



Fotima ABDUQAXXOROVA,

O'zbekiston Milliy universiteti stajyor-o'qituvchisi

E-mail: ximfak_fm@mail.ru

Frunza SAPAYEV,

O'zbekiston Milliy universiteti katta o'qituvchisi, PhD

E-mail: SFXIMIK@mail.ru

Abbos ISLOMOV,

O'zbekiston Milliy universiteti talabasi

E-mail: abbosislomov001@gmail.com

Tursunali XOLIQOV,

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

E-mail: tursunali72@mail.ru

Habibulla TADJIMUHAMEDOV,

O'zbekiston Milliy universiteti professori v.b., k.f.n

Biorganik kimyo kafedrasida dotsenti S.Mavlyanov taqrizi asosida

SYNTHESIS OF SCHIFF BASES BASED ON P-AMINO BENZOIC ACID ESTERS

Annotatsiya

In this study, the condensation of esters of p-aminobenzoic acid and aromatic aldehydes, containing different functional groups, was first performed. The synthesis conditions of Schiff bases were studied and favorable conditions were found. Synthesis products were isolated and their structure was studied using modern physical research methods IR-spectroscopy and ¹H - NMR-spectroscopy.

Key words: Schiff bases, p-aminobenzoic acid, 2-amino-2oxoethyl 4-aminobenzoate, 2,4-dimethylbenzyl 4-aminobenzoate, condensation, spectroscopy.

СИНТЕЗ ОСНОВАНИЙ ШИФФА НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ П-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Аннотация

В данной работе впервые проведена конденсация эфиров п-аминобензойной кислоты с ароматическими альдегидами, содержащими различные функциональные группы. Изучены условия синтеза оснований Шиффа и найдены оптимальные условия. Продукты синтеза были выделены и изучена их структура с использованием современных физических методов исследования ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии.

Ключевые слова: Основания Шиффа, п-аминобензойная кислота, 2-амино-2-оксоэтил-4-аминобензоат, 2,4-диметилбензил-4-аминобензоат, конденсация, спектроскопия.

P-AMINO BENZOY KISLOTA EFIRLARI ASOSIDA SHIFF ASOSLARI SINTEZI

Annotatsiya

Ushbu tadqiqot ishida ilk bor p-aminobenzoy kisloata efirlarining turli funksional guruh saqlagan aromatik aldegidlar bilan kondensatsiyasi olib borildi. Shiff asoslarining sintez sharoitlari o'rganilib muqobil sharoit topildi. Sintez mahsulotlari ajratib olinib ularning tuzilishi zamonaviy fizik tadqiqot usullari IQ- va ¹N YAMR-spektroskopiya usullari yordamida o'rganildi.

Kalit so'zlar: Shiff asoslari, p-aminobenzoy kisloata, 2-ami-no-2oksoetil 4-aminobenzoat, 2,4-dimetilbenzil 4-aminobenzoat, kondensatsiya, spektroskopiya.

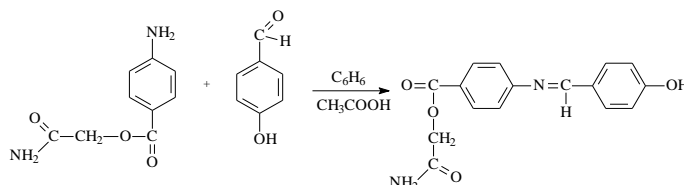
Kirish. P-aminobenzoy kislotasining ko'plab efirlari va birikmalari tibbiyotda biologik aktiv moddalar turli xil sohalarda keng ishlatiladi. Shiff asoslari imin guruhi tutgan birikmalar bo'lib, bir qancha faolliklarni, masalan: rakka qarshi, yallig'lanishga qarshi, viruslarga qarshi, zamburug'larga, tutqanoqqa qarshi va boshqa biologik faolliklarni namoyon qilgani uchun ularga qiziqish ortib bormoqda [1-5]. Bundan tashqari Shiff asoslarining barqarorligi va turli xil modifikatsiyaga uchrashi osonligi tufayli ular maxsus organik ligandlar sifatida keng ishlatiladi.

Shiff asosi hozirgi kunda GABA deb ataluvchi tutqanoqqa qarshi keng qo'llaniladigan dori vositasining biologik faol moddasi hisoblanadi. N(salitsiliden)-2-gidroksianilin esa H37Rv sil tayoqchalari mikrobakteriyalariga qarshi faollikka ega. Shiff asoslaridagi imin guruhi bezgakka qarshi yuqori faollik namoyon qilishi muhim ahamiyat kasb etgan. [6,7] p-Almashingan aminobenzoy kisloata hosilalari o- va m- almashinganga nisbatan xolinesteraza ingibitori sifatida yuqoriroq faollik namoyon qilishi aniqlangan [8,9] Shuning uchun p-aminobenzoy kisloata hosilalarining aromatik aldegidlar bilan sintezini o'rganish, imin guruh saqlagan birikmalar sintez qilish va funksional guruhlarning ta'sirini o'rganish muhim ahamiyatga ega bo'lgan. [10] Xitoylik tadqiqotchilar tomonidan 5-xloro-salitsilaldegid bilan bir nechta Shiff asoslari sintez qilingan va ularning mikroblarga qarshi xossalari o'rganib chiqilgan [11-12]. Ushbu tadqiqot ishida p-aminobenzoy kisloata va hosilalarining aromatik aldegidlar bilan kondensatsiyasini o'rganish va kondensatsiyaning optimal sharoitini topish hamda yangi ajratib olingan kondensatsiya mahsulotlarini tahlil qilishni o'z oldimizga maqsad qilib oldik.

Tajriba qismi. Tadqiqot ob'ekti sifatida p-aminobenzoy kislotasi, p-aminobenzoy kislotasi butil efiri, 2-amino-2-oksoetil 4-aminobenzoat, 2,4-dimetilbenzil 4-aminobenzoat, karbonil birikmalardan: 4-gidroksi benzaldegi, 4-metoksi benzaldegid, 5-bromo-2-gidroksi benzaldegidlar tanlab olindi.

(2-Amino-2-oksoetil) 4-aminobenzoat bilan aromatik aldegidlarning kondensatsiyasi.

a) Tagi yassi 50 ml hajmli kolbaga 4-gidroksibenzaldegid 0,366 g (0,003 mol) va 8 ml benzol solinib, mexanik aralashtirgich yordamida 5 daqiqa aralashirildi. So'ngra kolbaga katalizator sifatida muz sirka kislotasi (0,5 ml) tomchilatildi, 0,582 g (0,003 mol) (2-Amino-2-oksoetil) 4-aminobenzoat solindi va kolba deflegmatorli sovutkichga ulandi. Reaksiya xona haroratida mexanik aralashtirgichda 3 soat mobaynida olib borildi. Reaksiya davomida reaksiyon aralashmaning rangi och yashil rangga o'zgarishini kuzatildi. Kolba tubida hosil bo'lgan cho'kma filtrlandi, so'ngra 3 marotaba benzolda yuvildi. So'ngra suvsiz CaCl₂ saqlagan vakuum-eksikatorida quritildi. Moddaniy YUQX tahlili atseton:geksan sistemasida (1:1,5) o'tkazildi. R_f= 0,56. Unum 65%.



1-rasm. 2-amino-2-oksoetil 4-aminobenzoat va 4-gidroksibenzaldegidning kondensatsiyasi

b) Xuddi shunday sharoitda 4-metoksibenzaldegid 0,6 ml (0,003 mol) bilan (2-Amino-2-oksoetil) 4-aminobenzoat kondensatsiyasi olib borildi. Reaksiyon aralashma 2 soat mobaynida deflegmator ulangan tagi yassi kolbada, 50°S haroratda mexanik aralashtirgichda qoldirildi. So'ngra erituvchi haydab olindi (T_{qay}=80,1°S). Sintez mahsulotining YUQX tahlili atseton:geksan (1:1,5) sistemasida o'tkazildi. R_f= 0,48. Mahsulot miqdori 0,513 g, unum 61%.

c) Tagi yassi issiqqa chidamli konussimon kolbaga 5-bromo-salitsilaldegid 0,603 g (0,003 mol) solindi. Erituvchi etil spirti 8 ml solindi va mexanik aralashtirgich yordamida 5 daqiqa aralashirildi. So'ngra kolbaga (2-Amino-2-oksoetil) 4-aminobenzoat (m=0,582gr; n=0,003 mol) solinib, kolbaga deflegmatorli sovutkich o'rnatildi. Aralashma xona haroratida, 2 soat davomida mexanik aralashtirgichda aralashirildi. Reaksiyon aralashmaning rangi 10 daqiqadan so'ng o'zgarish boshladi. 2 soatdan so'ng hosil bo'lgan cho'kma filtrlandi, so'ngra 3 marotaba etanolida yuvib olindi. So'ngra suvsiz SaSi2 saqlagan vakuum-eksikatorida quritildi. YUQX tahlili atseton:geksan (1:1,5) sistemasida o'tkazildi. R_f= 0,59 68 % unum bilan och yashil rangli kondensatsiya mahsuloti hosil bo'lganligi aniqlandi.

p-Aminobenzoy kislotasi 2,5-dimetilbenzil efirining aromatik aldegidlar bilan kondensatsiyasi

a) p-Aminobenzoy kislotasi 2,5-dimetilbenzil efirining 4-gidroksibenzaldegid bilan kondensatsiyasi yuqoridagi usul bilan amalga oshirildi. Sintez mahsulotining YUQX tahlili atseton:geksan (1:1) sistemasida o'tkazildi. R_f= 0,46.

b) Tadqiqotning keyingi qismlarida 5-bromo-salitsilaldegid 0,603 g (0,003 mol) va erituvchi sifatida 8 ml etil spirti olinib reaksiya yuqoridagi sharoitda olib borildi. 2 soatdan so'ng hosil bo'lgan cho'kma filtrlandi. Sintez mahsuloti sarg'ish rangli kukun. Sintez mahsulotining YUQX tahlili atseton:geksan (1:1) sistemasida o'tkazildi. R_f= 0,51.

4-Aminobenzoy kislotaning aromatik aldegidlar bilan kondensatsiyasi

a) p-ABK 0,411 g (0,003 mol) va p-gidroksibenzaldegid 0,366 g (0,003 mol) kondensatsiyasi 0,411 g (0,003 mol) yuqorida keltirilgan sharoit bo'yicha sintez qilindi. YUQX tahlili atseton:geksan (1:2) sistemasida amalga oshirildi. R_f= 0,44. Mahsulot miqdori 0,42 g, unum 65 % ni tashkil etdi.

b) p-anisaldegid 0,6 ml (0,003 mol) va p-ABK 0,411 g (0,003 mol) bilan reaksiyatsi yuqorida keltirilgan sharoitda olib borildi. YUQX tahlili o'tkazildi. Sistema: atseton:geksan (1:2) R_f= 0,46. Mahsulot miqdori 0,715 g, unum 61 %.

c) 5-bromo-salitsilaldegid 0,603 g (0,003 mol) va 8 ml etil spirti solinib, mexanik aralashtirgich yordamida 5 daqiqa aralashiriladi va p-ABK solindi. Reaksiya yuqorida keltirilgan sharoitda olib borildi. YUQX tahlili o'tkazildi. Sistema: atseton:geksan (1:2) R_f= 0,39 Sintez natijasida olingan mahsulot sarg'ish-yashil rangli kristall modda bo'lib, suvda qayta kristallab tozalandi. T_s= 258°C. Unum 70 %.

Olingan natijalar va ularning muxokamasi.

a) 2-Amino-2-oksoetil 4-aminobenzoat bilan 4-gidroksibenzaldegid kondensatsiya mahsuloti: 2-amino-2-oksoetil 4-((4-gidroksibenziliden) amino)benzoatning ¹H-YAMR-spektri tahlili: [400 MHz, DMSO, (p.p.m), J(Hz)]: 4.682 (2H, s, -CH₂), 6.906 (2H, dd, J=4.29 Hz, 3,5-Ar), 7.325 (2H, dd, J=8.53 Hz, 3,5-Ar'), 7.831 (2H, dd, J=... Hz, 2,6-Ar), 8.052 (2H, dd, J=8.53 Hz, 2,6-Ar'), 8.506 (1H, s, -CH).

b) 2-Amino-2-oksoetil 4-aminobenzoat bilan 5-bromo-2-gidroksibenzaldegid kondensatsiya mahsuloti: 2-Amino-2-oksoetil 4-((5-bromo-2-gidroksibenziliden) amino)benzoatning ¹H-YAMR-spektr tahlili: [400 MHz, DMSO, (p.p.m), J(Hz)]: 4.641 (2H, s, -CH₂), 6.538 (1H, dd, J=8.71 Hz, 3-Ar), 6.943 (1H, tr, J=17.11, J=8.49 Hz, 4-Ar), 7.454 (2H, dd, J=8.71 Hz, 2,6-Ar'), 7.885 (1H, dd, J=2.58 Hz, 6-Ar), 8.112 (2H, dd, J=9,05 Hz, 3,5-Ar'), 8.952 (1H, s, -CH).

IQ-spektri tahlili: 3484 sm⁻¹ yutilish sohasida -OH guruhiga tegishli, 3444 sm⁻¹ yutilish sohasida -NH guruhiga tegishli simmetrik valent tebranishlarni ko'rish mumkin. 1693 sm⁻¹ yutilish sohasida >C=O guruhiga tegishli bo'lgan intensiv valent tebranishlar, 1597 sm⁻¹ sohada C=N imin guruhiga tegishli yangi yutilish sohasi namoyon bo'ldi. 1560 sm⁻¹ sohada amid guruhiga hos N-C=O bog'ining valent simmetrik tebranishlariga mos yutilish soxasi aniqlandi. 1476 va 1422 sm⁻¹ yutilish soxalarida aromatik xalqadagi S=S bog'lariga to'g'ri keladigan tebranishlar kuzatildi. 1275 sm⁻¹ sohada esa -C(O)-O-CH₂, (-C-O-C) bog'iga tegishli bo'lgan intensiv assimetrik valent tebranishlari kuzatildi.

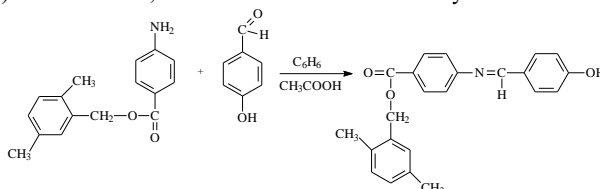
1-jadval: Sintez mahsulotining fizik doimiyliklari

Nomi	2-Amino-2-oksoetil gidroksibenziliden) amino)benzoat	4-((4-2-Amino-2-oksoetil metoksibenziliden) amino)benzoat	4-((4-2-Amino-2-oksoetil gidroksibenziliden)amino)benzoat
Rangi	och yashil	sariq	to'q sariq
unum (%)	65	61	68
T _c (°C)	255	231	260
R _f	0,56	0,48	0,59

Salitsilaldiminlar Schiff asoslarining o-gidroksi hosilalari sifatida tanilgan, va ular kislorod va azot atomlari orasida hosil bo'ladigan assimetrik ichkimolekulyar vodorod bog' tufayli alohida qiziqish uyg'otadi. Aromatik halqada bitta yoki bir nechta galogen atomini tutgan salitsil aldegid hosilalari bakteriyalarga va zamburug'larga qarshi biologik faollikni namoyon qiladi [13].

a) p-Aminobenzoy kislova 2,5-dimetilbenzil aminofirining 5-bromo-2-gidroksibenzaldegid bilan kondensatsiya mahsuloti: 2,5-dimetilbenzil4-(5-bromo-2-gidroksibenziliden)amino)benzoatning IQ-spektr tahlilida 3573 cm^{-1} yutilish sohasida -OH guruhiga tegishli kengaygan, 2964 cm^{-1} yutilish sohasida O-CH₂ guruhiga tegishli bo'lgan simmetrik valent tebranishlarni ko'rish mumkin. 1702 cm^{-1} yutilish sohasida >C=O guruhiga tegishli bo'lgan intensiv valent tebranishlar, 1598 cm^{-1} sohada C=N imin guruhiga tegishli yangi yutilish sohasi namoyon bo'ldi. 1471 cm^{-1} yutilish sohada aromatik xalqadagi C=C bog'lariga to'g'ri keladigan tebranishlar kuzatildi. 1278 cm^{-1} sohada esa -C(O)-O-CH₂, (-C-O-C) bog'iga tegishli bo'lgan intensiv assimetrik valent tebranishlari kuzatildi. 771 va 701 cm^{-1} yutilish sohaslarida =C-H bog'ining skelet tebranishlariga tegishli yutilish sohalari aniqlandi.

Sintez qilingan salitsilaldiminning IQ spektr tahlilidan orto- holatda -OH guruh saqlagan Schiff asoslarining gidroksi guruhi bog'langan (assotsilangan) holatda bo'lib, Schiff asosi malekulasida keto-yenol tautomeriya bo'lishi ma'lum bo'ldi.



2-rasm. 2,5-dimetilbenzilamino benzoat va p-gidroksibenzaldegidning kondensatsiyasi

2,5-dimetilbenzil4-(4-gidroksibenziliden)amino)benzoatning ¹X-YAMR-spektr taxlili: [400 MHz, DMSO, (p.p.m), J(Hz)]: 2.280 (3H, s, -CH₃), 2.507 (3H, s, -CH₃), 5.196 (2H, s, 3,5-Ar), 5.999 (2H, s, -CH₂), 6.553 (H, dd, J=8.74 Hz, 4-Ar"), 7.061 (H, dd, J=7.21 Hz, 3-Ar"), 7.075 (H, s, 6-Ar"), 7.632 (2H, dd, J=8.68 Hz, 2,6-Ar"), 7.710 (2H, dd, J=8.86 Hz, 2,6-Ar), 7.972 (2H, dd, J=8.58 Hz, 3,5-Ar'), 8.473 (1H, s, -CH).

IQ-spektri tahlili: 3422 cm^{-1} yutilish sohasida -OH guruhiga tegishli bo'lgan, 3100 cm^{-1} yutilish sohasida -CH₃ guruhiga tegishli, 2921 cm^{-1} yutilish sohasida O-CH₂ guruhiga tegishli bo'lgan simmetrik valent tebranishlarni ko'rish mumkin. 1687 cm^{-1} yutilish sohasida >C=O guruhiga tegishli bo'lgan intensiv valent tebranishlar, 1597 cm^{-1} sohada C=N imin guruhiga tegishli yangi yutilish sohasi namoyon bo'ldi. 1514 cm^{-1} yutilish sohada aromatik halqadagi C=C bog'lariga to'g'ri keladigan tebranishlar kuzatildi. 1289 cm^{-1} sohada esa -C(O)-O-CH₂, (-C-O-C) bog'iga tegishli bo'lgan intensiv assimetrik valent tebranishlari kuzatildi. 770 va 697 cm^{-1} yutilish sohaslarida =C-H bog'ining skelet tebranishlariga tegishli yutilish sohalari aniqlandi.

N-(4-karboksi)-5-bromo-salitsilaldiminning ¹H-YAMR-spektr tahlili: [400 MHz, DMSO, (p.p.m), J(Hz)]: 6.988 (1H, dd, J=8.76 Hz, 3-Ar), 7.406 (2H, dd, J=8.47 Hz, 2,6-Ar'), 7.569 (1H, 4-Ar), 7.918 (1H, s, 6-Ar), 8.015 (2H, dd, J=8.51 Hz, 3,5-Ar'), 8.955 (1H, s, -CH).

Xulosa. p-Aminobenzoy kislova va efirlarining aromatik aldegidlar bilan kondensatsiyasining muqobil sharoiti topildi. Muz sirka kislova katalizatorligida, xona haroratida, erituvchi sifatida benzol va reaksiya davomiyligi 3 soatni tashkil etganda efirning maqsadli sintezi yuqori unumlarda amalga oshirildi. Sintez qilingan moddalarning fizik xossalari adabiyot ma'lumotlariga mos kelishi aniqlandi va tuzilishi fizik tadqiqot usullaridan IK va ¹H YAMR spektroskopiyasi usuli orqali tashdiqlandi.

ADABIYOTLAR

1. Yadav L. D. S., Yadav B. S., Rai V. K. A novel salicylaldehyde based mineral supported expedient synthesis of benzoxazinone nucleosides //Tetrahedron letters. – 2004. – T. 45. – №. 28. – P. 4251-4258.
2. Rezvani Z. et al. Liquid crystalline properties of copper (II) complexes derived from azo-containing salicylaldehyde ligands //Polyhedron. – 2006. – T. 25. – №. 9. – P. 1915-1920.
3. Przybylski P. et al. Biological properties of Schiff bases and azo derivatives of phenols //Current Organic Chemistry. – 2009. – T. 13. – №. 1. – P. 668-680.
4. Abd El-Halim H. F. et al. Spectroscopic and biological activity studies on tridentate Schiff base ligands and their transition metal complexes //European Journal of Chemistry. – 2011. – T. 2. – №. 2. – P. 178-188.
5. Choudhary M., Patel R. N., Rawat S. P. Synthesis, electrochemical, structural, spectroscopic and biological activities of mixed ligand copper (II) complexes with 2-[(Z)-(5-bromo-2-hydroxyphenyl) methylidene] amino} benzoic acid and nitrogenous bases //Journal of Molecular Structure. – 2014. – T. 1060. – P. 197-207.
6. Bases S. A Short Survey on an Evergreen Chemistry Tool/Wenling Qin, Sha Long, Mauro Panunzio, Stefano Biondi //Molecules. – 2013. – T. 18. – P. 12264-12289.
7. Trujillo-Ferrara J., Cano L. M., Espinoza-Fonseca M. Synthesis, anticholinesterase activity and structure-activity relationships of m-aminobenzoic acid derivatives //Bioorganic & medicinal chemistry letters. – 2003. – T. 13. – №. 10. – P. 1825-1827.
8. Panneerselvam P. et al. Synthesis of Schiff bases of 4-(4-aminophenyl)-morpholine as potential antimicrobial agents //European journal of medicinal chemistry. – 2005. – T. 40. – №. 2. – P. 225-229.
9. Correa-Basurto J. et al. p-Aminobenzoic acid derivatives as acetylcholinesterase inhibitors //European journal of medicinal chemistry. – 2005. – T. 40. – №. 7. – P. 732-735.
10. Shi L. et al. Synthesis and antimicrobial activities of Schiff bases derived from 5-chloro-salicylaldehyde //European journal of medicinal chemistry. – 2007. – T. 42. – №. 4. – P. 558-564.
11. Yang H. J. et al. The rapid synthesis of Schiff-base without solvent under microwave irradiation //Chinese chemical letters. – 2002. – T. 13. – №. 1. – C. 3-6.
12. Negm N. A., Zaki M. F. Structural and biological behaviors of some nonionic Schiff-base amphiphiles and their Cu (II) and Fe (III) metal complexes //Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2008. – T. 64. – №. 2. – P. 179-183.

13. Naeimi H., Salimi F., Rabiei K. Mild and convenient one pot synthesis of Schiff bases in the presence of P₂O₅/Al₂O₃ as new catalyst under solvent-free conditions //Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2006. – T. 260. – №. 1-2.– P.100-104.
14. Muhamedjonova F.Z., P-aminobenzoy kislotasi va butil efirining 5-bromo-salitsilaldegid bilan reaksiyasi. Kimyoning dolzarb muammolari mavzusidagi respublika ilmiy-amaliy anjumani. Toshkent 2021 yil.
15. F.Z. Muhamedjanova, F.A. Sapaev, T.S. Xoliqov. 2-amino-2-oksoetil-4-aminobenzoatning 4-gidroksobenzaldegid bilan reaksiyasi. Zamonaviy kimyoning dolzarb muammolari mavzusidagi ilmiy-amaliy anjumani. Buxoro 2020 yil.
16. Muhamedjonova F.Z., Bobonazarova S.X., Sapaev F.A., Xoliqov T.S. p-Aminobenzoy kislotaning gidroksibenzaldegid bilan reaksiyasi. Funktsional polimerlar fanining zamonaviy holati va istiqbollari mavzusidagi ilmiy-amaliy anjumani. Toshkent 2020 yil.



УДК: 576.3.7/57.023

Азизбек АБДУЛЛАЕВ,

Базовый докторант Института биоорганической химии имени академика А.С.Садыкова Ан РУз
E-mail: a.abdullaev.scientist@gmail.com

Улугбек ГАЙИБОВ,

Старший научный сотрудник Института биоорганической химии имени академика А.С.Садыкова Ан РУз
E-mail: gayibov.ulugbek@gmail.com

Сабина ГАЙИБОВА,

Старшая научная сотрудница Института биоорганической химии имени академика А.С.Садыкова Ан РУз
E-mail: gayibova.sabina@gmail.com

Тахир АРИПОВ,

Академик Академии наук РУз
E-mail: takhir_aripov@mail.ru

На основании рецензии старшего научного сотрудника, PhD. Ю.Т.Мирзаева Института биофизики и биохимии при НУУз

ВЛИЯНИЕ ЭКСТРАКТА *SÍLYBUM MARIÁNUM* НА ОКСИДЛИТЕЛЬНЫЙ СТРЕСС ОРГАНОВ ПРИ МОДЕЛИ АЛЛОКСАНОВОГО ДИАБЕТА

Аннотация

В последние годы заметно повысился интерес к использованию средств растительного происхождения для коррекции различных патологических состояний возникает необходимость изучения механизмов их действия. Появившиеся за несколько лет данные о широком биологическом действии *Silybum marianum* (антигепатотоксической, противовоспалительном, анти – оксидантном и других.) делают перспективным изучение механизма ее влияния при различных патологиях, в частности, при сахарном диабете (СД). Установлено специфическое действие *silybum marianum* на различные органы и ткани: кожу, мозг, кости, желудочно–кишечный тракт, печень и дыхательную систему. Таким образом возможность использования данного экстракта в виде фитопрепарата в составе комплексной лекарственной терапии при разных патологиях, вызывающих оксидативный стресс, имеет большой теоретический и практический интерес.

