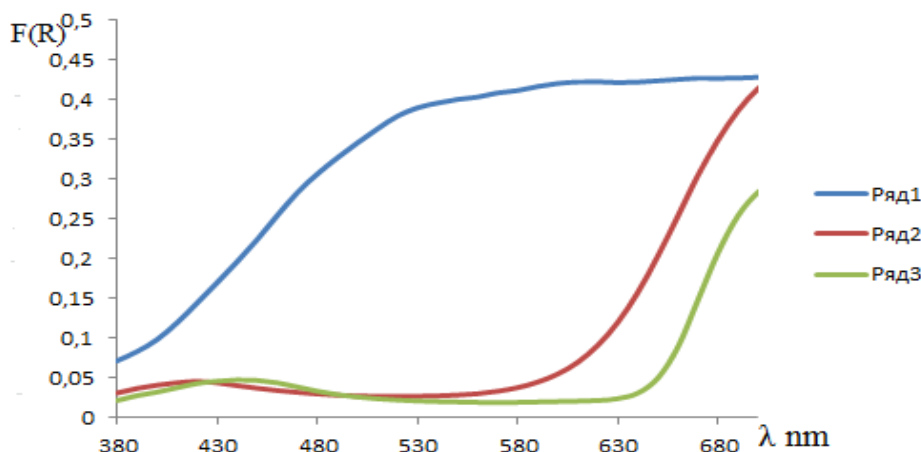
Шундан сўнг, намуналар ўлчанди ва олинган маълумотлар турли тўлқин узунликлари учун нур қайтариш коэффициентлари қатори шаклида экзелга экспорт қилинди. Пульсар [16] га келсак, «Eye One Pro» билан олинган ҳар бир диффуз нур қайтариш спектри учун Кубелки-Мунка функцияси F ҳисобланган, бу чизикли равишда ПУФ фазасидаги рангли бирикманинг концентрациясига боғлиқ ва диффуз нур қайтариш интенсивлиги билан қуйидагича боғлиқдир:

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R = 2.3ce/S,$$

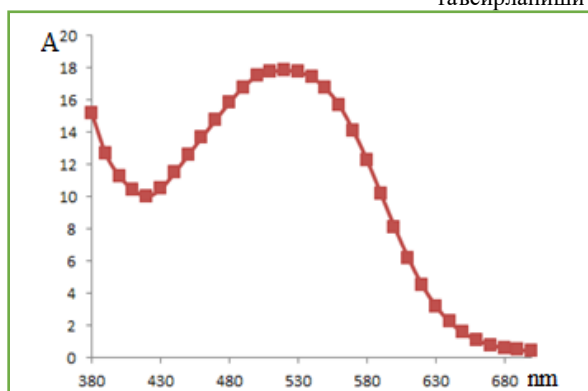
бу ерда R - диффуз нур қайтариш коэффициентини; ε - сорбатнинг моляр ютиш коэффициентини, M-1 см; c-унинг концентрацияси, M; S - сочилиш коэффициентини, 1-см [17].

Натижалар таҳлили

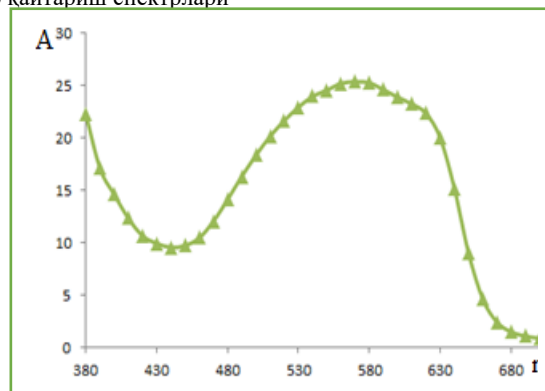
Микдорий ўлчовлар учун маълум бир мосламадан фойдаланиш имкониятини аниқлашда эътиборга олиниши керак бўлган ҳал қилувчи омиллардан бири бу сигнални ўлчаш воситасининг такрорланувчанлиги бўлганлиги сабабли, ушбу параметрни «Eye One Pro» учун баҳолаш керак эди. Баҳолаш турли хил рангда бўлган бир қатор кулранг қоғоз намуналарида ўтказилди. Намуналар кул рангда танланган, чунки улар учун Кубелки-Мунка функцияси ҳар хил тўлқин узунликларида тахминан бир хил қийматга эга. Натижалардан кўриниб турибдики, 380-730 нм оралиғида диффуз акс эттиришни ўлчашда нисбий стандарт оғиш 0,001 дан 0,01 гача, 410-430 нм оралиғида 0,01 < ўрта < 0,1, 380-390 нм оралиғида Sr қийматлари 0,1 дан катта бўлади ва F ортиб бориши билан унинг қиймати ортади. Шундай қилиб, «Eye One Pro» 410-730 нм тўлқин узунлиги оралиғида аналитик ўлчовлар учун ишлатилиши мумкин. «Спектротон» ва «Eye One Pro» ёрдамида ўрганилган барча бирикмалар учун уларнинг иммобилланган ализарин-3-метиламино -N,N-дисирка кислотаси билан ўзаро таъсири махсулотларининг диффузион нур қайтариш спектрлари қайд этилди (1-2 расмлар).



Расм 1. Иммобилланган ализарин-3-метиламино-N,N-дисирка кислотаси билан марганец (II) ионининг ўзаро таъсири нур қайтариш спектрлари



Сорбентга иммобилланган Ализарин-3-метиламино N,N-дисирка кислотасининг нур ютиш спектрини ППГ ($l=2, C_R=0,0001 \text{ M}, \lambda_{\text{max}}=520 \text{ nm}$)



Ализарин-3-метиламино N,N-дисирка кислотасининг марганец(II) иони билан ҳосил қилган комплексининг нур ютиш спектрини ППГ ($l=2, C_R=0,0001 \text{ M}, \lambda_{\text{max}}=570 \text{ nm}$)

Кўриниб турибдики, нур ютиш ва нур қайтариш спектрларида максимал ҳолат ва спектр шакли оарча ҳолатларда бир-бирига тўғри келади. «Eye One Pro» ҳолатидаги спектрнинг амплитудаси бироз пастрок. Худди шу намуналарни аниқлаш чегараларини таққослаш мумкин.

"Пульсар" дан фарқли ўларок, «Eye One Pro» кичик диаметрға эга ва шунинг учун таҳлил қилинган намунавий кичик массаларини «Eye One Pro» кириш қисмидан ажратиш мумкин. Буларнинг ҳар қандай сезувчанлик коэффициентини бошқариш даражаси ва концентрацияни ошириш учун ажратилган чегараларини амалга ошириш учун ишлатилиши мумкин. Таҳлил натижалари асосида кўрсатилган, ализарин-3-метиламино N,N-дисирка мисолида, ташувчи намуналарининг массасини 10 барабарға камайитириш (0,02 г дан 0,002 г гача) ва аналитик сигнални кейинчалик «Eye One Pro» ёрдамида рўйхатдан ўтказиш орқали 0,006 мкг / мл ни аниқлаш мумкин. Бу 0,02 г оғирликдаги намуналарда «Пульсар» ёрдамида олинганидан 5 барабар паст. Шундай қилиб, «Eye One Pro» дан фойдаланиш сорбентнинг массасини камайитириш нуктаи назаридан истикболли кўринади.

1-жадвал

Марганец (II)ни аниқлашға бегона ионларни таъсири
($C_{Mn}=50 \text{ мкг}$)

№	Бегона ионлар	C_{Me}/C_{Mn}	ΔA	Топилди Mn	Хато
---	---------------	-----------------	------------	------------	------

				мкг	мкг	%
1	Fe^{3+}	1	0,460	41,68	8,32	16,6
2	Co^{2+}	1	0,540	48,92	1,08	2,16
		10	0,504	45,66	4,34	8,68
3	Cr^{3+}	1	0,569	51,55	1,55	3,10
		10	0,535	48,47	1,53	3,06
4	Ni^{2+}	1	0,545	49,38	0,62	1,24
		10	0,599	54,27	4,27	8,54
5	V^{5+}	1	0,510	46,21	3,79	7,58
6	Cu^{2+}	1	0,507	45,93	4,07	8,14

«Eye One Pro» мини спектрофотометри, худди «Пульсар» сингари, нафакат диффуз нур қайтариш спектрларини, балки турли ранг координаталари

тизимдаги ранг координаталарини ҳам рангларнинг турли ранг кўрсаткичларини ўлчашга имкон беради [18].

Жадвалда келтирилган маълумотлардан кўриниб турибдики, марганец (II) ни комплекс кўринишида аниқлашга кобальт (1:1), хром (1:10), никель (1:1) нисбатларда ҳалакит бермайди, темир, ванадий, мис ионлари ҳалакит беради 1-жадвал.

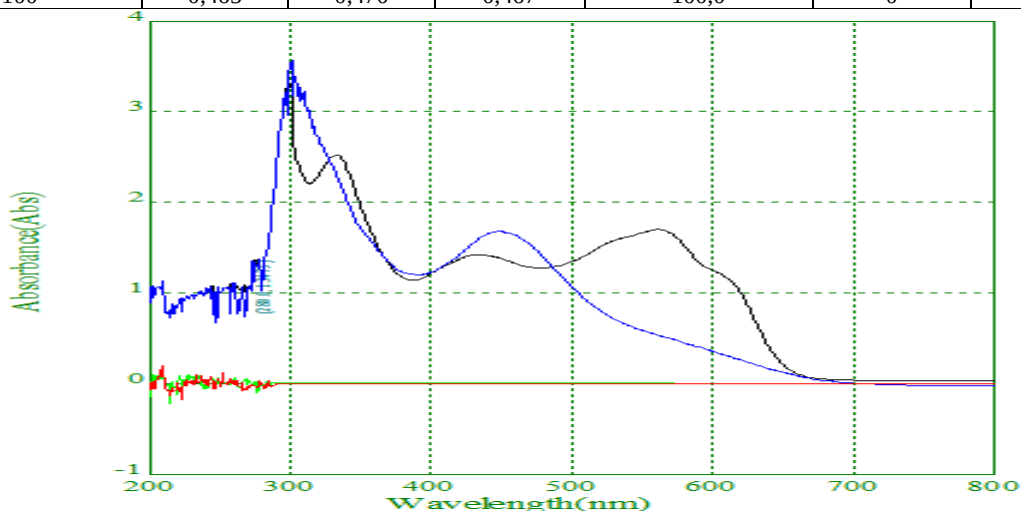
Марганец (II) ионини иммобилланган ализарин-3-метиламино-N,N-дисирка билан ўрганилаётган комплексини Бер қонунига бўйсунити текширилди. Тажрибалар қуйидаги усулда олиб борилди: 25 мл сигимли колбага кетма-кет марганец эритмасининг 0,1 мг/мл титр билан ўзгарувчан миқдори, 2 мл хлорид кислота солинди ва дистилланган сув билан белгигача келтирилди, иммобилланган ализарин-3-метиламино-N,N-дисирка ташувчи орқали ўтказилди. Металл эритмаси ўтказилишидан аввал ва ундан кейин ташувчининг нур қайтариш спектрлари олинди. Ўлчаш натижалари 2-жадвалда келтирилган.

Жадвалдан кўриниб турибдики, комплекс концентрациянинг 5 мл дан 50 мл эритмада 100 мкг гача бўлган ораликда Бер қонунига бўйсунди.

2-жадвал

Комплексни Бер қонунига бўйсунити текшириш

№	Кирилган марганец, мкг	A_1	A_2	Аср	Топилган марганец, мкг	Хато	
						мкг	%
1	5	0,055	0,056	0,055	5,18	0,18	3,6
2	10	0,078	0,078	0,078	10,92	0,92	9,2
3	25	0,103	0,103	0,103	26,05	1,05	4,2
4	35	0,140	0,142	0,141	34,88	0,12	0,34
5	50	0,184	0,180	0,182	51,0	1,0	2,0
6	75	0,302	0,302	0,302	75,4	0,4	0,53
7	100	0,465	0,470	0,467	100,0	0	0



2-расм. Ализарин-3-метиламино-N,N-дисирка кислотасининг марганец(II) иони билан ҳосил қилган комплексининг нур ютиш спектри

Олинган натижалар адабиёт маълумотларига мос келади ва бизнинг фикримизча, колориметрик характеристикаларнинг сезиларли даражада кичик тебранишлари билан изоҳланиши мумкин, булар Кубелка-Мунка функциясида фарқли ўларок, ажралмас параметр бўлиб, бутун спектрда ҳисоблаб чиқилган.

Шундай қилиб, рангли иммобилизация қилинган реагентлар мисолида, Пульсар диффуз нур қайтариш спектрометрга альтернатив сифатида сорбцион-спектроскопик таҳлилда «Eye One Pro» мониторларининг мини-

спектрофотометридан фойдаланиш имконияти мавжудлиги кўрсатилди. Ушбу иш Ўзбекистон Республикасининг молиявий кўмаги билан амалга оширилди (Грант ФЗ №201908098).

Хулоса: ализарин-3-метиламино N,N-дисирка кислотаси иммобилизациясининг мақбул шароитлари унинг аналитик хусусиятларини сақлаган ҳолда танланган: турли хил табиатдаги табиий ва чиқинди сувларнинг иккиламчи, учламчи, мураккаб ва модел аралашмаларни таҳлил қилишда марганец ионларини аниқлашнинг сорбцион-спектрофотометрик усули ишлаб чиқилган.

АДАБИЁТЛАР

1. M.J.Yabe, E. Oliveira "Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment", Adv.Env. Res, 7, 2003, pp. 263-272.
2. Vladimir V. Apyari*, Stanislava G. Dmitrienko, Yury A. Zolotov. Unusual application of common digital devices: Potentialities of Eye-One Pro mini-spectrophotometer – A monitor calibrator for registration of surface plasmon resonance bands of silver and gold nanoparticles in solid matrices Sensors and Actuators B: Chemical Sensors and Actuators B 188 (2013) 1109– 1115.
3. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. М.: Наука, 2007. 320 с.
4. Harvey D. Modern Analytical Chemistry. — Boston, 2000. — 798 с
5. Саввин С.Б., Дедкова В.П., Швояева О.П. // Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов. Успехи химии. 2000. Т. 69. № 3. С. 203.
6. Сманова З.А., Хайруллаева М., Ишманова З.М. Сорбционно-фотометрическое определение свинца иммобилизованным арсенатом // Вестник ТашГТУ.-Ташкент, 2009.-№ 3-4.-С.245-248. (02.00.00, №11);
7. Рахимов С.Б., Сманова З.А. Determination of tungsten by solid phase spectros copy using immobilized reagents//The american journal of applied sciences 2020, vol.02.is.09-35. p.244-254.
8. Апяри В.В., Дмитриенко С.Г. // Применение цифрового фотоаппарата и компьютерной обработки данных для определения органических веществ с использованием диазотированного пенополиуретана. Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 6. С. 581.
9. О. В. Моногарова1, К. В. Осколок1, В. В. Апяри1 ЦВЕТОМЕТРИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ// Журн. аналит. химии. 2018 г. Т.73, №11. С.857-867.
10. V.V. Apyari, S.G. Dmitrienko, V.M. Ostrovskaya, E.K. Anaev, Y.A. Zolotov, Use of polyurethane foam and 3-hydroxy-7,8-benzo-1,2,3,4-tetrahydroquinoline for determination of nitrite by diffuse reflectance spectroscopy and colorimetry, Analytical and Bioanalytical Chemistry 391 (2008) 1977–1982.
11. О. В. Моногарова1, *, К. В. Осколок1, В. В. Апяри1. ЦВЕТОМЕТРИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ. ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2018, том 73, № 11, с. 857–867
12. Мадусманова Н.К., Сманова З.А. Sorption-Spectroscopic determination of cadmium ions // International journal of advanced research in science, engineering and technology. 2020, vol.7.is.1.p.12621-12625. www.ijaeset.com.
13. Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. // Иммобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей. Успехи химии. 1997. Т. 66. № 7. С. 702.
14. Шишкин Ю.Л., Дмитриенко С.Г., Медведева О.М., Бадакова С.А., Пяткова Л.Н. // Use of a scanner and digital image-processing software for the quantification of adsorbed substances. Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 2. С. 119.
15. Апяри В.В., Дмитриенко С.Г. // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 6. С. 581.
16. Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Ostrovskaya V.M.,Anaev E.K., Zolotov Y.A. // Anal. Bioanal. Chem. 2004. V. 391. P. 1978.
17. Островская В.М., Прокопенко О.А., Середа В.В.,Марченко Д.Ю. / Тез. докл. III Всероссийской конференции "Аналитика России 2009". Краснодар, 27 сентября–3 октября 2009 г. С. 147.
19. В. В. Апяри, С. Г. Дмитриенко, И. В. Батов, Ю. А. Золотов/ Мини- спектрофотометр Eye_One Pro как альтернатива спектрометру диффузного отражения. ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2011, том 66, № 2, с. 148–154



УДК: 616-092.9-002-07:615.32

Ғолиб НАЗАРОВ,

Ўз ФА Биоорганик кимё институти таянч докторанти (PhD)

E-mail: abdishukurovich.nazarov.91@mail.ru.

Юлия ОЩЕПКОВА,

к.ф.д. Катта илмий ходим. Ўз ФА Биоорганик кимё институти

E-mail: joshepkova05@rambler.ru.

Маруф ХУДАЙБЕРДИЕВ,

Профессор, Ўз ФА Биоорганик кимё институти

E-mail: info@biochem.uz

Шавкат САЛИХОВ,

Ўз ФА Биоорганик кимё институти

E-mail: info@biochem.uz

DETERMINATION OF TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF ANTICOAGULANT SAFINOL SUBSTANT AND PRODUCTION OF OINTMENT ON ITS BASE

Annotation

In this work, the technological properties of the safinol substance were fully studied. On the basis of this substance, a composition was first selected for the form of an ointment. A dosage form of an ointment with an anticoagulant was prepared and studies of acute toxicity were carried out.

Key words: safinol, anticoagulant, ointment, salicylic acid, acute toxicity, heparin.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУБСТАНЦИИ САФИНОЛ И РАЗРАБОТКА АНТИКОАГУЛЯНТНОГО ПРЕПАРАТА В ВИДЕ МАЗИ НА ЕЕ ОСНОВЕ

Аннотация

В данной работе проведены субстанции полностью изучены технологические свойства субстанции сафинол. На основе этого вещества впервые подобран состав для получения антикоагулянтного препарата в виде мази. Получена лекарственная форма антикоагулянта в виде мази и проведены изучения острой токсичности.

Ключевые слова: сафинол, антикоагулянт, мазь, салициловая кислота, острая токсичность, гепарин.

АНТИКОАГУЛЯНТ САФИНОЛ СУБСТАНЦИЯСИНИНГ ТЕХНОЛОГИК ХОССАЛАРИНИ ЎРГАНИШ ВА УНИНГ АСОСИДА СУРТМА ДОРИ ШАКЛИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ

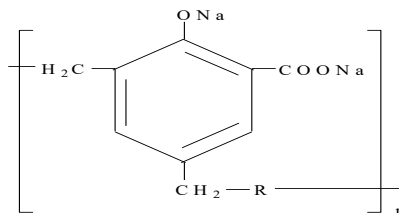
Аннотация

Мазкур тадқиқотда Сафинол субстанциясининг технологик хоссалари тўлиқ ўрганиб чиқилди. Ушбу субстанция асосида биринчи маротаба суртма дори шакли учун таркиб танланди. Антикоагулянт суртма дори шакли тайёрланди ва ўткир токсиклигини ўрганиш ишлари амалга оширилди

Калит сўзлар: сафинол, антикоагулянт, суртма, салицил кислота, ўткир токсиклик, гепарин.

Адабиётлар шарҳи. Маълумки қон ивишига қўлланиладиган дори воситалари 3 гуруҳга бўлинади: антикоагулянтлар, антиромболитик, ва тромболитик дори воситалар. Биринчи ва иккинчи дори воситалар томирларда тикилмалар, (тромб) ҳосил бўлиши ва ўсишининг олдини олса, учинчи гуруҳга мансуб дори воситалар ҳосил бўлган тикилмаларни эритади. [1,2] Кейинги йилларда томирларда тикилмалар ҳосил бўлиши ҳақидаги билимларнинг чуқурлашиши натижасида уларга қарши қўлланиладиган воситалар кўпаймоқда, даволаш ва профилактика усуллари кенгайиб бормоқда. [3] Юрак қон томир хасталикларининг кенг тарқалиши ва бу хасталикнинг кўпчилик ҳолларда тромбозмолия билан кечиши бундай оғир асоратнинг келиб чиқиш сабабларини ўрганиш, ташхис қўйиш ва уни даволаш воситаларини билиш борасидаги тадқиқотларнинг кенг қўламда олиб борилишига сабаб бўлмоқда. [4,5]

Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академияси академик О.С.Содиқов номли Биоорганик кимё институти ходимлари томонидан ацетилсалицил кислота хоссаларига эга, лекин унинг ноҳуш хусусиятларидан ҳоли бўлган шартли номи сафинол бўлган биофаол модда синтез қилинган бўлиб, у салицил кислота, формалин ва ε-аминоэнант кислота асосида олинган сополимер антикоагулянт модда ҳисобланади. [5,6]



1-расм. Сафинол субстанциясининг таркибий формуласи

Адабиётлардан маълумки, антикоагулянтлар таркибида функционал гуруҳлар – COONa ва NH_2 гуруҳлари мавжуд бўлганда тўғридан-тўғри таъсир этувчи антикоагулянтлар ҳисобланади. Сафинол субстанцияси олиш учун салитсил кислотасининг натрий шаклини (COONa) ва ϵ -аминоэнант кислотасини (NH_2) гуруҳлари ҳам ашё сифатида танланган. [6,7]

Суртмалар дори воситалари ичида ўзига хос ўрин тутати ва тиббиёт амалиётида даволовчи сифатида кенг қўлланилади. Суртма дорилар консистент хоссаларига қараб суртмаларнинг ўзига (мазлар), геллар, кремлар, пасталар ва линиментларга бўлинади. [8]

Гепарин суртмаси сиртга қўллаш учун мажмуавий препарат, Гепарин яллиғланиш жараёнини камайтиради ва антикоагулянт таъсир кўрсатади, билвосита микроциркуляцияни яхшилайдди, бу гематомалар ва тромбларнинг сўрилиш жараёнига ва туқималарнинг шишини камайтишига ёрдам беради. [9,10]

Мақсад ва вазифалар. Биз мазкур тадқиқотимизда Сафинол субстанциясининг технологик хоссаларини ўрганиш, ушбу субстанция асосида суртма дори шакли учун таркиб танлаш, тайёрлаш, ва ўткир токсиклигини ўрганиш ишларини амалга оширишни мақсад ва вазифа сифатида танлаб олддик.

Материаллар ва методлар. 1. Сафинол субстанциясининг технологик кўрсаткичларини ўрганиш Социлувчанликликни аниқлаш. кукун заррачаларининг шакли, ўлчамли, социлувчан зичлиги, қолдиқ намлиги ва заррачаларнинг электрланиш хоссасига узвий боғлиқ бўлади. Социлувчанликни аниқлаш учун 100г сафинол субстанциясини 0,01 г аниқликда тортиб олиб, ВП-12-А курилмасининг хампасига жойлаштирилиб, асбоб электр тармоғига уланади. Электромагнитнинг тебранма ҳаракати натижасида хампадаги масса 20 секунд давомида зичланади. Сўнгга хампа туби очилиб, сафинол субстанциясининг ўтиш вақти ўлчанади.

Сафинол субстанциясининг сараланиш таркибини аниқлаш учун 100 г субстанцияни тешикларининг диаметри турлича бўлган элақлар мажмуасига солиниб, элақлар тебранувчи мосламага жойлаштирилиб, 5 дақиқа давомида 36 сек-1 частотада тебрантирилди. Сўнг ҳар бир элақда қолган субстанция алоҳида-алоҳида тортиб олинди. Элақ устида қолгани «+» билан, элақдан ўтгани «-» ишораси билан белгиланди. Сараланиш таркиби (ХI ДФ да келтирилган усул бўйича, тешигининг диаметри 1000, 500, 200, 150, 125 мкм ли -Haver&Boecker элақлар мажмуасидан фойдаланилди.

Социлувчан зичликни цилиндр ҳажмида аниқлаш мумкин. Аниқлаш қуйидагича олиб борилди. Диаметри 2,00 см ва баландлиги 2,23 см бўлган цилиндрга сафинол субстанцияси тўлдириб солинди. Цилиндр устидаги ортиқча субстанцияни сидириб ташланиб, унинг ичидагисининг оғирлиги ўлчаб олинди.

1. Сафинол антикоагулянт суртмаси учун таркиб танлаш ва унинг олиниш усули. Сафинол субстанцияси асосида антикоагулянт хусусиятга ега бўлган суртма дори шакли олиш учун таркибий ҳом-ашёлар қуйидагича танланди: Салицил кислотаси ва ϵ -аминоэнант кислотасининг поликонденсат маҳсулоти (Сафинол), анестезин, бензил никотинат, дистилланган глицерин, тиббий вазелин, косметик стеарин, маккажўхори мойи, эмулсификатор, нипагин, нипазол ва тозаланган сув. Антикоагулянт таъсирга ега сафинол суртма дори шаклининг олиниш усули. Таркибни 20-30°C ҳароратда тозаланган сувда еритиб, сафинол асосида антикоагулянт суртма олинади, сўнгга еритма керакли ҳажмга келтирилади, филтрланади, ҳажми 25 г бўлган найчаларга қуйилади, 1,3 атмда 30 минут стерилизация қилинади.

2. Сафинол суртмасининг ўткир токсиклигини ўрганиш. Ҳар иккала жинсдаги 20 ± 2,0 г оғирликдаги 20 та ҳайвон сичқонда стандарт усул бўйича олиб борилди [13]. Ҳар бир гуруҳ 10 та ҳайвондан иборат еди. Барча фармакологик тадқиқотлар камида 10-14 кун карантинга олинган соғлом жинсий етук ҳайвонлар (сичқонлар) устида ўтказилди.

Биринчи гуруҳга Сафинол асосли антикоагулянт суртма, иккинчи гуруҳга-Гепарин суртмаси (ташки фойдаланиш учун суртма 25,0, ЗАО ЗеленаяДубрава,Россия) препарати танлаб олинди

Натижалар ва уларнинг таҳлили. 1. Сафинол субстанциясининг технологик хоссалари тегишли адабиётларда белгиланганидек ўрганилди, тадқиқот жараёнида ўрганилган субстанция кўрсаткичлари 1-жадвалда келтирилган.

1-жадвал

Сафинол субстанциясининг технологик хоссаларини ўрганиш натижалари

Урганилган курсаткичлар	Улчов бирлиги	Олинган натижалар
Фракцион таркиби, + 1000		2,57
- 1000 + 500	мкм, %	12,53
- 500 + 250		66,1
- 250 + 150		11,57
- 150		7,23
Социлувчан зичлик	кг/м ³	809
Социлувчанлик	10 ⁻³ кг/с	5,0
Прессланувчанлик	Н	25,0
Зичланиш курсаткичи		1,62
Прессланиш курсаткичи		1,25
Қолдиқ намлик	%	4,5-5,0

Сафинол субстанциясининг технологик хоссаларини ўрганиш натижаларига кўра унинг қатор кўрсаткичлари ижобий қийматларга ега эканлиги ўрганилди. Жумладан, сафинол субстанциясининг социлувчанлиги $5,0 \cdot 10^{-3}$ кг/сек ни ташкил этади. Субстанциянинг асосий қисмини (66% дан юқори) 250-500 мкм ўлчамли заррачалар ташкил этишига қарамасдан, кукунли полидесперс дейишга асос бор. Чунки субстанция таркибида 7,2 % 150 мкм дан кичик заррачалар билан бир қаторда 2,5 % миқдорда 1000 мкм дан йирик заррачалар ҳам мавжуд. социлувчан зичлиги (809 кг/м³) ва зичланиш кўрсаткичлари 1,62 ни ташкил этади.

2. Суртма дориларни тайёрлаш учун ёрдамчи моддалардан: суртмали асослар, консервантлар, антиоксидантлар, шимиш активаторларидан фойдаланилади.

Сафинол субстанцияси асосида суртма дори шаклини ишлаб чиқиш учун биз Гепарин суртмаси таркибига яқин бўлган таркиб танладик,

Суртмали асос суртманинг ўзига хос фаоллиги намоён бўлишини таъминлаши, тери функциясини бузмаслиги, аллергия реакциялар келтириб чиқармаслиги, бошқа ножўя таъсирлар кўрсатмаслиги лозим. Сафинол антикоагулянт суртма дори шакли олиш учун таркибий ҳом-ашёлар, 2-жадвалда келтирилган.

2-жадвал

Антикоагулянт суртма дори шакли учун наъмунавий таркиблар:

Хом ашёлар.	Наъмунавий таркиблар				
	1	2	3	4	5
Сафинол субстанция, г. ВФС 42 УЗ-2793-2015	0,160	0,165	0,170	0,175	0,200
Анестезин, г. (ФС 42-3024-00)	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Бензилникотинат, г. (ФС 42-2160-84)	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Дистилланган глицерин, мл. (ГОСТ 6824-96)	9,7	10,2	10,7	11,2	11,7
Тиббий вазелин, г. (ФС 42-2456-97)	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5
Косметик стеарин, г. (ТУ 10-04-02-83-91)	2,1	2,4	2,7	3,0	3,3
Маккажухори мойи, г. (ГОСТ 8808-91, раф.)	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5
Эмульгатор № 1, г. (ФС 42-3821-99)	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
Нипагин, г. (ФС 42-1460-89, НД 42-7043-97)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Нипазол, г. (ВФС 42-2079-91)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Тозаланган сув, 100 мл. (ФС 42-2619-97)	100	100	100	100	100

Хайвонларда олиб борилган фармакологик тадқиқотга кўра, ярани тезда даволаш, салицил кислотаси ва ϵ -аминоенант кислотасининг поликонденсат маҳсулоти Сафинолнинг микдори 0,170 г атрофида бўлганида содир бўлади, шунинг учун 0,170 г Сафинол поликонденсат маҳсулотини ўз ичига олган суртма дори таркиби танлаб олинди.

Антикоагулянт суртма таркибида бемор танаси учун баласт бўлган ва аллергия реакцияларни келтириб чиқарадиган моддалар мавжуд эмас. Малҳам таркибига мақсадли таъсир кўрсатадиган ва ярани даволашни яхшилайдиган моддалар маъкул микдорда киради.

Антикоагулянт суртма олиниши : 70-75°C гача қиздирилган сув иссиқ оҳак ичига қуйилади, эмулсификатор қўпилади ва қаймоқли масса ҳосил бўлгунча яхшилаб аралаштирилади. Олинган массага нипагиннинг еритмаси, нипазолнинг сувли еритмаси ва вазелин, маккажўхори мойи, бензил никотинат ва косметик стеарин кислотаси қотишмасидаги анестезиннинг еритмаси қўпилади ва яхшилаб аралаштирилади. Олинган массага 0,170 г микдордаги сувда еритилган Сафинол қўпилади ва яхшилаб аралаштирилади. Натижада бир ҳил антикоагулянт суртма олинади, қалин, қаймоқсимон масса, оч сариқ рангли ва унча ўткир бўлмаган ўзига хос ҳидга ега олинган суртма териға осонликча қўлланилади.

3. Сафинол субстанцияси асосида олинган антикоагулянт хусусиятга ега бўлган суртма дори воситасининг ўткир токсиклигини ўрганиш ҳар икки жинсдаги $20 \pm 2,0$ г оғирликдаги оқ сичқонлар устида олиб борилди. Бир гуруҳга Сафинол асосли антикоагулянт суртма (0,17%) препарати, иккинчисига Гепарин малҳами (0,0833% малҳам) препарати қўлланди.

Олинган натижалар шуни кўрсатадики, Сафинол асосли Антикоагулянт суртма препарати сичқонларга 80 мг / сичқонча дозасида терида қўлланилганда, хайвонларнинг умумий ҳолатига ва ҳулқ-атвор услубига сезиларли таъсир кўрсатмайди. Терининг кизариши кўринишидаги терининг тирнаш хусусияти ҳодисалари, шунингдек қирқилган жой ва атрофидаги тери ўзгариши қайд этилмаган.

Антикоагулянт суртма таъсирида хайвонларнинг текширилган дозалардан ўлиши аниқланмади (3-жадвал).

3-жадвал

Хайвон турлари, Кириш усули	жинси	Дозалар мг/кг	Гуруҳдаги хайвонлар сони / ўлганлар сони	ЛД ₁₀ -m+m мг/кг	ЛД ₁₆ -m+m мг/кг	ЛД ₅₀ -m+m мг/кг	ЛД ₈₄ -m+m мг/кг
Сичқон, тери орқали	эркак	7000	10/0			≥ 7000 Сафинол	
Сичқон, тери орқали	эркак	7000	10/0			≥ 3332 Гепарин	

Сафинолнинг умумий таъсирини ва ўткир токсиклигини ўрганиш ушбу препарат нисбатан зарарсиз бирикмаларнинг VI синфига тегишли эканлигини кўрсатди. Сичқонлар тери юзсига қўлланганда ЛД₅₀ - 7000 мг / кг дан ортиқ. Тери юзсига қўлланганда Гепарин суртмаси ҳам, нисбатан зарарсиз бирикмаларнинг VI синфига тегишли эканлигини кўрсатди. Гепарин учун ЛД₅₀ - 3332 мг / кг дан ортиқни ташкил этади.

Хулоса. Мазкур тадқиқот натижаларидан келиб чиқиб қуйидагиларни хулоса қилиш мумкин: Сафинол субстанциясининг технологик хоссаларини ўрганиш натижаларига кўра, унинг қатор кўрсаткичлари ижобий қийматларга эга эканлиги аниқланди, бу кўрсаткичлар субстанциядан турли ҳилдаги дори воситалари олиш имконияти борлигини кўрсатди.

Сафинол субстанцияси асосида олинган антикоагулянт хусусиятга ега бўлган суртма дори шакли хайвонларда олиб борилган фармакологик тадқиқотга кўра, ярани тезда даволаш, салицил кислотаси ва ϵ -аминоенант кислотасининг поликонденсат маҳсулоти Сафинолнинг микдори 0,170 г атрофида бўлганида содир бўлади, шунинг учун биз айнан шу микдорни танлаб олдик.

Сафинол субстанцияси асосида олинган антикоагулянт суртма дори воситасининг ўткир токсиклигини ўрганишда унинг нисбатан зарарсиз бирикмаларнинг VI синфига тегишли эканлигини кўрсатди. Сичқонлар тери юзсига қўлланганда ЛД₅₀ - 7000 мг / кг дан ортиқни ташкил этади.

АДАБИЁТЛАР

1. С.С. Азизова “Фармакология”. «Янги аср авлоди», 2006. с 282-292
2. М. С. Абдуллахўжайева . Одам патологияси асослари I-қисм. Тошкент Абу Али Ибн Сино номидаги тиббиёт нашриёти 2008 й. с 75-79.
3. Ю.М.Мамадов, М.А.Хўжамбердиев, Б.Ю.Маматов. «Клиник фармакология» (дарслик) Тошкент.«Турон-Иқбол», 2010. с 239-252
4. Мамасолиева Ш.А. “Қон қуйилишига қарши асфинол таблеткаси таркиби ва ишлаб чиқиш технологиясини яратиш” Фармацевтика фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) илмий диссертация иши. 2020 й. с.10-22
5. Худайбердиев М.А., Калининская Л.Л., Салихов Ш.И. Антикоагулянтный раствор. Патент РУз № 1АР 02825 от 22.08.2005 г. с. 2-12
6. Фармакологический комитет при МЗ РУз разрешил проведение клинических испытаний препарата Сафинол в качестве антикоагулянта средства в 3-х клиниках МЗ РУз. Протокол №1 от 30.06.2004 г. с. 3-13
7. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Издание XV. — Москва: Новая Волна, 2005 г .с. 474-497.
8. Гаврилов А.С. Фармацевтическая технология. Изготовление лекарственных препаратов. – М.: Готтар-Медиа, 2010. с- 624с.
9. Hirsh J, Dalen JE, Deykin D, Poller L. Heparin: mechanism of action, pharmacokinetics, dosing considerations, monitoring, efficacy, and safety. Chest. 1992; 102(4 Suppl):337-351 с.
10. Миронов А.Н., Бунятян Н.Д. и др. Методические рекомендации по изучению общетоксического действия лекарственных “Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств” I часть, 2012 г, с. 16-17.



УДК: 577.1. 577.352.34

Камола РАИМОВА,

Базовый докторант института Биоорганической химии АН РУз,

E-mail: k.raimova_81@mail.ru

Нодира АБДУЛЛАДЖАНОВА,

д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник экспериментально-технологической лаборатории
института Биоорганической химии АН РУз,

E-mail: anodira73@rambler.ru

Асадбек САРАБЕКОВ,

Базовый докторант Национального университета Узбекистана

E-mail: asads-86@yandex.ru

Алимжан МАТЧАНОВ,

Д-р хим. наук, заведующий лабораторией экспериментальной технологии

Института Биоорганической химии

E-mail: olim_0172@mail.ru

КОМПЛЕКСНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПЛОДОВ БОЯРЫШНИКА ПОНТИЙСКОГО (CRATAEGUS PONTICA)

Аннотация

Комплексно изучено витаминный состав, макро и микроэлементы, белки, флавоноиды и полисахариды боярышника понтийского *Crataegus pontica*, произрастающего в горных районах Узбекистана. Для исследования использовали плоды растения. Исходя из полученных результатов, в составе плодов содержится водорастворимые витамины- пиридоксин, рибофлавин, фолиевая и аскорбиновая кислоты. Методом ИСП ОЭС определены макро- и микроэлементы и показано, что в плодах содержится более 25 элементов. Изучен состав полифенолов методом ТСХ и масс-спектрометрии. Впервые выявлены, что в составе плодов содержится флаван-3-олы - эпигаллокатехин-3-О-галлат-7-О-β-D-глюкопираноза, (+)-катехин и эпикатехин-3-О-галлат. Изучено общее содержание масличности и белка в плодах *Crataegus pontica* L, который составляет 0,93% и 3.48% соответственно, от воздушно-сухой массы сырья. Изучено содержание углеводов и были выделены моносахариды- галактоза, глюкоза и арабиноза.

Ключевые слова: Боярышника понтийского, пиридоксин, рибофлавин, фолиевая, аскорбиновая кислоты.

COMPREHENSIVE STUDY OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE FRUITS OF THE PONTIC HAWTHORN (CRATAEGUS PONTICA)

Abstract

The vitamin composition, macro and microelements, proteins, flavonoids and polysaccharides of the Pontic hawthorn *Crataegus pontica* growing in the mountainous regions of Uzbekistan have been comprehensively studied. For the study, the fruits of the plant were used. Based on the results obtained, the fruit contains water-soluble vitamins - pyridoxine, riboflavin, folic and ascorbic acids. Using the ICP OES method, macro- and microelements were determined and it was shown that the fruits contain more than 25 elements. The composition of polyphenols was studied by TLC and mass spectrometry. For the first time, it was revealed that the fruit contains flavan-3-ols - epigallocatechin-3-O-gallate-7-O-β-D-glucopyranose, (+) - catechin and epicatechin-3-O-gallate. The total content of oil and protein in the fruits of *Crataegus pontica* L was studied, which is 0.93% and 3.48%, respectively, of the air-dry mass of the raw material. The content of carbohydrates was studied and monosaccharides - galactose, glucose and arabinose were isolated.

Key words: Pontic hawthorn, pyridoxine, riboflavin, folic, ascorbic acids.

ПОНТИКА ДЎЛАНАСИ (CRATAEGUS PONTICA) МЕВАСИНИНГ КИМЎВИЙ ТАРКИБИНИ ЎРГАНИШ

Аннотация

Ўзбекистоннинг тоғли худудларида ўсувчи *Crataegus pontica* ўсимлиги мевасининг кимёвий таркиби, яъни витамин, макро ва микроэлемент, оксил, флавоноид ва полисахаридлар комплекс ўрганилди. Тадқиқот учун дўлана мевасидан фойдаланилди. Олинган натижаларга асосланиб, мева таркибида сувда эриувчи витаминлар- пиридоксин, рибофлавин, фоли ва аскорбин кислоталар мавжудлиги маълум бўлди. ICP OES усули бўйича дўлана мевасининг макро ва микроэлементлари текширилди ва мева таркибида 25 дан ортиқ элемент борлиги аниқланди. Полифенолларнинг таркиби ЮҚХ ва масс-спектрометрия усуллари бўйича ўрганилди. Биринчи марта *Crataegus pontica* мевасида флаван-3-эпигаллокатехин-3-О-галлат-7-О-β-D-глюкопираноза, (+)-катехин ва эпикатехин-3-О-галлат борлиги аниқланди. *Crataegus pontica* ўсимлиги мевасидаги ёғ ва оксилларнинг умумий миқдори ўрганилиб, улар қуруқ хом ашёга нисбатан, мос равишда 0,93% ва 3.48% ташкил қилди. Мева таркибидаги углеводлар ўрганилиб, ундан қуйидаги моносахаридлар- галактоза, глюкоза ва арабиноза ажратиб олинди.

Калит сўзлар: Понтика дўланаси, пиридоксин, рибофлавин, фоли, аскорбин.

Введения. Плоды дикорастущих и культивируемых кустарников боярышника сглаженного *Crataegus laevigata*, боярышника колючего- *Crataegus oxyacantha sensu Pojark.*, боярышника Королькова-*Crataegus Korolkovii* L. и других

видов семейства розоцветных содержат большой комплекс биологически активных веществ – флавоноидов, холин, ацетилхолин, дубильные вещества, фитостерины и тритерпеновые кислоты [1].

Количество микроэлементов, присутствующих в лекарственных растениях, является достаточным для медицинского использования. Как известно, основная потребность в них человеческого организма удовлетворяется продуктами питания и водой, а лечебные дозы элементов, необходимые для коррекции нарушенного равновесия, сравнительно невелики. Лекарственные растения используются в ходе лечения после острого периода (когда целесообразнее применять минеральные соли), а также с целью профилактики различных заболеваний [2].

Микроэлементы не только сами обладают определенным физиологическим действием, но могут также проявлять синергизм по отношению к целому ряду веществ, а поэтому из растений можно получать препараты комбинированного действия. Например, установлено, что марганец усиливает действие аскорбиновой кислоты и каротиноидов, содержащихся в лекарственных растениях [3].

Существенным преимуществом растений является также то, что в них микроэлементы находятся в органически связанной, то есть наиболее доступной и усваиваемой форме, а также в наборе, свойственном живой природе в целом. Терапевтическое действие микроэлементов также может усиливать активность основного действующего начала лекарственных растений [4].

Микроэлементы классифицируются на эссенциальные (жизненно-необходимые Fe, J, Cu, Zn, Co, Cr, Mo, Se, Mn и др.), условно-эссенциальные (As, B, Br, F, Li, Ni и др.), потенциально-токсичные (Ag, Au, Ge, Rb, Sr и так далее) и токсичные (Al, Cd, Pb, Hg, Be и так далее) [5].

Зольный состав растений должен рассматриваться как один из существенных показателей качества растительного сырья, так как при безупречном биохимическом составе, заслуживающем самой высокой оценки, растение может быть признано опасным для здоровья человека или животных, если в золе его будут содержаться недопустимо высокие количества солей тяжелых металлов [6].

Экстракт боярышника содержит сумму биологически активных флавоноидов витексина-2-рамнозида, рутина и гиперозида, которые имеют близкие хромофорные, элюационные и другие аналитические свойства [7]. Плоды боярышника обладают антибактериальными свойствами. Их используют при лечении почечных, желчекаменных и мочекаменных заболеваний, при ревматизме, эпилепсии и дерматомикозах [8]. Также плоды боярышника, в высушенном виде, применимы при ишемической болезни сердца, при аритмиях, экстрасистолии, неврозе, бессоннице. Препараты боярышника имеют особое значение при применении в пред- и постинфарктных состояниях, при сенильном психозах, функциональных расстройствах сердечной деятельности. Плоды боярышника повышают уровень сахара в крови [9].

В сырье боярышника содержатся витамин С, сапонины, дубильные вещества, кардиотонические амины (фенилэтиламин, тирамин, изобутиламин, О-метоксифенилэтиламин, холин и ацетилхолин), производные пурина (аденозин, аденин, гуанин, кофеин, амигалин), тритерпеновые кислоты (урсоловая кислота) [10].

Исходя из вышеизложенного, сравнительное изучение минерального и химического состава плодов боярышника является интересной и актуальной задачей.

Целью настоящей работы является комплексное сравнительное изучение химического состава плодов *Crataegus pontica* L.

Материалы и методы исследования. Объектами исследования служили плоды боярышника (*Crataegus pontica*), собранные в конце октября 2019 года. Место отбора и проб-Ташкентская область, Республика Узбекистан. Сырье анализировали по общепринятым методикам. Экстракцию сырья осуществляли 40% этиловым спиртом [11].

10 г измельченного образца помещали в плоскодонную колбу объемом 500 мл и заливали 250 мл 40% раствора этанола. Смесь перемешивают магнитной мешалкой при интенсивном перемешивании в течение 1 ч при температуре кипения раствора и затем перемешивают при комнатной температуре в течение 2 часов. Процесс повторяют 3 раза и экстракты объединяли и концентрировали до остатка 200 мл. Остаток центрифугировали в течение 10 минут со скоростью 7000 оборотов в минуту. Разделили верную часть от осадка. Из раствора проводили анализ ВЭЖХ. Использовали рабочие стандартные растворы водорастворимых витаминов с концентрацией 1 мг/мл. Расчеты по извлечению витаминов из продукта с эффективностью 95%.

Количественный анализ состава макро- и микроэлементов, тяжелых металлов был изучен методом оптика-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной аргонной плазмой (ИСП ОЭС). Анализ проводили на приборе ИСП ОЭС Optima-2400 DV (Perkin Elmer США), использован мульти-элементный стандартные образцы.

Пробу, подготовку сырья проводили методом микроволнового разложения (влажное озонение) на приборе Berghoff с программным обеспечением MWS-3+ (Германия). 0,0500-0,5000 г точной навески исследуемого сырья помещают в тefлоновые автоклавы DAP - 60+ для влажного озонения. Затем в образцы заливают 3 мл азотной кислоты (х/ч) и 2 мл перекиси водорода (х/ч). Разложения проводят на приборе Berghoff с программным обеспечением MWS-3+ (Германия). После разложения, содержимое в автоклавах количественно переносят в мерные колбы и доводят объем до метки 2% азотной кислотой. Определение элементного состава проводят на приборе ИСП ОЭС Optima-2400 DV (Perkin Elmer США) или на аналогичном приборе используя мульти-элементный стандарт (для ОЭС) и стандарт - Hg (для ОЭС).

Для экстракции растительного сырья использовали растворители ЗАО «Himreaktivkomplekt» (Узбекистан), все остальные реактивы производства Реахим (Россия). УФ-спектры полифенолов сняты в спиртовом растворе на приборе EPS-3T фирмы «Hitachi» (Япония), ИК-спектры сняты на приборе "IRTracer-100" (Shimadzu, Япония) в области 400-3800 см⁻¹. Разделение полифенолов проводили методом колоночной хроматографии на полиамиде и силикагеле марки LS 100/40 (Чехословакия). Для идентификации и определения однородности веществ применяли методы БХ (бумагу для хроматографии марки «Filtrak») и ТСХ (на пластинках Silufol UV – 254 (элюент- бензол и ацетон-9:4)).

Для разделения и изучения состава полифенолов использовали следующие системы растворителей:

Н-бутанол-уксусная кислота-вода (40:12:28); 2. 2%-ная уксусная кислота; 3. н.бутанол-уксусная кислота-вода (4:1:5); 4. диэтиловый эфир-этилацетат (7:3); 5. диэтиловый эфир-этилацетат (4:6);

В качестве проявителей для опрыскивания хроматограмм использовали следующие реактивы:

Катехиновый реактив (1%-ный раствор пикриновой кислоты в 95%-ном этаноле и 5%-ный раствор КОН в 80%-ном этаноле).

Масс-спектрометрию с ионизацией электронным ударом (HESI-II)

Для извлечения масла из косточек плодов боярышника понтийского, экстрагировали хлороформом в соотношения сырьё: экстрагент (1/10) 3 раза. Экстракция проводилась на водяной бане, снабжённой обратным холодильником, в течение 3 часов при температуре кипения растворителя. Полученные экстракты объединяли и упаривали под вакуумом на роторном испарителе выход составлял 0,93 г.

Для определения содержания общего белка *Crataegus pontica* плоды, отделённые от косточек, высушивали под навесом и определяли методом Кельдаля.

Выделения полифенолов: воздушно-сухие измельчённые (до размера 2-4 мм) плоды *Crataegus pontica* (150г) предварительно экстрагируют хлороформом, для удаления липофильных веществ. Для этого сырьё помещали в колбу, ёмкостью 3 л, снабжённую обратным холодильником, и экстрагировали хлороформом на водяной бане, при температуре 40-45 °C в течение 2 ч. После трехкратной обработки, экстракцию сырья продолжили 70%-ным водным ацетоном, в соотношении 1:10. Экстракцию повторяли три раза. Далее полученные водно-ацетоновые экстракты упаривали под вакуумом на роторном испарителе до остатка водной части. Очищенное водное извлечение фракционировали этилацетатом на делительной воронке в соотношении 1:5. Этилацетатную фракцию сгущали и обрабатывали 5-кратным объемом гексана, выпадал хлопьевидный осадок. Выход суммы полифенолов из этилацетатной фракции составил 1,2% от воздушно-сухой массы сырья.

Выделение полисахаридов. Углеводы из плодов боярышника выделяли как описано. Сырьё экстрагировали хлороформом, затем высушивали под навесом. После сушки высушенное сырьё подвергали экстракции 40%-ным этиловым спиртом. Осаждали 96%-ным этиловым спиртом и полученный осадок высушивали. Выход продукта составил 6-7 граммов. Моносахаридный состав определяли методом полного кислотного гидролиза. На бумажной хроматограмме идентифицировали арабинозу, глюкозу, галактозу; система бутанол-пиридин-вода, 6:4:3, проявитель - кислый фталат анилина).

Обсуждение результатов. Для исследования был использован плоды растения *Crataegus pontica* L., собранные и высушенные в период 2019 г. Сырьё анализировали по общепринятым методикам. [12].

Количественное содержание водорастворимых витаминов было изучено методом ВЭЖХ относительно к стандартным образцам.

Выполнены расчеты по извлечению витаминов из продукта с эффективностью 95% [13]. Полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

Витаминный состав плодов <i>Crataegus pontica</i>	
Витамины	Содержание, %
Пиридоксин (Витамин B ₆)	0,004
Рибофлавин (Витамин B ₂)	0,079
Фолиевая кислота (Витамин B ₉)	0,098
Аскорбиновая кислота (Витамин C)	0,045

Из данных, приведенных в таблице 1, видно, что в плодах растения боярышника понтийского были идентифицированы и определены следующие витамины: рибофлавин, пиридоксин, фолиевая и аскорбиновая кислоты. Относительное наибольшее содержание составляет фолиевая кислота и рибофлавин. Согласно литературным данным, в боярышнике кроваво-красного содержание аскорбиновой кислоты 12 мг/г [14]. В то время, как витаминный состав боярышника кроваво-красного хорошо изучен, витаминный состав боярышника понтийского, напротив, не был тщательно изучен. Далее проводили анализ содержания макро- и микроэлементного состава плодов боярышника понтийского, собранного в октябре 2019 года. Количественный анализ состава макро- и микроэлементов, эссенциальных элементов и тяжёлых металлов был изучен методом оптика-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной аргоновой плазмой (ИСП ОЭС). Проб подготовка проводилась методом кислотно-перекисного микроволнового разложения. Полученные данные приведены на рис. 1.

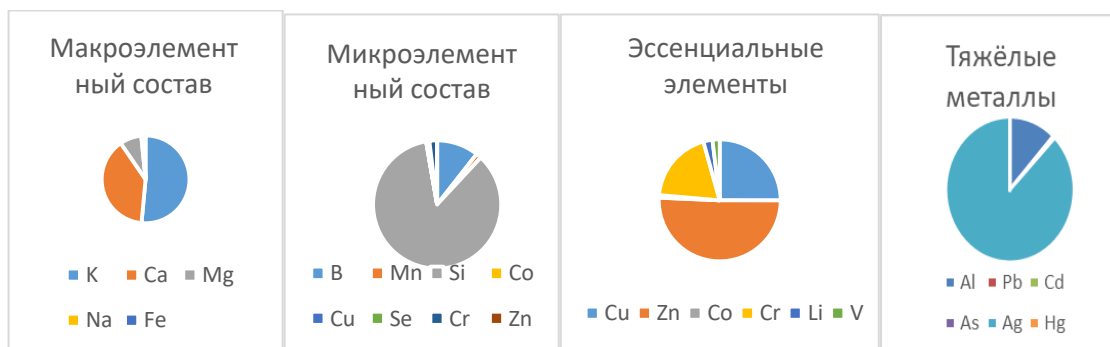


Рис 1. Макро- и микроэлементный состав плодов боярышника понтийского

Из данных приведенных в рис. 1 видно, что макроэлементами с наибольшими содержаниями являются калий и кальций, содержание которых достигает до 11890,78 мг/кг и 8999,59 мг/кг соответственно, а наибольшее содержание из

микроэлементов приходится кремнию 619,04 мг/кг. Содержания макро- и микроэлементов, эссенциальных элементов и тяжёлых металлов в плодах *Crataegus pontica* в литературных данных не были достаточно изучены. Было показано, что в исследуемом образце лекарственного растительного сырья содержания солей тяжёлых элементов не превышают допустимой нормы.