Ключевые слова: Сахарный диабет, активные формы кислорода, перекисное окисление липидов, гомогенат, аллоксан.

ALLOKSAN DIABET MODELIDAGI ORGANLARNING OKSIDATIV STRESSIGA *SÍLYBUM MARIÁNUM* EKSTRAKTINING TA'SIRI

Аннотация

So'nggi yillarda turli xil patologik sharoitlarni tuzatish uchun o'simlik vositalaridan foydalanishga qiziqish sezilarli darajada oshdi va ularning ta'sir qilish mexanizmlarini o'rganish zarurati paydo bo'ldi. *Silybum marianum* ning turli organlar va to'qimalarga o'ziga xos ta'siri aniqlangan: teri, miya, suyaklar, oshqozon-ichak trakti, jigar va nafas olish tizimi va boshqalar. Shunday qilib, bu yekstraktdan oksidlovchi stressni keltirib chiqaradigan turli patologiyalar uchun kompleks dori terapiyasining bir qismi, fitopreparat sifatida foydalanish imkoniyati katta nazariy va amaliy qiziqish uyg'otadi.

Kalit so'zlar: Qandli diabet, kislorodning reaktiv turlari, lipidlarning peroksidlanishi, gomogenat, alloksan.

INFLUENCE OF *SÍLYBUM MARIÁNUM* EXTRACT ON OXIDATIVE STRESS OF ORGANS IN THE MODEL OF ALLOXAN DIABETES

Аннотация

In recent years, there has been a marked increase in interest in the use of herbal remedies for the correction of various pathological conditions, there is a need to study the mechanisms of their action. The data that have appeared over the years on the broad biological effects of *silybum marianum* (antihepatotoxic, anti-inflammatory, antioxidant, etc.) make it promising to study the mechanism of its influence in various pathologies, in particular, in diabetes mellitus (DM). The specific effect of *silybum marianum* on various organs and tissues has been established: skin, brain, bones, gastrointestinal tract, liver and respiratory system. Thus, the possibility of using this extract as a phytopreparation as part of complex drug therapy for various pathologies that cause oxidative stress is of great theoretical and practical interest.

Key words: Diabetes mellitus, reactive oxygen species, lipid peroxidation, homogenate, alloxan.

Введение. Сахарный диабет. В последние годы заметно повысился интерес к использованию средств растительного происхождения для коррекции различных патологических состояний [1, 2]. Возникает необходимость изучения механизмов их действия. Появившиеся за несколько лет данные о широком биологическом действии *silybum marianum* (антигепатотоксической [3], противовоспалительном, антиоксидантном [4] и др.) делают перспективным

изучение механизма ее влияния при различных патологиях, в частности, при окислительном стрессе, возникающий в результате сахарного диабета (СД). По литературным данным известно специфическое действие *silybum marianum* на различные органы и ткани: кожу, мозг, кости, желудочно-кишечный тракт, печень и дыхательную систему. В острых и хронических экспериментах на мышах, крысах [5], морских свинках и обезьянах было показано, что экстракт *silybum marianum* не оказывает токсического действия на организм. Кроме этого, был проведен фитохимический скрининг на наличие вторичных метаболитов и изучено антиоксидантное действие экстракта *silybum marianum* в условиях *in vitro* [18].

Согласно данным Международной федерации диабета, в мире этим заболеванием страдает более 425 миллионов человек, и большую их часть составляют больные сахарным диабетом второго типа. В Узбекистане количество больных сахарным диабетом составляет более 245 тысяч, из них более 2300 детей и 879 подростков [7]. Таким образом возможность использования растительных экстрактов в виде фитопрепаратов в составе комплексной лекарственной терапии при разных патологиях, вызывающих оксидативный стресс, имеет большой теоретический и практический интерес.

1.2 Оксидативный стресс

Оксидативный стресс - это нарушение, при котором равновесие между стрессорами и антиоксидантами нарушается в пользу преобладания стрессорных факторов, что приводит к образованию в организме свободных радикалов [8]. Окисление и восстановление - ключевые процессы в жизни живой клетки, в которых активно участвует кислород. Но иногда бывает, что в организме образуется слишком много радикальных атомов кислорода. Это очень активные атомы, которые присоединяются к жизненно важным молекулам, например, ДНК или ненасыщенным жирам, и окисляют их.

Если число таких агрессивных атомов кислорода, или свободных радикалов, выше некоей критической массы, запускается цепная реакция, в результате которой гибнут клетки [9].

Активные формы кислорода (АФК) — свободные радикалы, прооксиданты — представляют собой молекулярные частицы, имеющие непарный электрон на внешней орбите и обладающие высокой реакционной способностью, которая заключается в повреждении белков, нуклеиновых кислот и липидов биологических мембран клеток [10]. Нарушение обмена веществ и энергии, накопление активных повреждающих агентов (свободных радикалов, прооксидантов, АФК), инициирующих повреждение клеток и ведущих к развитию различных патологических состояний, получило название оксидативного стресса [11]. Его основу составляет свободнорадикальное окисление жирных кислот, или так называемое перекисное окисление липидов (ПОЛ) [10].

1.3 Перекисное окисление липидов (ПОЛ)

В настоящее время доказано, что процесс ПОЛ начинается с реакции инициирования цепи, вследствие которой образуются супероксидный и гидроксильный радикалы [11]. Субстратами ПОЛ являются полиненасыщенные жирные кислоты, а также основные липиды плазмы крови – холестерин и триглицериды. Вследствие того, что первичным стабильным продуктом процесса окисления ненасыщенных жирных кислот фосфолипидов являются гидроперекиси, данный процесс называют перекисным. Результатом этого может быть перекисная деградация молекул фосфолипидов, что влечёт за собой изменение структуры клеточных мембран и липопротеидов [12]. В результате появляются молекулы, содержащие сопряжённые двойные связи (диеновые конъюгаты), которые являются первичными продуктами ПОЛ. Конечные продукты перекисного окисления полиненасыщенных жирных кислот – это продукты, реагирующие с тиобарбитуровой кислотой (ТБК активные продукты или (малоновый диальдегид)) и продукты полимеризации – поликонденсации липидов – шиффовы основания [13].

Для изучения эффекта экстракта *silybum marianum* и механизмов ее действия выбран СД, согласно статистическим данным Всемирной организации здравоохранения [6].

Материалы и методы. Работа выполнена в лаборатории Растительных цитопротекторов Института биоорганической химии АН РУз, Ташкент, Узбекистан.

2.1. Полечение экстракта

В работе использовали экстракт растения *silybum marianum*, предоставленный ООО «Bioton». Процесс экстракции проводили в 70% растворе этанола. Затем очищали от балластных веществ, концентрировали под вакуумом и сушили при температуре не выше 60°C.

2.2. Экспериментальный дизайн

Эксперименты проводили на 30 беспородистых белых крысах-самцах массой 180–220 г. Животных содержали в стандартных условиях вивария при естественном освещении, свободном доступе к воде и пище. Модель экспериментального СД вызывали однократным внутривентральным введением аллоксана (*Lachema*, Чехословакия) в дозе 130 мг/кг массы тела животного. Для формирования СД животные в течение 24 суток до начала инъекций аллоксана не получали корм. В ходе эксперимента у животных учитывалось количество заболевших крыс, процент их гибели, изучались показатели массы тела, уровни глюкозы в сыворотке крови, моче и поведение животных. Крыс разделили на 3 экспериментальных групп. Животные первой экспериментальной группы использовали в качестве контроля (условно здоровые), второй группе экспериментальных животных вводили аллоксангидрат в дозе 130 мг/кг массы тела животного для формирования СД, третьей группе животных перорально вводили экстракт *silybum marianum* в дозе 75 мг/кг с 14-го дня после моделирования СД у животных. Животные получали экстракт в течение 14 дней каждые 2-3 дня. На 15-й день животное декапитировали, выделяли органы и измеряли уровень малонового диальдегида (МДА) в гомогенате каждого органа. Уровень окислительного стресса оценивали спектрофотометрически при длине волны 532 нм. Концентрацию МДА в гомогенате рассчитывали по формуле молярной экстинкции – $C_{\text{МДА}} = (\Delta D / 0,156) \times 16$ согласно M. Uchiyama, M. Mihara [Analytical Biochemistry. Volume 86, Issue 1, Pages 271 – 278 M. Uchiyama, M. Mihara]. Статистическую обработку полученных данных проводили с использованием пакета программ Origin-6.1 (США).

2.3. Анализ малонового диальдегида (МДА)

Реактивные вещества тиобарбитуровой кислоты (ТБАРС), измеряемый как показатель продукции МДА и, следовательно, перекисного окисления липидов, оценивали в тканях по методу Хита и Пакера [14]. Для этого, над осадочную жидкость ткани (1 мл) добавляли в пробирки, содержащие 4 мл ТХУК (трихлоруксусной кислоты) 20%,

содержащей ТБК (тиобарбитуровую кислоту) 0,5%, и реакционную смесь нагревали при 95°C в течение 30 минут и после охлаждения, центрифугировали при 10000 g в течение 10 мин; Комплекс МДА_ТБК измеряли с помощью спектрофотометра при 532 нм. [15]

2.4. Этическое соображение

Протокол исследования и все процедуры на животных были одобрены старшим научным сотрудником, PhD Гайибов Улуғбек Гаппаржанович.

2.5. Статистический анализ

Статистическую обработку полученных данных проводили с использованием пакета программ Origin-6.1 (США).

Результаты и обсуждение. Свободные радикалы – высокореактивные соединения, которые могут нарушить структуру и функцию животных и растительных клеток. Организмы подвержены их воздействию постоянно. Известно, что основной причиной развития многих заболеваний человека и животных являются свободные радикалы. В связи с этим нами исследовано действие экстракта *silybum marianum* на процесс окислительного стресса различных органов животных. В качестве индуктора ОС был использован классический диабетоген - аллоксан.

После введения аллоксана уже на 3 сутки эксперимента у большинства животных опытной и контрольной групп развилась стойкая гипергликемия, полиурия, полидипсия и полифагия. В первые дни исследования массы крыс не менялись. Однако начиная с 16-го дня моделирования СД масса крыс стремительно прибавлялась в среднем на 10 – 15%. У крыс интактной группы уровень окислительного стресса не наблюдалась и не выражалась высокой концентрацией МДА в гомогенатах. Результаты интактной группы приведены на рисунке 1.

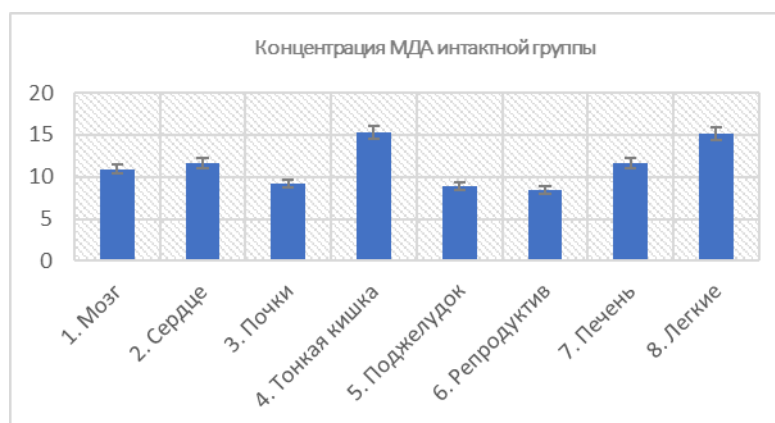


Рис.1. Концентрация МДА (нМоль/л) в гомогенатах различных органов.

Примечание.

Количественные показатели уровня МДА составляли: 10,94±0,42 (головной мозг), 11,65±0,15 (сердце), 15,11±0,87 (легкие), 11,65±0,15 (печень), 9,19±0,36 (почки), 8,85±0,41 (поджелудочная железа), 15,35±0,42 (тонкий кишечник), 8,44±0,15 (яички).

Согласно полученным данным, у крыс с аллоксановым диабетом наблюдался выраженное увеличение процесса перекисного окисления липидов практически во всех органах, которая выражалась высокой концентрацией МДА в гомогенатах (рис. 2).

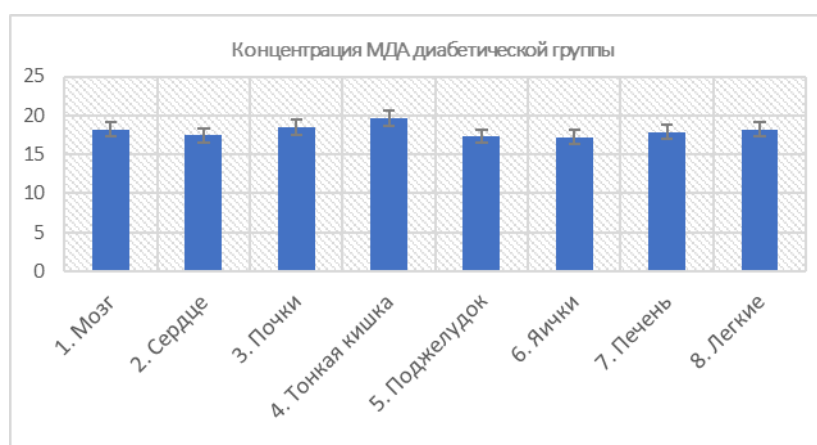


Рис.2. Концентрация МДА (нМоль/л) в гомогенатах различных органов.

Примечание

Количественные показатели уровня МДА составляли: 18,22±0,21 (головной мозг), 17,43±1,02 (сердце), 18,18±0,42 (легкие), 17,84±1,08 (печень), 18,49±0,69 (почки), 17,33±0,88 (поджелудочная железа), 19,65±0,36 (тонкий кишечник), 17,23±0,71 (яички).

При введении экстракта *Silybum marianum* животным с аллоксановым диабетом уровень МДА существенно снижался до контрольного уровня (отрицательный контроль).

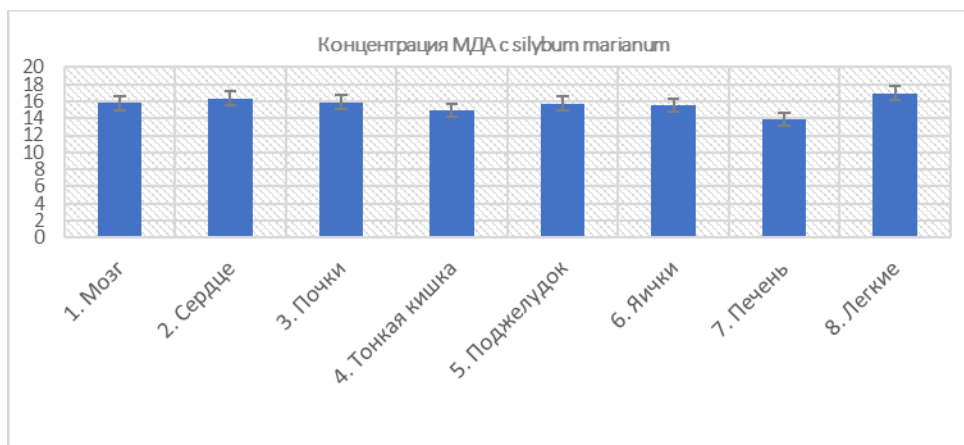


Рис.3. Концентрация МДА (нМоль/л) в гомогенатах различных органов.

Примечание

Количественные показатели уровня МДА составляли: 15,79±0,41 (головной мозг), 16,30±0,67 (сердце), 16,92±0,20 (легкие), 13,88±0,25 (печень), 15,89±0,10 (почки), 15,76±0,31 (поджелудочная железа), 15,00±0,15 (тонкий кишечник), 15,55±0,15 (яички). Значительное снижение уровня МДА наблюдалась в печени.

По результатам нашего анализа *Silybum marianum* проявил умеренную антиоксидантную активность в условиях *in vivo*. Наиболее выраженная антиоксидантная активность наблюдалась в гомогенате печени. Возможно, антиоксидантная активность обусловлена наличием в экстракте полифенолов, флавоноидов, танинов и силимарина, которое способствует протекторному (защитному) воздействию на печень, подходит для профилактики и в комплексной терапии. Кроме этого, силимарин также обладает антиоксидантным действием, тем самым защищает клетки печени от повреждения свободными радикалами [16]. Эта способность силимарина приводит к заметному усилению механизма клеточной антиоксидантной защиты за счет смягчения вредных последствий свободнорадикальной реакции и увеличения содержания глутатиона, который жизненно важен для сохранения состояния железа [17].

Заключение. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что экстракт *Silybum marianum* проявляет умеренную антиоксидантную активность в условиях *in vivo* и может быть рекомендован для применения при разных патологиях, вызывающих оксидативный стресс, особенно в патологиях печени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Джафарова Р.Э., Гараев Г.Ш., Джафаркулиева З.С. Действия экстракта листьев черники обыкновенной на течение патологического процесса аллоксан- индуцированного сахарного диабета // *Фундаментальные исследования*. 2010. № 4. С. 36–43.
2. Митрофанова И.Ю., Яницкая А.В., Бутенко Д.В. Методологические основы выбора растительных объектов в качестве источников фитопрепаратов // *Фундаментальные исследования*. 2012. № 10. С. 405–408.
3. Питкевич¹, А. Н. Лызикив¹, С. В. Цаприлова² Расторопша пятнистая - *Silybum marianum* (L) с Проблемы здоровья и экологии С.121
4. Екатерина Комиссарова // Так ли полезна расторопша, как принято считать 2 марта 2020/ Ликбез/ Здоровье.
5. И. В. Гинжол, С. А. Шнайдер, д. мед. н., И. А. Селиванская. Влияние гепатопротектора, содержащего жмых расторопши, на состояние слизистой оболочки щеки крыс с токсическим гепатитом // "Вісник стоматології", № 4, 2016.
6. Всемирная здравоохранения. URL: <https://www.who.int/ru/news/item/09-12-2020-who-reveals-leading-causes-of-death-and-disability-worldwide-2000-2019>
7. URL: <https://www.gazeta.uz/ru/2021/11/15/diabetes/>
8. URL: <https://minu.synlab.ee/ru/chto-takoe-oksidativnyj-stress>
9. Васьковская Ирина Вячеславовна / Что такое оксидативный стресс. 22 ноября 2019 года
10. Нагорная Н.В., Четверик Н.А. Оксидативный стресс: влияние на организм человека, методы оценки // *Фундаментальная медицина* 2010. С. 141
11. Курашвили В.А. Купирование оксидативного стресса с помощью натуральных антиоксидантов // <http://vitadoctor.com.ua>.
12. Cruz A, Padillo FJ, Tunez I. (2001). Melatonin protects against renal oxidative stress after obstructive jaundice in rats. *Eur. J. Pharmacol.*, 425 (2), 135-139.
13. Владимиров Ю.А. Биологические мембраны и незапрограммированная смерть клетки // *Соросовский образовательный журнал*. – 2000. – № 6 (9). – С. 2-9.
14. Heath RL, Packer L. Photoperoxidation in isolated chloroplasts: I. Kinetics and stoichiometry of fatty acid peroxidation // *Arch Biochem Biophys* 1968; 125: 189-198.
15. Seddigh Sheikh Hosseini M.Sc., Ali Gol Ph.D., Moje Khaleghi Ph.D. The effects of the *Lactobacillus acidophilus* ATCC 4356 on the oxidative stress of
16. Reproductive system in diabetic male rats // *International Journal of Reproductive BioMedicine* Volume 17, Issue no. 7, <https://doi.org/10.18502/ijrm.v17i7.4861>
17. Production and Hosting by Knowledge.

-
18. Peter F. Surai. Silymarin as a Natural Antioxidant: An Overview of the Current Evidence and Perspectives // www.mdpi.com/journal/antioxidants
 19. Sepideh Elyasi. Silybum marianum, antioxidant activity, and cancer patients // Cancer, SECTION B Antioxidants and cancer. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819547-5.00043-2>
 20. Тураходжаев М.Т., Маматова З.А., Гайилов У.Г., Гайилова С.Н., Абдуллаева М.О., Арипов Т.Ф. Фитохимический скрининг, антиоксидантная и антирадикальная активность экстракта *Silybum marianum* L. Gaertn // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2022. 5(95). <https://doi.org/10.32743/UniChem.2022.95.5.13495>



UDK: 666.1

Xidir ADINAYEV,

O‘zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti doktoranti

E-mail: xidir72@mail.ru

Zulayxa KADIROVA,

O‘zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti laboratoriya mudiri

E-mail: kad.zulayho@mail.ru

T.f.d A.Eminov taqrizi asosida

PbO-SiO₂ SISTEMASI ASOSIDAGI SHIXTALARNING DIFFERENSIAL TERMİK TAHLILI

Аннотация

PbO-SiO₂ sistemasi asosidagi shixtaning kimyoviy tarkibi, fizik-kimyoviy va differensial termik taxlil usullari yordamida tahlil qilingan. Fizik-kimyoviy xususiyatlarini tadqiq etish va ular asosida shaffof shisha olish imkoniyatlarini aniqlashda tajribaviy ishlar fizik-kimyoviy va shisha texnologiyasining an’anaviy usullari yordamida amalga oshirilgan.

Kalit so‘zlar: Qo‘rg‘oshin oksidi, kremnezom, xomashyo, kimyoviy tarkibi, shaffof shisha, fizik-kimyoviy xossalari, nur sindirish ko‘rsatkichi, differensial termik tahlili.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ШИХТЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ PbO-SiO₂

Аннотация

Проведен анализ химического состава шихта на основе *PbO-SiO₂* методами физико-химического и дифференциально-термического анализа. Экспериментальные работы по исследованию физико-химических свойств и определению возможности получения на их основе прозрачных стекол проводились традиционными методами физико-химической и стекольной технологии.

Ключевые слова: Оксид свинца, кремнезем, сырье, химический состав, прозрачное стекло, физико-химические свойства, показатель преломления, дифференциально-термический анализ.

DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS BASED ON PbO-SiO₂ SYSTEM

Annotation

The chemical composition of the *PbO-SiO₂* based on slag was analyzed using physico-chemical and differential thermal analysis methods. Experimental work on researching physico-chemical properties and determining the possibilities of obtaining based on transparent glass was carried out using traditional methods of physico-chemical and glass technology.

Key words: Lead oxide, silica, raw material, chemical composition, transparent glass, physical-chemical properties, refractive index, differential thermal analysis.

Kirish. Shishaning ko‘p xususiyatlari bor. Ayniqsa, shaffofligi hamda pishiqligidir. Shaffof shishaga yomg‘ir, sovuq, shamol va quyosh nuri ta‘sir etmaydi. Shishaning kashf etilishi turli-tuman shakllardagi butilkalar, har xil idishlar, vazalar, stakan, qadahlar va turmush uchun zarur bo‘lgan buyumlarni hamda qurilish va texnika sohasida ishlatiladigan shisha materiallarini ko‘plab ishlab chiqarilishiga olib keldi [1, 2].

“2022-2026 - yillarga mo‘ljallangan Yangi O‘zbekistonning Taraqqiyot Strategiyasi to‘g‘risida”gi O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 - yil 28 - yanvardagi PF-60-sonli Farmonini 22-maqсадida “Milliy iqtisodiyot barqarorligini ta‘minlash va yalpi ichki mahsulotda sanoat ulushini oshirishga qaratilgan sanoat siyosatini davom ettirib, sanoat mahsulotlarini ishlab chiqarish hajmini 1,4 barobar oshirish”, 23-maqсадida “Geologiya-qidiruv ishlari hajmini keskin oshirish, sohaga xususiy investorlar va ilg‘or xorijiy kompaniyalarni keng jalb qilish” va 24-maqсадida “Iqtisodiyotni elektr - energiyasi bilan uzluksiz ta‘minlash hamda «Yashil iqtisodiyot» texnologiyalarini barcha sohalarga faol joriy etish, iqtisodiyotning energiya samaradorligini 20 foizga oshirish” belgilangan.

Shunday qilib, yuqorida keltirilgan muammolarning yechimiga erishish uchun zaruriy ilmiy-tadqiqot ishlarini bajarish dolzarb hisoblanadi.

Ko‘p tarqalgan shisha mahsulotlari uchun ishlatiladigan xomashyo va shixtalardan – listli oynalar, shisha idish buyumlari, tibbiyot shishalari, yoritish shisha oynalari, tolali shishalar va boshqa turdagi shishalar olinadi. Shishani pishirish jarayonini jadallashtirishning fizik-kimyoviy usullarini ikki qismga bo‘lish mumkin. Shisha omixtasini tayyorlanishidagi texnologik jarayonlarga va shishani pishirish bosqichlaridagi jarayonlarga bo‘lish mumkin [3-6].

Adabiyotlar tahlili. PbO-SiO₂ sistemasini Krakau va Vaxrameev, Geller, Krimer va Bantinglar o‘rganganlar. Mualliflar 2PbO·SiO₂ va PbO·SiO₂ birikmalarining mavjudligini tasdiqlaydilar. Bundan tashqari, ular 3PbO·SiO₂ va 4PbO·SiO₂ birikmalarini topdilar [7].

Sanoat ahamiyatiga ega bo‘lgan asosiy qo‘rg‘oshin birikmalari PbO, Pb₃O₄, Pb(NO₃)₂, Pb(CN₃SOO)₂ va Pb(C₂N₅)₄ dir. Qo‘rg‘oshin birikmalari osonlik bilan eriydi [8-11].

O‘rta Osiyoda jumladan, O‘zbekiston Respublikasi qo‘rg‘oshinning o‘rganilgan zaxiralari va qazib olish bo‘yicha muhim o‘rinni egallaydi [12]. Ulardan eng yiriklari Uchquloch (Shimoliy Nurota tizmasining shimoliy etaklarida joylashgan), Xondiza koni (janubiy-g‘arbiy Hisor ob‘ektlari bilan ifodalangan), qo‘rg‘oshin koni (Olmaliq shahrida), Oltin-Topkan (Tojikiston)

hisoblanadi. Faqat bitta Uchquloch konining zaxirasi C₁ toifasi bo'yicha 2861 ming tonna, C₂ toifasi bo'yicha 431,6 ming tonnani tashkil etadi.

So'nggi paytlarda qo'rg'oshin va uning birikmalari asosida shaffof shishalar, katafotalar va yo'l signal belgilarining mikroshariklarini ishlab chiqarish uchun mos ob'ektlarga aylandi. Shishaning asosiy ko'rsatkichlari optik xususiyatlaridan biri, shu jumladan yuqori nur sindirish ko'rsatkichidir. Qo'rg'oshin birikmalarining harakteristikasi n_g va n_p ko'rsatkichlari bilan ta'minlanadi. Qo'rg'oshin sariq kukuni (glyot) uchun - 2,665 va 2,535; $\alpha - 4PbO \cdot SiO_2$ uchun - 2,38 va 2,31; $\beta - 4PbO \cdot SiO_2$ uchun - 2,34; $2PbO \cdot SiO_2$ uchun - 2,18 va 2,13; $PbO \cdot SiO_2$ uchun - 1,95 ga teng [13].

Pb_3O_4 kristallari $a = 8,80$ va $c = 0,5560$ nm parametrlari bilan tetragonal singoniyada kristallanadi. Qattiqligi 2,5, zichligi 8,9 - 9,2 g/sm³ ni tashkil qiladi. Nur sindirish ko'rsatkichining o'rtacha qiymati $n_D = 2,42$.

Qo'rg'oshin oksidi ko'pchilik olimlarning fikriga ko'ra, 870 - 888 °C da eriydi. Uning ikkita modifikatsiyasi mavjud: sariq kukunli (glyot) va massikot.

Kremnezom sistemasining ikkinchi komponenti kremniy (IV) oksidi - SiO_2 ko'plab polimorfik shakllarga ega: past va yuqori haroratli kvarts, past, o'rta va yuqori haroratli tridimit, past metastabil va yuqori haroratli kristobalit.

$PbO \cdot SiO_2$ sistemasining shisha hosil bo'lish hududi A.A.Appen [14] bo'yicha SiO_2 33-100 mol.% oralig'ida bo'ladi. Pastki chegara ko'p jihatdan shartli hisoblanadi, chunki u aralashmani isitish darajasiga va eritmaning sovutish tezligiga bog'liq bo'ladi.

Tadqiqot metodologiyasi. Moddalar - Pb_3O_4 - 100% va SiO_2 - 100%, shixtalar tarkibini PbO - 80% + SiO_2 - 20% va PbO - 70% + SiO_2 - 30% differensial termik tahlil orqali o'rganildi. Bu bitta isitish va sovutish jarayonida moddalar yoki sistemalarda sodir bo'ladigan fazaviy o'zgarishlarni o'rganishning eng sezgir usullaridan hisoblanadi.

O'rganilayotgan moddalar va sistemalardagi issiqlik effektlarini doimiy ravishda ro'yhatga olish, qizdirish vaqtida moddaning haroratini muntazam ravishda o'lchash yo'li bilan amalga oshirildi. Moddaning harorati va vaqti yozish koordinatalarida amalga oshirildi.

Shishani xususiyatlarini aniqlash uchun birinchi navbatda tegishli kompozitsiyalarning partiyalari tayyorlandi. Buning uchun "kimyoviy toza" va "analiz uchun toza" markali materiallar ishlatildi. Shishani eritish 1050-1200 °C da silikat pechida korund tigellarida amalga oshirildi. Shisha hosil bo'lish maydoni vizual tarzda va MIN-4 mikroskopidan foydalangan holda o'rganildi.

Shishaning chiziqli issiqlikdan kengayish koeffitsienti va yumshatilishining boshlanish harorati DKV-4 kvarts dilotometrida aniqlandi. Zichligi esa, distillangan suvda gidrostatik tortish orqali o'lchandi. Shishalarning kimyoviy barqarorligi distillangan suvga nisbatan Davlat andozasi 10134-82 bo'yicha standart usul bilan aniqlandi. Shishalarning nur sindirish ko'rsatkichi immersion usuli bilan aniqlandi.

Tahlillar va natijalar. $PbO \cdot SiO_2$ sistemasining o'rganilayotgan shisha seriyasining kimyoviy tarkibi 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval

PbO - SiO₂ sistemasidagi o'rganilayotgan shishalarning kimyoviy tarkibi

Shishaning tartib indeksi	Shishaning kimyoviy tarkibi			
	mol. %		mas. %	
	PbO	SiO ₂	PbO	SiO ₂
Pb100	100	-	100	-
Pb90Si10	70,8	29,2	90	10
Pb80Si20	51,8	48,2	80	20
Pb70Si30	38,6	61,4	70	30
Pb60Si40	28,7	71,3	60	40
Pb50Si50	21,2	78,8	50	50

$PbO \cdot SiO_2$ sistemasidagi shishalarning ba'zi bir xususiyatlari hisoblangan va eksperimental natijalari quyida keltirilgan.

Pb90Si10 indeksli shishaning hisoblangan va eksperimental qiymatlari: zichligi - $\rho_{his}=7.47$ g/sm³, $\rho_{eks}=7.87$ g/sm³; nur sindirish ko'rsatkichi - $n_{Dhis} = 2.19$, $n_{Deks} = 2.36$; chiziqli issiqlikdan kengayish koeffitsienti - $ChIKK_{his} = 103.12 \times 10^{-7} \text{ grad}^{-1}$, $ChIKK_{eks} = 103.49 \times 10^{-7} \text{ grad}^{-1}$.

Pb80Si20 indeksli shishaning hisoblangan va eksperimental qiymatlari: zichligi - $\rho_{his}=5.96$ g/sm³, $\rho_{eks}=6.17$ g/sm³; nur sindirish ko'rsatkichi - $n_{Dhis} = 1.93$, $n_{Deks} = 2.07$; chiziqli issiqlikdan kengayish koeffitsienti - $ChIKK_{his} = 85.70 \times 10^{-7} \text{ grad}^{-1}$, $ChIKK_{eks} = 85.91 \times 10^{-7} \text{ grad}^{-1}$.

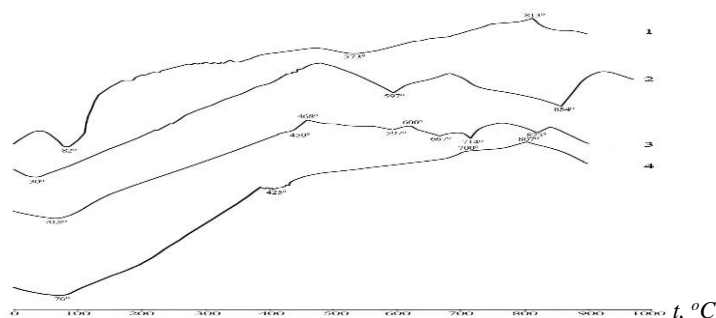
Pb70Si30 indeksli shishaning hisoblangan va eksperimental qiymatlari: zichligi - $\rho_{his}=4.96$ g/sm³, $\rho_{eks}=5.29$ g/sm³; nur sindirish ko'rsatkichi - $n_{Dhis} = 1.78$, $n_{Deks} = 1.97$; chiziqli issiqlikdan kengayish koeffitsienti - $ChIKK_{his} = 73.49 \times 10^{-7} \text{ grad}^{-1}$, $ChIKK_{eks} = 73.88 \times 10^{-7} \text{ grad}^{-1}$.

Pb60Si40 indeksli shishaning hisoblangan va eksperimental qiymatlari: zichligi - $\rho_{his}=4.25$ g/sm³, $\rho_{eks}=4.51$ g/sm³; nur sindirish ko'rsatkichi - $n_{Dhis} = 1.69$, $n_{Deks} = 1.90$; chiziqli issiqlikdan kengayish koeffitsienti - $ChIKK_{his} = 64.46 \times 10^{-7} \text{ grad}^{-1}$, $ChIKK_{eks} = 64.90 \times 10^{-7} \text{ grad}^{-1}$.

Pb50Si50 indeksli shishaning hisoblangan va eksperimental qiymatlari: zichligi - $\rho_{his}=3.71$ g/sm³, $\rho_{eks}=4.10$ g/sm³; nur sindirish ko'rsatkichi - $n_{Dhis} = 1.62$, $n_{Deks} = 1.86$; chiziqli issiqlikdan kengayish koeffitsienti - $ChIKK_{his} = 57.51 \times 10^{-7} \text{ grad}^{-1}$, $ChIKK_{eks} = 57.92 \times 10^{-7} \text{ grad}^{-1}$.

Ushbu tadqiqot ishida $PbO \cdot SiO_2$ sistemasida 700-1000 °C haroratda eriydigan shaffof shishalar ishlab chiqarish bo'yicha tadqiqotlar olib borildi.

Olingan termik egri chiziqlar quyidagi 1-rasmda keltirilgan.



**1-rasm. Shixtalarining termogrammalari - 1. SiO₂, 2. Pb₃O₄.
Tarkiblari: 3. PbO - 80% (PbO bo'yicha Pb₃O₄) + SiO₂ - 20%.
4. PbO - 70% (PbO bo'yicha Pb₃O₄) + SiO₂ - 30%.**

1-egri chiziqda kvarts qumining termogrammalarini tahlil qilish keltirilgan, egri grafik uchta ta'sirning mavjudligini ko'rsatadi. Termogrammadagi ikkita endoeffekt chiziqning asl yo'nalishidan absissa o'qi tomon og'ishiga, bitta ekzoeffekt chiziqning ordinat o'qiga og'ishiga to'g'ri keladi. Olingan ma'lumotlarni adabiyot ma'lumotlari bilan solishtirish shuni ko'rsatadiki, 82 °C da endoeffekti adsorbsiyalangan suvning chiqib ketishini, 573 °C da endoeffekti ta'sir esa, β - kvartsning α - kvartsga o'tishini ko'rsatadi. 813 °C da ekzoeffekt α - kvartsning α - tridimitga o'tishi bilan bog'liqdir.

2-egri chiziqda qo'rg'oshin surigi 30 °C, 597 °C va 854 °C da qizdirilganda uchta endoeffekti ta'sir ham qayd etilgan. 30 °C da adsorbsiyalangan suvni chiqib ketishiga, 597 °C da qo'rg'oshin glyoti PbO hosil bo'lishi bilan minimal Pb₃O₄ parchalanishiga va 854 °C da qo'rg'oshin surigining yakuniy erishiga to'g'ri keladi.

3-egri chiziqda PbO - 80% + SiO₂ - 20%, 6 ta endoeffekt va 2 ta ekzoeffekt aniqlangan: 71 °C da endoeffekti adsorbsiyalangan suvni chiqib ketishiga to'g'ri keladi; 450 °C da endoeffekti β - kvartsning α - kvartsga o'tishiga to'g'ri keladi; 468 °C da ekzotermik ta'siri 2PbO·SiO₂ hosil bo'lishiga to'g'ri keladi; 597 °C da endoeffekti qo'rg'oshin surigining glyotga o'tishiga to'g'ri keladi; 600 °C da ekzoeffekti PbO·SiO₂ hosil bo'lishiga to'g'ri keladi; 667 °C da endoeffekti 2PbO·SiO₂ erishiga to'g'ri keladi; 714 °C da endoeffekti α - kvartsning modifikatsion transformatsiyasiga mos keladi; 825 °C da endoeffekti glyot va PbO·SiO₂ ning erishiga to'g'ri keladi.

4-egri chiziqda PbO - 70% + SiO₂ - 30% shixtada silikat hosil bo'lishi va shisha shakllanishi yuqorida tavsiflangan holatdan farq qiladi: 76 °C da endoeffekti adsorbsiyalangan suvni chiqib ketishiga to'g'ri keladi; 425 °C da endoeffekti β - kvartsning α - kvartsga aylanishiga mos keladi; 700 °C da ekzotermik ta'siri PbO·SiO₂ hosil bo'lishiga to'g'ri keladi; 807 °C da ekzotermik effekti α - kvartsning α - tridimitga aylanishiga va shixta komponentlarining erishiga mos keladi.

Xulosa. Xulosa qilib aytganda, tajribalar PbO va SiO₂ nisbatlarini o'zgartirish yo'nalishida davom ettirildi va 80% PbO + 20% SiO₂ optimal varianti tanlab olindi. Tadqiqot ishida 80% PbO + 20% SiO₂ aralashmalarida silikat hosil bo'lishi oraliq fazalar - 2PbO·SiO₂ va PbO·SiO₂ hosil bo'lishi orqali borishini tasdiqladi, 70% PbO + 30% SiO₂ aralashmalarida faqat PbO·SiO₂ oraliq faza vazifasini bajaradi. PbO-SiO₂ sistemasi asosida yuqori nur sindirish ko'rsatkichiga va past haroratda pishuvchi shaffof shishalar olish imkoniyatini ko'rsatdi.

АДАБИЁТЛАР

1. Бобкова Н.М., Папко Л.Ф. Химическая технология стекла и ситаллов. Минск: БГТУ. 2005. 196 с.
2. Казьмин О.В., Беломестнова Э.Н., Дитц А.А. Химическая технология стекла и ситаллов. Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2011. 170 с.
3. В.Е. Маневич., К.Ю. Субботин., В.В. Ефременков. Сырьевые материалы, шихта и стекловарение. -М.: РИФ «Стройматериалы», 2008. -224 с.
4. Kadyrova Z.R., Anvarov A.B. //«High-silica resources of Uzbekistan as a raw material source for obtaining high-pure glasses», scientific research in the modern world, Toronto, Canada, 2022. P. 286-289.
5. Ахмаджонов А.А., Кадырова З.Р., Усманов Х.Л. // «Кварцевые пески Тамдинского месторождения – перспективное сырье для получения стекла», Стекло и керамика. 2022. Т.95. №7. С. 15-21.
6. Эминов А.А., Кадырова З.Р., Намазов Ш.С. // «Свойства огнеупорной массы на основе кварцекаолиновой композиции», Новые огнеупоры. 2022. №9. С. 33-36.
7. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. – Л.: Наука, 1969. – С. 98-102.
8. Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. – М.: Мир, 1967. – С. 80 – 101.
9. Минералогические таблицы / Под редакцией Е.И. Семенова/. – М.: Недра, 1981. – С. 378 – 379.
10. Дэна Дж.Д., Дэна Э.С., Фрондель К. Система минералогии. Том 3. Минералы кремнезема. – М.: Мир, 1966. – 431 с.
11. Геология и полезные ископаемые Республики Узбекистан. Под редакцией Т.Ш. Шаякубова и Далимова Т.Н. – Ташкент: Национальный университет, 1998. – С. 560-566.
12. Муминова Д.Р. Исследование кристаллических и стеклообразных производных мелилита с целью разработки на их основе микрошариков дорожно – сигнальных знаков. – Диссертация на соис. уч. ст. к.т.н. – Ташкент: ТашПИ им Беруни, 1983. – 136 с.
13. Тыкачинский И.Д. Проектирование и синтез стекол и ситаллов с заданными свойствами. – Москва: Стройиздат, 1977. – 146 с.
14. Аппен А.А. Химия стекла. – Ленинград: Химия, – 1970. – С. 128-195.



UDK: 541.49+538.113

Mushtari ALIEVA,

O'zbekiston Milliy universiteti tayanch doktoranti

E-mail: auzevamuyunapui@gmail.com

Namunaxon NABIYEVA,

O'zbekiston Milliy universiteti magistranti

E-mail: namunanabiyeva@mail.ru

Go'zal NURALIYEVA,

O'zbekiston Milliy Universiteti dotsenti

E-mail: nuralieva.guzal@mail.ru

O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti katta ilmiy xodimi v.b., PhD A.Ruzmetov taqrizi asosida

COMPLEX COMPOUNDS OF 2-AMINO-1,3,4-THIADIAZOLE WITH 3d-METALS AND GLUTARIC ACID

Abstract

Determination of metal salts of Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II), Cr(III), and Cd(II) with mixed ligands based on 2-amino-1,3,4-thiadiazole and glutaric acid. Synthesis of complex compounds of metals with 2-amino-1,3,4-thiadiazole and glutaric acid. to study its properties and to study the laws of complex formation.

Keywords: Coordination compounds, ligands, metal complex harvest agents, IR-spectrum, thermal analysis, endothermic exothermic effects.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 2-АМИНО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛА С 3d-МЕТАЛЛАМИ И ГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТОЙ

Аннотация

Определение солей металлов Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II), Cr(III) и Cd(II) со смешанными лигандами на основе 2-амино-1,3,4-тиадиазол и глутаровая кислота. Синтез комплексных соединений металлов с 2-амино-1,3,4-тиадиазолом и глутаровой кислотой. изучить его свойства и изучить законы комплексообразования.

Ключевые слова: Координационные соединения, лиганды, металло-комплекс образватели, ИК-спектр, термический анализ, эндотермические экзотермические эффекты.

2-AMINO-1,3,4-TIADIAZOLNING 3d-METALLAR VA GLUTAR KISLOTA BILAN HOSIL QILGAN KOMPLEKS BIRIKMALARI

Аннотация

2-амино-1,3,4-тиадиазол va glutar kislotasi asosidagi aralash ligandli Cu(II), Zn(II) Mn(II), Co(II), Cr(III), va Cd(II) metall tuzlarining aniqlashdan iborat. 2-амино-1,3,4-тиадиазол va yantar kislotasi bilan metallarning kompleks birikmalarini sintez qilish tadqiqotining fizik-kimyoviy usullarini birgalikda qo'llash orqali olingan birikmalarining tarkibi, tuzilishi va xossalari o'rganish, kompleks birikmalarini sintez qilish va ularning tarkibini, tuzilishini va xossalari o'rganish hamda kompleks hosil bo'lish qonuniyatlarini o'rganish.

Kalit so'zlar: Koordinatsion birikmalar, ligandlar, metal-kompleks hosil qiluvchilar, IQ-spektr, termik analiz, endotermik va ekzotermik effektlar.

Kirish. Hozirgi kunda geteroligandli kompleks birikmalarni sintez qilish, tarkibi, tuzilishi va xossalari o'rganish keng tus oldi. Geteroligandli kompleks birikmalarining koordinatsiya hosil qilish markazini aniqlash, geometrik tuzilishini, tarkibini va xossalari o'rganish ahamiyatlidir. Oraliq metallarning azot tutgan geterohalqali ligandlar, jumladan, 2-амино-1,3,4-тиадиазол bilan koordinatsion birikmalarini o'rganish zamonaviy koordinatsion kimyoning jadal rivojlanayotgan yo'nalishlaridan biri hisoblanadi. 2-амино-1,3,4-тиадиазол molekulasida ikkita azot atomining mavjudligi tufayli yuqori koordinatsiyalash qobiliyatiga ega. Oraliq metallarning ushbu ligandlar bilan komplekslarining tuzilishidagi xususiyatlari turli omillar, jumladan, metallning tabiati, ligandda o'rinbosarning mavjudligi va uning turi, anionning tabiati bilan belgilanadi. Ushbu omillarni hisobga olish turlicha tuzilish va fizik-kimyoviy xossalarga ega bo'lgan kompleks birikmalarni sintez qilish imkonini beradi. 2-амино-1,3,4-тиадиазол va glutar kislotasi bilan Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) va Cr(III) tuzlarining kompleks birikmalarini sintez qilish va ularning tarkibini, tuzilishini va xossalari o'rganish hamda kompleks hosil bo'lish qonuniyatlarini aniqlash ushbu ishning maqsadi hisoblanadi.

Tajriba qismi. Kompleks birikmalar ma'lum [1] metodika bo'yicha sintez qilindi. Unga ko'ra 0,001 mol) 0,118 g glutar kislotasi (Glu), (0,001 mol) 0,04 g natriy gidroksid (0,001 mol) 0,101 g 2-амино-1,3,4-тиадиазол (L) va mis(II) xlorid 0,0855 g (0,0005 mol) olindi.

Glutar kislotasi (Glu) 5 ml 96% li etanolda eritildi, natriy gidroksid va kadmii (II) nitrat 5 ml distillangan suvda eritildi. Dastlab glutar kislotani neytrallashtirish uchun natriy gidroksid quyildi. Uning ustiga 2-амино-1,3,4-тиадиазол (L) ni quyib aralashtirildi. Eritma rangsiz tiniq tusga kirdi. Aralashma kristallizatsiya uchun olib quyildi. Oradan 3 kun o'tgandan so'ng mayda kristallar tushdi, ular filtrlanib, bir necha bor etanolda yuvildi. Unum = 65%. $T_{suyuq} = 248^{\circ}\text{C}$

Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) va Cr(III) xlorid hamda nitrat tuzlari glutar kislotasi va 2-амино-1,3,4-тиадиазол bilan aralash ligandli kompleks birikmasi shu tarzda sintez qilindi.

Natijalar va ularning tahlili. Sintez qilingan kompleks birikmalarining tarkibi, tuzilishi va xossalari fizik-kimyoviy metodlar: element analiz, IQ-spektroskopiya, termik analiz, elektron diffuz qaytarilish spektrlari yordamida tahlil qilindi. IQ-spektrning kichik chastotali sohasida bevosita metall - ligand bog'larga tegishli yutilish chiziqlari ko'rinadi. Bu yutilishlarni aniqlash katta ahamiyatga ega, chunki ularga M-L qarab bog'ning kuch doimiyliklarini hisoblasa bo'ladi. Lekin ko'p holatlarda M - L bog'ga tegishli yutilish chiziqlarini topish qiyin masala bo'ladi, 650-50 sm^{-1} maydonda ligandlarning deformatsion va tebranma tebranishlariga tegishli yutilish chiziqlari bo'ladi. M - L bog'ga tegishli yutilish chiziqlarini aniqlashda metallning boshqa izotoplarini ishlatish yordam beradi.