В сырье боярышника понтийского для ряда элементов отмечены превышения предельно допустимых концентраций (установленные для овощей и зелени) по содержанию меди, кобальта, цинка, никеля и хрома. Неорганические соединения наряду с органическими веществами также играют весомую роль в проявлении фармакологического эффекта. Исследования свидетельствуют о необходимости контроля за содержанием в сырье не только токсичных тяжёлых металлов, но и числа микроэлементов, которые в высоких концентрациях могут становиться опасными для здоровья человека. Результаты исследований по определению содержания тяжёлых металлов в плодах исследуемого растения *Боярышника понтийского* приведены в рис. 1.

При исследовании токсичных солей тяжёлых металлов, значимым является изучение их содержания для безопасности лекарственного растительного сырья, оказывающего токсическое влияние на человеческий организм. А в фармакопейных статьях "Лекарственное растительное сырье" в I части ГФ XII включен раздел 24.2 (ОФС 42-0059-07) "Тяжелые металлы", по которому предусмотрено предельно допустимые концентрации (ПДК) общего содержания солей тяжёлых металлов: свинец, ртуть, кадмий, серебро, медь, висмут, олово, а также железо не более 0,05% (не более 50мг/%) [15]. А также было определено общее содержание масла в косточках и общего белка в плодах *Crataegus pontica* L., который составляет 0,93% и 3,48%, соответственно, относительно от воздушно-сухой массы сырья. Было изучено общее содержание полифенолов плодов растения *Crataegus pontica*. Полифенолы выделены ранее отработанной методикой [16]. Выход суммы полифенолов из этилацетатной фракции составлял 1,2% от воздушно-сухой массы сырья.

Полученная таким образом сумма полифенолов из этилацетатной фракции плодов боярышника представляет собой аморфный порошок светло-коричневого цвета, вязущего вкуса. С хлоридом железа (III) сумма дает зеленовато-синюю окраску (проявители 2 и 3), с 1%-ным раствором ванилина в концентрированной соляной кислоте - ярко-красную (проявитель 1).

При хроматографическом изучении выделенных фракций было установлено, что полифенолы этилацетатной фракции содержат в основном, мономерные катехины с небольшими примесями. Двухмерная хроматография на бумаге в системах растворителей 1 и 2 показала, что в составе суммы полифенолов этилацетатной фракции содержатся катехины.

5 г препарата суммы полифенолов из этилацетатной фракции многократно растирали в ступке с влажным диэтиловым эфиром (общий объем-1000 мл). При этом в эфир переходят только мономерные катехины, полностью освобожденные от продуктов конденсации, проверенные бумажной хроматографией. Эфирный раствор хроматографировали на колонке (4,5х70 см) с силикагелем (100г), используя в качестве элюента свободный от перекисей водо-насыщенный диэтиловый эфир (система 4, 5). Контроль за разделением проводили с помощью бумажной хроматографии в системе 1. В результате в индивидуальном состоянии выделены флаван-3-олы. Выделенные флаван-3-олы идентифицированы как, (+)-катехин, (-)-эпикатехингаллат.

Эти данные подтверждаются данными масс-спектрометрического анализа. Данные были получены на приборе УВЭЖХ-МС QSight-120 при ионизации методом электроспрей. В масс-спектре изучаемого вещества присутствие характеристических пиков молекулярных ионов с m/z 609 ($[M-H]^-$) и 289 соответствует рутину и катехину. В масс-спектре полученного при положительной ионизации наблюдался наиболее интенсивный пик иона m/z 621 ($[M-H]^+$) соответствующий эпигаллокатехин-3-О-галлат-7-О-β-D-глюкопиранозу, и менее выраженные пики ионов с m/z = 610, 565, 441 – соответствующий эквизетрину, апигенину и эпикатехин-3-О-галлату, соответственно, который согласуется с литературными данными [17]

Из плодов выделены ряда спирторастворимые моносахариды, такие как галактоза, глюкоза, арабиноза. Общая сумма которых составило 6-7% от воздушно-сухой массы сырья [18]. При этом 100 г воздушно-сухое сырьё экстрагировали хлороформом в течение 1 часа. Высушивали, затем экстрагировали 40% этиловым спиртом дважды. **Экстракция проводилась на водяной бане, снабжённой обратным холодильником в течение 2-4 часов при температуре 30 °С.** Спиртовые экстракты объединяли и упаривали до густой консистенции и осаждали 96% этанолом в соотношении экстрагента и спирта 1:2 объемно соответственно. Выпавший осадок отделяли центрифугированием (6000 об/мин), промывали спиртом, обезвоживали, сушили. Выход водорастворимых полисахаридов (ВРПС) составлял 6-7 г. ВРПС представляют собой аморфный порошок тёмно-зелёного цвета, растворимый в воде с образованием вязкого раствора. Моносахаридный состав определяли методом полного кислотного гидролиза 1 моль/л H_2SO_4 , 100°C, гидролизат нейтрализовали $BaCO_3$, деионизировали катионитом КУ-2 (H+), упаривали и изучали методом бумажной хроматографии (БХ) (проявитель - кислый фталат анилина) и идентифицировали арабинозу, глюкозу, галактозу БХ в системе бутанол-пиридин-вода 6:4:3.

Выводы: 1. Изучен химический состав плодов растения *Crataegus pontica* L., произрастающий в горных районах республики Узбекистан. Выявлено, что в составе плодов содержится водорастворимые витамины- пиридоксин, рибофлавин, фолиевая и аскорбиновая кислоты. Наибольшим количеством содержится фолиевая кислота- 0.098 мг/г и рибофлавин- 0.079мг/г. 2. Методом ИСП ОЭС определены содержания макро- и микроэлементов плодов растения *Crataegus pontica* L. и показано, что оно содержит более 25 элементов. Из них содержание эссенциальных элементов достигает до 24% от общего содержания элементов. 3. Изучен состав полифенолов плодов растения *Crataegus pontica* L. Методом ТСХ и масс-спектрометрии впервые выявлены, что в составе плодов содержится флаван-3-олы - эпигаллокатехин-3-О-галлат-7-О-β-D-глюкопираноза, (+)-катехин и эпикатехин-3-О-галлат, содержание которых зависит от времени и периода сбора растительного сырья. 4. Определено общее содержание маслянистости и белка в плодах *Crataegus pontica* L., который составляет 0,93% и 3,48% соответственно, от воздушно-сухой массы сырья. 5. Изучено содержание углеводов плодов растения *Crataegus pontica* L. и были выделены моносахариды галактоза, глюкоза и арабиноза, сумма которых составляет 6-7% от воздушно-сухой массы сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арзуманов. В.А., Бутков. Е.А., Турдиева. М.К., Байметов. К.И., Юшев. А.А.// Растительные ресурсы плодовых и орехоплодных растений Центральной Азии и их роль в формировании местного ассортимента. Ташкент. 2015. С.31
2. Люта М.Л., Крамаренко Г.В., Калаталюк Л.В., Кость А.С. //Использование лекарственного растительного сырья, содержащего микроэлементы, для получения сбора [Электронный ресурс]. Провизор. 2004. №15. URL:
3. Соколов С.Я.// Фитотерапия и фитофармакология. - М: Медицинское информационное агентство, 2000. С.147
4. Кисличенко В.С.// Лекарственные растения — источники минеральных веществ [Электронныйресурс]. Провизор. 1999. №20. URL: http://www.provisor.com.ua/archive/1999/N20/lek_rast.php
5. Скальный. А.В, Рудаков И.А.// Биоэлементы в медицине. М.: Издательский дом «Оникс 21 век»: Мир. 2004. С.272
6. Алексеев Ю.В.// Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л.: Агропромиздат, Ленингр. отд-ние.1987. С.142
7. Shahat A.A.,Hammouda F.Pharmaceutical Sciences Depar., NRC,Cairo, Planta Med.,1996 Feb;62(1):10-3
8. Сохиян.И.Г.,Бадалян.Д.Г.,//Кардиотропное средство боярышник (Crataegus),произрастающий на территории Армении.Медицинская наука Армении. №4 2001стр 124-128
9. Куркин В.А., Куркина А.В., Правдивцева О.Е., Морозова Т.В.// Изучение химического состава препаратов на основе сырья боярышника // Материалы IX международного симпозиума «Фенольные соединения:фундаментальные и прикладные аспекты», Москва. 2015. С. 578–581.
10. Dinesh Kumar, Vikrant Arya, Zulfi qar Ali Bhat, Nisar Ahmad Khan, Deo Nandan Prasad. The genus Crataegus:chemical and pharmacological perspectives // Revista Brasileira de Farmacognosia Brazilian Journal of Pharmacognosy. 2012. No.22(5).P.1187–1200.
11. О.В.Тринеева, А.И.Сливкин, Дортгулыев. Определение тяжелых металлов в лекарственном растительном сырье и масляных препаратах на его основе (на примере листьев крапивы двудомной и плодов облепихи крушиновидной). Вестник ВГУ,Серия: Химия, Биология, Фармация, 2015 №1.С.152-154
12. Sh.Farogat .Ergasheva,Khabibjon Kh.Kushiev,Alimjan D.Matchanov,Uchkun J.Ishimov, Khushmatov S.Shunkor and Pozilov K.Mamirjon.//Identification of Chemical Content of Fruit and Peel 's Extract of Some Varieties of Pomegranate (Punica granatum L.)". Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci (2019) 8 (15):734
13. Тринеева О.В, Сливкин А.И, Дортгулыев.//Определение тяжелых металлов в лекарственном растительном сырье и масляных препаратах на его основе (на примере листьев крапивы двудомной и плодов облепихи крушиновидной). Вестник ВГУ,Серия: Химия, Биология, Фармация, 2015 №1.стр152-154.
14. Тринеева. О., Сливкин А.И. //Исследование микроэлементного состава листьев крапивы двудомной. Белгородский государственный университет. Серия: Медицина. Фармация. 2015. Том 32. Вып. 22 (219). стр. 170-174
15. R.R.Makhmudov, N.G.Abdullajanova, F.G.Kamaev.//Phenolic compounds Plantago major and P.Lanceolata". Chemistry of Natural Compounds 2011. Т.47. N2, -P.288-289
16. В.А.Сагарадзе, Е.Ю.Бабаева, Е.И.Каленикова// Определение флавоноидов в цветках с листьями боярышника методом ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием// Химико-фармацевтический журнал. Том
17. К.В.Раимова, Ф.А.Собирова, Р.С.Эсанов, А.Д.Матчанов, Н.Г.Абдуллажонов, М.Б.Гафуров.//Качественное исследование фенольных соединений и флавоноидов надземной части растения Urtica dioica L. Universum. 2019. №5. С.50-60.
18. К.С.Жауынбаева, Р.К.Рахманбердыева,Б.А.Абдурахманов. Полисахариды из Silybummarianum// Химия природ, соедин. 5, 701 (2017) 7



УДК: 622.243

*Комилхужа РАХИМОВ,
Тошкент давлат техника университети мустақил изланувчиси*

ТДТУ профессори Умедов Ш.Х. тақризи асосида

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ТАМПОНАЖНОГО РАСТВОРА НА ОСНОВЕ ПОРОШКА ПОРФИРИТА

Аннотация

Одним из перспективных направлений повышения эффективности цементирования в процессе строительства скважин, является применение активных минеральных добавок в тампонажный цемент, которые, несмотря на то, что снижает его активность, позволяет ежегодно экономить большое количество клинкера. Введение наполнителей в состав цемента являются целесообразными с экономической точки зрения, а также его положительное влияние на физико-механические характеристики цемента. В связи с этим нами проведены лабораторные испытания по получения и улучшения реологических и технологических свойств тампонажного раствора на основе порфиритового порошка для цементирования обсадных колонн.

Ключевые слова: тампонажный раствор, цементный камень, прочность, затворения, растекаемость, плотность, температура, давления, порфирит, порошок, наполнитель.

ПОРФИРИТ КУКУНИ АСОСИДА ТАМПОНАЖ ҚОРИШМАСИНИ ТАРКИБИНИ ЎРГАНИШ

Аннотация

Кудукларни куриш жараёнида цементлаш самарадорлигини оширишнинг истикболли йўналишларидан бири цементга фаол минерал қўшимчаларни мақсадли қўшиш бўлиб, бу уларнинг фаоллигини пасайишига қарамасдан, ҳар йили клинкернинг юқори даражада тежаш имконини беради. Турли қўшимчаларни цемент таркибига қўшиш иқтисодий жиҳатдан мақсадга мувофиқ, ҳамда цементнинг физик-механик хусусиятларига ижобий таъсир кўрсатади. Шу боис жойлаштириш колонналарини цементлашда қўлланиладиган порфирит кукуни асосида самарали тампонаж эритмасини олиш ва унинг реологик, технологик хусусиятлари яхшилаш борасида лаборатория тадқиқот ишлари ўтказилди ва мақолада тадқиқот натижалари келтирилди.

Калит сўзлар: тампонаж қоришмаси, цемент тоши, мустаҳкамлик, аралаштириш, окимлилиқ, зичлик, ҳарорат, босим, порфирит, порошок, қўшимча.

STUDY OF THE COMPOSITION OF THE CUTTING SOLUTION BASED ON PORPHYRITE POWDER

Abstract

One of the promising directions for increasing the efficiency of cementing in the process of well construction is the targeted use of active mineral additives in cement, which, despite the fact that they reduce its activity, allow a large amount of clinker to be saved annually. The introduction of fillers into the composition of the cement is expedient from an economic point of view, and also has a positive effect on the physical and mechanical characteristics of the cement. In this regard, we carried out laboratory tests of obtaining and improving the rheological, technological properties of an effective grouting slurry based on screening out porphyrite powder for cementing casing strings.

Key words: cement slurry, cement stone, strength, mixing, flowability, density, temperature, pressure, porphyrite, powder, filler.

Одним из перспективных направлений повышения эффективности строительных материалов, является целенаправленное применение активных минеральных добавок в цемент, которые, несмотря на то, что снижают его активность, позволяют ежегодно экономить большое количество клинкера. При этом в качестве наполнителей могут быть использованы побочные продукты других производств, например такие, как мелкие пески, что наряду с повышением качества строительных материалов, позволяют решить задачи, направленные на создание безотходных производств и охрану окружающей среды.

Введение наполнителей в состав цемента являются целесообразными с экономической точки зрения, а также оказывают положительное влияние на физико-механические характеристики цемента. Экспериментальные данные, проведенные исследователями, подтвердили участие тонкодисперсных фракций в организации структуры бетона на микро уровне, и оказание положительного влияние наполнителя оптимальной крупности на механические свойства цемента.

Усложнение геолого-технических условий проходки скважин, а также совершенствование техники и технологии их бурения и крепления повышают уровень требований к тампонажным материалам и приготовляемым из них растворам. Это вызывает необходимость целенаправленного изменения свойств цементных растворов путем обработки их химическими реагентами.

К параметрам тампонажных систем, количественное изменение которых часто вызывается необходимостью технологии или особенностями условий скважины, относятся: время загустевания или сроки схватывания, реологические свойства, седиментационная устойчивость, для тампонажных растворов механическая прочность, проницаемость, коррозионная устойчивость для тампонажного камня.

При количественном изменении одного из параметров тампонажного раствора изменяется другой (или другие) параметр и в ряде случаев в нежелательном направлении. Как правило, реагенты и материалы, вводимые в тампонажные системы, оказывают комплексное воздействие и изменяют одновременно несколько параметров. Некоторые реагенты при одних условиях изменяют свойства тампонажных систем в одном направлении, а при других условиях влияние тех же реагентов может быть противоположным. Кроме того, один и тот же реагент при различных дозировках может вызывать прямо противоположные воздействия.

Основной показатель минеральных добавок вводимых в состав тампонажных смесей, является упрочнение цементного камня, в связи с этим, нами была разработана высокопрочная тампонажная смесь, слабо реагирующая на воздействие температуры и давления, также исследовано влияние реагентов на тампонажный раствор с ОПП.

Из свойств тампонажного раствора наибольшее значение имеют плотность, подвижность (реологические свойства), водоудерживающая способность (фильтрационные свойства) и скорость перехода из жидкого состояния в твердое (скорость схватывания).

Для подбора рецептуры тампонажного раствора и оценки времени сохранения его прокачиваемости в условиях проведения тампонажных работ применяют реологические характеристики, которые легче определить. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Табл.1. Результаты испытания растекаемости раствора

	Составы		Растекаемость, см	
	Вязущее	ОПП, %	температура, t	
			20±2°C	75°C
1.	100	-	25	24
2.	90	10	24	25
3.	85	15	23	24
4.	80	20	25	20
5.	75	25	22	23
6.	70	30	22	19,5

С этой целью было изучено влияние количества наполнителя – ОПП (отсев порфирита порошок) на растекаемость цементного раствора. ОПП – отсев порфирита порошка получали помолом отсева песка порфирита в шаровой мельнице через сито № 80 без остатка, что соответствует удельной поверхности примерно 210-220 м³/кг. Удельная поверхность цемента составляла 300 м³/кг.

Для оптимизации наполнителя ОПП – его вводили в количестве 10-30% от массы вяжущего при разных температурах.

Анализ результатов испытания по растекаемости цементного теста показывает, что изменение растекаемости при той или другой температуре незначительна. Наилучший результат растекаемости наблюдается у составов № 5, 6.

Тампонажный раствор по технологическим и реологическим свойствам полностью соответствует техническим требованиям к ним.

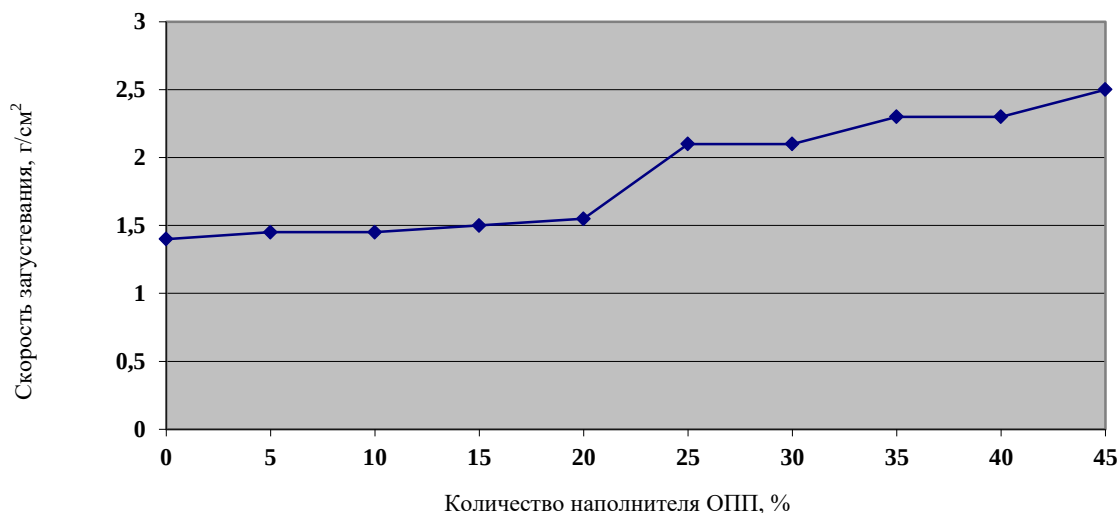


Рис.1. Зависимость время застывания тампонажного раствора от количества ОПП, %.

На рис.1 представлена зависимость влияния наполнителя на время застывания тампонажного раствора.

Проанализировав данный рисунок видно, что время застывания тампонажного раствора существенно зависит от содержания наполнителя. Рациональным временем застывания является для состава с содержанием ОПП, от 25% до 30%, а дальнейшее ее повышение не оказывает существенного влияния наполнителя ОПП на плотность тампонажного раствора.

Большое значение для успешного проведения процесса цементирования имеет подвижность тампонажного раствора, т.е. прокачиваемость его в циркуляционной системе скважины. От этого показателя свойств используемой суспензии зависит давление, развиваемое насосами цементировочных агрегатов.

Табл.2. Анализ испытания плотности раствора

№	Составы		Плотность, г/см ³ (удел. вес)
	Вязущее	ОПП, %	ОПП, %
1.	100	-	1,80
2.	90	10	1,70
3.	85	15	1,70
4.	80	20	1,70
5.	75	25	1,70
6.	70	30	1,70

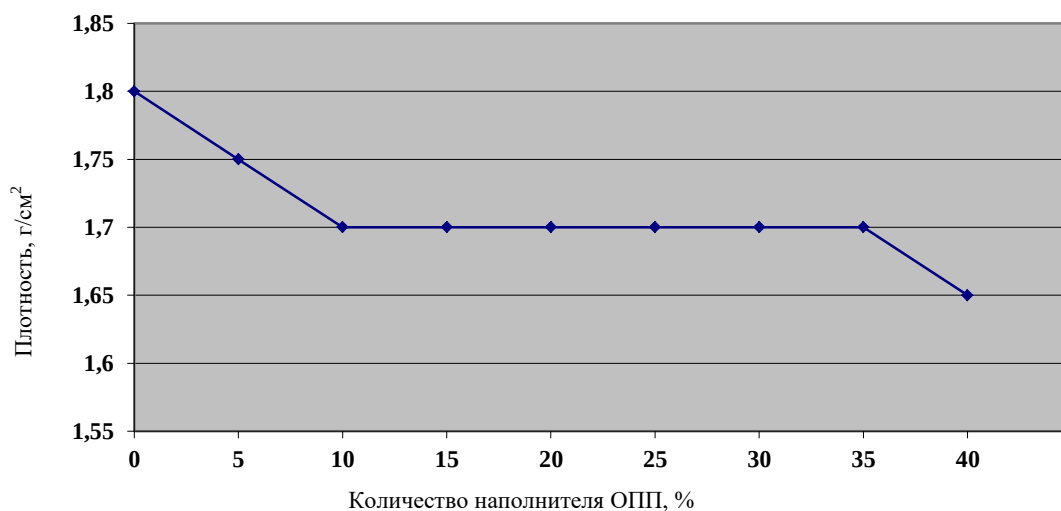


Рис. 2. Зависимость плотности тампонажного раствора от количества ОПП, %.

Анализ результатов испытаний показывает, что с увеличением доли отсева дробления порфирита в цементном растворе плотность его возрастёт, при содержании ОПП в количестве 30 % плотность составила 2200 кг/м³ и возросла до 2250 кг/м³ при содержании 40% ОПП, а при содержании ОПП 5% плотность составила 2350 кг/м³, причем растекаемость раствора во всех случаях оставалась в пределах 185-190 мм (рис. 3).

Из литературных источников известно, что пористость и прочность цементного камня растворов при прочих равных условиях решающим образом зависит от водоцементного отношения, и, следовательно, от концентрации цемента в единице кг/м³ объёма смешанной смеси, состоящей из цемента и воды. При этом для всякого вяжущего имеется оптимальное водовязующее отношение, выше которого отмечается снижение прочности затвердевшей смеси вследствие избытка в ней воды, увеличивающей пористость.

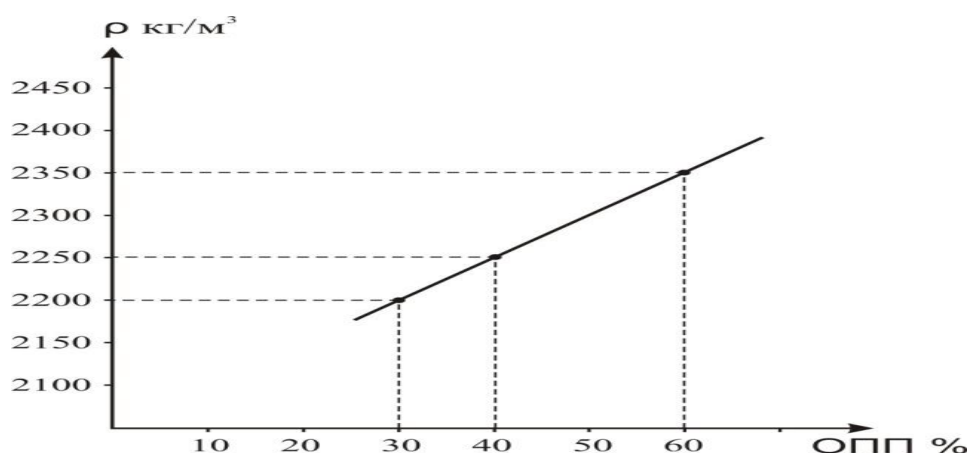


Рис. 3. Зависимость плотности от содержания в цементе отсева порошка порфирита

При показателях водовязующего отношения ниже оптимального при длительном твердении системы возможно снижение прочности вследствие давления зародышей новообразований внутри сложившейся структуры при отсутствии свободного пространства для размещения новых частичек гидратов с промежутками между ними.