Glutar kislotasi va 2-amino-1,3,4-tiadiazol bilan etanol eritmasida Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) va Mn(II)ning tuzi bilan aralash ligandli kompleks birikmalar sintez qilindi, sintez qilingan kompleks birikma uchun $\text{ML}^{1/2}\text{L}^{3/2}$ tarkib aniqlandi. 2-amino-1,3,4-tiadiazol halqasidagi $=\text{N}-\text{N}=\text{}$ bog'ining simmetrik va assimetrik valent bog'lanish tebranishlari 1011-1038 sm^{-1} da past chastotali sohada aniqlandi, 3396 sm^{-1} da $\nu(\text{NH}_2)$ va $\text{C}=\text{N}$ - bog'i 1615 sm^{-1} sohada, 641-760 sm^{-1} da o'rta intensivlikdagi C-S-C bog'larning harakterli valent tebranishlarining yutilish chiziqlari qayd etildi [2]. Shuningdek, geteroxalqadagi CH bog'ining harakterli valent tebranishlari 2953-2984 sm^{-1} da yuqori chastotali sohada namoyon bo'ldi (1- rasm) 2-amino-1,3,4-tiadiazol (L^1) va glutar kislotasini Cu(II) tuzi bilan hosil qilgan aralash ligandli kompleks birikmalarining IQ-spektrlari bilan solishtirilganda $\text{C}=\text{N}$ bog'ining simmetrik valent tebranishlari 14-20 sm^{-1} , geteroxalqadagi $=\text{N}-\text{N}=\text{}$ bog'ining valent tebranishlari 15-22 sm^{-1} L^1 ligandning IQ spektridagi joylashuviga nisbatan quyi tebranish sohasiga siljiganligi ko'rdi [3]. C-S-C guruhining valent tebranishlari 641-760 chastotada o'zgarmasdan qolgan. Bu yerda geteroxalq ligand markaziy atomga tiadiazol xalqadagi azot atomning juftlashmagan elektron juftlari bilan koordinatsiyada ishtirok etib, donor-aktseptor bog' orqali birikadi degan xulosaga kelish mumkin. Kompleks birikma tarkibida metall atomi ikki yadroli, L^1 molekulasidagi amino guruhga yaqin joylashgan halqadagi 3 azot atomi metall bilan donor-aktseptor bog' orqali bog'langan bo'lib, glutar kislotasi esa karbonil guruhdagi kislorod atomlari bilan ion bog' orqali metall atomi bilan bog'langan. 1-jadvalda va 1-5- rasmlarda aralash ligand asosida sintez qilingan kompleks birikmalarining IQ-spektri natijalari keltirilgan. 2-amino-1,3,4-tiadiazol va uning metallar bilan komplekslari tebranish spektrlari qator mualliflar tomonidan o'rganilgan [4]. Biroq ularning murakkabligi sababli bu spektrlarni izohlash ma'lum qiyinchiliklar tug'diradi. Adabiyotlar ma'lumotlari tahlilidan turli metallar bilan kompleks birikmalarida 2-amino-1,3,4-tiadiazol bidentantdir, bunda u metall kompleksi markaziy atomiga oltingugurt atomi va aminoguruhdagi azot atomi bilan bog'lanadi [5]. 2-amino-1,3,4-tiadiazolning IQ-spektrida 1531, 1483 va 1316 sm^{-1} da yutish sohalari C-N bog'larining valentli tebranishlari bilan tushuntiriladi [5]. Ushbu tebranishlarga muvofiq keluvchi birikmalar spektrlarida sohalarda boshqa doiralarda paydo bo'ladi: yuqori chastotali tarkibiy qismlar past chastotali doira buning teskarisi, yuqori chastotali doiralarga siljiydi. Bu birikmalarda $\text{C}=\text{N}$ bog'larining qimmatini teng emasligin ko'rsatadi. C-S bog'larining valentli tebranishlari IQ-spektrlarda 813-889 sm^{-1} sohada intensiv chiziqlar paydo bo'lganligi asosiy qiziqish uyg'otdi. Adabiyotlarda bu chiziqlar CS valent tebranishiga xosligi keltirilgan. 2-amino-1,3,4-tiadiazol va uning kompleks birikmalari IQ- yutilish spektrlari taqqoslanganda NH bog'i valent tebranish chastotasi qatori koordinatsiyalanmagan ligandlar bilan taqqoslanganda komplekslar spektrida aralashish kuzatiladi.

1-jadval

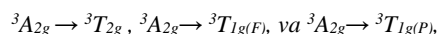
IQ spektrlarining asosiy tebranish chastotalar(sm^{-1})

Birikma	ν_s (C=N)	δ (NH ₂)	ν (COO ⁻)	ν (-N-N)	N (M-N)	N (M-O)
L						
[Zn(L) ₂ (Glu) ₂]·2H ₂ O	1651	3281	1507	1057	475	553
[Cu(L) ₂ (Glu) ₂]·2H ₂ O	1688	3226	1523	1065	477	528
[Ni(L) ₂ (Glu) ₂]·2H ₂ O	1698	3272	1609	1031	459	538
[Co(L) ₂ (Glu) ₂]·2H ₂ O	1682	3196	1519	1037	477	525
[Mn(L) ₂ (Glu) ₂]·2H ₂ O	1599	3298	1554	1038	480	576
[Cr(L) ₃ ·3H ₂ O] (Glu) ₃	1596	3197	1532	1038	403	577
[Cd ₂ (L) ₃ (NO ₃) ₃ ·2H ₂ O]NO ₃	1659	3199	1532	1038	439	538

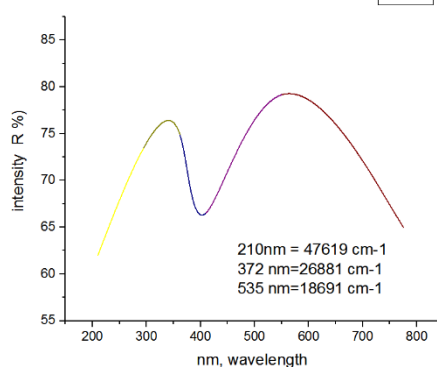
Glutar kislotaning karboksil guruhdagi kislorod atomi bilan ion bog' hosil qilib, markaziy atomning koordinatsion soni 6 ga teng ekanligi o'rganildi. Kvant-kimyoviy hisoblashlar asosida glutar kislota molekulasidagi kislorod atomi orqali va 2-amino-1,3,4-tiadiazol molekulasidagi oltingugurt va amino guruhdagi azot atomi orqali koordinatsiyaga ishtirok etishi kerak edi, haqiqatdan ham bu atomlarning reaksiyaga uchrashi komplekslarning IQ-spektrida M←N, M←O bog'larining valent tebranishlari 439-477, 525-576 sm^{-1} chastotalarda namoyon bo'lishi bilan tasdiqlandi [6].

Ligand tabiati va sintez qilingan kompleks birikmalarining elektron o'tishlarini, shuningdek Cu(II), Cr(II) va Mn(II) ionlarining oksidlanish darajasini hamda kompleks birikmalarining fazoviy tuzilishini aniq uchun kukun holiday kompleksdarning DQES o'rganildi. Kompleks ionning rangini beradigan *d-d* elektron o'tish va *Dq* (ionning oktaedrik maydonda holatlarga bo'linish energiyasi) orasidagi bog'lanishni oktaedrik tuzilishga ega bo'lgan *d* - konfiguratsiyadan asosiy holatda 2D term bilan belgilanadi. Oktaedrik maydonda bu term $^2T_{2g}$ va 2E_g holatlarga parchalanadi. Oktaedrik maydonda d^1 va d^6 , d^4 va d^9 -konfiguratsiyali ionlarni termlarga bo'linishi bir xil bo'ladi. Tetraedrik maydonda d^4 va d^9 - konfiguratsiyali ionlar pastda joylashgan T_{2g} va yuqorida joylashgan E_g termlarga parchalanadilar, (d^1 va d^6) - konfiguratsiyali ionlar esa teskari, kam energiyali E_g va ko'proq energiyali T_{2g} - termlarga parchalanadi [7-8].

Oktaedrik tuzilishga ega bo'lgan Cu(II)ning komplekslari uchun (d^9 -konfiguratsiya) Orgel diagrammasiga binoan, uchta elektron o'tishlarni kuzatish mumkin:



Haqiqatda, hamma [Cu(L)₂(Glu)₂·2H₂O] tarkibli oktaedrik kompleks birikmaning elektron spektrlarida uchta yutish chizig'i 13900, 17280 va 27570 sm^{-1} dagi intensiv chiziqlar namoyon bo'lgan. 2-rasmlarda kompleks birikmalarining DQES dagi diffuzion qaytarilish chiziqlarining keltirilgan.

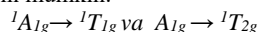
2-rasm. $[\text{Cu}(\text{L})_2 \cdot (\text{Glu})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

3-jadval

Asosiy o'tish chiziqlarning natijalari (cm^{-1})

Kompleks birikma	Geometrik tuzilishi	Asosiy o'tishlar		
		ν_1	ν_2	ν_3
$[\text{Cu}(\text{L})_2 \cdot (\text{Glu})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	oktaedr	13900	17280	27570
$[\text{Cr}(\text{L})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] (\text{Glu})_3$	oktaedr	13440	14706	20000
$[\text{Mn}(\text{L})_2 (\text{Glu})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	oktaedr	14598	17762	28089

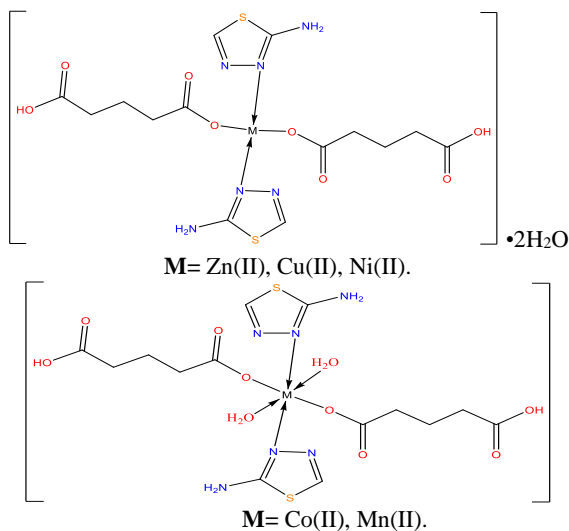
Kichik spinli (t_{2g})⁶ elektron konfiguratsiyaga ega bo'lgan So(III) ning oktaedrik komplekslarida elektronlar bitta singlet A_{1g} termdan boshqa singlet ${}^1T_{1g}$ ${}^1T_{2g}$ termlarga o'tishi mumkin:



Tetraedrik tuzilishga ega bo'lgan komplekslarda simmetriya markazi bo'lmagani uchun, ular Laport bo'yicha tanlash qoidasiga bo'ysunmasligi mumkin. Natijada tetraedrik komplekslarda $d-d$ o'tishlarning jadalligi oktaedrik komplekslarga qaraganda ancha katta bo'ladi.

Yuqori spinli kompleks uchun faqat bitta ${}^3T_{2g} \rightarrow {}^3E_g$, elektron o'tish kuzatiladi. Yuqori spinli kompleks ioni uchun elektron spektrida faqat bitta 12000 sm^{-1} da joylashgan yutilish doirasi bor. Kompleksni zangori rangi shu yutilishdan kelib chiqadi. Kichik spinli komplekslar uchun diagrammaga ko'ra, ikkita ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, va ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ elektron o'tishlarni kutish kerak. Haqiqatda, kichik spinli komplekslarning elektron spektrlarida ikkitadan yutilish doirasi kuzatiladi.

Sintez qilingan kompleks birikmalarda 2-amino-1,3,4-tiadiazol -metall-glutar kislota L:M:L 2:1:2 nisbatda birikishi aniqlandi. 2-amino-1,3,4-tiadiazol molekulasidagi azot atomi metall ionlari bilan donor-akseptor bog'langan, glutar kislota molekulasida kislorod atomi ion bog' orqali bog'langan. Sintez qilingan kompleks birikmalar metall tabiatiga bog'liq ekanligi tahlil qilindi.



ADABIYOTLAR

1. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. -Москва. -2012. -С.55.
2. Казицына А.А., Куллетская Н.Б. Применение УФ-, ИК и ЯМР-спектроскопии в органической химии. / М.: Высшая школа, 1971.-С.214-234
3. Бёккер Ю. Спектроскопия. Москва: Техносфера, 2009. -С.528. ISBN 978-5-94836-220-5.
4. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. / М.: Мир, 1971. 318 с.
5. Nuralieva G.A., Kadirova Sh.A. Solid state technology, 2020. ISSN: 0038-111X. 63 №6, 360-369.
6. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М. : Мир, 1991. – 445 с
7. Ливер Э.Б. Электронная спектроскопия неорганических соединений: Пер. с англ. - М.: Мир, 1987.-Т.1.-С.491.
8. Ливер Э.Б. Электронная спектроскопия неорганических соединений: Пер. с англ. - М.: Мир, 1987.-Т.2.-С.443.



UDK: 543.422.3-76

Maral ASKAROVA,
Nukus davlat pedagogika instituti, o'qituvchisi
Ug'lay ABDURAXMANOVA,
Guliston davlat universiteti Kimyo kafedrasida mudiri, b.f.d, prof.
E-mail: ugi_lay.912@mail.ru.

O'zMU Neft va gaz kimyosi kafedrasida professori, k.f.d. S.Nurmanov taqrizi asosida

QO'RG'OSHIN IONINI GOSSIPOL AZOHOSILASI YORDAMIDA ANIQLASH

Аннотация

Maqolada qo'rg'oshin ionini reagenti sifatida gossipol va uning azo hosilalaridan foydalanishning afzalliklari ochib berilgan. Gossipolning azo hosilalari yordamida qo'rg'oshin ionlarini spektrofotometrik aniqlashning sodda va ekspress usuli keltirildi. Spektrofotometrik aniqlash uchun optimal sharoitlar aniqlandi, aniq'langan optimal sharoitlarda optik zichlik va metall ionni konsentratsiyasi (2,0-50,0 mkg / 25 ml) o'rtasidagi chiziqli bog'liqlik asosida graduirkali grafik tuzildi, metall ionning gossipol azohosilasi bilan kompleksining tarkibi va barqarorlik konstantasini aniqlash usuli keltirilgan.

Kalit so'zlar: gossipol azohosilasi (GAH), analitik reagent, qo'rg'oshin spektrofotometrik metod, izomolyar seriya, graduirkali grafik.

DETERMINATION OF LEAD IONS USING AZO DERIVATIVES OF GOSSYPOL

Annotation

The article reveals the advantages of using gossypol and its azo derivatives as a lead ion agent. A simple and express method for the spectrophotometric determination of lead ions using azo derivatives of gossypol is presented. The optimal conditions for spectrophotometric determination were determined, a graduated graph with a linear relationship between the optical density and lead concentration (2.0–50.0 µg/25 ml) was constructed under the established optimal conditions, the composition and stability constant of the complex of the metal ion with the gossypolase derivative were determined.

The keywords: azo derivative of gossypol. (APG), analytical reagent, lead, spectrophotometric method, isomolar series, calibration curve.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ СВИНЦА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЗОПРОИЗВОДНЫХ ГОССИПОЛА

Аннотация

В статье раскрыты преимущества применения госсипола и его азопроизводных в качестве реагента иона свинца. Представлен простой и экспрессный метод спектрофотометрического определения ионов свинца с помощью азопроизводных госсипола. Определены оптимальные условия спектрофотометрического определения, в установленных оптимальных условиях построен градуированный график с линейной зависимостью между оптической плотностью и концентрацией свинца (2,0–50,0 мкг/25 мл), определены состав и константа устойчивости комплекса металл иона с госсиполазопроизводным.

Ключевые слова: азопроизводный госсипола. (АПГ), аналитический реагент, свинец, спектрофотометрический метод, изомольная серия, градуировочный график.

Mamlakatimizda sanoat va texnologiyaning rivojlanishi hamda ishlab chiqarishga ixtisoslashgan sanoat xududlarining tashkil etilayotganligi natijasida atrof muhit ob'ektlarining zaharlanish darajasi ortib borayotganligi analiz usullarining sezgirligi va samaradorligi yuqori bo'lishini taqazo qiladi. Bunda xududlardagi sanoat oqavalari, oqar suvlar, tuproq, shuningdek, tirik organizmda og'ir va zaharli metallar miqdorini nazorat qilish uchun uni selektiv va yuqori sezgir usullarda aniqlash dolzarb masalalaridan biri hisoblanadi.

Физиологик фаол табиий бирикмалардан ҳисобланган госсипол ва унинг ҳосилалари ўзига ҳос биологик фаолликка эга, улардаги функционал фаол гуруҳлар турли хил оғир ва захарли металл ионлари билан осон координацияланиш маркази ҳисобланади [1-2].

Gossipolning tegishli alifatik, aromatik va geterotsiklik aminlar bilan kondensatsiyasidan olingan gossipol hosilalari gossipolning Schiff asoslari hisoblanadi. Gossipol azohosilalari (GAH) molekulakulasi ham polifunksional tuzilishiga ega, bu xususiyatidan foydalanib, uning ba'zi og'ir va zaharli metall ionlari bilan ma'lum sharoitlarda rangli kompleks birikmalar hosil qilinib, metal ionlari uchun reagentlik xossalari o'rganilgan [3-4].

Mualliflar gossipolning 5-gidroksi-3-oksapentilamin ratsematik Schiff asoslari bilan monovalent metall kationlari bilan kompleksi sintez qilib, ularning xossalari [5-6] mass-spektrometriya, hamda PM5 ning yarim empirik hisoblash usullarida tadqiq qilishgan.

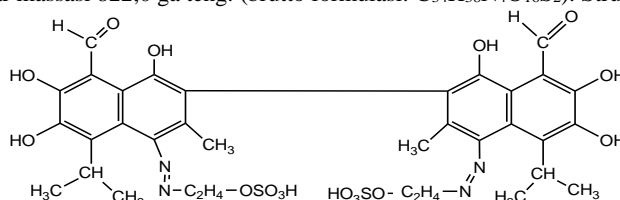
Shularni hisobga olib, gossipol azohosilalari yordamida turli xil ekologik ob'ektlar, sanoat oqavalari tarkibidagi og'ir va zaharli metall ionlaridan biri bo'lgan qo'rg'oshin ionlarini spektrofotometrik aniqlash va miqdorini nazorat qilishni maqsad qildik.

Tadqiqot metodologiyasi. Tadqiqot uchun kimyoviy toza (k.t.) va analiz uchun toza (a.u.t.) kvalifikatsiyali kimyoviy reaktivlar, shuningdek, materiallar va uskunalardan foydalanildi

Ish eritmalarini tayyorlash: Tadqiqotlar uchun GAH reagentining atsetondagi eritmasi tayyorlandi. Optik zichligi o'lanadigan qo'rg'oshin tuzi standart eritmasini $Pb(NO_3)_2$ (a.u.t.) tuzidan tayyorlandi. Yangi tayyorlangan *NaOH* -ishqor va mineral kislotalar eritmalaridan foydalanildi. Eritmalarning nur yutish koeffitsientlarini "UV/Vis spectrophotometr Optizen III" (Janubiy Korea) spektrofotometrda, qalinligi 1 sm ($l=1$) bo'lgan kyuvetalarda o'lchandi. Eritmalar muhiti pH / mV/ TEMP Meter P 25 pH metrida nazorat qilindi.

Aniqlash metodikasi: Qo'rg'oshin metalining GAH reagenti bilan aniqlash uchun spektrofotometrik usul qo'llanildi. Qo'rg'oshin metalli ionining gossipol azohosilalari bilan kompleks hosil qilish spektrofotometrik reaksiyasining optimal sharoitini aniqlash uchun $Pb-R_{reagent}$ kompleksining dastlabki yutilish spektri, molyar so'ndirish koeffitsienti va reaksiyaning sezgirligi o'rganildi.

Tahlil va natijalar. Qo'rg'oshin metall ioniga reagent sifatida qo'llanilgan gossipol azohosilasi to'q qizil rangli mikrokrustallik kukun holdagi modda bo'lib, atsetonda yaxshi eriydi. Gossipolning azot tutgan ushbu yangi hosilasi O'zR FA akad. O.S.Sodiqov nomidagi Biorganik kimyo instituti olimlari (K.Redjepov, N.Yakubova, M.Gafurov) tomonidan sintez qilingan. Moddaning molekulyar massasi 822,0 ga teng: (brutto formulasi: $C_{34}H_{38}N_4O_{16}S_2$). Struktura tuzilishi quyidagicha:



Moddaning sistematik nomi [(1Z,1'E)-(8,8'-diformal-1,1',6,6',7,7'-geksagidroksi-5,5'-diizopropil-3,3'-dimetil-[2,2'-binaftalin]-4,4'-diil) bis(diazene-2,1-diil)] bis(etan-2,1-diil) bis(gidrosulfat) deb nomlanadi.

Gossipol azohosilasi molekulyar tarkibida turli xil qutbli guruhlarga bo'lishi bilan bir qatorda, naftalin qoldig'ida gidrofob xususiyatini keltirib chiqaruvchi va uning eruvchanligiga ta'sir qiluvchi guruhlarga ham mavjud. Shuning uchun u qutbli erituvchilarda eriydi, atsetonda juda yaxshi eriydi [4,7].

Gossipol – kimyoviy jihatdan faol modda, uning tarkibiga azot saqlagan fragmentning kiritilishi uning ligandlik xususiyatini oshiradi.

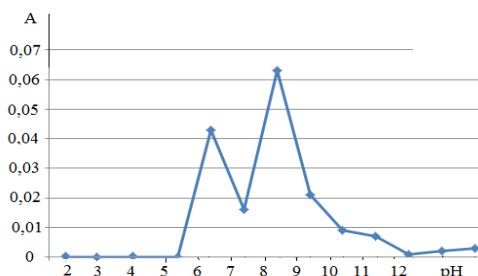
Ma'lumki har bir modda, tabiatiga ko'ra ma'lum to'liq uzunligidagi nurni yutadi, shuni e'tiborga olgan holda qo'rg'oshin ionining GAH bilan hosil qilgan kompleksi eritmasining eng yuqori nur yutish sohasi aniqlandi. Solishtirma eritma sifatida reagentning atsetondagidagi eritmasidan foydalanildi (1-jadval).

1-jadval.

Qo'rg'oshin ionini GAH bilan kompleks birikmasi optik zichligining to'liq uzunligiga bog'liqligi. nq5 (n - takroriy o'lchashlar soni)

To'liq uzunligi, λ	350	380	400	420	440	460	480	500	520
Optik zichligi, A	0	0,048	0,053	0,063	0,046	0,031	0,019	0,018	0,015

Olingan natijalardan ko'rinib turibdiki, kompleks birikmaning to'liq uzunligi $\lambda_{max}=420nm$ da yuqori optik zichlikni namoyon qildi. Keyingi o'lchashlar $\lambda_{max}=420nm$ da olib borildi. Reaksiyani amalga oshirishning muhim shartlaridan biri, eritmaning muhiti ekanligini hisobga olib, qo'rg'oshin ionini reagent kompleks birikmasi optik zichligi qiymatining eritma muhiti (pH) ga bog'liqligi o'rganildi. Olingan natijalardan ko'rinib turibdiki, kompleks birikma optik zichligi pH=8,5da eng yuqori qiymatga ega (1-rasm).



1-rasm. Qo'rg'oshin ionining GAH bilan kompleksi eritmasi optik zichligining eritma rN iga bog'liqlik grafigi $\lambda_{max} = 420nm$, $l = 1.0$ sm.

Shuning uchun optimal muhit sifatida pH = 8,5 tanlandi, chunki ushbu eritma muhitida optik zichlik maksimal analitik signalga ega bo'ldi. Tajriba natijalari ko'rsatishicha, universal bufer eritmadan foydalanilganda kompleks birikma eritmasi maksimal optik zichlikka ega bo'lganligi qayd etildi. Keyingi tadqiqot ishlarida pH = 8,5 bo'lgan universal bufer eritmadan foydalanildi. Shundan so'ng, optimal sharoitlarning boshqa parametrlari, jumladan, metall ion va reagent eritmalarining optimal miqdorlari (2-jadval), komponentlarni quyish tartibi ham aniqlandi.

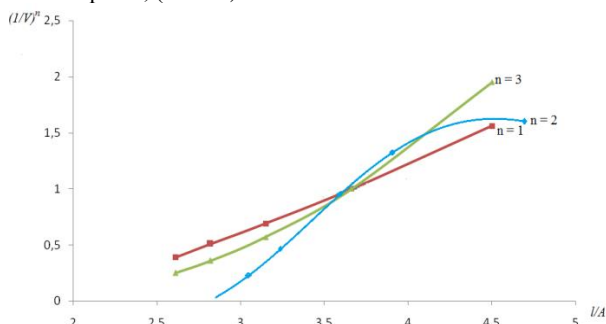
2-jadval

Qo'rg'oshin GAH kompleksi eritmasining ba'zi analitik tavsiflari

Analistik tavsiflar	(Fe - AIII)
1 0,02 % reagent eritmasining optimal xajmi, ml	0,5
2 Eritmaning optimal muxiti, pH	8,5
3 Kompleks eritmasining vaqtga nisbatan barqarorligi, soat.	48
4 Sendel bo'yicha sezgirligi- mkg/sm ² / 25ml	0,0062 mkg/sm ²
5 Eritmaning to'liq uzunligi - λ , nm	420
6 Molyarno'y koeffitsient pogloheniya, ϵ_{420}^{max}	$5,27 \cdot 10^4$

Metal ionini gossipol azohosilasi bilan rangli kompleks birikmasi holda aniqlashda $Pb - R$ kompleksining optik zichligi bilan aniqlanayotgan elementning haqiqiy qiymati orasidagi to'g'ri chiziqli bog'lanish mavjudligi nur yutilishi asosiy qonuniga qo'rg'oshinning miqdori eritmada 2,0-50,0 mkg / 25 ml bo'lgan oraliqda bajarilishi kuzatildi.

Qo'rg'oshinning GAH bilan kompleksi tarkibining molyar nisbati Asmusning to'g'ri chiziqlar metodi bilan o'rganildi. O'zaro tasir etuvchi komponentlarning stexiometrik nisbatlarini grafik usulda aniqlash uchun $(1/V)^n q/A$ bog'liqlik grafigi tuzildi. Bu bog'liqlik faqat n ning qiymati haqiqiy qiymat uchun to'g'ri chiziqni ifodalaydi. Tadqiqotda olingan natijalari ko'rsatishicha, (Me: R) = 1: 1 nisbatda to'g'ri kelishi aniqlandi, (2-rasm)



2-rasm. Qo'rg'oshin ionining GAH reagenti bilan kompleksining molyar tarkibini Asmusning to'g'ri chiziq metodi yordamida aniqlash grafigi.