Прочность цементного раствора достигается в пределах водоцементного отношения от 0,4 до 0,8. Из результатов исследований состав ПЦТ: ОПП – 60:40, имеет водоцементное отношение 0,45, что находится в пределах допустимого отношения водопотребности вяжущих веществ.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булатов А.И. Правда о тампонажных цементах: Исследование и практика применения в 2-х т. – Краснодар: Просвещение-Юг, 2010. – Т. 1. – 1012с. 100 экз.
2. Комилов Т.О., Д.Р.Махаматхожаев Усовершенствованный состав бурового раствора для предупреждения поглощения промывочных жидкостей // “Нефтяное хозяйство” выпуск 1167- Москва, 2021. – С.68-74.
3. Комилов Т.О., Рахимов А.А. Способ изоляции зон поглощения промывочной жидкости в скважине. Булатовское чтение III Международной научно-практической конференции. Сборник статей-2019. Том 3. – С.69.
4. Комилов Т.О., Санетуллаев Е.Е., Умедов Ш.Х. Экспериментальные исследования промывочных жидкостей предотвращающих осложнения при бурении нефтяных и газовых скважин. Технологии нефти и газа Научно-технический журнал – Москва, 2019 – №1. – С. 42–44.
5. Комилов Т.О., Нумонов А. Закономерности промывки скважины при бурении LXXVII Международные научные чтения (Памяти Н.А. Доллежале), Международной научно-практической конференции. Москва, 12 июня 2020 г. – С. 24–26.
6. Умедов Ш.Х., Акрамов Б.Ш., Комилов Т.О., Нуритдинов Ж.Ф. Новая тампонажно-полимерная смесь на основе местного сырья // «Наука и образование сегодня» № 10 (57), г. Москва 2020. – С.18–22.
7. Комилов Т.О. Тампонажный раствор для цементирования нефтяных и газовых скважин // Булатовские чтения IV Международной научно-практической конференции. Сборник статей-2020. Том 3. – С.157-158.
8. Комилов Т.О., Д.Р.Махаматхожаев Усовершенствованный состав бурового раствора для предупреждения поглощения промывочных жидкостей // “Нефтяное хозяйство” выпуск 1167- Москва, 2021. – С.68-74.
9. Махаматхожаев D.R., Komilov T.O., Yusufxujayev S.A., Raxmatov Sh.D. Rezultaty bureniya stvola skvajiny na ploshchadi uchkyzyl v usloviyax poglosheniya burovogo rastvora // Nauchno-texnicheskiy jurnal "Texnologii nefiti i gaza" - Moskva, 2019. - №4 - Pages.51-56.
10. Komilov T.O., Ruzmanov F.I., Raximov A.A., Umedov Sh.X. Ways to create a quality wellbore for smooth casing flow // Palarch's journal of archaeology of egypt/egyptology VOL. 17 NO. 6.2020.
11. Ruzmanov F.I., Ashurov B.N., Umedov Sh.X., Komilov T.O. Landslide formation analysis during well drilling // Palarch's journal of archaeology of egypt/egyptology VOL. 17 NO. 6.2020.



Adham RAFIKOV,

Doctor of chemical science, professor
Tashkent Institute of Textile and Light Industry
E-mail: asrafikov@mail.ru
ORCID 0000-0002-0638-6296

Dildora SADIKOVA,

Doctoral candidate of Tashkent Institute of Textile and Light Industry
E-mail: dilya198825@mail.ru

Sardorbek KARIMOV,

Doctor of Philosophy (PhD) in chemical sciences, associate professor
Tashkent Institute of Textile and Light Industry
E-mail: sskarim@mail.ru

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

Abstract

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 ionlari 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 sohalarining 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 ± 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 "Mettler" 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.

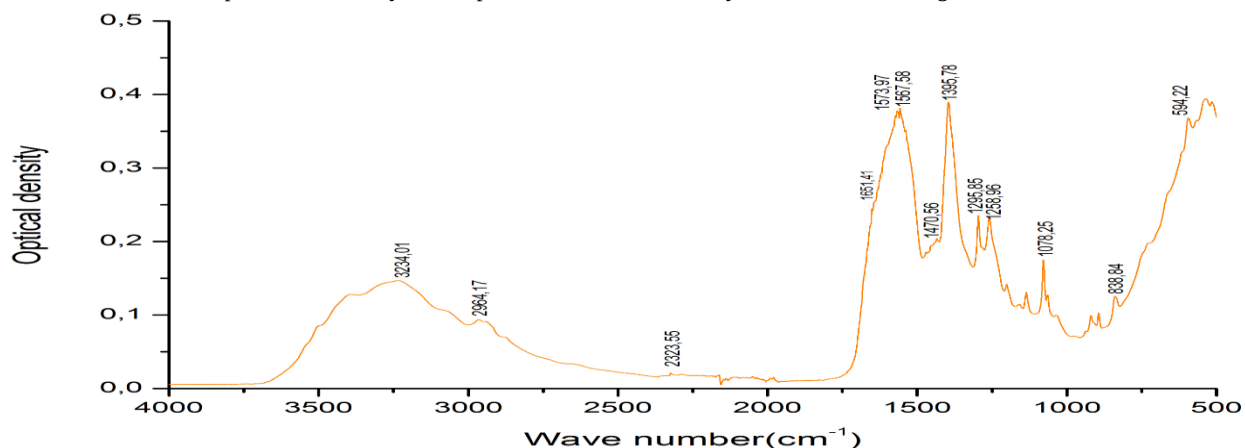


Fig. 1. IR spectrum of collagen

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.

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 $C-H$ stretching vibrations, and at 1078 cm^{-1} , to $C-O$ bond vibrations.

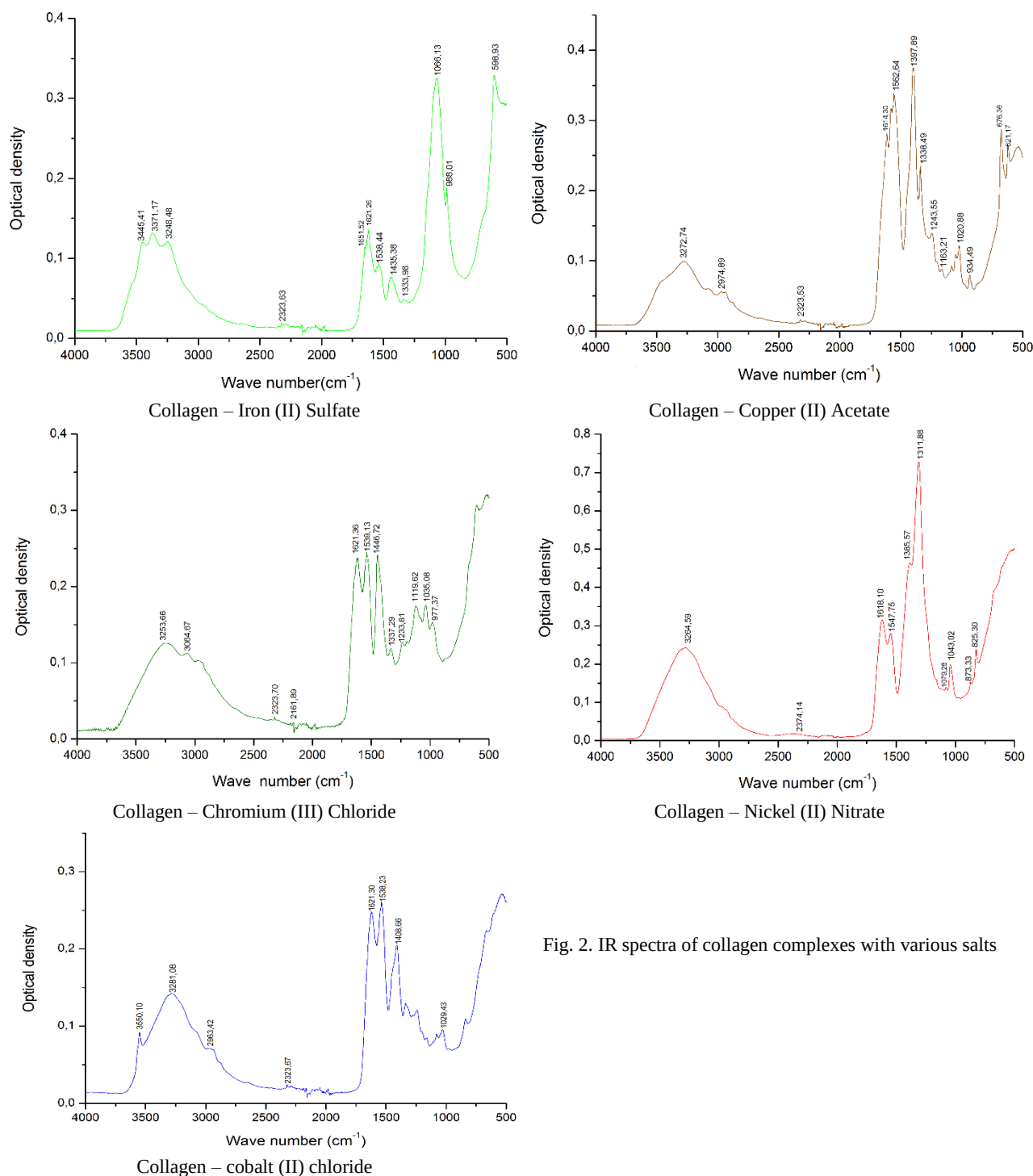


Fig. 2. IR spectra of collagen complexes with various salts

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.

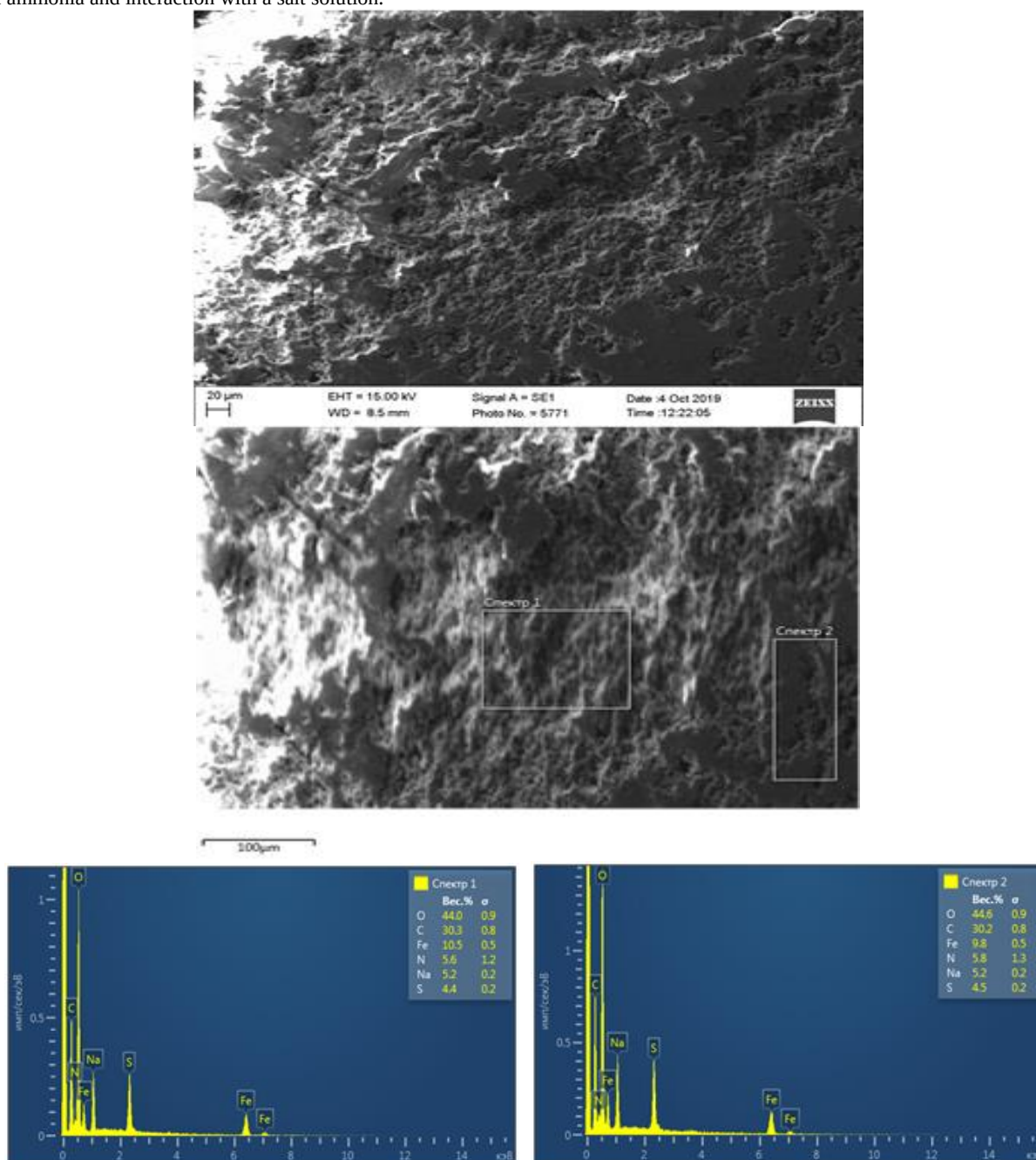


Fig. 3. SEM images and elemental composition of the collagen complex with $FeSO_4$

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.

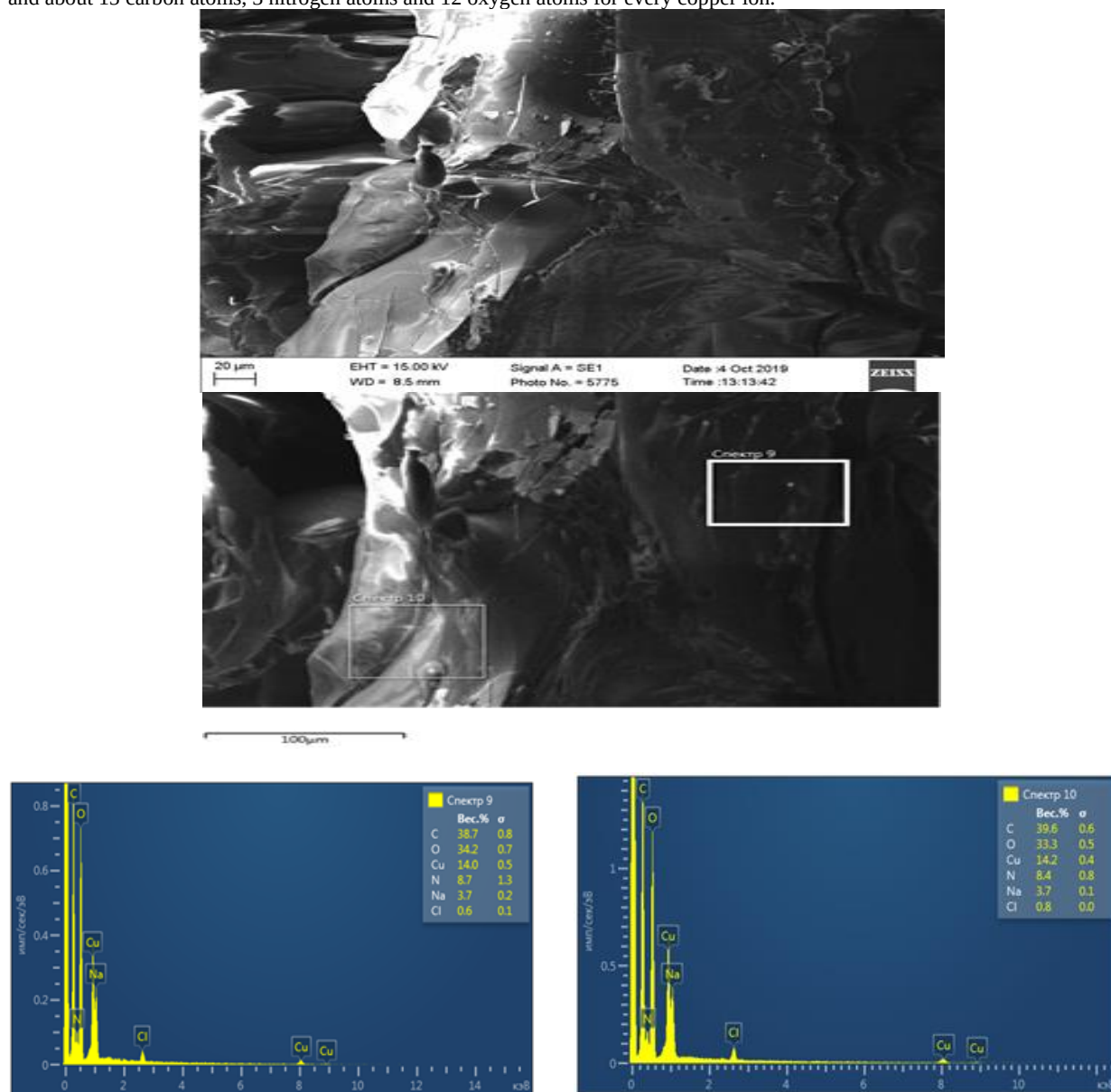
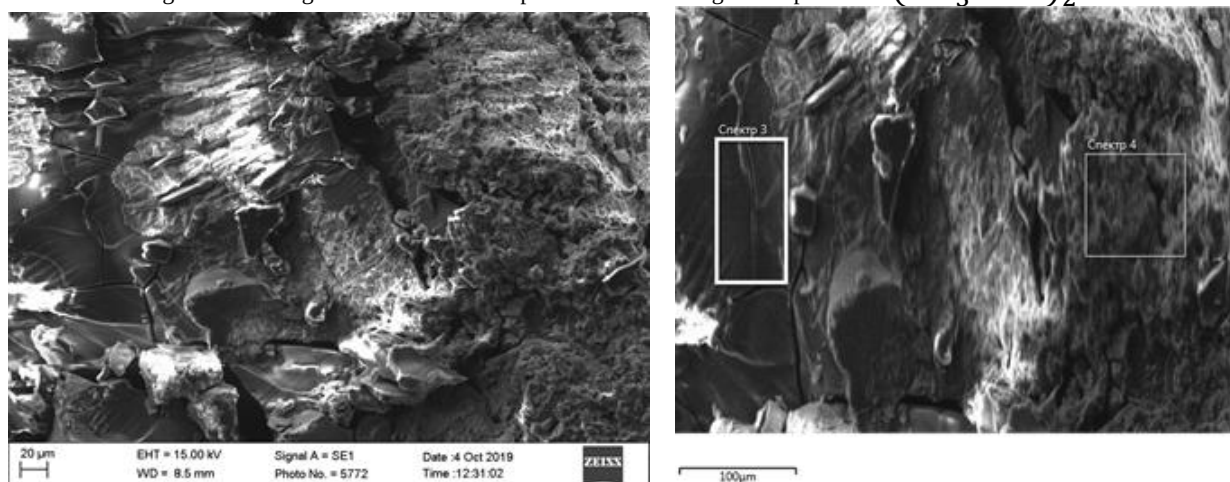


Fig. 4. SEM images and elemental composition of the collagen complex with $(CH_3COO)_2Cu$



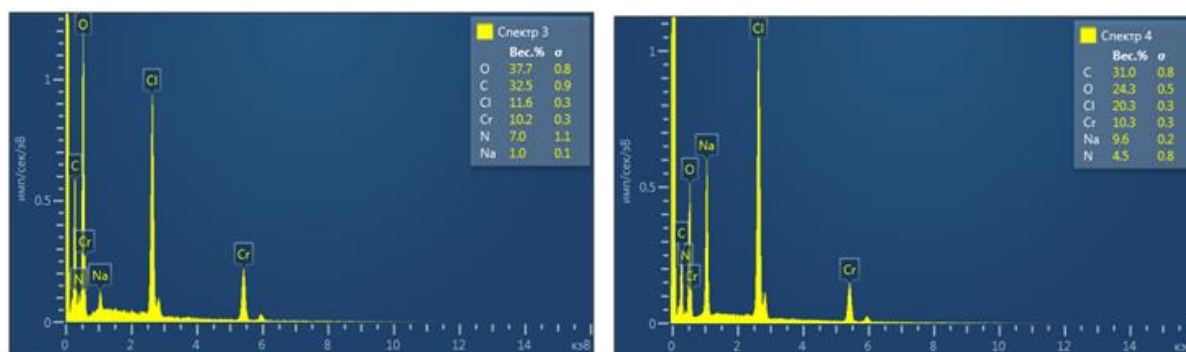
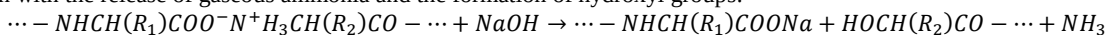


Fig. 5. SEM images and elemental composition of the collagen complex with $CrCl_3$

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.

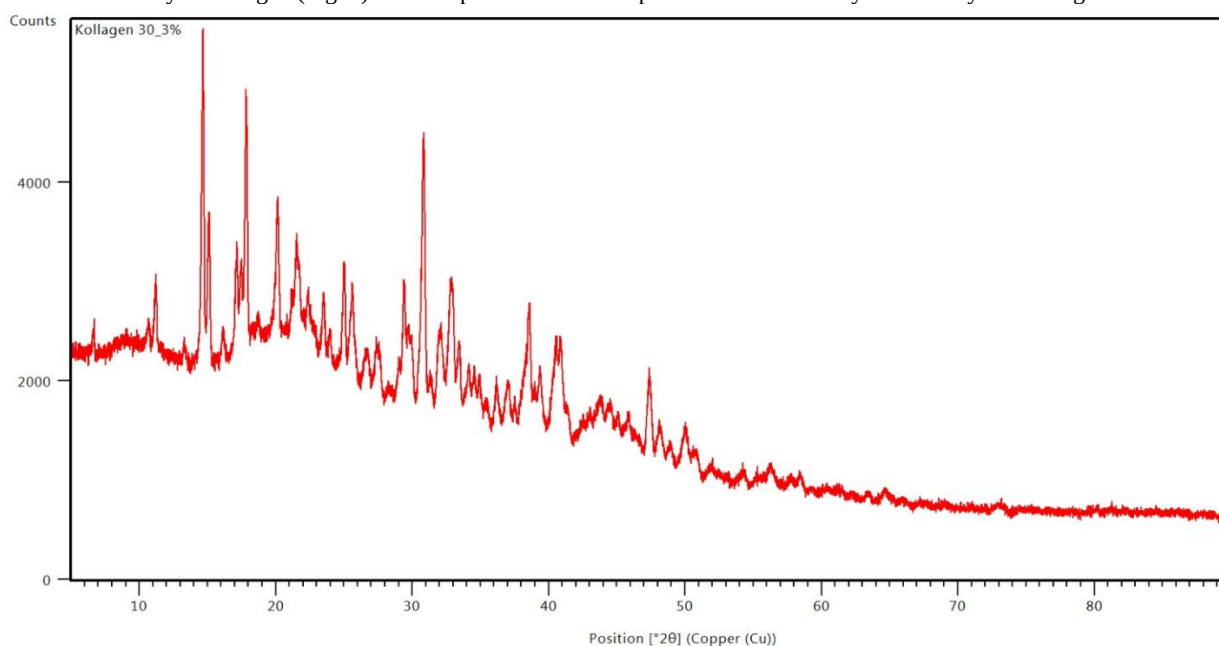


Fig. 6. X-ray spectrum of collagen

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 $^{\circ}2\theta$ 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.

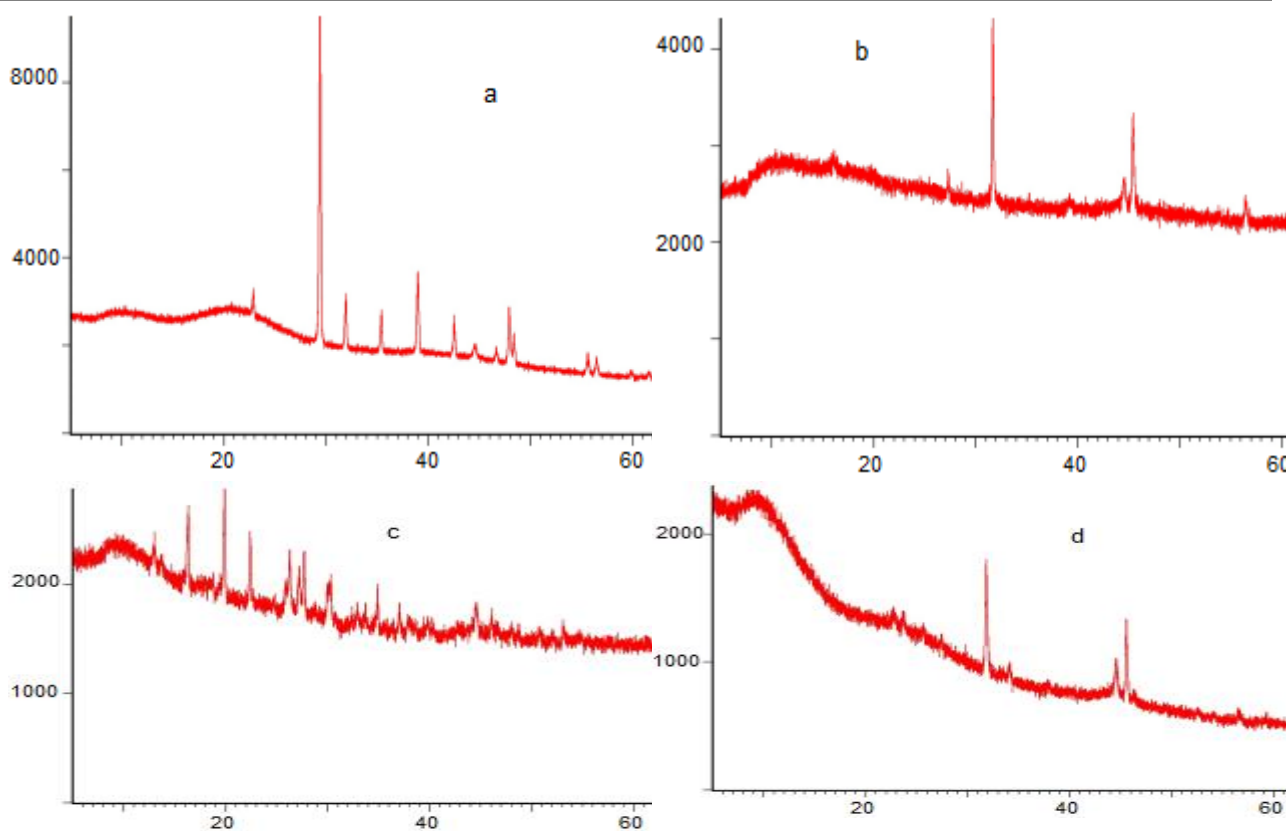


Fig. 7. X-ray spectra of collagen complexes with:
a – $Ni(NO_3)_2$; b – $CoCl_2$; c – $FeSO_4$; d – $CrCl_3$

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 the metal ion and the carboxylate ion. 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

- 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.
- 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.
- 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.
- A. 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.
- 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.
- Małgorzata Jeżowska-Bojczuk, Kamila Stokowa-Sołtys. Peptides having antimicrobial activity and their complexes with transition metal ions // European Journal of Medicinal Chemistry, 2018, Volume 1431. P. 997-1009.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.

13. 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.
14. McPherson A. Protein crystallization // *Methods in Molecular Biology*, 2017, Volume 1607. P. 17-50.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. 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: 547-326+54.02

Шавкатжон ТУРГУНБОЕВ,
Фаргона давлат университети таянч докторанти
E-mail: shavkatjonturgunboyev@mail.ru
Алишер ХАЙТАЕВ,
Ўзбекистон Миллий университети профессори
E-mail: polyphenol-10@yandex.ru

Ўз РФА Ўсимлик моддалари кимёси институти катта илмий ходими (PhD) Адизов Ш.М. тақризи асосида

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ БЕТУЛИНА И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Аннотация

В статье описан синтез эфиров на основе бетулина, выделенных из коры *Betula pendula* (Roth), произрастающей в Узбекистане, онлайн-исследование и анализ некоторых физико-химических свойств веществ, их структуры и биологической активности с помощью программы Pass. Результаты этого исследования могут быть использованы при разработке лекарств от различных видов рака.

Ключевые слова: бетулин, ИК-спектр, сложные эфиры, биологическая активность.

BETULINE ETHERS AND THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY

Abstract

The article describes the synthesis of esters based on betulin, isolated from the bark of *Betula pendula* (Roth), growing in Uzbekistan, online research and analysis of some of the physicochemical properties of substances, their structure and biological activity using the Pass program. The results of this study can be used in the development of drugs for various types of cancer.

Key words: betulin, IR-spectrum, ethers, biological activity.

БЕТУЛИННИНГ МУРАККАБ ЭФИРЛАРИ ВА УЛАРНИНГ БИОЛОГИК ФАОЛЛИКЛАРИ

Аннотация

Ушбу мақолада Ўзбекистон ҳудудида ўсувчи *Betula pendula* (Roth) пўстлоғидан ажратиб олинган бетулин асосида унинг мураккаб эфирларини синтез қилиш, олинган моддаларнинг айрим физик-кимёвий хоссалари, моддалар тузилиши ҳамда уларнинг биологик фаолликларини Pass дастури ёрдамида онлайн ўрганиш ва таҳлил қилиш ёритилган. Мазкур илмий изланиш натижаларидан турли хил саратон касалликларига қарши доривор препаратлар яратишда фойдаланиш мумкин.

Калит сўзлар: бетулин, мураккаб эфирлар, ИҚ-спектр, Pass online, биологик фаоллик.

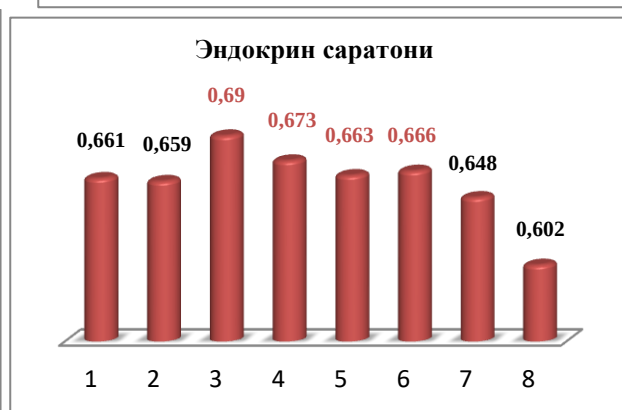
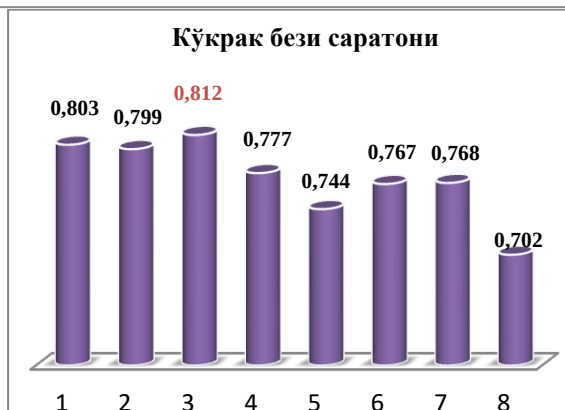
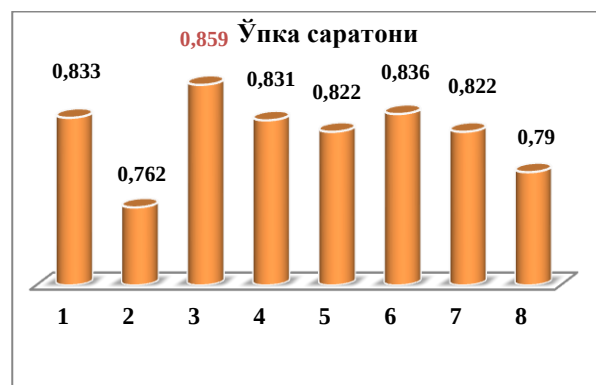
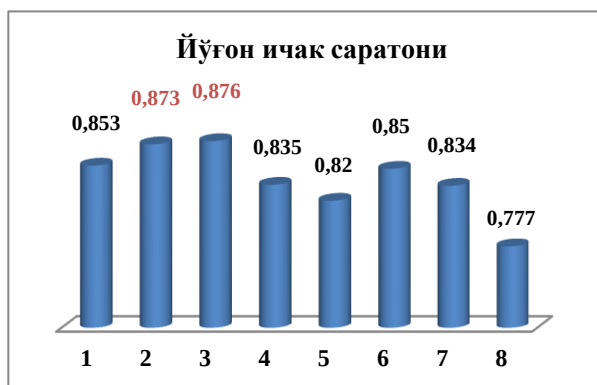
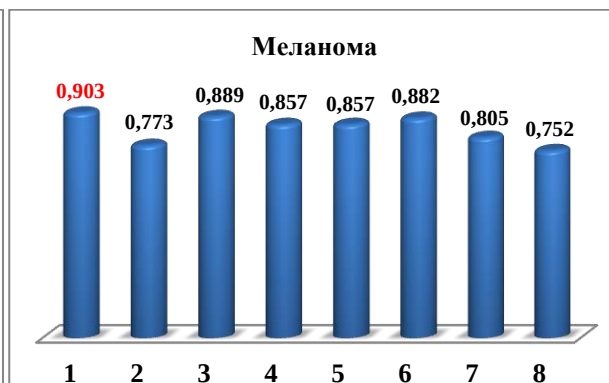
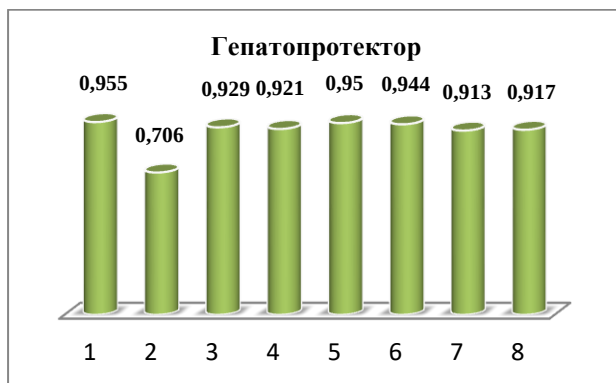
Кириш. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7-ноябрдаги ПФ-5229-сон “Фармацевтика тармоғини бошқариш тизимини тубдан такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги [1] фармони, 2017 йил 7-февралдаги ПФ-4947-сон “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида”ги Қарори [2], ҳамда мазкур йўналишга тегишли бошқа меърий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу илмий изланиш натижалари амалий аҳамият касб этади.

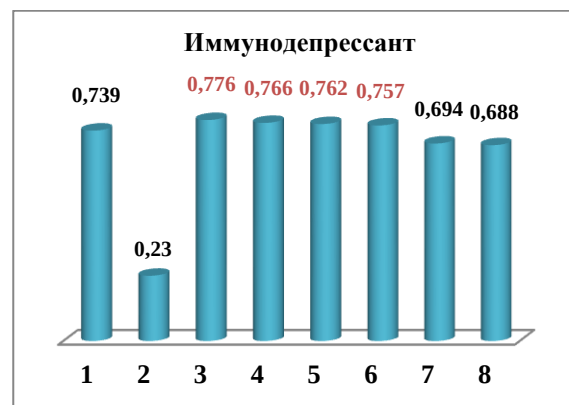
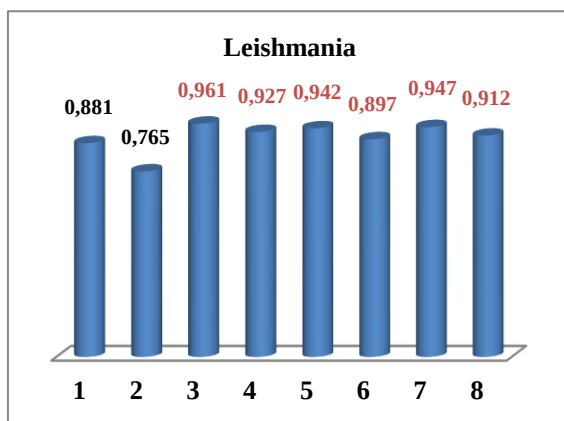
Ўсимлик хом ашёсидан олинадиган дори препаратлари синтетик дори препаратларидан кўра ўзининг бир қатор афзалликларга эга. Табиий биологик фаол бирикмаларнинг турли хил кимёвий модификацияси натижасида кенг таъсир доирасига ва кам токсик таъсирга эга бўлган моддаларни синтез қилиш мумкин. Тритерпеноидлар оиласи қимматли биологик фаолликка эга бўлган бирикмаларга бой. Сўнгги йигирма йил давомида бир қатор касалликларни даволашда лупан тритерпеноидларга асосланган дориларни тиббиётга тадбиқ қилиш ривожланди. Ана шундай бирикмалардан ҳисобланган бетулиннинг турли карбон кислоталар билан ҳосил қилган мураккаб эфирлари ўсмага қарши фаолликни намоён қилиши аниқланган [3]. Бетулиннинг ацил ҳосилалари ОИТСга қарши, гепатопротектив, яллиғланишга қарши, яраларни даволаш ва иммуномодуляция қилувчи таъсирларни намоён этади. Бетулин 3,28-О-диникотинат гепатопротектив ва ОИВ га қарши фаолликни намоён этади. Бетулин 3,28-О-диметил сукцинат ОИВ га қарши юқори фаолликни намоён этиши ва бетулиннинг диметил сукцинил ҳосилалари С3 ёки С28 моноэфирларига қараганда анча фаол эканлиги аниқланди [4]. Бетулин диникотинат қон зардобини таркибидаги маркер ферментлари, ишқорли фосфатаза ва билирубин даражасини тиклашга ёрдам беради. Бундан ташқари, ушбу бирикма антиоксидант ҳусусиятга эга бўлиб, липидларнинг пероксидлар таъсирида оксидланиш жараёни интенсивлигини $\approx 1,8$ марта камайтиради [5]. Бир қатор бетулин ацилатларнинг бетулин ва силиборнинг гепатопротектив таъсиридан устун эканлиги кузатилган, бу CCl_4 , тетрациклин ва этанол сабабли юзага келган ҳайвонлардаги жигар касалликларини даволашда исботланган. Энг юқори фаоллик 20 мг/кг дозада бетулин бисгемифталат бўлиб, у таникли гепатопротектор препарат ҳисобланган “Карсил”да асосий компонентдир. Бетулин бисгемифталатнинг экспериментал ҳайвонларга киритилиши интоксикация жараёнининг пасайишига ва гепатоцитлар функциясининг тез тикланишига олиб келди [6]. Бетулин бисгемифталат ва диникотинатнинг захарга қарши таъсири 12 ва 20 мг/кг дозаларда Вентер ва Омез препаратлари фаоллигига ўхшайди. Бетулиннинг палмитин ва линолеин кислота эфирлари антиартрит таъсир эга [7-8].

Шунинг учун бетулин ва унинг мураккаб эфирларининг хоссаларини назарий ва амалий ўрганиш муҳим аҳамият касб қилади. Назарий усуллардан ҳисобланган компютер моделлаш дастурлари бетулин ва унинг ҳосилалари учун

структура-хусусият (хосса) каби ўзаро боғланишларни сифат ва миқдорий жиҳатдан ўрганиш имконини юзага чиқаради [9]. Назарий изланишлар натижасида бетулиннинг ҳали синтез қилинмаган, юқори биологик фаолликка эга бўлган ҳосилаларини аниқлаш мумкин. Бошқача қилиб айтганда, квант-кимёвий изланишлар йўналтирилган синтез учун замин тайёрлайди. Турли биологик фаолликларга эга бўлган бетулин ацил ҳосилаларини кидириб топиш ва синтез қилиш ҳозирда муҳим ҳисобланади [10].

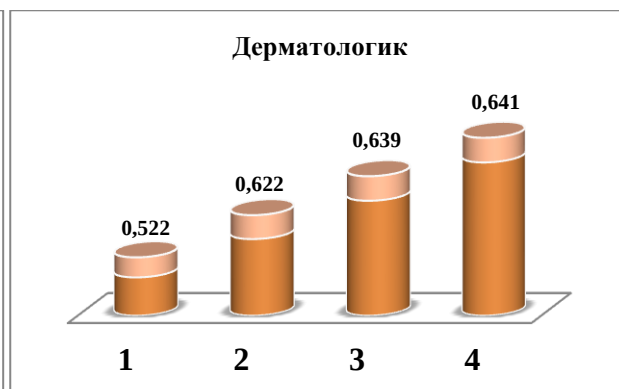
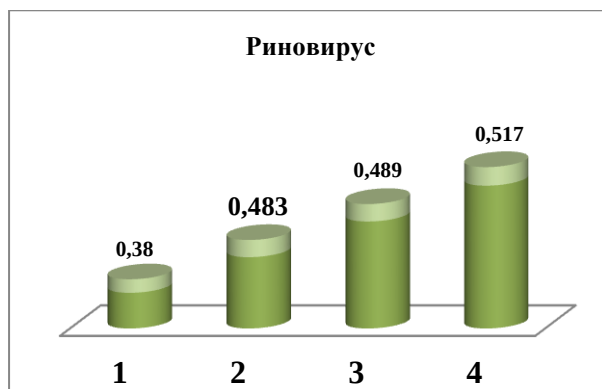
Таҳлил ва натижалар. Юқоридаглардан келиб чиққан ҳолда бетулин мураккаб эфирларининг биологик фаолликлари PASS дастури ёрдамида online режимда ўрганилди. (1 жадвал). Олиб борилган ҳисоб-китоблар шуни кўрсатадики синтез қилинган мураккаб эфирларнинг йўғон ичак саратони, ўпка саратони, кўкрак беzi саратони, эндокрин саратони каби ўсимталарга қарши ҳамда *Leishmania* паразитига қарши фаолликлари дастлабки бетулин моддасига нисбатан юқори бўлиши аниқланди. Бетулин ва синтез қилинган мураккаб эфирларининг биологик фаолликлари Pass дастури ёрдамида online режимда ўрганилди. Олинган натижалар бетулин ва мураккаб эфирларнинг биологик фаолликлари тўғрисида хулоса қилишга имкон бериши мумкин. Хусусан, ўрганилган кўплаб биологик фаолликлар ичидан баъзи бирлари ҳақида тўхталиб ўтамиз. Бетулин ва унинг синтез қилинган мураккаб эфирлари орасида энг юқори **0.955(Pa)** гепатопротекторлик хоссасини бетулиннинг ўзи намоён қилишини, шунингдек бетулин дибутианоат **0.95(Pa)** ҳамда бетулин диизобутианоат **0.944(Pa)** лар ҳам бетулинга жуда яқин қийматларда фаоллик намоён қилиши ўрганилди. Меланомага қарши энг юқори фаолликни ҳам бетулин намоён этиши, мураккаб эфирларида эса бу фаоллик камайишини кўриш мумкин. Синтез қилинган мураккаб эфирларнинг ҳар хил ўсимталар (саратон) га қарши фаоллиги бетулинга нисбатан юқори бўлди. Хусусан, йўғон ичак саратони, ўпка саратони, кўкрак беzi саратони, эндокрин саратони каби ўсимталарга қарши энг юқори фаолликни бетулин диацетат ташкил этиши ўрганилди. Шунингдек, *Leishmania* паразитига қарши мураккаб эфирларнинг деярли барчаси бетулинга нисбатан юқори фаолликни намоён этиши аниқланди. Олинган натижалар бетулин ва мураккаб эфирларнинг биологик фаолликлари тўғрисида хулоса қилишга имкон беради. 1 расм.





1 расм. Бетулин мураккаб эфирларининг биологик фаолликлари.

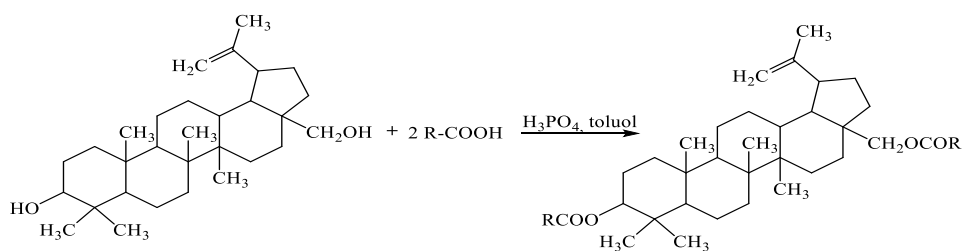
Юқоридаги натижаларда структура-биологик фаоллик бўйича даврийлик кузатилмаганини кўриш мумкин. Шунингдек, бетулин диформиат – дибутаноат каторида риновирусга қарши ва дерматологик фаолликлар ортиб бориши кузатилди.



2 расм. Бетулин мураккаб эфирларининг биологик фаолликлари.

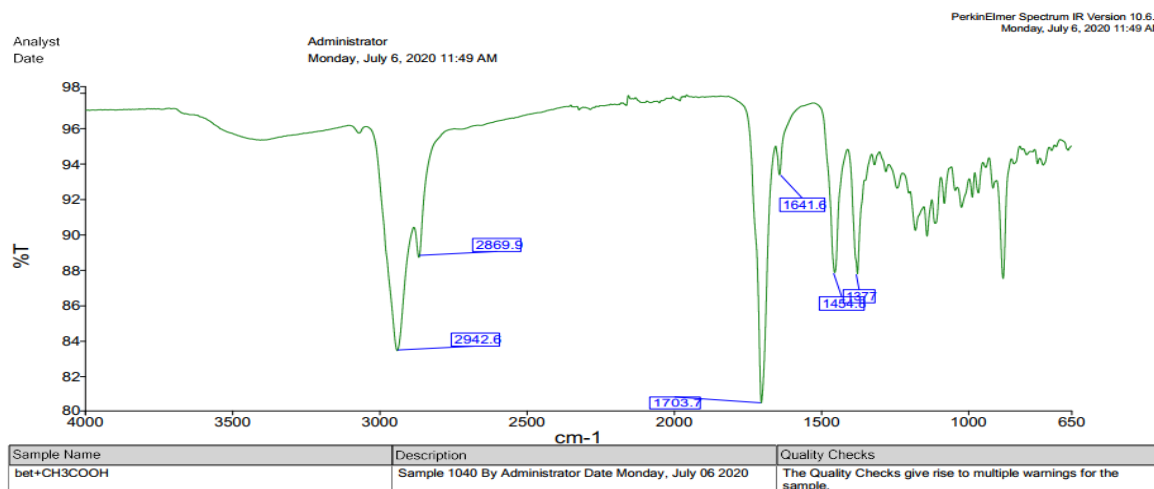
Натижалардан кўриниб турибдики бетулин диформиатнинг(1) риновирусга қарши ва дерматологик фаолликлари мос равишда **0.38(Pa)** ва **0.522(Pa)** ни ташкил этади. Бу қийматлар бетулин диацетатда (2) **0.483(Pa)** ва **0.622(Pa)** ни, бетулин дипропионатда (3) **0.489(Pa)** ва **0.639(Pa)** ни бетулин дибутаноатда (4) эса **0.517(Pa)** ва **0.641(Pa)** ни ташкил этади. Бу қийматлардан маълум бўладики диформиат – дибутаноат каторида риновирусга қарши ва дерматологик фаолликлари моддаларнинг молекуляр массалари ортиши билан ортиб бориши кузатилди. Барча мураккаб эфирларнинг дерматологик фаолликлари эса уларнинг риновирусга қарши фаолликларидан юқори бўлиш ўрганилди.

Компютер моделлаш дастурлари ёрдамида ўрганилган мураккаб эфирларнинг биологик фаолликлари юқори бўлганларини синтез қилиш ва тузилишларини ўрганиш ишлари амалга оширилди. Бетулин билан турли карбон кислоталари орасидаги этерификация реакцияси (H_3PO_4 катализаторлигида) куйидаги схема бўйича амалга оширилди.



3 расм. Бетулин мураккаб эфирлари синтези

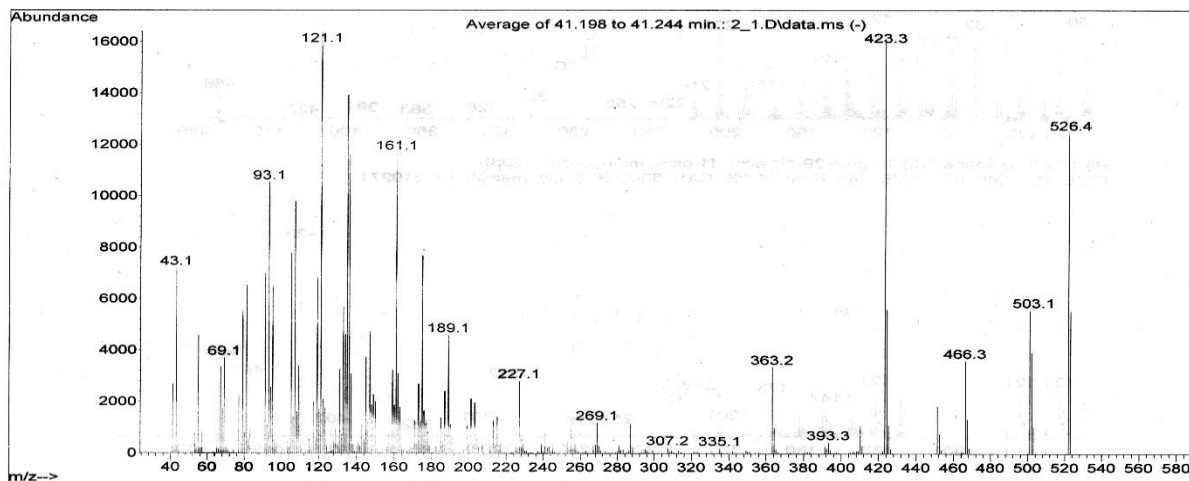
Синтез қилиб олиниб этанолда қайта чўктириб тозаланган моддаларнинг тузилишини ўрганиш мақсадида ИҚ спектри олинди (4 расм).



4 расм. Бетулин диацетатнинг ИҚ спектри

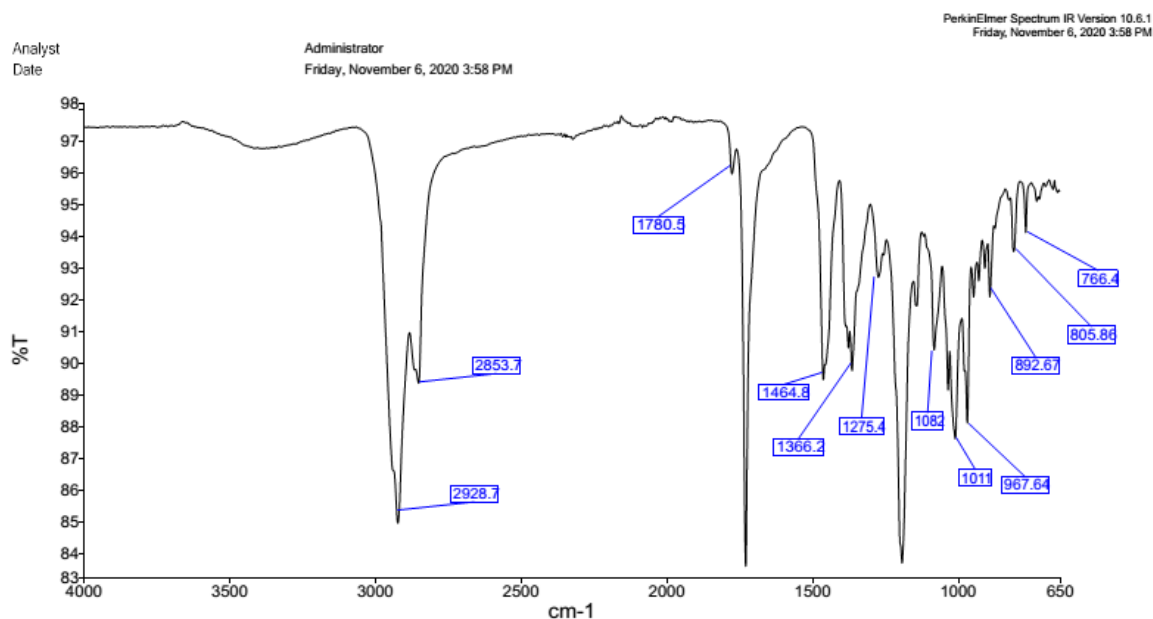
ИҚ-спектр маълумотларидан кўриш мумкинки бетулин таркибида мавжуд бўлган эркин ОН гуруҳига хос бўлган 3351.71 cm^{-1} соҳада ютилиш йўқ. Бу ОН гуруҳи йўқлигидан дарак беради. Шунингдек, (ν, cm^{-1}): $3070,9$ ($\text{C}=\text{C}$); $2942,6$; $2869,9$ ($\text{C}-\text{H}$); $1703,93$ ($\text{C}=\text{O}$); $1454,2$; 1373 ($\text{C}-\text{C}$); $1246,14$; $1151,11$; $1108,63$ ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) каби сигналларнинг мавжудлиги реакция натижасида бетулин диацетат ҳосил бўлганлигини кўрсатади.

Шунингдек олинган маҳсулотнинг хромато-масс спектри ҳам олинди.



5 расм. Бетулин диацетатнинг хромато-масс спектри

Олинган натижалардан кўриш мумкинки реакция натижасида бетулин диацетат ҳосил бўлган.



ИК-спектр маълумотларидан кўриш мумкинки бетулин таркибида мавжуд бўлган эркин ОН гуруҳига хос бўлган 3351.71 cm^{-1} соҳада ютилиш йўқ. Бу ОН гуруҳи йўқлигидан дарак беради. Шунингдек, (ν, cm^{-1}): $3067,9$ ($\text{C}=\text{C}$); $2956,98$; $2871,82$ ($\text{C}-\text{H}$); $1735,79$; $1641,88$ ($\text{C}=\text{O}$); $1461,80$; $1423,84$; $1389,97$; $1355,27$ ($\text{C}-\text{C}$); $1276,09$; $1261,10$; $1185,80$; $1148,72$; $1105,54$; $1083,88$ ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) каби сигналларнинг мавжудлиги реакция натижасида дипропионат бетулин ҳосил бўлганлигини кўрсатади.

Тажрибалар қисми. ЮҚХ усули ёрдамида моддаларнинг индивидуаллиги ва тозаланиши текшириш мақсадида Silufol-254 (Чехия) дан фойдаланилди.