Xulosa va takliflar. Qo'rg'oshin metalini GAH reagenti bilan spektrofotometrik aniqlashda optimal sharoit aniqlandi. Shuningdek, Me-R kompleksining optik zichligi bilan aniqlanayotgan elementning haqiqiy qiymati orasidagi to'g'ri chiziqli bog'lanish mavjudligi qo'rg'oshinning miqdori eritmada 2-50 mkg/25ml bo'lgan oraliqda bajarilishi bilan asoslandi. Kompleksning tarkibi 1:1 nisbatda ekanligi Asmus metodi bilan aniqlandi.

Tavsiya qilingan usul o'zinnig yuqori selektivligi, analiz usulinnig soddaligi bilan qo'rg'oshin ionini turli xil ekologik ob'ektlardan aniqlash amaliyotida qo'llash imkonini beradi.

ADABIYOTLAR

1. Абдурахманова У.К. Применение госсипола в аналитической химии // Материалы VIII Международной научно-практической конференции «Молодежь и наука: реальность и будущее». – Россия, 2015. – Т. 1. – С. 32–35.
2. Абдурахманова У.К., Кушиев Х.Х. Госсипол сирка кислотаси тузилишининг металллар билан комплекс ҳосил қилишдаги аҳамияти // Композицион материаллар. –2020. -№ 4. –Б.223-226.
3. Абдурахманова У.К., М.Р.Аскарова Аналитические свойства госсиполуксусной кислоты // Журнал Универсум: химия и биология. – 2020. -№12 (78). –С.30-35.
4. М.Р.Аскарова, Абдурахманова У.К., Якубова Н.Х., Гафуров М.Б.Спектрофотометрическое определение железа (III) с азопроизводными госсипола Россия, Universum (Химия и биология). -2022. 3(93). –С. 52-58.
5. Przybylski P., Brzezinski B. The Complexes Between Schiff Base of Gossypol with L-Phenylalanine Methyl Ester and Some Monovalent Cations Studied by 1H NMR, ESI MS, FT-IR as Well as PM5 Semi-empirical Methods G'G' J. Mol. Struct. – 2003. -Vol.654.-P.167–176.
6. Przybylski P., Schroeder G., Pankiewicz R., Brzezinski B., Bartl F. G'G' Complexes of Schiff Base of Gossypol with nButylamine and Some Monovalent or Bivalent Cations Studied by ESI MS, NMR, FT-IR as Well as PM5 Semiempirical Methods, Ibid.. – 2003. Vol.658. –P.193–205.
7. Аскарова М.Р., Абдурахманова У.К., Абдуазимова З.У., Якубова Н.Х., Гафуров М.Б.Атроф-мухит объектларидан симоб (II) ни госсиполнинг азоҳосилалари билан аниқлаш // Композицион материаллар.-2022. -№3. –Б.182-186.



УДК: 541.49+547.794.3

Азиз АТАШОВ,
Докторант Национального университета Узбекистана
Екатерина КИНЫШАКОВА,
Преподаватель Национального университета Узбекистана
Даминбек ЗИЯТОВ,
Студент Национального университета Узбекистана
Аялберген ШИКНАЗАРОВ,
Преподаватель Каракалпакского Государственного университета
zamiirauzakbergenova@mail.ru
Батырбай ТОРАМБЕТОВ,
Доцент Национального университета Узбекистана
torambetov_b@mail.ru
Шахноза КАДИРОВА,
Профессор Национального университета Узбекистана
kadirova.shakhnoza@mail.ru

Рецензент д.х.н, профессор М.Махкамова

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ С 2-АМИНО-5-ЭТИЛТИО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛОМ

Аннотация

Синтезированы и исследованы комплексные соединения хлоридов, нитратов и ацетатов Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn с 2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиадиазолом. Состав и строение полученных комплексных соединений установлены методами рентгенофлуоресцентного анализа, сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом, ИК-спектроскопии, дифференциально-термического и рентгеноструктурного анализов. Были установлены что M:L в комплексах вступает в реакцию в соотношениях 1:2, 1:4 и 1:1.

Ключевые слова: координационные соединения, хлориды, нитраты и ацетаты Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn, 2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиадиазол, термический анализ.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF COMPLEX COMPOUNDS OF SOME 3d-METALS WITH 2-AMINO-5-ETHYLTHIO-1,3,4-THIADIAZOLE

Annotation

Complex compounds of chlorides, nitrates and acetates of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn with 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole were synthesized and studied. The composition and structure of the resulting complex compounds were established using the methods of X-ray fluorescence analysis, scanning electron microscopy with energy dispersive analysis, IR spectroscopy, differential thermal and X-ray diffraction analyses. It was established that M:L in complexes reacts in ratios of 1:2, 1:4 and 1:1.

Key words: coordination compounds, chlorides, nitrates and acetates of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn, 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole, thermal analysis.

2-АМИНО-5-ЭТИЛТИО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛ БИЛАН ВА‘ЗИ 3d-МЕТАЛЛАРИНИНГ КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРИ СИНТЕЗИ ВА ТАДҚИҚОТИ

Annotatsiya

2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиадиазолни Co(II), Ni(II), Cu(II) ва Zn хлорид, нитрат ва ацетатлари билан комплекс бирикmalari синтез қилинди ва о‘rganildi. Олинган комплекс бирикmalarning tarkibi va tuzilishi rentgenofluoessent analizi, energodisspersion analizi skanerlovchi elektron mikroskop, IK-spektroskopiya, differensial termik va rentgen sturuktur analizlari yordamida aniqlandi. M:L komplekslarda 1:2, 1:4 va 1:1 nisbatlarda reaksiyaga kirishishi aniqlandi.

Kalit so‘zlar: koordinatsion birikmalar, Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn хлорид, нитрат ва ацетатлари, 2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиадиазол, термик анализ.

Введение. В последние годы исследователи уделяют особое внимание синтезу и изучению физико-химических и биологических свойств металлокомплексных соединений с азот- и серосодержащими гетероциклическими лигандами, что обусловлено их большой теоретической и практической значимостью. Введение новых функциональных групп в заведомо известные лекарственные препараты, полученные на основе гетероциклических соединений и изучение их влияния на изменение биологической активности, является одной из актуальных задач современной химии.

Известно, что вещества, имеющие в своей структуре пятичленные гетероциклы, в том числе цикл тиадиазола, обладают широким спектром биологической активности. Атом серы тиадиазола придает этим соединениям липофильные свойства, что обеспечивает их проницаемость через биологические мембраны. Среди производных тиадиазола известны соединения с бронхолитической, противовоспалительной, обезболивающей, антиоксидантной, противовирусной, антибактериальной и другими видами активности [1-5].

Высокая комплексообразующая способность производных меркаптодиазола связана с наличием нескольких атомов серы и особенностью ее строения, то есть наличием неподелённых электронных пар и донорными свойствами. Это дает возможность образования комплексов с полиэдрами различной конфигурации, как за счет дативных, так и за счет ионных связей. В этом аспекте изучение комплексообразующих свойств производных тиадиазола является актуальным в свете определения особенности молекулярного и электронного строения исходных лигандов, так и стереохимии координационного полиэдра.

Целью работы явились разработка методики и синтез новых комплексных соединений хлоридов, ацетатов и нитратов Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) на основе 2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиадиазолом (L), изучение их строения и свойств современными физико-химическими методами исследования.

Методика эксперимента. В работе использовали лиганд 2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиадиазол, для синтеза комплексных соединений использовали в виде кристаллогидратов следующие соли: хлориды, ацетаты и нитраты кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II) - все соли марки «ч.д.а.».

Методика синтеза лиганда (L): смесь 1,5 ммоль тиадиазолтиона, 1,5 ммоль алкилгалогенида и 5 ммоль K₂CO₃ кипятили с обратным холодильником в 15 мл ацетона в течение 4-7 часов. Растворитель удаляли, остаток помещали в воронку с фильтром и промывали раствором NaOH для удаления непрореагировавшего тиона, далее промывали и перекристаллизовывали из этанола [6].

Методика синтеза комплексов: в колбу, снабженную обратным холодильником, вливали горячий раствор 0,249 г (0,001 моль) кристаллогидрата ацетата кобальта в 10 мл метанола. К горячему раствору соли металла, при постоянном перемешивании, по каплям добавляли горячий раствор 0,294 г (0,002 моль) лиганда 2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиадиазола L в 10 мл метанола. Смесь кипятили в течение 1 ч, отфильтровывали в горячем виде и оставляли на кристаллизацию. Через 10 суток выпадал коричневый мелкокристаллический осадок, который отфильтровывали, затем несколько раз промывали этанолом и сушили на воздухе. Выход 70 %. Тпл. 223°C. Аналогично получены комплексные соединения хлоридов, нитратов и ацетатов Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II).

Выходы, температуры плавления и результаты элементного анализа приведены таблице 1.

Таблица 1.

Характеристики синтезированных комплексных соединений

№	Соединение/ Брутто формула	Цвет	Вых, %	T _{пл} , °C	Найдено/Вычислено, %			
					C	N	S	M
1	L / C ₃ H ₅ N ₂ S ₂	Бледно-молочный	81	178-181	24,9/24,5	29,2/ 28,6	44,6/ 43,5	
2	[CoL ₂ Cl ₂] / CoC ₆ H ₁₀ N ₆ S ₄ Cl ₂	Синий	65	186-189	17,3/17	19,6/ 19,8	31,2/ 30,2	13,2/ 13,9
3	[CoL ₂ (NO ₃) ₂] / CoC ₆ H ₁₀ N ₆ S ₄ O ₆	Бледно-розовый	62	108-110	15,6/15,1	23,9/ 23,48	27,2/ 26,83	12,1/ 12,4
4	[CoL ₂ (CH ₃ COO) ₂] / CoC ₁₀ H ₁₆ N ₆ S ₄ O ₄	Коричневый	70	223	25,8/25,48	17,8/ 17,8	27,6/ 27,18	12,3/ 12,5
5	[NiL ₂ Cl ₂] / NiC ₆ H ₁₀ N ₆ S ₄ Cl ₂	Светло-зеленый	75	230-232	17,2/16,98	20,2/ 19,8	31,1/ 30,2	13,1/ 13,9
6	[NiL ₂ (NO ₃) ₂] / NiC ₆ H ₁₀ N ₆ S ₄ O ₆	Светло-зеленый	65	127-129	15,8/15,1	23,5/ 23,5	27,3/ 26,8	12,0/ 12,4
7	[NiL ₂ (CH ₃ COO) ₂] / NiC ₁₀ H ₁₆ N ₆ S ₄ O ₄	Зеленый	70	138-140	25,9/25,5	17,8/ 17,8	27,7/ 27,2	12,2/ 12,5
8	[CuL ₂ Cl] ₂ / CuC ₁₂ H ₂₀ N ₁₂ S ₈ Cl ₂	Черно-зеленый	89	171-173	20,2/19,9	23,3/ 23,24	35,9/ 35,4	8,6/ 8,9
9	[CuL ₂ (NO ₃) ₂](NO ₃) / CuC ₁₂ H ₂₀ N ₁₄ S ₈ O ₆	Черно-зеленый	90	163-165	18,7/18,6	25,3/ 25,26	33,2/ 33	8,5/ 8,3
10	[Cu ₂ L ₂ (CH ₃ COO) ₄] / Cu ₂ C ₁₄ H ₂₂ N ₈ S ₄ O ₈	Зеленый	53	170	25,8/25,5	12,8/ 12,77	19,6/ 19,45	19,5/ 19,5
11	[ZnL ₂ Cl ₂] / ZnC ₆ H ₁₀ N ₆ S ₄ Cl ₂	Бледно-молочный	44	118-120	16,9/16,7	19,5/ 19,53	30,3/ 29,8	15,0/ 15,1
12	[ZnL ₂ (NO ₃) ₂] / ZnC ₆ H ₁₀ N ₆ S ₄ O ₆	Бледно-молочный	57	125-127	15,4/14,9	23,2/ 23,19	26,8/ 26,5	13,5/ 13,5
13	[ZnL ₂ (CH ₃ COO) ₂] / ZnC ₁₀ H ₁₆ N ₆ S ₄ O ₄	Бледно-молочный	48	187	25,4/25,2	17,7/ 17,6	26,9/ 26,8	13,5/ 13,6

Методы исследования структуры. Квантово-химический расчет реакционной способности лиганда проводили методом DFT/B3LYP базисом 6-311G(d,p) с использованием программ Gaussian 09 и GaussView 6.

Количества азота, серы и металла в полученных комплексных соединениях были определены методом сканирующей электронной микроскопии (SEM EVO MA 10, Zeiss) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Рентгенофлуоресцентный анализ проводился с помощью прибора «Rigaku NEX CG EDXRF».

ИК-спектры поглощения соединений регистрировали в области 400-4000 см⁻¹ на спектрофотометре «Shimadzu IRTracer-100».

Термогравиметрические исследования также были проведены с использованием термодинамического анализатора K-типа (Low RG Silver) и алюмооксидного тигля на дериватографе «Netzsch Simultaneous Analyzer STA 409 PG» (Германия). Все измерения были сняты в среде инертного азота при скорости потока 50 мл/мин. Температурный интервал нагревания составил 20-600°C, а скорость нагрева - 5град/мин.

Результаты и обсуждение. Для определения характера распределения электронной плотности и эффективных зарядов на донорных атомах в молекуле лиганда, которые могут координироваться к атому комплексообразователя, был проведен квантово-химический расчет реакционной способности лиганда (рис. 1).

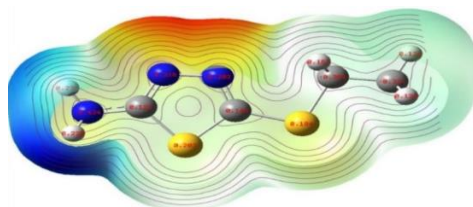


Рис. 1. Геометрическое строение, МЭП и распределение зарядов лиганда, рассчитанные по методу DFT/ V3LYP базисом 6-311G(d,p)

Анализируя значения зарядов и распределение электронной плотности, можно судить о том, что вероятными центрами координации с ионом металла в молекуле лиганда являются донорные атомы азота (N) (-0.216, -0.202 эВ) триадиазольного кольца. Атом азота в группе $-NH_2$ имеет высокий отрицательный заряд (-0.433 эВ), однако он скомпенсирован положительным зарядом водородов, связанных с ним.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что при реакции лиганд вероятнее будет координироваться к иону-комплексообразователя за счет атома азота в третьем положении триадиазольного кольца.

На основании данных SEM и энергодисперсионного анализа, комплексообразование ионов металлов с органическим лигандом подтверждается обнаружением многочисленных пиков металлов в EDX спектре (рис. 2.).

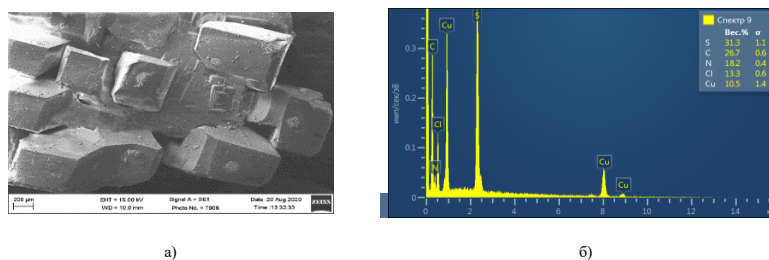


Рис. 2. Микроструктура комплексного соединения $[CuL_2Cl]Cl$ (а) и данные ЭДА (б)

На рисунке 3 приведены результаты рентгенофлуоресцентного анализа комплекса $[CuL_4Cl]Cl$, где соотношение элементов Cu:S:Cl соответствует 1:8:2. Это свидетельствует о том, что в комплексе металл и лиганд связаны в соотношении 1:4.

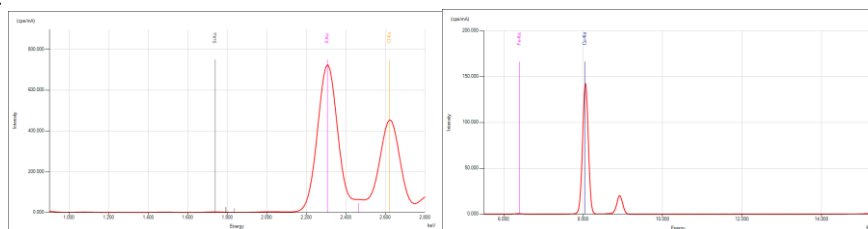


Рис. 3. Рентгенофлуоресцентный анализ комплекса $[CuL_4Cl]Cl$

Для определения центров координации в синтезированных комплексных соединениях хлоридов, нитратов и ацетатов Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с 2-амино-5-этилтио-1,3,4-триадиазолом L, были изучены их спектры поглощения методом ИК спектроскопии.

В ИК спектре лиганда обнаружены характеристические полосы поглощения валентных колебаний функциональных групп N-H, C-H в высокочастотной области при 3257 см^{-1} и 3095 см^{-1} , согласно [7]. Полосы поглощения симметричных, и ассиметричных колебаний функциональной группы C=N и деформационного колебания NH_2 аминогруппы появляется в среднечастотных областях 1620 см^{-1} ($\nu_s C=N$), 1419 см^{-1} ($\nu_{as} C=N$) и 1523 см^{-1} ; валентные колебания фрагментов $=N=N=$, и C-S отмечены в области 1045 и $684\text{--}673\text{ см}^{-1}$, соответственно [8] (рис. 4.).

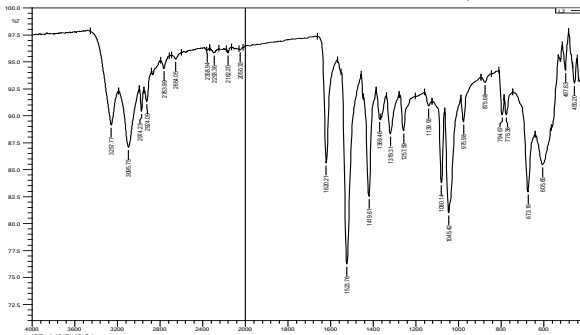


Рис. 4. ИК-спектр лиганда L

ИК спектр комплекса $CoL_2(CH_3COO)_2$ (рис.5 а) снят для монокристаллов, которые в дальнейшем были подвергнуты рентгеноструктурному анализу, поэтому они представляют собой особенную ценность. В [9] указано, что валентные колебания некоординированной COO^- -группы должны проявляться при $1750\text{--}1700\text{ см}^{-1}$. В ИК спектре обсуждаемого комплекса эти полосы не обнаружены. Кроме того, согласно [9], полосы поглощения для ассиметричных валентных колебаний координированной COO^- -группы должны проявляться при $1650\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, для симметричных

валентных колебаний $1400-1300\text{ см}^{-1}$. Известно [9], что частота асимметричного валентного колебания более чувствительна к влиянию координации, чем частота симметричного; при этом частота асимметричного колебаний возрастает, а симметричного убывает. В спектре анализируемого комплекса проявилась интенсивная полоса симметричного валентного колебания группы COO^- при 1375 см^{-1} . А также проявляется пик при 1600 см^{-1} соответствующий валентным колебаниям карбонильной группы. Это свидетельствует о том, что ацетатная группа монодентатно присоединена к центральному атому.

В ИК спектре комплекса валентные колебания аминогруппы остаются неизменными по отношению к свободному лиганду, имея уширенные сигналы с максимумами при 3080 и 3280 см^{-1} . Таким образом, согласно данным ИК-спектроскопии комплексов Co(II) , Ni(II) , Zn(II) ацетатный ион является монодентатно координированным к центральному атому в виде ацидолиганда. Выводы, сделанные из данных ИК - спектры, однозначно подтверждены результатами рентгеноструктурного анализа комплекса $\text{CoL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Расшифровка ИК-спектра $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ показала, что значительным изменениям подвергаются полосы поглощения симметричных валентных колебаний связи $\text{C}=\text{N}$ цикла при 1628 см^{-1} смещаясь в низко-частотную область 1612 см^{-1} с разницей на $\sim 16\text{ см}^{-1}$ по сравнению с положением в ИК- спектре свободного лиганда. Также в ИК- спектре комплекса в отличие от спектра свободного лиганда в области при 1574 см^{-1} и 1409 см^{-1} проявляются новые полосы, отнесенные, к колебаниям карбоксильных групп $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$, соответственно [13]. Когда происходит ионизация, приводящая к образованию группы COO^- , возможен резонанс между двумя связями $\text{C}-\text{O}$ с последующим исчезновением полос $\text{C}=\text{O}$. Отсутствие интенсивной полосы поглощения валентного колебания карбонильной группы в области $1630-1750\text{ см}^{-1}$ [14], свидетельствует об отсутствии связи $\text{C}=\text{O}$ в соединении, что так же свидетельствует о том, что в комплексе ацетата меди оба кислорода односторонне соединены с металлом. Полосы при 1265 см^{-1} и 1157 см^{-1} отнесены к валентным колебаниям связи $\text{C}-\text{O}$. В ИК-спектре комплекса в отличие от спектра свободного лиганда в низкочастотной области при 552 см^{-1} и 419 см^{-1} проявляются новые полосы, отнесенные, к колебаниям связей $\text{M}-\text{O}$ и $\text{M}-\text{N}$ [9] (рис. 5 б).

Таким образом, согласно данным ИК-спектроскопии комплексов Cu(II) , ацетатный ион является бидентатно координированным к центральному атому в виде ацидолиганда, которые подтверждены результатами рентгеноструктурного анализа комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$.

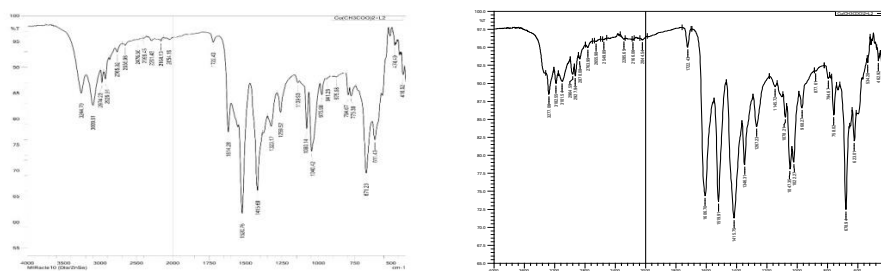


Рис. 5. ИК спектры комплексов $[\text{CoL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (а) и $[\text{Cu}_2\text{L}_4(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ (б)

Сопоставляя ИК спектры L и его комплексы с хлоридами, ацетатами и нитратами металлов, можно сказать, что в общем значительным изменениям подвергается положение полос симметричных валентных колебаний связи $\text{C}=\text{N}$ и валентных колебаний связи $=\text{N}-\text{N}=\text{}$ гетероцикла, которые при переходе от L к комплексам смещаются для первых в область низких частот на $6-20\text{ см}^{-1}$ и на $5-58\text{ см}^{-1}$ - для вторых (табл. 2.). Полосы асимметричных валентных колебаний связи $\text{C}=\text{N}$ смещаются в область низких частот на $5-38\text{ см}^{-1}$. Такую картину, по-видимому, можно объяснить смещением электронной плотности при комплексообразовании по одному из атомов азота триадиазольного кольца (рис. 5).

Положение полосы валентных колебаний связи $\text{S}-\text{C}$ остается неизменным, располагаясь в области $690-673\text{ см}^{-1}$. Валентные колебания аминогруппы также остаются неизменными в области 3257 см^{-1} , но в ИК спектре комплексов эти полосы более разрешены и имеют максимумы при 3230 и 3305 см^{-1} . Полосы, появившиеся в ИК спектрах комплексов при $412 - 443\text{ см}^{-1}$, согласно [9], отнесены к валентным колебаниям связи $\text{N}-\text{M}$. Отсюда можно сделать вывод, что координация гетероциклических лигандов происходит за счет эндоциклических атомов азота.

При этом, поскольку на основании данных ИК трудно определить, какой из эндоциклических атомов азота координируется, можно, основываясь на результатах РСА, полученных нами ранее для комплексов Co(II) и Cu(II) [10, 11, 12], с большой долей вероятности утверждать, что и в случае синтезированных здесь комплексов координация осуществляется через эндоциклический атом азота, расположенный в 3-положении к сильному электронодонорному заместителю - экзоциклической аминогруппе.

Основные характеристические полосы поглощения в ИК спектрах синтезированных комплексов представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Основные частоты в ИК-спектрах L и его комплексов (см^{-1})

Соединение	$\nu_s(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{N})$	νNH_2	$\nu(\text{C}-\text{S})$	δNH_2	$\text{M}-\text{N}$	$\text{M}-\text{O}$
L	1620	1419	1045	3257	673	1523		
$[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]$	1604	1450	1026	3242	698	1517	433	
$[\text{CoL}_2(\text{NO}_3)_2]$	1610	1442	1018	3305	675	1525	420	557
$[\text{CoL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	1614	1415	1040	3244	671	1520	416	556
$[\text{NiL}_2\text{Cl}_2]$	1600	1448	1027	3230	642	1523	418	
$[\text{NiL}_2(\text{NO}_3)_2]$	1612	1442	1026	3294	646	1517	414	472
$[\text{NiL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	1613	1413	1024	3265	667	1516	422	561
$[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$	1611	1456	1034	3231	640	1519	443	
$[\text{CuL}_2\text{NO}_3]_2$	1624	1529	1026	3286	644	1529	416	557
$[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$	1606	1415	1022	3277	678	1519	412	534
$[\text{ZnL}_2\text{Cl}_2]$	1609	1413	1041	3263	675	1517	418	
$[\text{ZnL}_2(\text{NO}_3)_2]$	1631	1448	1026	3284	678	1521	412	455
$[\text{ZnL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	1613	1414	1020	3261	673	1521	425	560

Анализ дериватограмм комплексов показал, что для всех соединений термическая деструкция в интервале температур начинается с 100 °С и заканчивается 600 °С. На кривых ДТГА этот процесс отмечен рядом эндо- и экзоэффектов обусловленных разрывом старых химических связей и образованием новых.