ИҚ-спектр Perkin Elmer Spectrum IR Version 10.6.1 аппаратида олинди.

Betula pendula дарахти пўстлоғи таркибидан экстракция усули ёрдамида бетулин ажратиш олиш: Сокслет асбобининг ички қисмига филтр қоғоз қўйилиб 10 г қайин пўстлоғи солинди. Модда ювилиб кетмаслиги учун асбобнинг икки тамони беркитилди. 100 мл эритувчи олиниб 200 мл ҳажмли колбага солинди. Колба Сокслет асбобига уланди. Колбадаги эритувчи қайнаб туришини бошқариб турган ҳолда 3 соат давомида қиздирилди. Колбага йиғилган суюқлик ҳайдаб қолган модда филтрланди ва хона температурасида бир кун давомида қуритилди. Олинган модда оқ сарик рангли, суюқланиш ҳарорати $232-234^{\circ}\text{C}$. Массаси, ишлатилган эритувчига боғлиқ равишда $1,1$ дан $3,6\text{ г}$ ни ташкил этди. Барча усуллар ёрдамида ажратиш олишган моддаларнинг R_f қийматлари аниқланди.

Бетулинни қайта чўктириш. Этанол ёрдамида экстракция қилиб олинган моддадан $2,0\text{ г}$ тортиб олинди. Устига 40 мл пропанол-2 қуйилди. Аралашма қайтар ҳолодилник ёрдамида 30 мин давомида қайнатилди. Қайноқ ҳолдаги эритма филтрланди, филтратдан оқ рангли модда чўкмага тушириб олинди. Олинган чўкма массаси $1,8\text{ г}$. Унум 90% . Чўктириб олинган модда ЮҚХ қилиб ўрганилганда 1 та доғ борлиги маълум бўлди. $T_{\text{суюқ}} = 250-251^{\circ}\text{C}$.

Бетулин диацетат синтез қилиш. $1,326\text{ г}$ бетулин олиб устига 10 мл муз сирка кислота, $1,5\text{ мл}$ конц. H_3PO_4 эритмасидан қуйилди ва колбага Дина-Старк мосламаси уланди. Шу ҳолатда 4 соат давомида қайнатилди. Насадқада сув ҳосил бўлгани кўрилди. Ҳосил бўлган аралашма роторли буғлаткич ёрдамида ҳажми 2 марта камайғунича буғлатилди. Чўкма устига 25 мл этанол қуйиб эриб кетгунича қайнатилди. Эритма филтрланди ва филтрат роторли буғлаткич ёрдамида ҳайдалди. Массаси $1,2\text{ г}$. $T_{\text{суюқ}} = 220-221^{\circ}\text{C}$.

Бетулин дипропионат синтез қилиш. $1,326\text{ г}$ бетулин олиб устига 15 мл пропион кислота қуйилди ва магнитли аралаштиргич ёрдамида яхшилаб аралаштирилди. $1,5\text{ мл}$ конц. H_3PO_4 эритмасидан қуйилди. Колбага Дина-Старк мосламаси уланди. Шу ҳолатда 4 соат давомида қайнатилди. Ҳосил бўлган аралашма роторли буғлаткич ёрдамида ҳажми 2 марта камайғунича буғлатилди. Оч сарик рангли чўкма ҳосил бўлди. Чўкма яхшилаб ювиб филтрланди. Массаси $1,25\text{ г}$. $T_{\text{суюқ}} = 146-148^{\circ}\text{C}$.

Бетулин дибутаноат синтез қилиш. $1,326\text{ г}$ бетулин олиб устига 15 мл мой кислота қуйилди. Аралашма устига $1,5\text{ мл}$ конц. H_3PO_4 эритмасидан қўшилди. Колбага Дина-Старк мосламаси уланди. Шу ҳолатда 4 соат давомида қайнатилди. Ҳосил бўлган аралашма роторли буғлаткич ёрдамида ҳажми 2 марта камайғунича буғлатилди. Жигарранг чўкма ҳосил бўлди. Чўкма яхшилаб ювиб филтрланди. Массаси $0,8\text{ г}$. $T_{\text{суюқ}} = 125^{\circ}\text{C}$.

Бетулин дибензоат синтез қилиш. Уч оғизли колба олиб унга аралаштиргич, қайтар ҳолодилник ва қайнатгич капиляр уланди. Колбага $1,7\text{ г}$ бетулин солиб устига 5 мл абсолют пиридин қуйиб аралаштирилди. Аралашма устига 1 мл бензоил хлориднинг 5 мл абсолют бензолдаги эритмасидан томчилатиб турган ҳолда 20 минут давомида $0-5^{\circ}\text{C}$ да қуйилди. Эритма хона ҳароратига келганидан кейин 8 соат давомида аралаштирилди. Кейин эритма устига 2 мл дистилланган сув қуйилди ва яна 30 минут аралаштирилди. Эритувчи вакуум остида ҳайдалди ва этилацетат билан экстракция қилинди. Экстракт дастлаб 1 мл HCl кислота эритмаси билан, нейтрал ҳолатга келгунича NaHCO_3 эритмаси билан ювилди. Эритувчиси ҳайдалди ҳамда Na_2SO_4 ёрдамида қуритилди. Чўкма қайта чўктирилди. ЮҚХ қилинди (элюент хлороформ – этилацетат $15:1$). Массаси $1,8\text{ г}$. $T_{\text{суюқ}} = 137-139^{\circ}\text{C}$

Бетулин мураккаб эфирларининг биологик фаолликлари

№	Модданинг номи	Биологик фаолликлари									
		Гепатопротектор	Шамоллашга қарши	Leishmania	Йўғоничак саратони	Химіопротифактика	Иммунодепрессант	Ўпка саратони	Қўқрак беи саратони	Бачадон саратони	Эндокрин саратони
1	Бетулин	0,955	0.629	0,881	0,853	0,733	0,739	0.833	0.803	0.737	0.661
2	Бетулин диформиат	0,706	0.773	0,765	0.873	0,418	0,230	0.762	0.799	0.647	0.659
3	Бетулин диацетат	0,929	0.689	0,961	0.876	0,802	0,776	0.859	0.812	0.773	0.690
4	Бетулин дипропионат	0,921	0.857	0,927	0.835	0,752	0,766	0.831	0.777	0.739	0.673
5	Бетулин бутаноат	0,950	0,662	0,942	0.820	0,787	0,762	0.822	0.744	0.728	0.663
6	Бетулин диизобутаноат	0,944	0,609	0,897	0.850	0,728	0,757	0.836	0.767	0.736	0.666
7	Бетулин дибензоат	0,913	0.648	0,947	0.834	0,745	0,694	0.822	0.768	0.704	0.648
8	Бетулин дифталат	0,917	0.752	0,912	0.777	0,743	0,688	0.790	0.702	0.652	0.602

Хулосалар. Оқ қайин пўстлоғи таркибидан бетулинни экстракция қилиб ажратиш олишда энг яхши эритувчи – этанол ҳисобланиб, бунда экстракция унуми 36 % ни ташкил қилди.

1.Экстрактив моддалар аралашмаси таркибидан қайта чўктириш усули ёрдамида тозаланган бетулиннинг ИҚ-спектри ўрганилганда адабиётларда келтирилган натижаларга тўлиқ мос келиши аниқланди.

2.Минерал кислота (H_3PO_4) ни катализатор сифатида ишлатилган бетулин диацетати синтез қилиш усулида унум бироз юқори бўлгани аниқланди.

3.Олинган мураккаб эфирларнинг ИҚ спектр маълумотлари адабиёт маълумотлари билан солиштирилди ва маҳсулот ҳосил бўлган деган хулосага келинди.

4. Текшириш натижаларига кўра йўғон ичак саратони, ўпка саратони, қўқрак беи саратони, эндокрин саратони каби ўсимталарга қарши энг юқори фаолликни бетулин диацетат ташкил этиши ўрганилди.

5.Бетулин диформиат – дибутаноат қаторида риновирусу қарши ва дерматологик фаолликлари моддаларнинг молекуляр массалари ортиши билан ортиб бориши кузатилди.

АДАБИЁТЛАР

1. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7-ноябрдаги ПФ-5229-сон “Фармацевтика тармоғини бошқариш тизимини тубдан такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги Фармони.
2. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7-февралдаги ПФ-4947-сон “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида”ги Қарори.
3. Флехтер О.Б., Бореко Е.И., Нигматулина Л.Р., Павлова Н.И., Медведева Н.И., Николаева С.Н., Третьякова Е.В., Савинова О.В., Балтина Л.А., Карачурина Л.Т., Галин Ф.З., Зарудий Ф.С., Толстиков Г.А. Синтез и фармакологическая активность ацилированных оксимонов бетулоновой кислоты и 28-оксо-аллобетулона // Химико-фармацевтический журнал. Т.38.№3. 2004. С. 31-34.
4. Толстиков Г.А., Флехтер О.Б., Шульц Э.Э., Балтина Л.А., Толстиков А.Г. Бетулин и его производные. Химия и биологическая активность // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 13. С. 1 – 30
5. Флехтер О. Б., Карачурина Л. Т., Нигматулина Л. Р., Сапожникова Т. А.. Синтез и фармако- логическая активность диникотината бетулина // Биоорганическая химия. 2002. Т. 28. № 6. С. 543 – 549.
6. Граник, В.Г. Основы медицинской химии. М.: Высшая школа, 2001. 248 с.
7. Флехтер, О.Б., Медведева Н.И., Карачурина Л.Т., Балтина Л.А., Толстиков Г.А. Синтез и фармакологическая активность эфиров бетулина, бетулиновой кислоты и аллобетулина// Химико-фарм. журн. 2005. Т.39. №8. С. 9-12
8. Василенко Ю.К., Семенченко В.Ф., Фролова Л.М. и др. Фармакологические свойства тритерпеноидов коры березы // Эксперим. и клин. фармакол. 1993. Т. 56. № 4. С. 53–55.
9. Турғунбоев Ш.Ш., Тўхтаматова Ш.С., Хаитбаев А.Х. Бетулин мураккаб эфирларининг Pass анализи // “Кимёнинг долзарб муаммолари” Профессор-ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий- амалий анжумани. Тошкент. 2021 йил. 4-5 феврал. 323 бет.
10. Турғунбоев Ш.Ш., Хаитбаев А.Х. Оксидланган бетулин ҳосилаларининг pass анализи // “Ўзбекистоннинг умидли ёшлари” мавзусидаги 3-сон республика илмий талабалар, магистрлар ёш тадқиқотчилар ва мустақил изланувчилар учун онлайн конференцияси. Тошкент. 2021 йил. 267-268 бет.



УДК: 678.074:685.312.8.001.76

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

На основе рецензии профессора кафедры «Химическая технология» доктора технических наук Набиевой И.А.

ELASTOPOLYMER ADHESIVE COMPOSITIONS – PROSPECTIVE MATERIALS IN FOOTWEAR MANUFACTURE

Abstract

This review and information article provides research data in the form of information related to methods of obtaining graft copolymers synthesized with the participation of emulsion rubbers and acrylic monomers (derivatives) of adhesive latex-like least-polymer composite materials used to attach shoe components. In the search results, the factors influencing the characteristics associated with a change in the colloidal-rheological properties of mixtures - interacting multicomponent systems of optimal composition and conditions for carrying out the synthesis processes are determined. Joint intercompatibility of monomers, oligomers and rubbers with polyfunctional derivatives to their reactivity is scientifically substantiated with the structure of a branched structure due to active groups with close bonds in space.

Key words: acrylate rubbers, vinyl monomers, binder additive, adhesive composition, emulsion, latex, elastopolymer, materials, casting, shoe molding.

ЭЛАСТОПОЛИМЕРЛИ ЕЛИМСИМОН КОМПОЗИЦИЯЛАР – ПОЙАБЗАЛ ИШЛАБ ЧИҚАРИЛИШДА ИСТИҚБОЛЛИ МАТЕРИАЛЛАРДИР

Аннотация

Мазкур ахборот-шарҳли мақолада пойабзал бутловчи қисмларини бириктиришда фойдаланиладиган елимли латексимон эластополимер композицион материалларини эмульсион каучуклар ва акрил мономерлари (ҳосилалари) ишгиригида синтез қилинган пайванд сополимерлар асосида олиниш усуллари оид илмий-тадқиқот натижалари маълумот тариқасида келтирилган. Изланишлар натижасида аралашманинг коллоид-реологик хусусиятларини ўзгариши билан боғлиқ омилларга таъсир этувчи тавсифлар – ўзаро таъсирлашувчи кўп компонентли системанинг реакция қоригидаги мақбул таркиби ва синтез жараёни олиб бориш шароитлари аниқланди. Полифункционал ҳосилалар мономер, олигомер ва каучукларнинг ўзаро реакция қобилиятлиги сари мойиллик жиҳатлари – фаол гуруҳлар ҳисобидаги жипс боғловчили тўрсимон структура тузилишлари билан илмий асосланди.

Калит сўзлар: акрилат каучуклари, винил мономерлари, боғловчи қўшимча, елимли композиция, эмульсия, латекс, эластополимер, материаллар, қуйма, пойабзалга шакл бериш.

ЭЛАСТОПОЛИМЕРНЫЕ КЛЕЕВЫЕ КОМПОЗИЦИИ - ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ОБУВИ

Аннотация

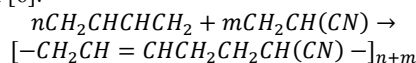
В данном обзорно-информационном статье приведены научно-исследовательские данные, в виде сведения, связанные с способам получения привитых сополимеров, синтезированных с участием эмульсионных каучуков и акриловых мономеров (производных) клеевых латексоподобных эластополимерных композиционных материалов, применяемых прикреплении комплектующих частей обуви. В результате поисков определены факторы, влияющие на характеристики, связанные с изменением коллоидно-реологических свойств смесей – взаимодействующих многокомпонентных систем оптимального состава и условия проведения процессов синтеза. Совместная взаимосовместимость мономеров, олигомеров и каучуков с производными полифункциональных соединений и их реакционная способность научно обосновано строением разветвленной структуры молекулярных звеньев за счет с тесными связями в пространстве активных групп.

Ключевые слова: акрилатные каучуки, виниловые мономеры, связующий агент, клеевая композиция, эмульсия, латекс, эластополимер, материалы, литье, формование обуви.

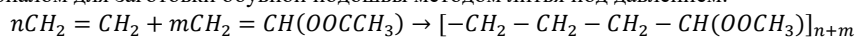
Введение. Обувь является самым популярным и основным атрибутом одежды человека. Комфортность и удобства готовых обувных изделий разного ассортимента, особенно из полимерных материалов требуют осуществления тщательного подбора исходных компонентов, реакционная способность которых, зависит от взаимосовместимости с другими ингредиентами в составе смеси. В производственном цикле переработки полимеров задействованы

разнообразие широкий спектр вспомогательных материалов: растворители, стабилизаторы, пластификаторы, пигменты, наполнители, загустители, смягчители, клея, герметики для заготовки обуви из термопластичных резин (ТПР), формованные методом литья под давлением и способом горячей вулканизации. В современном этапе все активнее ведется трансформация инновационных цифровых наукоемких технологий по широкомасштабному реформированию модернизации и реструктуризации мощностей предприятия, внедрения выпуска локализуемой высокорентабельной продукции, особенно на основе ритмичного освоения кластерного метода производства, обеспечив импортзамещения в текстильной и кожевенно-обувной отрасли индустрии. Ожидается к 2025 году увеличить объем товаров с высокой добавленной стоимостью в четыре-пять раз и довести ее экспорт до 8 млрд. долл. США. В химической промышленности, кроме модернизации мощностей производства минеральных удобрений, начать выпуск малотоннажную полимерную продукцию [1]. Нефтегазовая отрасль стабильно развивается, благодаря локализации производства, внедрению высокотехнологичных инновационных идей и научно-технических решений, в плане освоения разработок ноу-хау. В тоже время, готовые обувные изделия того или иного ассортимента и их комплектующие детали на полимерной основе, в частности, каучуки, резина импортируется в республику из зарубежных государств в основном с Китая, России, Турции за счет валютных средств [2]. Совместно с иностранными инвесторами осуществлять крупные проекты, направленные с глубокой переработки природного газа; обеспечивая реализацию программы развития, снижая объем импортных поставок полимерных материалов. В нынешнем году достичь освоению инвестиции в размере 23 млрд. долл. США с вводом в строй 206 новых крупных объектов [3]. На базе Шуртанского газо-химического комплекса возвести мощность выпуска жидкого синтетического топлива, в акционерном обществе «Навои-азот» - азотной кислоты, аммиака и карбамида. Для выпуска полимеров, клеев и герметиков, прежде всего, следует активизировать деятельность в области геологоразведки» [4]. В нашей республике на базе действующих хозяйствующих субъектов - крупных и малых предприятий, в частности нефтегазовых комплексах, имеется достаточный объем необходимых доступных сырьевых ресурсов и технологическими условиями их переработки [5].

Шуртанский газо-химический комплекс ежегодно выпускает 125 тыс. тн. полиэтиленовых гранул, 4 тыс. тн. серы и прочих видов побочных продуктов. Нарастив объем производства переработки высококачественного углеводородного сырья, планируется довести мощность комплекса до 225 тыс. тн. и этилена 250 тыс. тн. в год на базе этана. С помощью имеющиеся установки бутановой смеси, возможно, осуществление процесса органического синтеза бутадиена с последующим получением на его основе синтетического бутадиенового каучука маркой СКД. Совместной полимеризации их с другими непредельными соединениями (акрилонитрилом) – освоить синтез бутадиен-нитрильного каучука типа СКН разной модификации [6]:

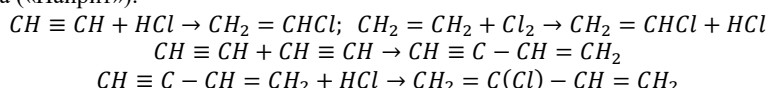


Налаживание производства винилхлорида способствует осуществление процесса органического синтеза полимерного пластика марки ПВХ и синтетического хлоропренового каучука типа Наирит. На предприятии «Навоиазот» производится несколько десятков видов продукции, в т.ч. высокомолекулярное соединения на основе акриловых полимеров в виде волокон, порошков, растворов, эмульсий. Выпускаются ацетилен, акрилонитрил, волокно «Нитрон», уксусная и акриловая кислоты. Из ацетилена и уксусной кислоты получают винилацетат, для возможного осуществления органического синтеза сополимера этилена с винилацетатом, являющиеся наиболее распространенным полимерным материалом для заготовки обувной подошвы методом литья под давлением:



Акрилатные сополимеры этилена отличаются с наилучшими физико-механическими показателями, особенно в составе рецептур синтетических материалов и эластополимерных клеевых композиций для обуви [7].

В Каракалпакском регионе в Каунгуратском содовом заводе производят каустическую соду, водород, хлор. На их основе можно наладить производство винилхлорида одним из способов: гидрохлорированием ацетилена и термическим хлорированием этилена. Получения поливинилхлорида (ПВХ), а далее и полихлоропренового синтетического каучука («Наирит»):



В Устьюртском месторождении возведен крупный газохимический комплекс СП ООО «UZ-KORGASCHEMICAL» [8]. Здесь перерабатывается углеводородное сырье, производится природный газ, постепенно наращивая объем мощностей производства ценного сырья – гранул полиэтилена (387 тыс. тн.) и полипропилена (83 тыс. тн.) в год. Наличие необходимых компонентов и технологических условий, придаст осуществить процесс синтеза синтетического каучука на основе сополимера этилена с пропиленом (СКЭП) [9], и тройного типа СКЭПТ [10], наподобие термоэластопластов (ТЭП) [11].

Анализ литературы по теме. Мировой объем производства эластополимерных материалов несколько миллионов тонн в год и продолжает постепенно расти. В условиях развитой конкуренции рынка, трансформационных технологии и цифровой экономики актуально-важной задачей является дальнейшее улучшение совокупности комплекса свойств товарной продукции на основе клеевых композиций и водных дисперсий латексов, оптимизация структурных факторов с учетом природы (со)полимеров и их соотношением в составе смеси [12]. Эластополимерные клеевые композиции и эмульсии водных дисперсий латексов за счет стабильности функционирования и структурообразования имеют уникальной способностью – проявление свойства сопротивления к высоким обратимым деформациям при условиях относительно небольших нагрузок на примере разной марки каучуков [13]. В состав реакционной смеси полимеров для приготовления водных дисперсий латексов входят различные порошкообразные продукты – стабилизирующие добавки и красители, которые в совокупности при длительном перемешивании коагулируются. Размер частиц дисперсной фазы в составе латексах в виде эмульсий и/или суспензий могут достигать в пределах $0,02 \div 0,2 \text{ мкм}$ [14].

Методология исследования. При получении клеевых латексных ТЭП сополимеров на основе водных дисперсий эмульсионных акриловых каучуков нами опробован метод привитой сополимеризации эластомеров с

мономером термопластичного полимера. В качестве связующего мономерного продукта использована гомогенная система с участием – *n*-бутилметакрилатом (БМА) в среде органического растворителя (ксилол), инициированные с динитриловым эфиром азобисизомасляной кислоты (ДАК). В экспериментах применяли смесь полимеров полистирольных смол с разными типами каучуков – изопренового (СКИ-3) и бутадиен-стирольного (СКС-30) и маслonaполненные - СКС-30АРКМ-15, в виде растворов, эмульсий и суспензий (табл. 1).

Таблица 1

Технические характеристики исходного каучука марки СКС-30 АРК, выпускаемого ОАО «Воронежсинтезкаучук» [15]

Наименование показателей	Тип и марка каучука	
	СКС (СКМС) - 30 АРК	
	I – сорт	II – сорт
Вязкость по Муни, при 100°С	45÷57	46÷57
Условная прочность при растяжении, МПа (кгс/см²) не менее	26,0 (265)	25,5 (260)
Относительное удлинение при разрыве, %	550÷750	560÷750
Относительная остаточная деформация после разрыва, %, не более	20	20
Эластичность по отскоку, %, не менее	39	38
Потери массы при сушке, %, не более	0,35	0,40
Массовая доля золы, %, не более	0,6	0,6
Массовая доля органических кислот, %	5,0÷6,5	5,0÷6,5
Массовая доля мыл органических кислот, %	0,15÷0,20	0,15÷0,20
Массовая доля связанного мономера, %	22,5÷24,5	22,6÷24,5
- стирола	22,0÷25,0	22,1÷25,0
- метилметакрилата	1,0÷2,0	1,0÷2,0
Массовая доля антиоксиданта, %, не более	1,0÷2,0	1,1÷2,0
- ВС-1, П-23 (алкофен Б), Фосфит НФ, АО-6	0,7÷1,2	0,8÷1,2

Анализ и результаты. Определена зависимость выхода сополимера от типа и природы каучука (табл. 2).

Таблица 2

Создание клеевой композиции на латексной основе при следующих условиях синтеза: температура – $t=60^{\circ}\text{C}$, время – $\tau=4$ часа

№№ п/п	Наименование и количество компонентов				Выход продукта	
	Тип каучука	БМА, г	ДАК, %	Ксилол, г		
					г	%
1.	СКИ – 3	8,95	2	86,4	15,3	64
2.	СКС – 30	8,95	2	86,4	12,7	58
3.	СКН – 26	8,95	2	86,4	16,8	70
4.	СКН – 40	8,95	2	86,4	17,0	71

Выход и термопластичность сополимеров увеличивается по ряду каучуков СКС-30<СКИ-3<СКН-26<СКН-40. Полученные продукты синтеза исследованы спектроскопическим методом анализа, снятием ИК - спектров образцов исходных полимеров и образовавшихся после процессов синтеза с обнаружением характеристических полос поглощений (рис. 1).

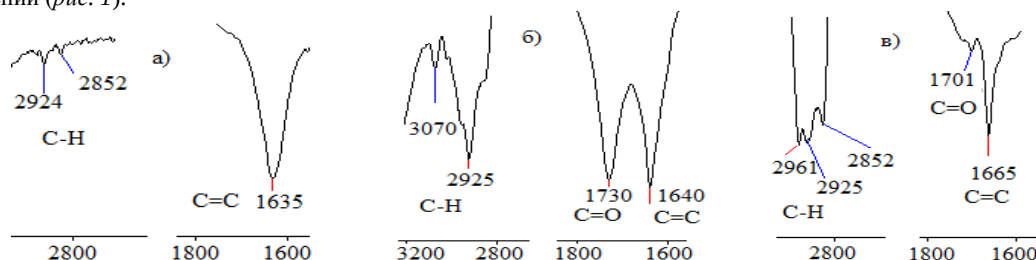


Рис. 1. Фрагменты ИК - спектров каучука СКИ-3 (а); сополимеров в гомогенной системе СКИ-БМА (б); СКС-30-БМА (в)

Выводы и предложения. В сополимерах полосы поглощения гораздо больше, чем в исходных каучуках акрилового мономера; валентные колебания $C-H$ связей в каучуках имеют слабую интенсивность, в сополимерах их количество резко увеличивается; интенсивность валентных колебаний $C=C$ связей в сополимере не уменьшается, т.е. в процессе реакции сополимеризации кратные связи почти не участвуют, и соответственно образуется растворимый продукт. ИК – спектров подтверждена факт образования термопластичного сополимера на основе среды водных дисперсий эмульсионных акриловых каучуков, инициированные в гомогенной системы фаз с участием термопластичных сополимеров - эфиров (мет)акриловых кислот и их производных. В продукте их взаимодействия

обнаруживаются полосы поглощений характеристических валентных и деформационных колебаний связей обоих полимеров.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. Очередное Послание Президента РУз к Парламенту страны. e-mail: info@narodnoeslovo.uz 22, 25.01.2020. №16 (7487); №19 (7490); «UzbekistanToday», info@ut.uz.
2. «UzCharmExpo», «UzCharmStyle-2019», «Узэкспоцентр» - «Кожа, обувь, одежда, аксессуары», 11-Межд. выстав.-ярмарка, 16-18.10.19., г.Ташкент, научн.-техн. форум. и на сайтах info@gr.uz E-mail: info@uzcharm.uz.; Матер. 6-ой Межд. конф. «Кожа, обувь, одежда и аксессуары», 4-6.04.2017г. Ташкент. бизнес-каталог Узбекистана: ООО «Golden Pages – Uzbekistan» и электронных источников www.goldenpages.uz.; <https://www.goldenpages.uz/company/?Id=784>
3. Стратегии Действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан на период 2017-2021 годы. 7.02.2017. №УП-4947.
4. Электрон. источники вести газет «Халқ сўзи» 26.10.18. №222 (7180) www.XS.Uz E-mail info@XS.Uz.; инфор.-аналит. еженедел.«Uzbekistan Today» №52 (591) 28.12.2017; «UzReport».news.uzreport.uz; www.mfer.uz; lex.uz.; www.ut.uz, e-mail: info@ut.uz. Газета «Народное слово» от 16.01.2017 года, №11(6705), стр. 1-4; от 29.12.2017 г., №263 (6957), стр. 1-4.
5. Темиров О.Ш. 15 лет Шуртанскому ГХК – одна из первых ласточек независимости / Узбек. науч.-техн. журн. Нефти и Газа. Спец.выпуск, май, 2016. – С. 29-32.
6. Надеяев К.Л. Развитие марочного ассортимента бутадиен-нитрильных каучуков. // Матер. 20-й межд. конф. «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии». - М.: ООО НТЦ «НИИШП», 2018. - С.15-16.
7. Абади А. Рахмани Наим, Мовайд С. Остад. Влияние системы отверждения на свойства термопластичных эластомерных пенопластов сополимера этилена и винилацетата и стирол-бутадиеновых и этилен-пропилен-диеновых мономерных каучуков / Журн. приклад. полимер. науки, 2017. Т.134. Вып. 39. Номер статьи: 45357.
8. Проектное строительство Устюртского ГХК на базе месторождения Сургиль с обустройством месторождения // Узбек. науч.-техн. журн. Нефти и Газа. Спец. вып. май, 2016. – С. 10-17.
9. Xiao Jian-bin, Li Jian-fang, Xing Xiang-ju, Zhang Yan-fen, Lao Jun-jie, Qiu Gui-xue. Получение и свойства смесей на основе этиленпропилендиенового каучука, этилен - октанового сополимера/метилвинилсилоксанового каучука // Hechengxiangjiaogongye = China Synth. Rubber Ind. - 2014. - 37, № 1. - С. 20-24.
10. Ma Li-Feng, Wang Wei-Kang, Boa Rue-Ying, Yang Wei, Xian Bang-Hu, Yang Ming-Bo. Упрочнение полипропилена β - никелированным вулканизатом на основе каучуковых смесей полипропилена/этилен-пропилен-диена // Mater. Inaddition. Des. - 2013. - 51. - С. 536-543.
11. Bhowmick A.K. Miscellaneous thermoplastic elastomers // Handbook of elastomers / 2nd edition. Ed. by A.K. Bhowmick, H.L. Stephens. N.Y., Basel: Marcel Dekker, 2001. P. 479-514.
12. Все термопластичные эластомеры на основе акриловой кислоты с высокой верхней эксплуатационной температурой и превосходными механическими свойствами / Лу Вэй, Ван Яньян, Ван Вэйю и др. // Полимер. химия, 2017. Т. 8. Вып. 37. С. 5741-5748.
13. Карманова О.В., Муромцев Д.Н., Пичхидзе С.Я. Реологические характеристики резиновых смесей на основе этиленпропиленового каучука // Наномат. и нанотехнол.: проблемы и перспективы: Сб. матер. 25^й Юбил. Симп. "Пробл. шин, РТИ и эластом. композ.", 13-17 окт., - М., 2014. - С. 172-176.
14. Кулаченкова З.А. Влияние функциональных эластомерных добавок на свойства и структурную организацию смесевых термоэластопластов: Автореф. дис. на соиск. уч. степ. к.т.н. - С.-Петербург. гос. технол. ин-т (техн. ун-т), Санкт-Петербург, 2014. - 21 с.
15. ФГУП «НИИСК» [Электронный ресурс]. – [2006]. – Режим доступа: <http://www.vniisk.ru/Rus/istor.htm>.



УДК: 546.131.173.226-325.26-162

Фозилбек ХУДОЙНАЗАРОВ,

Ўзбекистон Миллий университети таянч докторанти

E-mail: fozilbek.xs@gmail.com

Сувонкул НУРМОНОВ,

Ўзбекистон Миллий университети профессори

E-mail: nurmonov_se@mail.ru

ЎЗМУ к.ф.д., доц. Турғунов Э. таҳрири остида

АЦЕТИЛЕН ҚУРУМИНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ТАҲЛИЛИ

Аннотация

Метан пиролизда ацетилен ҳосил бўлиш жараёни иккиламчи хом ашёси қурумнинг сифати яхшиланди, золлик даражаси камайтирилди. Бунинг учун қурумга кислотали ишлов беришда кислота концентрацияси ҳамда ишлов бериш вақти таъсири ўрганилди ва жараён бориши оптималлаштирилди.

Калит сўзлар: пиролиз жараёни, кислота, қурум, ацетилен, золлик даража.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ АЦЕТИЛЕНА

Аннотация

Улучшили качества сажи, образующихся в качестве вторичного сырья процесса получения ацетилена в процессе пиролиза метана. Для этого было изучено влияние концентрации хлоридной кислоты, продолжительности обработки на зольность сажи и процесс оптимизирован.

Ключевые слова: процесс пиролиза, кислота, сажа, ацетилен, зольность.

PHYSICOCHEMICAL ANALYSIS OF ACETYLENE STRUCTURE

Abstract

Improved the quality of black carbon formed as a secondary raw material in the acetylene production process in the methane pyrolysis process. For this, the influence of the concentration of chloride acid, the duration of treatment on the ash content of the black carbon was studied and the process was optimized.

Key words: pyrolysis process, acid, black carbon, acetylene, the degree of sol

Кириш. Республикаимизда “Навоийазот” АЖда метаннинг 1500 ОС да пиролизидан ацетилен олиш жараёнида кўп миқдорда қурум (техник углерод) ҳосил бўлади. Иккиламчи маҳсулот ҳисобланган қурумни золлик даражаси юқори, сирт юзаси, адсорбцион хоссаси ва ғоваклиги паст бўлганлиги туфайли тўғридан-тўғри ишлатилиш соҳалари кам. Қўлланилиш соҳаларини кенгайтириш учун унинг сифатини яхшилаш талаб этилади [1]. Мамлакатимизда бир неча йиллардан буён кимёгар-технолог олимлар табиий газни пиролиз усулида қайта ишлашда ҳосил бўладиган қурумни сифатини яхшилаш муаммоси борасида илмий изланишлар олиб бормоқда.

Қурум саноат миқёсида маҳсулот сифатида ишлаб чиқарилади ва ундан ташқари углеродли манбаларни юқори ҳароратда қайта ишлаш жараёнида қўшимча маҳсулот сифатида ҳам кўп миқдорда ҳосил бўлади. Резина, турли хил кабеллар, эбонит, изоляцияловчи материаллар олишда қўлланилади [2]. Ундан ташқари сувли эритмаларни адсорбцион тозалашда, тиббиётда заҳарланишни олдини олувчи препаратлар сифатида ва ёқил манбалари сифатида фойдаланилади. Қурумининг таркиби, айниқса хоссалари турлича бўлиб, унинг хусусиятлари қурумни ҳосил бўлиш жараёнига, бошланғич хом ашёга, технологик жараёнларга ҳамда ҳароратга боғлиқ [3].

Ишда метан пиролизидан ҳосил бўлган қурумни золлик даражасини камайитириш мақсад қилиб қўйилди.

Мавзуга оид адабиётларнинг таҳлили. Қурум таркибида углероддан ташқари қисман бошқа элементлар, жумладан водород, кислород ҳам бўлиб, улар углероднинг алоҳида атомлари билан мустақкам боғ ҳосил қилади. Қурумдаги водород миқдори 0,3-1,0% ни ташкил этади. Углероднинг ўртача ҳар бир ўн бешинчи атомига водороднинг битта атоми тўғри келади. Кислород углероднинг ташқи атомлари билан кучли кимёвий боғлар орқали боғланган [4]. Қурумининг хоссалари етарлича ўрганилган бўлсада, унинг қўлланилишида таъсирлашиш механизмлари етарлича тадқиқ қилинмаган.

Қурум заррачалари графит кристалл панжараларининг алоҳида қатламларидан иборат бўлиб, тўғри олтибурчакларнинг чўққиларида углерод атомлари юпқа қатлам ҳолатда жойлашган бўлади.

Дунёда қурумининг 20 хил маркаси ишлаб чиқарилади, улар қуйидагича синфланади: ишлаб чиқариш усули бўйича; хомашё таркиби бўйича; солиштира сирти бўйича; структурлик даражаси бўйича. Резинани ишлаб чиқариш учун қурумининг қуйидаги маркалари қўлланилади: ДГ-100, ТМ-70, ТМ-50, ТГМ-33, ТГМ-30, ТМ-15, ТеГ-10, ПМ-75 ва бошқ. Биринчи ҳарфи ишлаб чиқариш усулини англатади: Д-диффузион олов, Т-гидробли олов, П-печли, Те-хаво иштирокисиз термик парчаланиш. Охириги ҳарфлари хомашёни англатади: Г-газли, М-мойли, ГМ-газли ва мойли аралашмалари [5].

Тадқиқот объекти ва усуллари. “Навоийазот” АЖ да метан пиролизидан ацетилен олиш жараёнида ҳосил бўладиган иккиламчи маҳсулот қурум қайта ишланди. Қурумга турли хил концентрацияли хлорид кислота билан турли

хил вақт давомийлигида ишлов берилди ва олинган махсулотнинг золлик даражаси аниқланди. Бошланғич хом ашё ва кислотали шароитда тозаланган махсулот намуналарининг таркибини аниқлаш СЕМ - ЭВО МА 10 сканерловчи электрон микроскоп ёрдамида амалга оширилди.

Олинган натижалар ва уларнинг таҳлили. Дастлаб курумнинг золлик даражаси аниқланди ва унинг қиймати 15,8% ни ташкил этди. Намунанинг золлик даражасини аниқлаш ГОСТ 12596-67 га нисбатан бажарилди. Курумнинг сифатида кислотали ишлаб беришда кислота концентрациясининг таъсири аниқланди. Олинган натижалар 1-жадвалда келтирилган.

1-жадвал

Курумнинг золлик даражасига хлорид кислота концентрациясининг таъсири

р	Намуна массаси (г)	HCl концентрац ияси (%)	HCl миқдори (мл)	Ишлов бериш вакти (соат)	Қиздирилгандан сўнг қолган намуна массаси (г)	Золл ик даражаси (%)
	1.9715	-	-	-	0.3114	15,8
	2.0154	1	50	1	0.2035	10.1
	1.9642	3	50	1	0.1001	5.1
	2.0028	5	50	1	0.0921	4.6
	1.9345	7	50	1	0.0735	3.8
	1.9215	10	50	1	0.0691	3.6
	1.9528	15	50	1	0.0644	3.3
	1.9504	20	50	1	0.0604	3.1
	2.0054	30	50	1	0.0401	2.0
0	2.0121	34	50	1	0.0402	2.0

Жараён 1 соат давомида амалга оширилди. Натижалар таҳлили шуни кўрсатадики, хлорид кислота концентрацияси 1-30 % оралиғида ошиб бориши билан ишлов берилган курумнинг золлик даражаси 15,8 дан 2,0 % гача камаёди. Кислота концентрациясининг 34 % га (концентрланган) оширилиши эса золлик даражасига амалда таъсир кўрсатмайди. Демак, курумни кислотали ишлов бериш жараёнида хлорид кислотанинг мақбул концентрацияси 30 % ҳисобланади. Ушбу шароитда курумнинг золлик даражаси 2 % бўлишига эришилди.

Курумнинг сифатини ошириш жараёнида кислотали ишлов бериш вакти ҳам муҳим роль ўйнайди. Бунда стационар шароитда аралаштириш вакти 1 соатдан 5 соатгача олинди (2-жадвал).

2-Жадвал

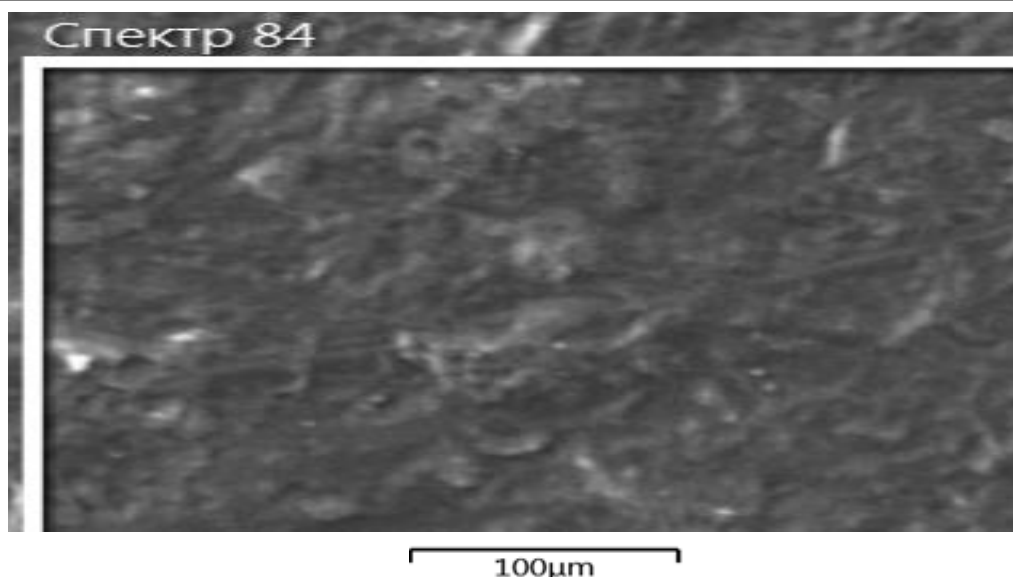
Курумнинг золлик даражасини ишлов бериш вақтига боғлиқлиги

	Намуна массаси (г)	HCl концентрац ияси (%)	HCl миқдори (мл)	Ишлов бериш вакти (соат)	Намунанинг қиздирилгандан кейинги массаси (г)	Золлик даражаси (%)
.	1.9528	30	50	1.0	0.0401	2.05
.	1.9615	30	50	1.5	0.0400	2.04
.	1.9722	30	50	2.0	0.0395	2.00
.	1.9808	30	50	2.5	0.0383	1.93
.	1.9882	30	50	3.0	0.0381	1.91
.	1.9726	30	50	3.5	0.0375	1.90
.	1.9800	30	50	4.0	0.0376	1.89
.	1.9642	30	50	4.5	0.0369	1.88
.	1.9785	30	50	5.0	0.0372	1.88

Курумни золлик даражасига ишлов бериш вакти таъсирини 30 %ли хлорид кислота иштирокида ўрганилди. Олинган натижалар 2-жадвалда келтирилган.

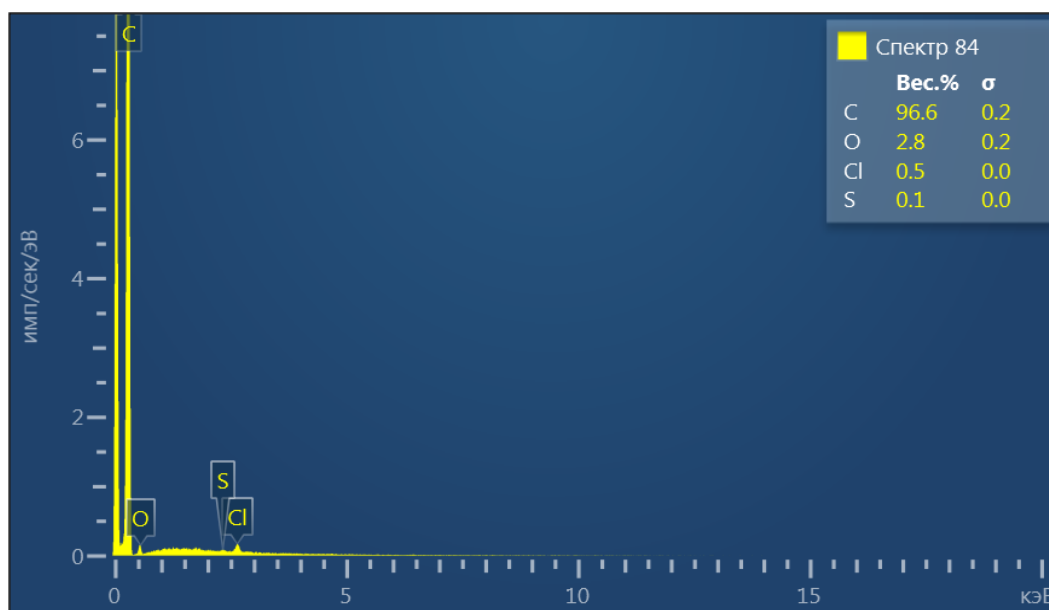
Курум намуналари сирт юзасини морфологик тадқиқ қилиш сканерловчи электрон микроскоп ёрдамида амалга оширилди.

Умумий ҳолда кислотали ишлов беришда 15 % ли 1 соат давомида қўлланилганда золлик даражасини кескин камайиши кузатилди.



1-Расм. Қурум намунасини СЭМ тасвири (15 % кислотада ишлов берилгани)

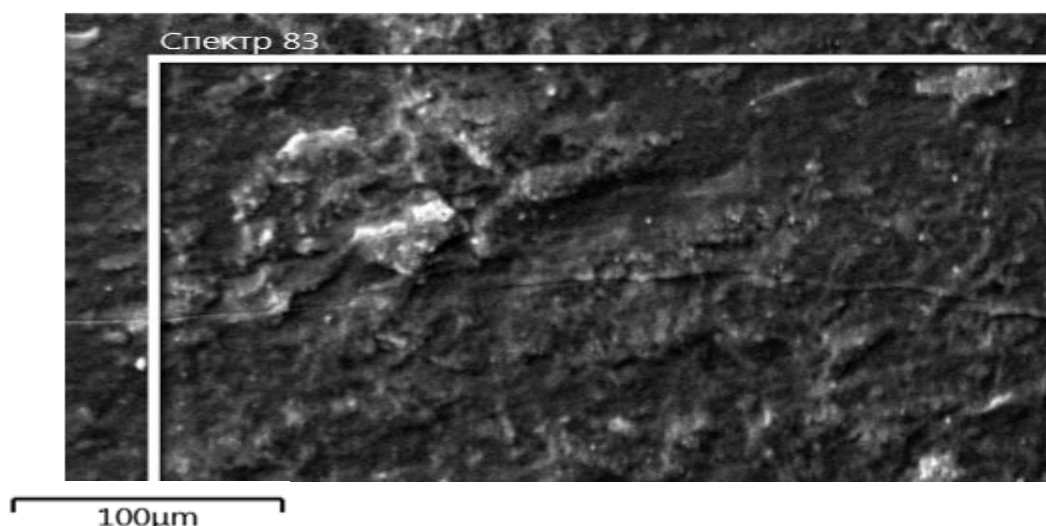
Натижалар таҳлили шуни кўрсатадики, 15 % хлорид кислота билан ишлов берилган қурум намунаси сканерловчи электрон микроскоп орқали олинган расмда қурум ғовакли тузилишга эга бўлиб юза қисми дағаликлардан иборат.



2-Расм. Қурум намунасини СЭМ анализи (15 % кислотада ишлов берилгани).

Элемент	Умумий.%	Сигма Умумий.%
C	96.63	0.21
O	2.77	0.20
S	0.08	0.03
Cl	0.52	0.04
Сумма:	100.00	

Кислотали ишлов беришда 20 % ли 1 соат давомида қўлланилганда золлик даражасини кескин камайиши кузатилди.



3-Расм. Курум намунасини СЭМ тасвири (20 % кислотада ишлов берилгани).

20% хлорид кислота билан ишлов берилган курум намунасида эса 15 % хлорид кислота билан ишлов берилган курум намунасига нисбатан ғовакли даражаси юқори.



4-Расм. Курум намунасини СЭМ анализи (20 % кислотада ишлов берилгани).

Элемент	Умумий.%	Сигма Умумий.%
C	96.88	0.26
O	2.73	0.26
Cl	0.38	0.05
Сумма:	100.00	

Хулоса. Курумга кислотали ишлов бериш натижасида унинг сифати яхшиланди, золлик даражаси камайтирилди. Курумнинг сифати яхшиланишига хлорид кислота концентрацияси таъсири аниқланди ҳамда жараён шароити оптималлаштирилди. Хлорид кислотанинг 30 % ли эритмасида 4,5 соат давомида ишлов берилганда курумнинг золлик даражаси 15,8 %дан 1,88 % камайиши аниқланди.

АДАБИЁТЛАР

1. Борозняк И.Г., Производство технического углерода, М., Химия, 1981, с.122.
2. Холкина Т.В., И.А. Никифоров, Е.М. Чиркова, В.П. Севостьянов Новый метод синтеза наноразмерной углеродной сажи. Вестник СГТУ. 2011. №4(59).
3. Maksimova O.S., Turobjonov S.M.. Organik sintez texnologiyasi "Fan va texnologiya" 2010, 232 b.
4. Зуев В.П., Михайлов В.В. Производство сажи . М. Химия, 1970
5. Шопин В.М. Создание и применение процессов и аппаратов улавливания целевых продуктов в производстве технического углерода. Автореферт дисс. на сиск. уч. степ. доктора технических наук. Томск, 2014, с.29.



УДК: 632.936.2:632.782

Икбол ЮЛДАШЕВ,

Докторант Национального университета Узбекистана

E-mail: ikyuldashev@mail.ru

Хамид ХАЙТБАЕВ,

канд. хим. наук, ст. науч. сотр. института Биоорганической химии

Бахром БАБАЕВ,

д-р. хим. наук, профессор Национального университета Узбекистана

Алишер ХАЙТБАЕВ,

д-р. хим. наук, профессор Национального университета Узбекистана

E-mail: polyphenol-10@yandex.ru

GRAPHOLITHA MOLESTA BUSCK ФЕРОМОНИ СИНТЕЗИ

Аннотация

Ушбу илмий ишнинг асосий мақсади бўлиб, маҳаллий хомашё асосида *Grapholitha molesta* Busck феромони синтезининг янги усулини ишлаб чиқиш, олинган моддаларни айрим физик-кимёвий хусусиятларини аниқлаш ҳамда синтез қилиб олинган феромон асосида турли хил феромон туткичларни тайёрлаб Ўзбекистон республикаси боғдорчилигида синовдан ўтказиш ҳисобланади. Ҳозирги кунга қадар бир қанча олимлар томонидан *Grapholitha molesta* Busck феромони синтез қилишнинг бир неча усуллари ишлаб чиқилган [1-3]. Республикамиз шароитида Биоорганик кимё институти олимлари билан биргаликда мазкур моддани улардан фарқли ўлароқ соддарок, иқтисодий самарадорлиги юқори ва бир вақтда хашорат феромони таркибига мос келадиган асосий компонентлари (E)-8-додеценил ҳамда (Z)-8-додеценил ацетатлар аралашмасини синтез қилинди.

Калит сўзлар: феромон, *Grapholitha molesta* Busck, физик-кимёвий константа, феромон туткич, (E)-8-додеценил ацетат, (Z)-8-додеценил ацетат.

СИНТЕЗ ФЕРОМОНА GRAPHOLITHA MOLESTA BUSCK

Аннотация

Целью настоящего исследования является разработка нового метода синтеза феромона *Grapholitha Molesta* Busck на основе местного сырья, определение некоторых физико-химических свойств полученных веществ, изготовление различных ловушек на основе синтезированных феромонов и проведение испытаний в фруктовых садах Узбекистана. На сегодняшний день со стороны ученых разработано несколько методов синтеза феромона *Grapholitha Molesta* Busck [1-3]. Совместно с учеными Института Биоорганической химии в условиях Республики более простыми, более экономичными и то же время соответствующий по составу феромона насекомых синтезирована смесь основных компонентов (E)-8-додеценила и (Z)-8-додеценилацетатов.

Ключевые слова: феромон, *Grapholitha molesta* Busck, физико-химическая константа, феромонная ловушка, (E) -8-додеценилацетат, (Z) -8-додеценилацетат.

SYNTHESIS OF PHEROMONE GRAPHOLITHA MOLESTA BUSCK

Annotation

This study aims to develop a new method for the synthesis of the pheromone *Grapholitha Molesta* Busck based on local raw materials, to determine some of the physicochemical properties of the obtained substances, to manufacture various traps based on synthesized pheromones and to conduct tests in orchards in Uzbekistan. To date, scientists have developed several methods for the synthesis of the pheromone *Grapholitha Molesta* Busck [1-3]. Together with scientists of the Institute of Bioorganic Chemistry in the conditions of the Republic, a mixture of the main components (E)-8-dodecyl and (Z)-8-dodecylacetates was synthesized in a simpler, more economical and at the same time corresponding to the composition of insect pheromone.

Key words: pheromone, *Grapholitha molesta* Busck, physicochemical constants, pheromone trap, (E)-8-dodecyl acetate, (Z)-8-dodecyl acetate.

Кирриш. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2019 йил 23 октябрдаги «Ўзбекистон Республикаси кишлок хўжалигини ривожлантиришнинг 2020-2030 йилларга мўлжалланган стратегиясини тасдиқлаш тўғрисида»ги ПФ-5853-сонли Фармони ва шунингдек, мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу илмий тадқиқот муайян даражада хизмат қилади.

Кишлоқ хўжалиги соҳасини тубдан ислоҳ қилиш жараёнида боғдорчиликни янада ривожлантириш, мева-сабзавот, полиз экинларини етиштириш ва экспорт қилиш ҳажминини кўпайтиришга алоҳида эътибор қаратилмоқда.

Ҳозирги кунда Ўрта Осиёда кенг тарқалган *Grapholitha molesta* Busck кўплаб мевали дарахтларнинг хавфли зараркунандаси ҳисобланади. Бу зараркунанда асосан Шарқий Осиё (Хитой, Корея, Япония), шунингдек, Марказий Осиёда, хусусан, Ўзбекистонда (Самарқанд, Тошкент ва Фарғона водийси) кенга тарқалган. У ҳар йили турли хил мевали дарахтларнинг қуртаклари ва меваларига, шундан бодом, шафтоли, олма, беҳи ва нокка катта зарар етказди. *Grapholitha molesta* Busck ҳар йилги ҳосилнинг 50-100% гача нобуд бўлишига сабабчи ҳисобланади [4-6].

Ўзбекистонда учрайдиган *Grapholitha molesta* Busck тури йил давомида 4-6 авлодни бериши аниқланган. *Grapholitha molesta* Busck зараркунандаси илк марта март ойининг ўрталарида 1 авлодни бериши аниқланган, бу эса

одатда шафтоли гуллаш даври бошланишига тўғри келади. Эмбрионнинг баҳорда ривожланиш давомийлиги 6-12, ёзда 3-6, кузда эса 12-16 кунни ташкил қилади. Бу зараркунанда ёзда 7 кун, кузда эса 25 кунгача ҳаёт кечириши аниқланган. Капалакларлар учун юқори ҳарорат чегараси 36°C атрофида бўлиб, уларнинг кўпайиш жараёни асосан кечаси содир бўлиши аниқланган. Урғочи капалакнинг тухум қўйиши учун паст ҳарорат чегараси 13,1-16,5°C ни ташкил қилиши вка ҳавонинг нисбий намлиги 70% дан кам бўлган ҳолатда тухум қўйиш жараёни бутунлай тўхташи кузатишган [7].