На термогравиграммах комплексов хлоридных солей металлов, в области 100-200°С обнаружены эндоэффекты, относящиеся к отщеплению органического радикала от молекулы лиганда с 20%-ной потерей массы (рис. 6). Следующие кривые с эндотермическим эффектом происходят вследствие потери массы при разрушении тиadiaзольных фрагментов при температуре 270 °С.

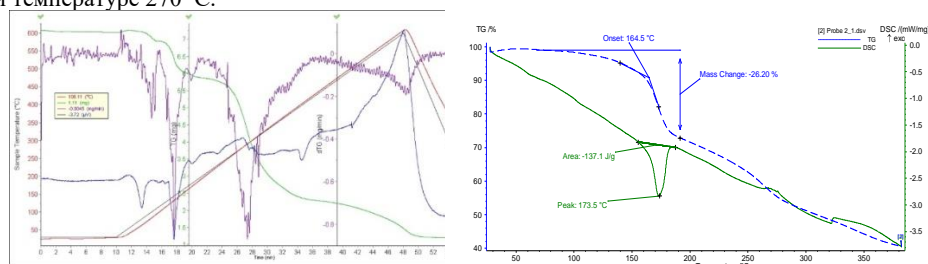


Рис. 6. Термограммы комплексных соединения $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]$ (слева) и $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ (справа)

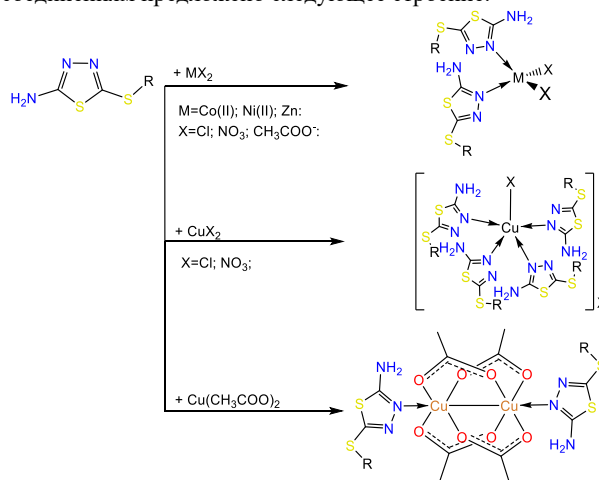
Термическое исследование комплекса $[\text{CuL}_4(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ проводилось в температурном интервале от 20 до 400 °С. В этом интервале на кривой ТГ наблюдается участок потери веса с экзотермическим процессом от 213 °С до 227 °С, с убылью массы 76,85% (пик DSC при $T_{\text{max}} = 218,4$ °С соответствует удалению четырех молекул лиганда из молекулы комплекса). Энтальпия этого процесса составляет $-323,9$ Дж/г соответственно.

На термогравиграммах комплексов нитратных солей металлов, в области 80-200°С обнаружены экзоэффекты, относящиеся к разложению нитратных ионов с потерей массы 16 %, что соответствует потере массы двух молей NO_2 от общей массы комплекса. Нужно отметить, что в этих температурных интервалах не обнаружены эндоэффекты, которые соответствуют дегидратации молекулы воды из внутренних или внешних сфер комплексов. Это свидетельствует о том, что в комплексах отсутствует координационная и кристаллизационная вода.

Последние эффекты на термогравиграммах синтезированных комплексов при 550-600 °С обусловлены образованием оксидов металлов. Таким образом, данные термических исследований подтвердили правомерность предложенных на основании результатов элементного анализа и спектроскопических исследований формул синтезированных комплексов.

Заключение: Разработана методика и синтезированы 12 новых комплексных соединений различного состава $\text{M:L}=1:2; 1:4; 1:1$ хлоридных, нитратных, ацетатных солей Co(II) , Ni(II) , Cu(II) и Zn с гетероциклическим лигандом 2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиадиазолом, при этом полидентатный лиганд проявляет монодентатность с образованием преимущественно нейтральных и катионных моноядерных комплексов, а также биядерного комплекса с ацетатом меди.

По результатам анализов SEM и EDX, рентгенофлуоресцентного, термического и ИК-спектроскопии синтезированным комплексным соединениям предложено следующее строение:



ЛИТЕРАТУРА

1. Abdel-Wahab B. F., Abdel-Aziz H. A., Ahmed E. M. Synthesis and antimicrobial evaluation of some 1,3-thiazole, 1,3,4-thiadiazole, 1,2,4-triazole, and 1,2,4-triazolo[3,4-b][1,3,4]-thiadiazine derivatives including a 5-(benzofuran-2-yl)-1-phenylpyrazole moiety // Monatshefte Für Chemie - Chemical Monthly, 2008.-140(6), 601–605.
2. Казаншвили Ю.Г. Демидова М.А. Исследование анальгетической активности новых производных тиadiaзола // Современные проблемы науки и образования. 2012. - № 6, URL: www.science-education.ru/106-7306.
3. Joseph A., Shah C. S., Kumar S. S., Alex A. T., Maliyakkal N., Moorkoth S., & Mathew J. E. Synthesis, in vitro anticancer and antioxidant activity of thiadiaazole substituted thiazolidin-4-ones // Acta Pharmaceutica, 2013.-63(3), 397–408.
4. Altıntop M.D., Sever B., Özdemir A., Ilgin S., Atlı Ö., Turan-Zitouni G. & Kaplancıklı Z.A. (2018). Synthesis and Evaluation of a Series of 1,3,4-Thiadiazole Derivatives as Potential Anticancer Agents // Anticancer Agents Med Chem. 18, 1606-1616.

5. Karaburun A., Acar Çevik U., Osmaniye D., Sağlık B., Kaya Çavuşoğlu B., Levent S., Kaplancıklı Z. Synthesis and Evaluation of New 1,3,4-Thiadiazole Derivatives as Potent Antifungal Agents // *Molecules*, 2018.-23(12), 3129.
6. Toshmurodov T.T., Ziyaev A.A., Elmurodov B.Zh., Ismailova D.S., Kurbanova E.R. Highly Selective Synthesis and Fungicidal Activity of the Novel 2-Alkylthio-5-Amino-1,3,4-Thiadiazoles // *Journal of Chemistry and Chemical Sciences*, 2016.-Vol.6(3), 199-204.
7. Казицына А.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Книга по Требованию. – 2013. – 264 с.
8. Kadirova S.A., Ishankhodzhaeva M.M., Parpiev N.A., Karimov Z., Tozhiboev A., Tashkhodzhaev B. A five-coordinate complex of copper chloride with 2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2007. – V. 77(10). – P. 1799–1801.
9. Накамото К. ИК- спектры неорганических и координационных соединений // М.: Мир, 1996. -204 с.
10. Torambetov B., Kadirova Sh., Toshmurodov T., Ashurov J., Parpiev N., A. Ziyaev. Crystal structure of tetra- μ -acetato-bis[(5-amino-2-methylsulfanyl-1,3,4-thiadiazole-*kN'*)copper(II)] // *Acta Crystallography Crystallographic Communications E Acta Cryst.* (2019). E75, 1239–1242. doi.org/10.1107/ S2056989019010272.
11. Торамбетов Б.С., Кадирова Ш.А., Абдиреймов А.Т.. Синтез и изучение методом рса комплекса бис(ацетато)-бис(2-амино-5-метилтио-1,3,4-тиадиазол) кобальта(II) // XVII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений», Россия, Кубанский государственный университет, г. Туапсе, 10 – 13 сент., – 2020, – С. 302–303.
12. Торамбетов Б.С., Кадирова Ш.А., Хайруллаев Г.У., Парпиев Н.А. Синтез и исследование структуры пятикоординационного комплекса хлорида Cu(II) с 2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиадиазолом // “Композитционные материалы” Научно-технический и производственный журнал. Узбекистан, 2020. №3. – С. 19-24
13. Mathey Y., Greig D.R., Shriver D. F. Variable-temperature Raman and infrared spectra of the copper acetate dimer $Cu_2(O_2CCH_3)_4(H_2O)_2$ and its derivatives // *Inorganic Chemistry*. – 1982. – V. 21(9). – P. 3409 – 3413. <https://doi.org/10.1021/ic00139a028>.
14. Bellamy L.J. The Infra-red spectra of complex molecules // Methuen. – 1975. London.



УДК: 547.458.88: 547.495.9

Олий АХМЕДОВ,

PhD, ст. науч. сотр., Институт биоорганической химии им. акад. А.С. Садыкова Академии наук Республики Узбекистан

E-mail: akhmedov.oliy@gmail.com

Шавкат ШОМУРОТОВ,

док. хим. наук, вед. науч. сотр., Институт биоорганической химии им. акад. А.С. Садыкова Академии наук Республики Узбекистан

E-mail: shsha@mail.ru

Аббасхан ТУРАЕВ,

док. хим. наук, акад., гл. науч. сотр., Институт биоорганической химии им. акад. А.С. Садыкова Академии наук Республики Узбекистан

E-mail: abbaskhan@mail.ru

Под редакцией д.х.н., проф. Ощепковой Ю.И.

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГУАНИДИНА К ПЕКТИНОВЫМ ПОЛИСАХАРИДАМ И НЕКОТОРЫМ ИХ ПРОИЗВОДНЫМ РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Аннотация

Разработаны методы химического присоединения гуанидиновых фрагментов к макромолекулам пектиновых полисахаридов и их некоторых производных, содержащих реакционно-способные альдегидные группы. Найдены условия реакции, позволяющие синтезировать продукты, отличающиеся структурой, составом и другими характеристиками. Доказано, что химическое связывание гуанидина с полисахаридными молекулами может быть осуществлено посредством азометиновых, аминных и ионных связей.

Ключевые слова: полисахариды, пектин, гуанидин, азометиновые связи, химическое восстановление, комплекс.

TURLI KIMYOVIY BOG‘LAR ORQALI GUANIDINNI PEKTIN POLISAHARIDLARI VA ULARNING BA‘ZI HOSILALARIGA BIRIKTIRISH

Annotatsiya

Pektin polisaharidlari va ularning reaksiya-faol aldegid guruhlari tutgan hosilalari makromolekulariga guanidin fragmentini kimyoviy bog‘lash usullari ishlab chiqildi. Strukturasi, tarkibi va boshqa xususiyatlari bilan farq qiladigan mahsulotlar sintez qilish sharoitlari aniqlandi. Guanidinni polisaharid molekulariga kimyoviy bog‘lashning azometin, amin va ion bog‘lari orqali amalga oshirish mumkinligi isbotlandi.

Kalit so‘zlar: polisaharidlar, pektin, guanidin, azometin bog‘lari, kimyoviy qaytarilish, kompleks.

ADDITION OF GUANIDINE TO PECTIN POLYSACCHARIDES AND SOME OF THEIR DERIVATIVES BY VARIOUS TYPES OF CHEMICAL BONDS

Abstract

Methods for the chemical addition of guanidine fragments to macromolecules of pectin polysaccharides and some of their derivatives containing reactive aldehyde groups were developed. Reaction conditions were found that make it possible to synthesize products that differ in structure, composition, and other characteristics. It was proven that the chemical binding of guanidine to polysaccharide molecules could be carried out through azomethine, amine, and ionic bonds.

Key words: polysaccharides, pectin, guanidine, azomethine bonds, chemical reduction, complex.

Введение. Актуальной задачей химии высокомолекулярных соединений считается разработка и исследование новых макромолекулярных систем, предназначенных для применения в медицине и фармакологии. Среди различных классов высокомолекулярных соединений, синтезируемых для этих целей, в центре внимания находятся водорастворимые полимерные производные гуанидина, большинство из которых, как известно, обладают эффективными антимикробными свойствами и не относятся к разряду токсичных веществ [1,2]. На сегодняшний день трансформация гуанидина из низкомолекулярного в полимерное состояние осуществляется на основе реакции сополимеризации при участии диаминов [3-5]. В данном подходе синтеза такие свойства конечных продуктов, как молекулярная масса, плотность заряда, сродство к растворителю, строение, удается регулировать путем изменения условий реакции или подбором длины исходного углеводородного радикала.

Несмотря на имеющийся громадный массив исследований, касающихся получения полигуанидиновых соединений, работы в области синтеза биологически активных производных полисахаридов, содержащих в структуре гуанидиновые группы, практически отсутствуют. Поэтому синтез и систематическое исследование таких макромолекулярных систем представляет определенную теоретическую и практическую ценность, как для развития химии физиологически активных полимеров, так и для создания новых малотоксичных лекарственных препаратов

широкого спектра антимикробного действия. Необходимо отметить, что введение в мономерные единицы полисахаридов гуанидиновых фрагментов может открыть возможность получения новых полимерных производных, обладающих физиологически активными свойствами.

Целью работы являлась разработка методов химического присоединения гуанидиновых фрагментов к макромолекулам пектиновых полисахаридов и их некоторых производных.

Материалы и методы. В работе использованы: коммерческий цитрусовый пектин со степенью этерификации >55% и средней молекулярной массой 162 кДа; гуанидин углекислый квалификации х.ч.; гуанидин гидрохлорид квалификации х.ч.; боргидрид натрия (Sigma-Aldrich) - белый кристаллический порошок с массовой долей основного вещества $\geq 99\%$; натрий йоднокислый мета (ТУ 6-09-02-54-74) квалификации ч.д.а.

Периодатное окисление цитрусового пектина. 0.01 моль цитрусового пектина растворяли в 100 мл воды. После растворения полисахарида добавляли 200 мл ацетатного буфера (рН 4.25) и 0.2 н раствора NaIO_4 при молярном соотношении пектин: IO_4^- =1:1.5. Смесь оставляли перемешиваться на 1-4 ч при комнатной температуре. Реакцию периодатного окисления завершали добавлением 15 мл этиленгликоля. По окончании реакции смесь диализовали против дистиллированной воды до отрицательной реакции на ионы IO_4^- и IO_3^- . Конечные продукты, выделенные сублимационной сушкой, анализировали методом йодометрического титрования [6]. Степень окисления диальдегидпектина (ДАП), найденная титрованием, составила 18-47 моль%.

Химическая модификация гуанидина с ДАП. В стакан объемом 250 мл помещали 0.01 моль ДАП со степенью окисления 18-47 моль%, затем добавляли 100-150 мл воды, после растворения ДАП, при постоянном перемешивании на магнитной мешалке, вливали раствор, содержащий 0.1-0.35 моль $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NH} \times 1/2 \text{H}_2\text{CO}_3$. Реакция конденсации протекала при 20°C в течение 1 ч и рН 6.0-11.0. В конце добавляли 0.5 М раствор HCl и доводили рН реакционной среды до 6.5-6.7. Образовавшиеся продукты выделяли путем сублимации воды из предварительно замороженного диализованного водного раствора в мешках с пределом пропускания по белку 5000 Да. Количество гуанидина в образцах определяли методом ацидиметрического титрования [7].

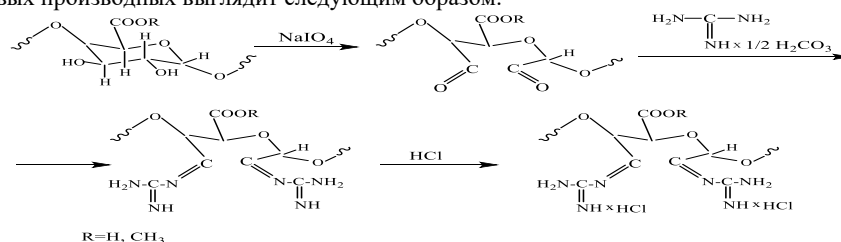
Химическое восстановление азометиновых связей гуанидинсодержащих производных пектина. Трансформацию азометиновых связей в гуанидинсодержащих производных пектина проводили следующим образом: 1 г образца растворяли в 50 мл воды и добавляли фосфатный буфер с рН 8.5. Далее в реакционную смесь вводили свежеприготовленный водный раствор NaBH_4 , восстанавливающего реагента брали в 2-кратном молярном избытке (0.25 г) в расчете на 1 моль гуанидинсодержащего элементарного звена полисахарида. Реакция восстановления продолжалась 5 ч, при $t=20^\circ\text{C}$ и постоянном перемешивании. В конце добавляли 0.5 М раствор HCl и доводили рН раствора до 6.2-6.5. Полученный раствор диализовали против дистиллированной воды в течение 24 ч (с трехкратной сменой диализной воды). Диализат подвергали сублимационной сушке, затем анализировали на содержание азота. Для обоснования прохождения реакции восстановления лабильных азометиновых связей до прочных $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ связей, образец подвергали гидролизу в течение 24 ч при значении рН 8.5.

Метод получения пектата натрия. 50 г цитрусового пектина растворяли в 1 л воды. Далее в образовавшийся раствор медленно добавляли 1% раствор NaOH до значения рН 8.8-9.0 и выдерживали 2 ч при $55-60^\circ\text{C}$. Полученный пектат натрия осаждали ацетоном, многократно промывали 75% этанолом и сушили при $45-50^\circ\text{C}$ [8]. Контроль за состоянием карбоксильных функциональных групп при получении пектата натрия проводился методом ИК-спектроскопии в области валентных колебаний группы $-\text{COO}^-$ ($1600-1800 \text{ cm}^{-1}$).

Получение комплексов гуанидина с пектатом натрия. Для установления предельного связывания гуанидина проведена серия экспериментов с различным соотношением пектата натрия и низкомолекулярного агента. Полимерные соли гуанидина синтезировали в водной среде по методике, которая состояла в следующем: к водному раствору пектиновой соли добавляли гуанидин гидрохлорид при молярном соотношении $-\text{COONa}:(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NH}=1:0.5-4$ моль. Раствор оставляли перемешиваться на 0.25-5 ч при комнатной температуре. Далее целевой раствор подвергали диализу в течение 24 ч (с трехкратной сменой диализной воды) в мешках с пределом пропускания по белку 5000 Да. Продукты реакции отделяли путем сублимационной сушки. Характеристическую вязкость пектата натрия и полученных комплексов определяли путем измерения времени течения растворов в вискозиметре Уббелюде [9]. В качестве растворителя использовали 1% раствор NaCl . Время течения растворов для каждого образца измерялось трижды. Количественное содержание гуанидина вычисляли методом УФ-спектроскопии при $\lambda_{\text{max}}=195 \text{ nm}$ [10].

ИК-спектры всех синтезированных соединений снимали на ИК-спектрометре Vector-22 в области длин волн $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ в таблетках KBr (3 мг образца/300 мг KBr). Количество азота во всех образцах вычисляли на элементном анализаторе марки Eura EA (Italy).

Результаты и обсуждение. Химическое присоединение гуанидина к макромолекулам окисленного пектина происходит через реакцию нуклеофильного замещения. В конечном счете после завершения реакции должны образоваться продукты, в которых первичные аминогруппы гуанидина связаны с электрофильными альдегидными группами модифицированного пектина посредством легко гидролизующихся азометиновых связей ($-\text{C}=\text{N}-$). Полная схема синтеза азометиновых производных выглядит следующим образом:



Для определения оптимальных условий реакции и предельного количества гуанидина, приходящегося на единицу мономерного звена диальдегидпектина, нами была проведена серия экспериментов, результаты которых представлены в таблице 1.

Таблица 1

Влияние условий проведения реакции на состав продуктов взаимодействия ДАП с гуанидином ($\tau=1$ ч; $t=20^\circ\text{C}$)

№	Степень окисления ДАП, моль%	Молярное соотношение ДАП:(H ₂ N) ₂ C=NH	pH среды	Содержание азота, %	Степень замещения, моль%	Содержание гуанидина, %
1	18	1:2	11.0	4.1±0.64	18.5±2.6	4.6±1.1
2	18	1:2	9.5	5.8±0.75	27±4.0	6.8±1.0
3	18	1:2	9.0	7.0±0.48	31±3.3	8.5±0.8
4	18	1:3	9.0	9.1±0.67	44±3.5	11.2±0.9
5	33	1:2	9.5	11.0±0.45	53±2.7	14.1±1.2
6	33	1:3	8.0	8.7±0.53	41±3.0	10.2±0.7
7	47	1:3	9.0	20.6±1.5	113±6.0	30.8±2.3
8	47	1:4	9.0	21.4±2.0	115±5.0	32.0±1.6
9	47	1:3	7.5	8.1±2.6	39±4.0	9.5±1.0
10	47	1:3	6.0	5.2±0.58	25±3.1	6.4±0.8

Исходя из сравнительных данных, представленных в таблице 1, можно сделать следующие заключения:

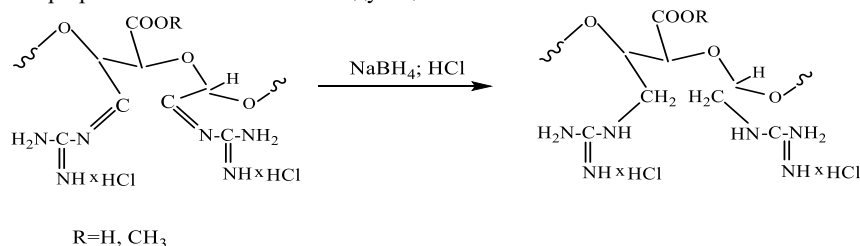
-количественное содержание гуанидина в продуктах реакции и степень замещения альдегидных групп молекулами гуанидина зависит от pH среды. При этом наиболее оптимальной средой для химической фиксации гуанидина к макромолекулам окисленного пектина является pH 9.0;

-число альдегидных групп в окисленном пектине оказывает непосредственное влияние на состав конечных продуктов. Соответственно, с увеличением содержания -CHO групп в модифицированном пектине возрастает степень замещения и содержание гуанидина в конечных продуктах;

-предельное связывание гуанидина с мономерной единицей окисленного пектина происходит при молярном соотношении ДАП:(H₂N)₂C=NH×1/2H₂CO₃=1:3. Дальнейшее увеличение концентрации гуанидина в реакционной среде незначительно влияет на состав продуктов реакции.

ИК-спектр гуанидинпектина содержал полосы максимума в областях 3354 и 3168 см⁻¹ (-OH), 1660 см⁻¹ (-C=N-), 1560 см⁻¹ деформационное колебание (-NH₃⁺), 1442 см⁻¹ δ_{as}(CH₃)_E и 1367 см⁻¹ δ_s(CH₃)_E.

Образовавшиеся лабильные азотиновые связи между гуанидином и альдегидными группами ДАП могут быть стабилизированы в щелочной среде в присутствии боргидрида натрия. При таких условиях следует учитывать тот факт, что восстановление азотиновых связей в щелочной среде может сопровождаться одновременным их расщеплением и снижением начальной степени замещения образца. В связи с этим нами проведено химическое восстановление азотиновых связей при pH 8.5 в течение 5 ч по следующей схеме:



Результаты исследования показали, что при химическом восстановлении азотиновых связей при значении pH 8.5 и продолжительности 5 ч происходит уменьшение исходной степени замещения образца с 113±6.0 до 92±3.5 моль%. При этом нужно отметить, что при проведении химического восстановления в течение 5 ч происходит глубокая трансформация азотиновых связей в прочие аминные связи. Поскольку конечная степень замещения образца, прошедшего химическое восстановление, согласно результатам гидролиза, составляет 85±2.3 моль%.

Присутствие комплексообразующих -COO⁻ групп в пектиновых полисахаридах, а также наличие аминных групп в структуре гуанидина предопределяет возможность фиксации низкомолекулярного фрагмента к макромолекулярной цепи посредством ионных связей. Исходя из этих особенностей, нами были получены комплексы гуанидина с пектиновыми полисахаридами. Результаты этой части исследования представлены в таблице 2.