Шуни ҳисобга олиб, таркиби ва ҳоссаларига кўра табиий феромонларга ўхшаш бўлган синтетик феромонларни синтез қилиш, уларнинг таркибини ва ҳоссаларини ўрганиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади.

Таҳлил ва натижалар. Синтез қилиб олинган моддаларнинг индивидуаллиги, тозаллиги ва тузилишини аниқлаш учун турли физик-кимёвий таҳлил усулларида фойдаланилди. Бунда:

ЮОҚХ олиш учун Silufol-254 (Чехия) дан фойдаланилди. Моддаларни силикагель L 40/100 ёрдамида колонкаларида ажратилди.

ИК-спектрлар IRTracer-100 (SHIMADZU, 2017) Фурье-спектрометрида 4000-400 см⁻¹ соҳада ўрганилди.

Учувчан моддаларнинг индивидуаллиги ва таркибини аниқлаш мақсадида GC/MSD (Agilent 5799B), узунлиги 30 м ва диаметри 0.250 мм бўлган калонка ёрдамида аниқланган.

Моддаларнинг суюқланиш температураси ПТП ТУ 25-11-1144 қурилмаси ёрдамида аниқланди.

Ишнинг бориши: Биринчи босқичда октандиол-1,8 дан 8-бромоктанол-1 синтез қилинди ва синтезнинг оптимал шароитини аниқлаш учун, реакция унуми эритувчи табиати ҳамда вақтга боғлиқлиги ўрганилди. Бунда эритувчи сифатида гептан, бензол ва толуол олинди. Ҳар бир эритувчида реакция 2 соат давомида олиб борилганда реакция унумлари тегишлича, бензолда 43,5%, гептанда 53% ва толуолда 59% ташкил қилди. Олиб борилган тажрибалар асосида оптимал эритувчи толуол эканлиги аниқланди. Танлаб олинган толуол иштирокида реакция унумини вақтга боғлиқлиги ўрганилди. Реакция 1 соат давомида олиб борилганда унум 58% ни, 2 соатда 70% ни ва 3 соатда 64% ни ташкил қилди. Ҳосил бўлган 8-бром октанол-1 ни реакция мухитидан ажратиш учун бир нечта юпка қатламли хроматография учун системалар тайёрланди ва энг мақбул система асосида калонкада 8-бром октанол-1 ажратилди. Олинган модда рангсиз тиник суюқлик бўлиб, узок вақт сақланса сариқ рангга ўзгариши аниқланди.

Иккинчи босқичда 8-бромоктанол-1 ни 3,4-дигидропиран билан гидроксил гурухи ҳимояланди. 8-бром октанол-1 нинг тетрагидропиранил эфири синтезининг оптимал шароити аниқлаш учун реакция унуми эритувчи табиати, вақт ва температурага боғлиқлиги ўрганилди. Бунда эритувчи сифатида хлороформ, бензол ва тетрахлорметан олинди. 8-бромоктанол-1 икки оғизли колбада қайтар совуттич ва ҳар бир эритувчида реакция олиб борилди. Реакция унумлари 8-бромоктанол-1 ни ҳимоялаш реакциясида 50°C ва 4 соат давомида бензолда 43,5%, хлороформда 59%, тетрахлорметанда 53,0% ташкил этди. Реакция учун оптимал эритувчи сифатида танлаб олинган хлороформ иштирокида 4 соат давомида реакция унумини температурага боғлиқлиги ўрганилди. Бунда 40°C да 35%, 50°C да 63,2%, 60°C да 70% ни ташкил этди. Реакция учун оптимал эритувчи сифатида танлаб олинган хлороформ иштирокида 60°C да реакция унумини вақтга боғлиқлиги ўрганилди. Реакция 2 соат давомида олиб борилганда унум 53,8 % ни, 4 соатда 70% ни ва 6 соатда 65,2% ни ташкил қилди. Ҳосил бўлган 8-бромоктан-окси-ТНР ни реакция мухитидан ажратиш учун бир нечта юпка қатламли хроматография учун системалар тайёрланди ва системалар асосида калонкада ажратилди. Олинган 8-бром октанол-ТНР эфири рангсиз тиник суюқлик.

Учинчи босқичда 8-бромоктан-окси-ТНР ни трифенилфосфин билан комплекс тузи олинди. Трифенилфосфин бромидли комплекс тузи синтезининг оптимал шароити аниқлаш учун реакция унуми эритувчи табиати, вақт ва температурага боғлиқлиги ўрганилди. Бунда эритувчи сифатида толуол, ацетонитрил ва ДМФ олинди. 8-бромоктан-окси-ТНР бир оғизли колбада қайтар совуттич ва ҳар бир эритувчида реакция олиб борилди. Реакция унумлари 8-бромоктан-окси-ТНР дан трифенилфосфин-бромидли комплекс тузи реакцияси 4 соат давомида ва 60°C да олиб борилганда: толуолда 34,8%, ацетонитрилда 43,5%, ДМФ да 39,7% ташкил этди. Реакция учун оптимал эритувчи сифатида танлаб олинган ацетонитрил иштирокида 60°C да реакция унумини вақтга боғлиқлиги ўрганилди. Реакция 4 соат давомида олиб борилганда унум 43,5%, 8 соатда 60,4%, 12 соатда 60,5% ни ташкил қилди. Реакциянинг оптимал температураси аниқлаш учун ацетонитрил иштирокида 8 соат давомида ҳар хил температурада олиб борилиб, бунда 60°C да реакция унуми 60,4%, 70°C да реакция унуми 64,7%, 80°C да реакция унуми 72,3% ни ташкил этди. Реакцион мухитда трифенилфосфин бромидли комплекс тузи ҳосил бўлишини юпка қатламли хроматография ёрдамида кузатиб борилди. Трифенилфосфин бромидли комплекс тузи сариқ рангли мойсимон суюқлик.

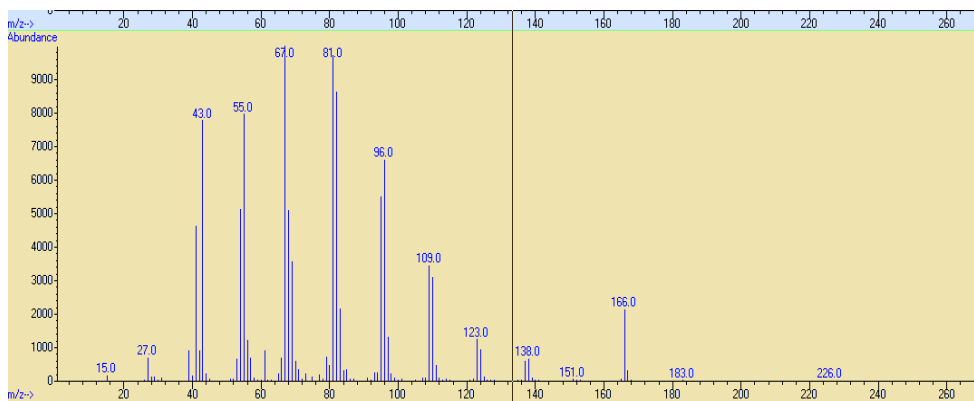
Тўртинчи босқичда трифенилфосфин бромидли комплекс тузидан 8-цис-, транс-додэценолнинг тетрагидропиранил эфири олинди. 8-цис-,транс- додэценолнинг тетрагидропиранил эфири синтезининг оптимал шароити аниқлаш учун реакция унуми эритувчи табиати, вақт ва температурага боғлиқлиги ўрганилди. Бунда эритувчи сифатида толуол, DMSO ва THF олинди. Реакция унумлари трифенилфосфин бромидли комплекс тузидан 8-цис-,транс-додэценолнинг тетрагидропиранил эфири олиш реакцияси 2 соат давомида ва 20°C да олиб борилганда: толуолда 15,7%, DMSO 20,4%, THF да 30,2% ташкил этди. Реакциянинг оптимал температураси аниқлаш учун THF иштирокида 2 соат давомида ҳар хил температурада олиб борилди. Бунда 20°C да реакция унуми 30,2%, 0-5°C да реакция унуми 33,6%, - 20°C да реакция унуми 31,4% ни ташкил этди. Реакция учун оптимал эритувчи сифатида танлаб олинган THF иштирокида 0-5°C да реакция унумини вақтга боғлиқлиги ўрганилди. Реакция 4 соат давомида олиб борилганда унум 38,4%, 6 соатда 40%, 10 соатда 40,3% ни ташкил қилди. Реакцион мухитда 8-цис-,транс- додэценолнинг тетрагидропиранил эфири ҳосил бўлишини юпка қатламли хроматография ёрдамида кузатиб борилди ва системалар асосида 8-цис-,транс- додэценолнинг тетрагидропиранил эфири калонкада ажратилди.

Бешинчи босқичда 8-цис-,транс- додэценол-1 нинг тетрагидропиранил эфиридан 8-цис,транс додэценол-1 олиш реакцияси метил спирти ва сульфат кислота иштирокида 65°C 6 соат давомида олиб борилганда реакция унуми 75% ташкил этди. 8-цис,транс додэценол-1 олиш реакцияси метил спирти ва рТСА иштирокида 65°C 6 соат давомида олиб борилганда реакция унуми 83% ташкил этди. Реакция учун оптимал эритувчи сифатида танлаб олинган метил спирти иштирокида 65°C да реакция унумини вақтга боғлиқлиги ўрганилди. Реакция сульфат кислота иштирокида 2 соат давомида олиб борилганда унум 57%, 4 соатда 68,7%, 6 соатда 75%, 8 соатда 69,2% ни ташкил қилди. Реакция рТСА иштирокида 2 соат давомида олиб борилганда унум 71%, 4 соатда 74,3%, 6 соатда 83%, 8 соатда 75,1% ни ташкил қилди.

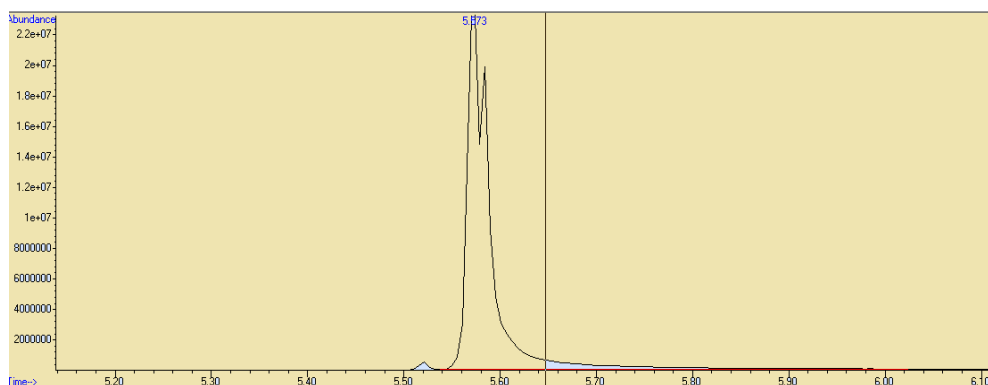
Олтинчи босқичда реакция унумлари 8-цис,транс додеценол-1 дан 8-цис,транс додеценил ацетат олиш реакцияси CH_2Cl_2 , ацетиловчи реагент сифатида CH_3COOH ва сульфат кислота иштирокида 40°C 2 соат давомида олиб борилганда реакция унуми 23% ташкил этди. 8-цис,транс додеценил ацетат олиш реакцияси CH_2Cl_2 , ацетиловчи реагент сифатида $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ва сульфат кислота иштирокида 40°C 2 соат давомида олиб борилганда реакция унуми 45% ташкил этди. 8-цис,транс додеценил ацетат олиш реакцияси CH_2Cl_2 , ацетиловчи реагент сифатида CH_3COCl ва сульфат кислота иштирокида 40°C 2 соат давомида олиб борилганда реакция унуми 58% ташкил этди. 8-цис,транс додеценил ацетат олиш реакцияси CH_2Cl_2 , ацетиловчи реагент сифатида CH_3COCl ва сульфат кислота иштирокида 40°C 2 соат давомида олиб борилганда реакция унуми 58% ни, C_6H_6 да 63% ни, C_7H_8 да 62% ни ташкил қилди.

Реакция ацетиловчи реагент сифатида CH_3COCl , эритувчи сифатида C_6H_6 ва сульфат кислота иштирокида реакция унумини вақтга боғлиқлиги ўрганилди. 2 соат давомида олиб борилганда унум 63%, 4 соатда 75%, 6 соатда 76% ни ташкил қилди. 8-цис ва 8-транс додеценил ацетатлар аралашмаси тиниқ рангсиз суюқлик бўлиб узоқ вақт сақланса оч сариқ рангга ўзгаради.

Синтез қилиб олинган модданинг тозалик даражаси ва индивидуаллиги газ хроматография-масс-спектрометрияси (Agilent 5799B GC/MSD) ёрдамида аниқланган. Олинган спектрлар 8-цис,транс додеценил ацетатга мос келишини ва у иккита моддалар аралашмасидан иборат эканлигини кўрсатди.



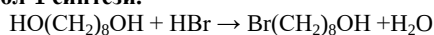
1-расм. 8-цис, транс додеценил ацетат GC/MS спектри



2-расм. 8-цис, транс додеценил ацетат GC/MS спектри

Олинган моддалар асосида 5 хил феромон капсуласи тайёрланди ва дала тажрибаси Фарғона, Андижон ва Тошкент вилоятларининг боғдорчилик хўжаликларида синовлардан ўтказилди [10,11].

Тажрибалар қисми. 8-бром октанол-1 синтези.



Икки оғизли колбага 15.4 г (0.105 мол) октандиол-1,8, 2 г тетрабутиламмоний йодид, 18 мл 48% ли бромид кислота (0.15 мол) ва 70 мл толуол олинди қайтар совутгич улашиб $80-90^\circ\text{C}$ да 2 соат давомида олиб борилди. Ҳосил бўлган 8-бром октанол-1 толуолли эритмага ўтди. Толуюлли эритма дастлаб 40 мл сувда, сўнгра эритмани мухити нейтрал бўлгунига қадар 2 % ли ишқор эритмаси билан ювилди. Сўнгра Na_2SO_4 тузи ёрдамида сувсизлантирилди. Қолган толуолли эритма вакуумли насос ёрдамида $75-78^\circ\text{C}/14$ мм.симо.уст да хайдалди. Маҳсулот 15.1 г (70%) олинди. $R_f=0,46$ (система: гексан-эфир 2:1).

ИҚ-спектр натижалари: 3650-3200 (OH), 3000-2840 ($-\text{CH}-$), 1475-1450 ва 770-720 ($-\text{CH}_2-$), 1475-1315 (C-OH), 1080-1000 ва 700-500 (C-Br) cm^{-1} .

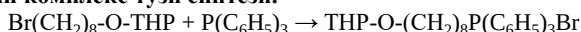
8-бромоктанол-1 ни DHP билан ҳимоялаш.



Икки оғизли колбани қайтар совутгичга улаб 2 г 8-бромоктанол-1 ва 20 мл хлороформ, p-TSA, 0,81 г 3,4-дигидропиран 60°C 6 соат давомида реакция олиб борилди. Реакцияни боришини юпка қатлам хроматография усули ёрдамида текшириб борилди. Система сифатида гексан:эфир (4:1) танлаб олинди. Реакцион аралашмадан эритувчи хайдаб олинди, ҳосил бўлган $\text{Br}(\text{CH}_2)_8\text{OTHP}$ ни тоза ҳолда ажратиш учун гексан-эфир (4:1) система асосида калонкада ажратилди. Маҳсулот 1,82 г (65,2%) олинди. $R_f=0,78$ (система: гексан-эфир 4:1).

ИК-спектр натижалари: 3000-2840 (-CH-), 1475-1450 ва 770-720 (-CH₂-), 1310-1230 ва 1055-870 (C-O-C), 1190-990 (-C-O), 1080-1000 ва 700-500 (C-Br) см⁻¹.

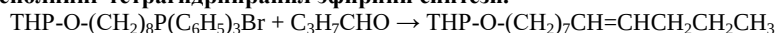
Трифенилфосфин-бромидли комплекс тузи синтези.



Бир оғизли колбани қайтар совутгичга улаб 2 г 8-бромоктан-окси-ТНР ва 20 мл ацетонитрил, 2,7 г трифенилфосфин 70⁰С ҳарорат 8 соат давомида реакция олиб борилди. Реакцияни боришини юпка қатлам хроматография усули ёрдамида текшириб борилди. Система сифатида гексан:эфир (3:1) танлаб олинди. Реакцион аралашмадан эритувчи ҳайдаб олинди, ҳосил бўлган трифенилфосфинбромидли комплекс тузини тоза ҳолда ажратиш учун гексан-эфир (3:1) система асосида калонкада ажратилди. Маҳсулот 2,45 г (64,7%) олинди. R_f=0,0 (система: гексан-эфир 3:1).

ИК-спектр натижалари: 3000-2840 (-CH-), 1600-1575 (-C₆H₅), 1475-1450 ва 770-720 (-CH₂-), 1340-1110 (P-C₆H₅), 1310-1230 ва 1055-870 (C-O-C), 1190-990 (-C-O), 1080-1000 ва 700-500 (C-Br) см⁻¹ [8].

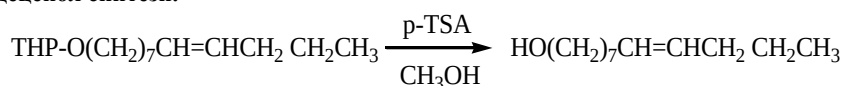
8-цис,транс додеценоннинг тетрагидрпиранил эфирини синтези.



Икки оғизли колбани магнитли аралаштиргичга қўйиб қайтар совутгич ва томчилатувчи варонка улаб 0,4 г трифенилфосфин бромидли комплекс тузини 5 мл THF да эритиб, сунгра унинг устига 0,112 г Бутокси-калий тузидан солиб 0-5⁰С да 10 минут давомида аралаштирилди. Сўнгра томчилатувчи варонкага 64,8 мг бутанални 3 мл THF да эритиб реакцион аралашмага 10 минут давомида томчилатиб кушилди ва 10 соат давомида реакция олиб борилди. Реакцияни боришини юпка қатлам хроматография усули ёрдамида текшириб борилди. Система сифатида гексан:этилацетат (5:1) танлаб олинди. Реакцион аралашмага 10 мл сув қўйиб, сунгра 3 марта эфирда экстракция қилинди ва қурилди. Сўнгра эритувчи ҳайдаб олинди, ҳосил бўлган 8-цис,транс додеценоннинг тетрагидрпиранил эфири рангсиз суюқлик тоза ҳолда ажратиш учун гексан-этилацетат (5:1) система асосида калонкада ажратилди. Маҳсулот 0,0743 г (40,3%) олинди. R_f=0,82.

ИК-спектр натижалари: 3000-2840 (-CH-), 1600-1575 (-C₆H₅), 1690-1665 (цис-C=C), 1665-1635 (транс-C=C), 1475-1450 ва 770-720 (-CH₂-), 1462-1438 (-CH₃), 1340-1110 (P-C₆H₅), 1260-1140 ва 1055-870 (C-O-C), 1190-990 (-C-O), 1080-1000 ва 700-500 (C-Br) см⁻¹.

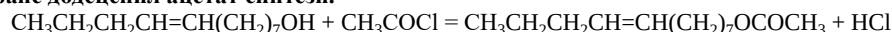
8-цис,транс додеценон синтези.



Бир оғизли колбани магнитли аралаштиргичга қўйиб қайтар совутгич ёрдамида 0,1 г 8-цис,транс додеценоннинг тетрагидрпиранил эфиридан солиб 5 мл метанолда эритилди, сўнгра унинг устига 0,01 г p-TSA 65⁰С да 6 соат давомида реакция аралаштирилди. Реакцияни боришини юпка қатлам хроматография усули ёрдамида текшириб борилди. Система сифатида гексан:этилацетат (3:1) танлаб олинди. Реакцион аралашманинг pH=7 бўлгунча 1 мл NaHCO₃ нинг 5% эритмасида ювилди, сўнгра 3 марта дистирланган сувда ювилди ва 3 марта эфирда экстракция қилиб натрий сульфатда қурилди. Сўнгра эритувчи ҳайдаб олинди, ҳосил бўлган 8-цис ва 8-транс додеценон ажратиш учун гексан-этилацетат (3:1) система асосида калонкада ажратилди. Маҳсулот 0,060 г (83%) олинди. R_f=0,46. Тоza ҳолда рангсиз суюқлик.

ИК-спектр натижалари: 3000-2800 ва 1470-1360 (-CH-), 1600-1575 (-C₆H₅), 722 (цис-C=C), 1378, 1251, 1027, 972 (транс-C=C), 1475-1450 ва 720-600 (-CH₂-), 1462-1438 (-CH₃), 1340-1110 (P-C₆H₅), 1260-1140 ва 1055-870 (C-O-C), 1152-990 (-C-O), 1080-1000 ва 700-500 (C-Br) см⁻¹ [9].

8-цис ва 8-транс додеценил ацетат синтези.



Уч оғизли колбани магнитли аралаштиргичга қўйиб қайтар совутгич ёрдамида 0,3 г 8-цис,транс додеценондан ва 0,13 г CH₃COCl солиб, 7 мл C₆H₆ да эритилди, сунгра унинг устига сульфат кислотанинг 96% эритмасидан каталитик миқдорда кушилиб, реакция натижасида ҳосил бўлган HCl йўқотиш учун 0,1 г триэтиламин қўшилди ва 80⁰С да 4 соат давомида реакция аралаштирилди. Реакцияни боришини юпка қатлам хроматография усули ёрдамида текшириб борилди. Система сифатида гексан:этилацетат (4:1) танлаб олинди. Реакцион аралашманинг pH=7 бўлгунча 1 мл NaHCO₃ нинг 5 % эритмасида ювилди, сунгра 3 марта дистирланган сувда ювилди ва 3 марта эфирда экстракция қилинди ва натрий сульфатда қурилди. Сўнгра эритувчи ҳайдаб олинди, ҳосил бўлган 8-цис,транс додеценил ацетатни ажратиш учун гексан-этилацетат (4:1) система асосида калонкада ажратилди. Маҳсулот 0,296 г (75%) олинди. R_f=0,68. Рангсиз суюқлик тоза ҳолда.

ИК-спектр натижалари: 3000-2800 ва 1470-1360 (-CH-), 723 (цис-C=C), 1463, 1366, 1240, 1042, 970 (транс-C=C), 1475-1450 ва 720-600 (-CH₂-), 1462-1438 (-CH₃), 1260-1140 ва 1055-870 (C-O-C), 1152-990 (-C-O), 1750-1740 (C=O), 1240 (-COOCH₃) [9].

Хулосалар

1. Ўзбекистон Республикасида биринчи марта маҳаллий хом ашёдан *Grapholitha molesta* Busck феромони энг асосий компонентлари бўлган 8-цис ва 8-транс додеценил ацетатлари синтез қилиш усули ишлаб чиқилди.

2. Синтез қилиб олинган 8-цис ва 8-транс додеценил ацетат асосида 5 хил таркибли феромон намуналари тайёрланди. Улар бошланғич дала синовларидан утқазилди. Ўтқазилган дала синовлари натижасида энг мақбул феромон намунаси танлаб олинди.

3. Синтез босқичларини оптималлаштириш бўйича тадқиқотлар олиб борилди. Реактивларнинг концентрацияси, эритувчи табиати, реакция ҳарорати ва давомийлигини жараёнинг самарадорлигига таъсири текширилди.

АДАБИЁТЛАР

1. Odnokov V.N., Ishmuratov G.Yu., Balezina G.G., and Tolstikov G.A. / Synthesis of dodec-8e-enyl and dodec-8z-enyl acetates - components of the sex pheromones of *Grapholitha funebrana* and *Grapholitha molesta*. // *Khimiya Prirodnikh Soedinenii*, No. 3, pp. 398-400, May-June, 1985.
2. Babler, J.H., and Coghlan, M.J. / A facile method for monoacetylation of symmetrical diols: application to the total synthesis of Z8-dodecenyl acetate, the sex attractant of the oriental fruit moth. // *Tetrahedron Lett.* 1979. pp.1971-1974.
3. Mithran, S., and Mamdapur, V.R. / A facile synthesis of the oriental fruit moth sex pheromone. // *Chem. Ind. (London)*. 1986. p.711.
4. Ахундова Л.М., Сидоровнина Е.П. / К изучению восточной плодовой моли в Куба-Хачмасской зоне // Учен. зап. Кавказ. ун-та. Сер. Биол. науки. 1978. № 4. с.26-29.
5. Петрушова, Н. И. / Восточная плодовая моли – опасный вредитель персика в Крыму // Тр. Никитского ботан. сада. - 1982. - Т. 87. - с.45-53.
6. Шутова Н.Н. / Восточная плодовая моли *Grapholitha molesta* Busck. // *Защита растений*. 1966. № 8. с.45-47.
7. Атанов Н.М., Гуммель Э.Р. / Восточная плодовая моли в Узбекистане // *Защита растений*. 1985. № 7. с.40.
8. Хаитбоев Х.Х., Бобоев Б.Н., Юлдашев И.Ш., Хаитбаев А.Х. Трифенилфосфин бромидли комплекс туз синтези. // ФарДУ илмий хабарлар. 2018. № 3. 24-26 бетлар.
9. Юлдашев И.Ш., Хаитбоев Х.Х., Бобоев Б.Н., Турагелдиев Ш.Ж., Хаитбаев А.Х. / 8-цис,транс додеценол-1 ва 8-цис,транс додеценил ацетат синтез қилишда оптимал шароитни аниқлаш. // ЎзМУ илмий хабарлари, 2020, [3/2]. 217-222 бетлар.
10. Юлдашев И.Ш., Хаитбоев Х.Х., Бобоев Б.Н., Хаитбаев А.Х. / *Grapholitha molesta* Busck феромони синтези ва ишлатилиши. // ЎзМУ Кимёнинг долзарб муаммолари, Тошкент 2021, 227 бет
11. Yuldashev I.Sh., Xaitboev X.X., Boboev B.N., Turagaldiev Sh.J., Khaitbaev A.Kh. Synthesis of A Synthetic Pheromone *Grapholitha Molesta* International journal of scientific & Technology research volume 9, Issue 03, March 2020. pp.608-610.