Таблица 2

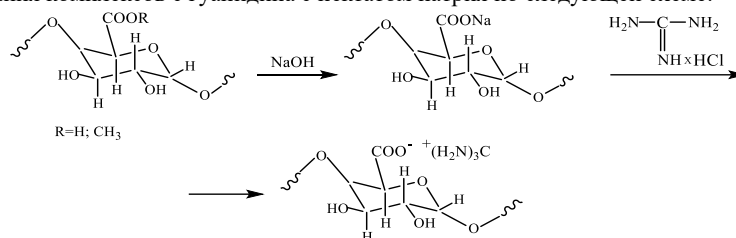
Влияние молярного соотношения гуанидина на его содержание в составе продуктов реакции ($\tau=5$ ч; $t=20^\circ\text{C}$)

№	Молярное соотношение -COONa:(H ₂ N) ₂ C=NH×HCl	Содержание азота, %	Степень замещения, моль%	Содержание гуанидина, %	[η], дл/г
1	1:0.5	2.8±0.73	13.7±3.4	3.8±1.0	3.10±0.12
2	1:1	5.2±0.80	26.4±4.5	6.7±1.15	2.85±0.10
3	1:2	7.8±1.06	41.1±3.2	10.3±1.42	2.54±0.09
4	1:4	10.2±0.93	53.0±4.4	13.8±1.26	2.48±0.10

Примечание. Характеристическая вязкость [η] пектата натрия составила 3.47±0.10 дл/г

Как следует из результатов, представленных в таблице 2, при увеличении количества гуанидина от 0.5 до 2 моль на моль функциональных групп пектата натрия происходит значительное возрастание степени замещения и количественного содержания гуанидина в продуктах реакции. При дальнейшем увеличении молярного количества гуанидина от 2 до 4 моль на моль -COONa групп показатели состава полученных комплексов изменяются незначительным образом. К полученным данным следует добавить, что с увеличением содержания гуанидиновых молекул в полисахаридной цепи наблюдается снижение характеристической вязкости полученных комплексов. По

нашему мнению, такое явление может быть связано с происходящей компактизацией макромолекул полисахаридной матрицы после образования комплексов с гуанидина с пектатом натрия по следующей схеме:



В ИК-спектрах исследованных образцов с различным содержанием гуанидина по сравнению с исходным полисахаридом наблюдалось смещение полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям -COO^- групп пектата натрия. ИК-спектры полученных комплексов содержали колебание ионизированной группы -COO^- в области $1630\text{-}1642\text{ см}^{-1}$. Тогда как колебание -COO^- группы в пектате натрия соответствовало полосе поглощения при 1623 см^{-1} . Разница в интенсивности полос поглощения являлась доказательством о произошедшем комплексобразовании.

Вывод. Таким образом, в результате проведенных исследований впервые разработаны методы присоединения гуанидиновых фрагментов к макромолекулам пектиновых полисахаридов и их реакционно-способных производных различным типом химической связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Qian L., Guan Y., He B., Xiao H. Modified guanidine polymers: Synthesis and antimicrobial mechanism revealed by AFM. *Polymer*. 2008. V.49(10). P.2471-2475.
2. Gilbert P., Moore L.E. Cationic antiseptics: diversity of action under a common epithet (A Review) // *Journal of Applied Microbiology*. 2005. V.99(4). P.703-715.
3. Григорьева М.Н., Стельмах С.А., Астахова С.А., Центр И.М., Базарон Л.У., Батоев В.Б., Могнонов Д.М. Синтез сополимеров гидрохлоридов полиалкилгуанидинов и их антибактериальная активность в отношении условно-патогенных микроорганизмов *Escherichia coli* и *Bacillus cereus* // *Химико-фармацевтический журнал*. 2015. Т.49. №2. С.29-33.
4. Стельмах С.А., Базарон Л.У., Могнонов Д.М. О механизме поликонденсации гексаметилендиамина и гуанидин гидрохлорида // *Журнал прикладной химии*. 2010. Т.83. Вып.2. С.244-246.
5. Zhang Y., Jiang J., Chen Y. Synthesis and antimicrobial activity of polymeric guanidine and biguanidine salts // *Polymer*. 1999. V.40(22). P.6189-6198.
6. Туник Т.В., Немченко У.М., Ганенко Т.В., Юринова Г.В., Джоиев Ю.П., Сухов Б.Г., Злобин В.И., Трофимов Б.А. Синтез и спектральная охарактеризация новых биоразлагаемых производных арабиногалактана для диагностики и терапии // *Известия РАН. Серия физическая*. 2019. Т.83(3). С. 408-414.
7. Губен-Вейль. Методы органической химии. М., 1967. Т.2. 1032 с.
8. Minzanova S.T., Mironov V.F., Mironova L.G., Nizameev I.R., Kholin K.V., Voloshina A.D., Kulik N.V., Nazarov N.G., Milyukov V. A. Synthesis, Properties, and Antimicrobial Activity of Pectin Complexes with Cobalt and Nickel // *Chemistry of Natural Compounds*. 2016. V.52. P.26-31.
9. Muhidinov Z.K., Fishman M.L., Avloev K.K., Norova M.T., Nasridinov A. S., Khalikov D.K. *Polymer Science Series A*. 2010. V.52(12). P.1257-1263.
10. Шаталов Д.О. Разработка и стандартизация методов контроля качества, разветвленного олигогексаметиленгуанидин гидрохлорида: дисс. канд. фарм. наук. М., 2015. 137 с.



Гулсанам БОЛТАЕВА,
Соискатель Национального университета Узбекистана
E-mail: bgulsanam@gmail.com
Орифжон КОДИРОВ,
Докторант Национального университета Узбекистана
E-mail: oqsh@bk.ru

COMPARATIVE STUDY OF THE FATTY ACID COMPOSITION OF VARIOUS FATS AND OILS BY THE METHODS OF PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS

Annotation

The purpose of the study is a comparative study of fatty acid compositions and physicochemical properties of fatty acids of various fats and oils. The study of mainly qualitative and quantitative compositions of fatty acids in order to synthesize nonionic surfactants based on them. The conditions for the complete hydrolysis of fats and oils have been studied. The main influencing factors, temperature, solution environment, pH value, concentration, solution exposure time, reagents, etc. are indicated. and their optimal values for the hydrolysis process.

Ключевые слова: жиры, масла, кокос, хлопок, подсолнечник, животный жир, курдюк, жирные кислоты, гидролиз, щелочь, кислота, ПАВ, синтез, СМС.

Keywords: fats, oils, coconut, cotton, sunflower, animal fat, fat tail, fatty acids, hydrolysis, alkali, acid, surfactant, synthesis, SMS.

TURLI YOG‘LAR VA MOYLARNING YOG‘ KISLOTALARI TARKIBINI FIZIKO-KIMYOVIY TAHLIL USULLARI BILAN QIYOSIY O‘RGANISH

Annotatsiya

Tadqiqotning maqsadi – turli yog‘lar va yog‘larning yog‘ kislotalarining yog‘ kislotalari tarkibi va fizik-kimyoviy xususiyatlarini qiyosiy o‘rganish. Yog‘ kislotalarining asosan sifat va miqdoriy tarkibini ular asosida noionik sirt faol moddalarni sintez qilish uchun o‘rganish. Yog‘ va yog‘larning to‘liq gidrolizlanishi shartlari o‘rganildi. Asosiy ta‘sir etuvchi omillar, harorat, eritma muhiti, pH qiymati, konsentratsiya, eritmaning ta‘sir qilish vaqti, reagentlar va boshqalar ko‘rsatilgan. va ularning gidroliz jarayoni uchun optimal qiymatlari.

Kalit so‘zlar: yog‘lar, yog‘lar, kokos, paxta, kungaboqar, hayvon yog‘i, yog‘ dum, yog‘ kislotalari, gidroliz, ishqor, kislota, sirt faol modda, sintez, SMS.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА РАЗЛИЧНЫХ ЖИРОВ И МАСЕЛ МЕТОДАМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Аннотация

Цель исследования – сравнительное изучение жирно кислотного составов и физико-химических свойств жирных кислот различных жиров и масел. Исследована условия полного гидролиза жиров и масел. Указана основные влияющие факторы, температура, среда раствора, значение pH, концентрация, время выдержки раствора, реагенты и т.д. и их оптимальные значения на процесс гидролиза.

Введение. Жирные кислоты - алифатические одноосновные карбоновые кислоты с открытой цепью, содержащиеся в этерифицированной форме в жирах, маслах и восках растительного и животного происхождения. Жирные кислоты, как правило, содержат неразветвленную цепь из четного числа атомов углерода (от 4 до 24, включая карбоксильный) и могут быть как насыщенными, так и ненасыщенными [1-3].

В более широком смысле этот термин иногда используется, чтобы охватить все ациклические алифатические карбоновые кислоты, а иногда этим термином охватывают и кислоты с различными циклическими радикалами [4-7].

Объектами исследования было выбрано масло семян подсолнечника, масло хлопковая, кокосовая масла, животный жир и курдючный жир. Для определения качественно-количественного химического состава жиров и масел использовали хромато-масс-спектрометрический метод анализа, анализ проводился на хромато-масс-спектрометре «Agilent Technology» GC 7890B / MS 7000D. Определение жирнокислотного состава исследуемых масел проводили методом хромато-масс-спектрометрического анализа метил эфиров жирных кислот [8].

Литературный обзор. Жирные кислоты можно условно поделить на низшие (до семи атомов углерода), средние (восемь - двенадцать атомов углерода) и высшие (более двенадцати атомов углерода). Карбоновые кислоты могут содержать циклические группы: циклопропановые, циклопропеновые, циклопентиловые, циклопентениловые, циклогексидовые, циклогексениловые, фурановые, иногда их относят тоже к жирным кислотам [9].

Под незаменимыми понимаются те жирные кислоты, которые не могут быть синтезированы в организме. Для человека незаменимыми являются кислоты, содержащие по крайней мере одну двойную связь на расстоянии более девяти атомов углерода от карбоксильной группы.

Жирные кислоты при комнатной температуре подвергаются автоокислению и прогорканию. При этом они разлагаются на углеводороды, кетоны, альдегиды и небольшое количество эпоксидов и спиртов. Тяжёлые металлы, содержащиеся в небольших количествах в жирах и маслах, ускоряют автоокисление. Чтобы избежать этого, жиры и

масла часто обрабатываются хелатирующими агентами, такими как лимонная кислота.

Незаменимые жирные кислоты - ряд полиненасыщенных жирных кислот, которые принимают значительное участие в метаболизме животных и человека. Организм способен преобразовывать кислоты одного класса в другой, но не способен синтезировать оба класса из более простых веществ, поэтому они обязательно должны присутствовать в пище, подобно микроэлементам; это было показано ещё в 1930 году.

Методы исследования. Лабораторную пробу растительного масла или предварительно расплавленного твердого растительного масла или животного жира, тщательно перемешивают. Отобранную от лабораторной пробы навеску масла массой 0,1 г помещают в стеклянную пробирку и растворяют в 1 мл толуола. В полученный раствор вводят 1 мл алкилирующего раствора (BF₃ в метаноле). Нагревают в ультразвуковой ванне при температуре 60°C - 10 мин. Охлаждают при комнатной температуре. Затем приливают 1 мл бидистиллированной воды, тщательно перемешивают в течении 10 минут, дают отстояться 10 минут и после расслаивания фаз отбирают верхний слой на анализ, величина пробы 1 мкл. Анализ проводился на хромато-масс-спектрометре «Agilent Technology» GC 7890B / MS 7000D, с применением капиллярной колонки размером 30 м × 0,25 мм × толщина фазы 0,25 мкм (неподвижная фаза состоит из 5 % фенилметилсилоксана и 95 % диметилполисилоксана). Газ-носитель – водород [8].

Результаты и их обсуждения. Объекты исследования – жиры и масла подвергались кислотному и щелочному гидролизу для получения свободных жирных кислот и в целях изучения качественного и количественного анализа на содержание жирных кислот различных жиров и масел. Выбранные для исследования - масло семян подсолнечника, масло хлопковая, кокосовая масла, животный жир и курдючный жир – объекты тщательно очищали от не липидных веществ в щелочной среде гидролизовали и сильными электролитами разделяли от жидкости. Электролитом процесса служил водный раствор хлорида натрия.

В рис.1. показана хроматограмма жирных кислот масла семян подсолнечника и в таблице – 1 приведены результаты качественного и количественного анализа масс- спектрологии. Из хроматограммы видно, что жирные кислоты начали проявляться после пятой минуты, начало анализа на приборе GCMS. Интенсивные пики начали проявляться после двенадцатой минуты. Но общее количества ненасыщенных кислот составляет почти 90% от массы всего жирных кислот и линолевая кислота более 60% от массы всех жирных кислот.

Проведенные анализы совпадали с базой прибора более чем на 95% и это доказывает точность проведенных экспериментов и полученных данных.

В рис.2. показана хроматограмма жирных кислот хлопковой масла и в таблице – 2 приведены результаты качественного и количественного анализа масс- спектрологии. Из хроматограммы видно, что жирные кислоты начали проявляться после пятой минуты, начало анализа на приборе GCMS.

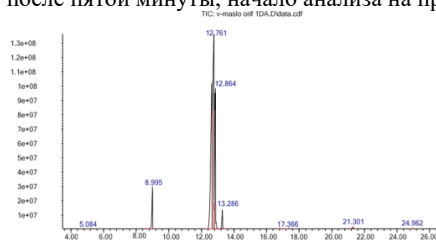


Рис.1. Хроматограмма жирных кислот масла семян подсолнечника.

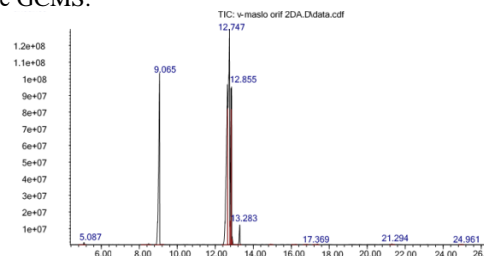


Рис.2. Хроматограмма жирных кислот хлопковой масла.

Таблица 1. Качественно-количественный анализ жирных кислот масла семян подсолнечника.

№	Наименование вещества	Число углерода и двойной связи	Количества, %	Совпадение с базой прибора
1.	Tetradecanoic acid	14:0	0,05	96
2.	Hexadecanoic acid	16:0	6,72	95
3.	9,12-Octadecadienoic acid	18:2	60,26	99
4.	9-Octadecenoic acid	18:1	28,64	99
5.	Octadecanoic acid	18:0	3,87	98
6.	Eicosanoic acid	20:0	0,18	96
7.	Docosanoic acid	22:0	0,21	95
8.	Docosahexaenoic acid	22:6	0,07	90
9.	Σ насыщенных кислот	-	11,03	-
10.	Σ ненасыщенных кислот	-	88,97	-

Интенсивные пики начали проявляться после двенадцатой минуты. В образце хлопковой масла определены семь видов жирных кислот, таких как миристиновая кислота, пальмитиновая кислота, линолевая кислота, олеиновая кислота, стеариновая кислота, арахидоновая кислота, бегеновая кислота из них два ненасыщенных и пять насыщенных кислот. Проведенные анализы совпадали с базой прибора более чем на 93% и это доказывает точность проведенных экспериментов и полученных данных.

В рис.3. показана хроматограмма жирных кислот кокосовой масла и в таблице – 3 приведены результаты качественного и количественного анализа масс- спектрологии. Из хроматограммы видно, что жирные кислоты начали проявляться после первой минуты, начало анализа на приборе GCMS.

Таблица 2. Качественно-количественный анализ жирных кислот хлопковой масла.

№	Наименование вещества	Число углерода и двойной связи	Количества, %	Совпадение с базой прибора
1.	Tetradecanoic acid	14:0	0,68	95
2.	Hexadecanoic acid	16:0	28,76	97
3.	9,12-Octadecadienoic acid	18:2	45,43	98
4.	9-Octadecenoic acid	18:1	21,42	96
5.	Octadecanoic acid	18:0	3,22	98
6.	Eicosanoic acid	20:0	0,40	95
7.	Docosanoic acid	22:0	0,09	93
8.	Σ насыщенных кислот	-	33,15	-
9.	Σ ненасыщенных кислот	-	66,85	-

Интенсивные пики начали проявляться после второй минуты. В образце кокосовой масла определены семь видов жирных кислот, таких как каприновая кислота, лауриновая кислота, миристиновая кислота, пальмитиновая кислота,

линолевая кислота, олеиновая кислота, стеариновая кислота из них два ненасыщенных и пять насыщенных кислот. Но общее количества насыщенных кислот составляет более 92% от массы всего жирных кислот и лауриновая кислота более 50% от массы всех жирных кислот. Проведенные анализы совпадали с базой прибора более чем на 90% и это доказывает точность проведенных экспериментов и полученных данных.

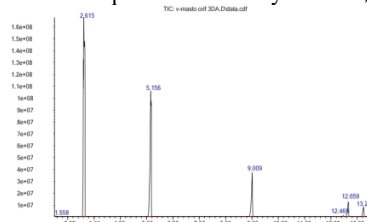


Рис.3. Хроматограмма жирных кислот кокосовой масла.

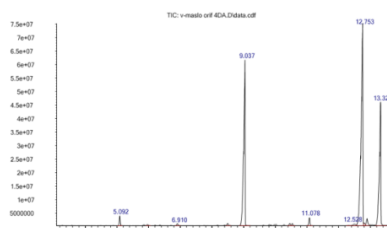


Рис.4. Хроматограмма жирных кислот курдючного жира.

В рис.4. показана хроматограмма жирных кислот курдючного жира и в таблице – 4 приведены результаты качественного и количественного анализа масс-спектропии. Из хроматограммы видно, что жирные кислоты начали проявляться после пятой минуты, начало анализа на приборе GCMS. Интенсивные пики начали проявляться после девятой минуты.

Таблица 3. Качественно-количественный анализ жирных кислот кокосовой масла.

№	Наименование вещества	Число углерода и двойной связи	Количества, %	Совпадение с базой прибора
1.	Decanoic acid	10:0	5,08	90
2.	Dodecanoic acid	12:0	50,58	90
3.	Tetradecanoic acid	14:0	25,51	97
4.	Hexadecanoic acid	16:0	8,69	96
5.	9,12-Octadecadienoic acid	18:2	1,18	98
6.	9-Octadecenoic acid	18:1	6,29	99
7.	Octadecanoic acid	18:0	2,97	95
8.	Σ насыщенных кислот	-	92,83	-
9.	Σ ненасыщенных кислот	-	7,17	-

Но общее количества насыщенных кислот составляет более 52% от массы всего жирных кислот и олеиновая кислота более 43% от массы всех жирных кислот. Проведенные анализы совпадали с базой прибора более чем на 91% и это доказывает точность проведенных экспериментов и полученных данных.

Таблица 4. Качественно-количественный анализ жирных кислот курдючного жира.

№	Наименование вещества	Число углерода и двойной связи	Количества, %	Совпадение с базой прибора
1.	Tetradecanoic acid	14:0	3,14	95
2.	Miristoleic acid	14:1	0,30	91
3.	Hexadecanoic acid	16:0	28,54	97
4.	Palmitoleic acid	16:1	1,16	92
5.	9,12-Octadecadienoic acid	18:2	3,13	95
6.	9-Octadecenoic acid	18:1	43,14	99
7.	Octadecanoic acid	18:0	20,29	98
8.	Σ насыщенных кислот	-	51,97	-
9.	Σ ненасыщенных кислот	-	48,03	-

В рис.5. показана хроматограмма жирных кислот внутреннего животного жира и в таблице – 5 приведены результаты качественного и количественного анализа масс-спектропии. Из хроматограммы видно, что жирные кислоты начали проявляться после пятой минуты, начало анализа на приборе GCMS. Интенсивные пики начали проявляться после девятой минуты. Но общее количества насыщенных кислот составляет более 70% от массы всего жирных кислот и стеариновая кислота более 45% от массы всех жирных кислот. Проведенные анализы совпадали с базой прибора более чем на 90% и это доказывает точность проведенных экспериментов и полученных данных.

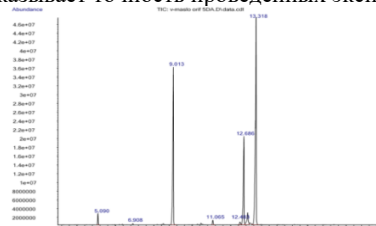


Рис.5. Хроматограмма жирных кислот внутреннего животного жира.

Таблица 5. Качественно-количественный анализ жирных кислот внутреннего животного жира.

№	Наименование вещества	Число углерода и двойной связи	Количества, %	Совпадение с базой прибора
1.	Tetradecanoic acid	14:0	1,67	93
2.	Miristoleic acid	14:1	0,30	90
3.	Hexadecanoic acid	16:0	24,32	97
4.	Palmitoleic acid	16:1	2,45	90
5.	9,12-Octadecadienoic acid	18:2	3,73	96
6.	9-Octadecenoic acid	18:1	22,33	99
7.	Octadecanoic acid	18:0	45,26	98
8.	Σ насыщенных кислот	-	71,25	-
9.	Σ ненасыщенных кислот	-	28,75	-

В таблице №6 приведены данные химического состава исследуемых жиров и масел для сравнения качественных и количественных показателей жирных кислот. В хлопковой и подсолнечной маслах сумма ненасыщенных кислот 66,85% и 88,97% соответственно преобладает суммы насыщенных кислот, а на остальных исследуемых образцах преобладает сумма насыщенных кислот.

Применение жирных кислот как сырья для производства разных ПАВ природа которых отличается. Например, анион активный и неионогенный ПАВ. ПАВы на основе жирных кислот используется в многих отраслях

промышленности. Амиды диэтаноламина жирных кислот как неионогенный со-ПАВ широко применяется для производства средств бытовой химии и косметических пена моющих средств.

Таблица 6. Сравнение химического состава исследуемых жиров и масел.

№	Наименование вещества	Число углерода и двойной связи	Формула эмпирическая	Количества, %				
				масла семян подсолнечника	хлопковая масла	кокосовая масла	курдючный жир	внутренний животный жир
1.	Decanoic acid	10:0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	-	-	5,08	-	-
2.	Dodecanoic acid	12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	-	-	50,58	-	-
3.	Tetradecanoic acid	14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0,05	0,68	25,51	3,14	1,67
4.	Miristoleic acid	14:1	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	-	-	-	0,30	0,30
5.	Hexadecanoic acid	16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	6,72	28,76	8,69	28,54	24,32
6.	Palmitoleic acid	16:1	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	-	-	-	1,16	2,45
7.	9,12-Octadecadienoic	18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	60,26	45,43	1,18	3,13	3,73
8.	9-Octadecenoic acid	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	28,64	21,42	6,29	43,14	22,33
9.	Octadecanoic acid	18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	3,87	3,22	2,97	20,29	45,26
10.	Eicosanoic acid	20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0,18	0,40	-	-	-
11.	Docosanoic acid	22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	0,21	0,09	-	-	-
12.	Docosahexaenoic acid	22:6	C ₂₂ H ₃₂ O ₂	0,07	-	-	-	-
13.	Σ насыщенных кислот			11,03	33,15	92,83	51,97	71,25
14.	Σ ненасыщенных кислот			88,97	66,85	7,17	48,03	28,75

В таблице №7 приведены справочные данные жирных кислот исследуемых образцов. При синтезе амидов диэтаноламина жирных кислот и определение оптимальных технологических параметров используется физико-химические, биологические и механические свойства сырья. В таблице приведен венечный вид, температуры плавления и кипения, вязкость, плотность, летальная доза 50, теплоемкость, растворимость, температура самовоспламенения, указаны число и места двойных связей в молекуле и т.д.

Заключение. Сравнительно исследован качественно-количественный химический состав природных жиров, масел растительного и животного происхождения.

Сравнено физико-химические свойства полученных жирных кислот, используемых при синтезе амидов диэтаноламина жирных кислот и определение оптимальных технологических параметров используется физико-химические, биологические и механические свойства сырья. В таблице приведен венечный вид, температуры плавления и кипения, вязкость, плотность, летальная доза 50, теплоемкость, растворимость, температура самовоспламенения, указаны число и места двойных связей в молекуле и т.д.

Применение жирных кислот как сырья для производства разных ПАВ природа которых отличается. Например, анион активный и неионогенный ПАВ. ПАВы на основе жирных кислот используется в многих отраслях промышленности. Амиды диэтаноламина жирных кислот как неионогенный со-ПАВ широко применяется для производства средств бытовой химии и косметических пена моющих средств.

ЛИТЕРАТУРА

1. *William W. Christie*. Fatty acids: natural alicyclic - structures, occurrence and biochemistry Архивная копия от 1 марта 2014 на Wayback Machine
2. *Buchanan B. B., Gruissem W., Jones R. L.* Biochemistry and Molecular Biology of Plants. - 2nd ed. - Wiley Blackwell, 2015. - ISBN 9780470714225.
3. *Carballeira NM, Pagán M.* New methoxylated fatty acids from the Caribbean sponge *Callyspongia fallax*. / Nat Prod. 2001 May;64(5):620-3.
4. *William W. Christie*. Fatty acids: branched-chain - structures, occurrence and biosynthesis Архивная копия от 2 января 2014 на Wayback Machine
5. *Carballeira NM, Alicea J.* The first naturally occurring alpha-methoxylated branched-chain fatty acids from the phospholipids of *Amphimedon complanata*. / Lipids. 2001 Jan; 36(1):83-7
6. *Jean Asselineau, Gilbert Lanéelle.* MYCOBACTERIAL LIPIDS: A HISTORICAL PERSPECTIVE /Frontiers in Bioscience 3, e164-174, October 1, 1998. Дата обращения: 10 июня 2013. Архивировано 21 мая 2013 года.
7. *Батраков С. Г., Садовская В. Л., Розынов Б. В., Коронелли Т. В., [[Бергельсон, Лев Давидович|Бергельсон Л. Д.]]* Липиды микобактерий // Биоорганическая химия - 1978. - т.4. № 5. С.667-681.
8. *Ben E. Smith, Paul A. Sutton, C. Anthony Lewis.* Analysis of ARN naphthenic acids by high temperature gas chromatography and high-performance liquid chromatography. J. Sep. Sci. 2007, 30, 375-380. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jssc.200600266/pdf>
9. Жирные кислоты липидов // Большая российская энциклопедия. Том 10. - М., 2008. - С. 95.



УДК: 546.41

Зулфия ДЖУМАНАЗАРОВА,
PhD, доцент Каракалпакского государственного университета
E-mail: zulya19_86@mail.ru

Шахноза КАДИРОВА,
д.х.н., профессор Национального университета Узбекистана
E-mail: kadirova.shakhnoza@mail.ru

Нуритдин КАТТАЕВ,
д.х.н., и.о. профессора Национального университета Узбекистана
E-mail: ntkattaev@gmail.com

На основании рецензии д.х.н М.Махкамов

SYNTHESIS AND BIOLOGICAL PROPERTIES OF A NEW COMPLEX COMPOUND BASED ON CALCIUM NITRATE

Annotation

In this article, a new complex based on calcium nitrate has been synthesized. Urea and thiocarbamide were chosen as ligands. The resulting compound $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2+\text{K}+\text{TK}$ was identified by IR spectroscopy. Vegetation studies have shown that the drug $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2+\text{K}+\text{TK}$ has a stimulating effect, which for a whole range of biometric and phenological indicators, the stimulator $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2+\text{K}+\text{TK}$ exceeds control values, the effect of the drug exceeds the NPK control indicators.

Key words: calcium nitrate, urea, thiocarbamide, calcium nitrate complex compound, growth stimulant.

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОГО КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ НИТРАТА КАЛЬЦИЯ

Аннотация

В данной статье синтезировано новое комплексное на основе нитрата кальция. В качестве лигандов выбраны карбамид и тиокарбамид. Полученное соединение $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2+\text{K}+\text{TK}$ идентифицировано методом ИК-спектроскопии. Проведением вегетационных исследований показано, что препарат $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2+\text{K}+\text{TK}$ обладает стимулирующим действием, который по всему ряду биометрических и фенологических показателей стимулятор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2+\text{K}+\text{TK}$ превышает фоновые значения, действие препарата превышает показатели контроля NPK.

Ключевые слова: нитрат кальция, карбамид, тиокарбамид, комплексное соединение нитрата кальция, стимулятор роста.

KALTSIY NITRAT ASOSIDAGI YANGI KOORDINATSION BIRIKMANING SINTEZI VA BIOLOGIK XUSUSIYATLARI

Аннотация

Ushbu maqolada kaltsiy nitrati asosida yangi kompleks sintez qilindi. Ligandlar sifatida karbamid va tiokarbamid tanlandi. Olinhgan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2+\text{K}+\text{TK}$ birikmasi IQ spektroskopiyasi yordamida indentifikatsiyalandi. Vegetatsiya tadqiqotlari shuni ko'rsatdiki, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2+\text{K}+\text{TK}$ preparati stimulyatorlik ta'siriga ega bo'lib, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2+\text{K}+\text{TK}$ stimulyatori barcha biometrik va fenologik ko'rsatkichlar bo'yicha fon qiymatlaridan oshib ketadi, preparatning ta'siri NPK nazorati darajasidan yuqori.

Kalit so'zlar: kaltsiy nitrat, karbamid, tiokarbamid, kaltsiy nitrat kompleks birikmasi, o'sish stimulyatori.

Введение. В мире в настоящее время ведутся исследования по развитию разработки условий синтеза высокоэффективных и имеющих комплексное действие стимуляторов. В этом отношении важной задачей является обоснование создания стимуляторов, повышающих урожайность растений, ускоряющих физиологические процессы, в том числе разработка оптимальных условий синтеза, определения состава и строения координационных соединений ионов кальция с органическими лигандами – амидами, определение природы координационной связи при координации лигандов к центральному иону и при взаимном замещении лигандов, а также определение термической устойчивости синтезированных соединений. В этой связи создание дешевых препаратов нового типа, повышающих урожайность сельскохозяйственных культур, ускоряющих их рост и позволяющих экономить воду является актуальной задачей.

Анализ литературы по теме. Стимулирующее действие водных растворов комплексных соединений карбоксилатов металлов на рост и продуктивность зерна, солодки голой, шток-розы, басмы и хлопчатника путем замочки семян растений испытано в ряде научно-исследовательских институтах АН РУз. Проведенные опыты свидетельствуют о том, что при использовании препарата Г-6 [1] энергия прорастания зерен значительно возрастает за счет синергетического эффекта, чем в случае отдельного применения его составляющих компонентов. Эффект механической смеси исходных соединений Г-6 также близок к эффекту Г-6, так как последний выделен из водной среды. Комплексы Х-3 и С-5 [2] также проявляют выраженное стимулирующее действие на всхожесть и энергию прорастания семян шток-розы и басмы, из которых получают безвредные красители. Прирост всхожести семян шток-розы от применения янтарной кислоты, Х-3 и Х-5, составляет 66,71, 161,90 и 95,30 % соответственно, а для семян басмы прирост всхожести составляет 4,26, 7,28, 9,22%. Стимулирующее действие препарата Г-17 [1] на энергию прорастания солодки голой проведено сотрудниками института Ботаники АН РУз. Сорокадневное наблюдение показало, что препарат Г-17 проявляет выраженное стимулирующее действие на рост и развитие органов солодки голой. Стимуляторы

роста хлопчатника Г-13, ТЖ – 85, Т - 86 оказались малотоксичными и высокоэффективными препаратами [3]. Установлено, что стимулирующие свойства координационных соединений зависят от природы металла, способов координации и ацидологандов, а также состава и строения комплексов.

Методология исследования. С целью изучения смешанноамидных координационных соединений кальция в качестве лигандов были выбраны карбамид (К) и тиокарбамид (ТК), а в качестве комплексообразователя использован нитрата кальция.

Комплексное соединение состава $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{K} \cdot \text{TK} \cdot \text{H}_2\text{O}$ синтезировано путем перемешивания 2,3622 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с 0,6016 (0,01 моль) карбамида и 0,7930 г (0,01 моль) тиокарбамида в шаровой мельнице при комнатной температуре в течение 0,15-0,20 часов. Выход продукта составляет 83,0%.

Выход продукта определяли, как отношения вычисленных и найденных масс после промывки полученных комплексных соединений, затем фильтрования и высушивания до постоянной массы. Все полученные соединения сначала промывали дважды дистиллированной водой. Координационные соединения нитратов кальция промывали водой для освобождения непрореагировавшего нитрата кальция.

Анализ и результаты. Для установления способов координации нитратной группы, молекул карбамида, тиокарбамида и динитратокарбамидтриокарбамид кальций гидрата изучен ИК-спектр поглощения (табл.2).

В ИК-спектре поглощения тетрагидрата нитрата кальция обнаружены частоты при 3433, 2426, 2093, 1762, 1637, 1424, 1384, 1048, 824, 736 и 575 cm^{-1} . Первая интенсивная полоса соответствует валентному колебанию связи - OH молекул воды с внутримолекулярной водородной связью. Интенсивная частота при 1637 cm^{-1} обусловлена деформационным колебанием молекул воды. Очень сильные полосы при 1424, 1384 и сильная полоса при 824 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям иона азотной кислоты. Характер координации аниона азотной кислоты с ионом кальция соответствует монодентатному связыванию и в тетрагидратнитрате кальция, и в динитратокарбамидтриокарбамид кальций гидрате. Сравнение спектров некоординированных молекул карбамида, тиокарбамида и их комплекса с нитратом кальция показывает, что при переходе от свободных лигандов к комплексу существенное изменение претерпевают полосы валентных колебаний связей $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{S})$ и $\nu(\text{C}-\text{N})$. В случае карбамидного комплекса частота связи $\nu(\text{C}=\text{O})$ понижена на 6 cm^{-1} , тогда как частота преимущественного валентного колебания связи C-N увеличена на 6 cm^{-1} . В ИК-спектре поглощения в области 1400-1500 cm^{-1} наблюдается несколько частот. Полосы при 1476 cm^{-1} следует отнести преимущественно к валентным колебаниям связи C-N. Указанная полоса для свободной молекулы составляет 1467 cm^{-1} . В низкочастотной области полосы тиокарбамида при 729 и 624 понижаются на 5 и 3 cm^{-1} в случае комплекса, соответственно. Такие изменения частот в спектре можно объяснить координацией молекул карбамида и тиокарбамида с центральным ионом кальция через атомы кислорода и серы молекулы карбамида и тиокарбамида, соответственно.

Таблица 1

Некоторые колебательные частоты (cm^{-1}) в ИК- спектрах поглощения карбамида, тиокарбамида, тетрагидратнитраткальция и динитратокарбамидтриокарбамидкальцийгидрата

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Отнесение
3442	3396	3433	3378	$\nu_{\text{OH}}(\text{OH})$
3348				$\nu_s(\text{NH}_2)$
3266	3288		3272	$\nu_s(\text{NH}_2)$
	3170		3179	$2\delta(\text{NH}_2)$
1678	1673		1665	$\nu(\text{C}=\text{O})$, $\delta(\text{NH}_2)$
1623		1637	1620	$\delta(\text{HOH})$, $\delta(\text{NH}_2)$
1464	1467		1470	$\nu(\text{CN})$
	1427	1424	1413	$\nu(\text{CS})$, $\nu(\text{NO}_3)$
		1384	1385	$\nu(\text{CS})$, $\nu(\text{NO}_3)$
1154			1157	$\rho(\text{NH}_2)$
1059	1090	1048	1084	$\rho(\text{NH}_2)$
999				$\nu(\text{CN})$
		824	825	$\nu(\text{NO}_3)$
790			785	$\delta(\text{NH}_2)$
	729	736	730	
	624		631	
582		575		$\delta(\text{NCO})$
	485		490	
	418			

В ИК- спектре поглощения динитратокарбамидтриокарбамид кальций гидрата из-за сложности полос нам не удалось выделить полосы поглощения связанной молекулы воды.

Исследование влияния синтезированного препарата на всхожесть и прорастание семян хлопчатника, в качестве эталона принят Т-86, а в качестве контроля – вода.

Семена хлопчатника на 24 часа помещали в раствор стимуляторов. Набухшие семена раскладывали в чашки Петри на фильтровальную бумагу, обильно смоченную испытуемым раствором, и помещали в термостат при температуре, равной 25°C. Ежедневно семена контролировали на всхожесть, вес проростков определяли через 5 дней (табл.2).

Таблица 2.

Стимулирующее свойство синтезированного нового комплексного соединения (0,001% ный раствор)

Соединение	Всхожесть семян
Т-86	115,3%
Вода (контроль)	100%
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2$	117,2%

Как видно из таблицы 2, самая высокая всхожесть отмечена в варианте с использованием $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2$. Исходя из этого, в дальнейших исследованиях нами использованы в качестве стимулятора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2$, в качестве контроля вода и в качестве эталона – Т-86.

В вегетационных опытах исследовались комплексные соединения по следующей схеме:

1. $\text{N}_{200}\text{P}_{140}\text{K}_{60}$ - фон
2. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{K} + \text{TK}$

Одним из главных показателей качественного темпа развития хлопчатника являются рост главного стебля, а также образование симподиальных, т. е. плодоносящих ветвей, и количество плодов. Результаты исследований свидетельствуют о положительном воздействии новых изучаемых препаратов на рост и развитие хлопчатника в сравнении с контрольным фоновым вариантом - NPK и опрыскиванием стимуляторами на фоне с внесением NPK. [3; С.112].

В вегетационном опыте проводились фенологические наблюдения, описывающие рост растения, а также его развитие по фазам. В отчетный период проведены описания растений в фазах проростков, 3-5 настоящих листьев, бутонизации, цветения, цветения - плодообразования, начала созревания и массового созревания.

В начале фазы цветения-плодообразования отмечена та же тенденция в ускорении развития растений под воздействием предполагаемых стимуляторов роста. В этот период зафиксировано образование бутонов во всех вариантах опытов, включая и контроль. В конце этой фазы самые высокие растения зафиксированы под воздействием препарата $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{K} + \text{TK}$, в которых высота главного стебля достигала 100,75 см, в это же время высота растений в контрольном варианте была 90,25 см. В остальных вариантах высота главного стебля определялась на уровне контроля и выше. Следует отметить и формирование хлопковых коробочек, а также и их раскрытие.

В этот период была произведена чеканка растений, т. е. насильственное прекращение роста главного стебля (удаление точки роста растений вручную), поэтому в конце вегетации в фазе созревания высота практически оставалась на прежнем уровне. В этот период формирование полноценных коробочек определялось таким образом: самое большое количество зафиксировано под воздействием препарата ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{K} + \text{TK}$) и составляло 36,75 штук/растение, на 10,75 коробочек больше, чем в контроле. Во всех остальных вариантах также отмечено большее количество полноценных хлопковых коробочек, разница с контролем составляла от 3,5 до 4,25 штук.

Очевидно, что под влиянием испытуемых препаратов в конце вегетации во всех опытных вариантах последующее развитие растений идет явно в сторону накопления репродуктивных органов (плодоэлементов).

К фазе созревания во всех испытуемых вариантах со стимуляторами роста количество созревших плодов превышало контрольные показатели на 13-41%. Максимальное количество коробочек определялось в варианте с использованием ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{K} + \text{TK}$). Кроме того, стимуляторы роста ускоряли раскрытие коробочек (т. е. созревание урожая происходило на 2-3 дня раньше контрольного варианта).

Выводы и предложения. Исследование ИК-спектра, синтезированного комплексного соединения показывает, что в карбамидной части координация осуществляется за счет атомов кислорода карбонильной группы, в тиокарбамидной части комплекса наблюдается координирование за счет атома серы.

Таким образом, результаты вегетационных исследований препаратов – стимуляторов роста полифункционального действия показали, что сочетание предпосевной обработки семян с опрыскиванием препаратами в фазах массовой бутонизации и цветения оказывает ярко выраженный положительный эффект на рост и развитие растений хлопчатника. По всему ряду биометрических и фенологических показателей стимулятор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{K} + \text{TK}$ превышает фоновые значения, действие препарата $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{K} + \text{TK}$ превышает показатели контроля NPK. При этом наблюдается значительное увеличение скорости роста растений, накопления вегетационной массы (листьев, стеблей, плодэлементов).

ЛИТЕРАТУРА

1. Князева Н.Е. Комплексообразование некоторых 3d-металлов с N-(карбоксиметил) аспарагиновой и N, N-бис (карбоксиметил) аспарагиновой кислотами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук – Т.: 2002.
2. Джуманазарова З.К. Синтез, строение и свойства однородных и смешаннолигандных координационных соединений нитратов магния и кальция: дис... канд. хим. наук. К.: 2018. - 112 с.
3. Джуманазарова З.К., Азизов Т.А. Синтез и исследование однородных комплексных соединений нитрата магния с нитрокарбамидом и никотинамидом // Universum: химия и биология: электрон научный журнал. - Россия, 2018. - № 6(48). (02.00.00. №6)
4. Fromm J.R. et al. // Archives of Biochemistry and Biophysics. 1997. V. 343. №1. P.92-100.



UDK: 661.681

Sayyora JIYANOVA,
Termiz davlat universiteti doktoranti
E-mail: jiyanovasayyora2021@gmail.com
Xayit TURAEV,
Termiz davlat universiteti professori
E-mail: hhturayev@rambler.ru
Ergash TURAEV,
Termiz davlat universiteti professori
Xurshid ESHMURODOV,
E-mail: khurshideshmurodov@mail.com
Termiz davlat universiteti dosenti

t.f.d., prof. Karimov M.U. taqrizi ostida

TECHNOLOGY OF OBTAINING SILICON BASED ON QUARTZ “JERDANAK”

Annotation

This article analyzes the processes for obtaining technical silicon, and then pure silicon, which is used in electrical engineering and semiconductor elements, using Dzherdanak quartz sand, found on the territory of the Sherabad district of the Surkhandarya region. Pure silica was obtained by converting commercial silica (obtained by carbothermal reduction of quartzite) to trichlorosilane, followed by purification by distillation and a hydrogen reduction sequence.

Keywords: quartz, silicon, reducing agent, magnesium, electrical engineering, semiconductor, hydrogen, trichlorosilane, electric furnace, reaction.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЯ НА ОСНОВЕ КВАРЦА “ДЖЕРДАНАК”

Аннотация

В данной статье проведен анализ процессов получения технического кремния, а затем и чистого кремния, который используется в электротехнике и полупроводниковых элементах, с использованием кварцевого песка «Джерданак», принес на территории Шерабадского района Сурхандарьинской области. Чистый кремнезем получали путем превращения технического кремнезема (полученного карботермическим восстановлением кварцитов) в трихлорсилан с последующей очисткой дистилляцией и последовательностью восстановления водородом.

Ключевые слова: кварц, кремний, восстановитель, магний, электротехника, полупроводник, водород, трихлорсилан, электропечь, реакция.

“JERDANAK” KVARSLARI ASOSIDA KREMNIY OLISH TEXNOLOGIYASI

Annotatsiya

Mazkur maqolada Surxondaryo viloyati Sherobod tumani hududidan olib kelingan “Jerdanak” kvars qumidan foydalanib dastlab texnik kremniy (TK), so'ngra elektrotexnikada, yarimo'tkazgichli elementlarda ishlatiladigan toza kremniy olish jarayonlarining tahlili o'tkazildi. Toza kremniy olishda TK ni (kvarsitlarni karbotermik pasaytirish natijasida olingan) trixlorosilanga aylantirish, so'ngra distillash, tozalash va vodorodni kamaytirish ketma-ketligidan foydalanilgan.

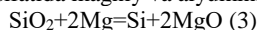
Kalit so'zlari: kvars, kremniy, qaytaruvchi, magniy, elektrotexnika, yarimo'tkazgich, vodorod, trixlorosilan, elektr pech, reaksiya.

Kirish. Butun dunyoda elektr energiyasiga bo'lgan talab yil sayin ortib bormoqda. Elektr energiyaning asosiy manbalari - neft, gaz, ko'mir, uran bo'lib, ularning zaxiralari keskin kamayib borishi kuzatilmoqda. Oxirgi yillarda olimlar issiqxona gazlari miqdorini kamaytirish bo'yicha ham ko'plab ishlar olib borishmoqdalar. Shuning uchun, qayta tiklanadigan energiya manbalaridan (QTEM) foydalanib, ekologik toza elektr energiyasi ishlab shiqarishda e'tibor kuchaydi. Eng samarali QTEM energiya manbalaridan biri quyosh panellari - quyosh nurlanishini bevosita elektr energiyasiga aylantira oladigan qurilmalardir [1, 2]. Bugungi kunda bozordagi 90% dan ortiq quyosh elementlari kremniy asosida yasalgan [3].

Sanoatda ishlatiladigan TK kvars qumini qayta ishlash orqali olinadi. TK olishning eng keng tarqalgan zamonaviy usuli bu elektr pechlarida koks bilan kremniy dioksidini kamaytirishdir. Qum va koks aralashmasi pechning krateriga kiradi, u yerda uglerod elektrodleri o'rtasida hosil bo'lgan elektr yoyi bilan 1800°C -2000°C gacha qizdiriladi. Bunday haroratlarda koks va elektrodlerning uglerodleri kremniy oksidi bilan o'zaro ta'sirlashib, uglerod oksidi gaziga aylanadi va qumni TK ga qaytaradi [4]:
$$\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO} (1).$$

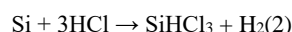
An'anaviy quyosh yacheykalari noorganik yarim o'tkazgichlardan - poli va monokristalli kremniy, galliy arsenidi va boshqalardan tayyorlanadi. Bunday quyosh yacheykalari yuqori samaradorlikka va uzoq xizmat muddatiga ega, ammo ishlab chiqarish juda qimmatga tushadi [5]. Bizning tadqiqot ishimizda mahalliy kvars qumlaridan texnik kremniy, undan elektron darajadagi kremniy olish texnologiyasi o'rganilgan. TK ning ko'p qismi metallurgiya sanoatida qotishmalarning tarkibiy qismi sifatida, masalan, bronza, temir va po'lat eritishda, shuningdek, qotishma elementi yoki metall xususiyatlarini o'zgartiruvchi sifatida ishlatiladi [6].

Laboratoriyada TK olishda qaytaruvchilar sifatida magniy va alyuminiydan foydalanish mumkin:



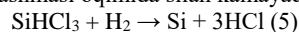


Yarimo'tkazgich sanoatida foydalanish uchun texnik kremniyning faqat kichik bir qismi yanada tozalanadi. Bunday kremniy tozalash quyidagicha sodir bo'ladi. Kukunli TK trixlorsilan SiHCl_3 olish uchun maxsus reaktorda 300°C da xlorid kislotasi bilan aralashtiriladi:



Bu reaksiya jarayonida Fe, Al va B kabi aralashmalar galoid birikmalarini (FeCl_3 , AlCl_3 va BCl_3) hosil qiladi. SiHCl_3 ning past qaynash nuqtasi, ya'ni $31,8^\circ\text{C}$. Qo'shimcha moddalardan tozalash uchun distillashdan foydalaniladi. Olingan SiHCl_3 tarkibida Al, P, B, Fe, Cu yoki Au kabi elektr faol aralashmalarining konsentratsiyasi har milliard kremniy atomiga bir atomdan kam bo'ladi [8].

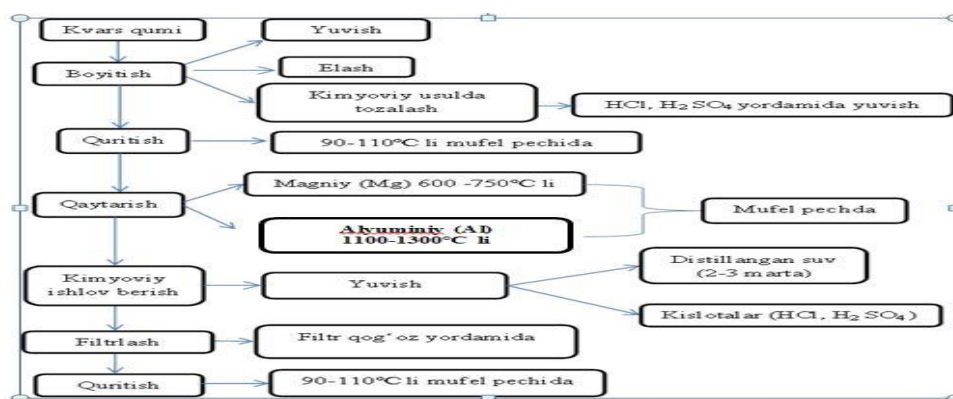
Trixlorsilandan foydalanadigan texnologiyalarda kremniy kamaytirish uchun asosan Siemens jarayoni qo'llaniladi (Siemens tomonidan ishlab chiqilganligi sababli shunday nomlangan): kremniy kukuni yuzasida (yoki suyuq qatlamdagi maydalangan) gazsimon silanlar va vodorod aralashmasi oqimida silan kamayadi va erkin kremniy cho'kiladi:



Bu reaksiya katta vakuumli kameralarda 200–300 soat davom etadi, natijada diametri 150–200 mm bo'lgan o'ta toza polikristalli kremniy hosil bo'ladi [9,10].

Tadqiqotning maqsadi. Kvars qumni boyitish orqali texnik kremniy ajratib olish va uni xlorid kislotasi bilan sintez qilish orqali toza kremniy olish va yarimo'tkazgichli asboblarda yasashda foydalanish.

Tadqiqot metodikasi va vositalari. Ishda Surxondaryo viloyatining Sherobod tumanidan olib kelingan kvars qumidagi kremniy (IV) oksidining va boshqa qo'shimcha moddalar miqdorlari rentgen fazaviy tahlil usulida aniqlandi, so'ngra kvars boyitish uchun uning ustida quyidagicha jarayonlar bajarildi:



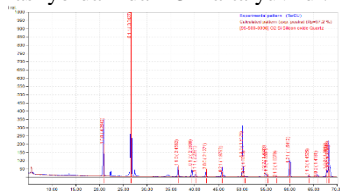
Kvars qumi – silikatlar sinfiga mansub eng ko'p tarqalgan mineral. Kimyoviy formulasi SiO_2 . Kvarsning kristali 2 ta modifikatsiyasi ma'lum: geksagonal kvars $870-573^\circ\text{C}$ temperatura oralig'ida turg'un va trigonal kvars 573°C dan pastda turg'un. Trigonal kvars tabiatda eng ko'p tarqalgan. Kvarsning kristallari, donalari, agregatlarining rangi har xil: shaffof - tog' billuri, binafsha - ametist (safsar), kulrang - rauxtopaz, qora - morion, tillarang - sitrin va boshqa.

Rangining har xil bo'lishi strukturaviy defektiga bog'liq. Murakkab ranglilari ham uchraydi, ularga boshqa minerallarning mayda zarralari qo'shilgan bo'ladi. Kvarsning yashirin kristall xillari agat va xalsedon nihoyatda ingichka tolasimon tuzilmalardan iborat. Ultrabinafsha va qisman infraqizil nurlarni o'tkazadi. Sun'iy kvarsni SiO_2 ning suvli eritmasidan yuqori bosim va temperaturada olinadi. Kvars turli tog' jinslarining asosiy tarkibiy qismi hisoblanadi. Kvars pyezelektrik xossaga ega. Qattikligi 7. Zichligi 2, 65 g/sm³. Suyuqlanish harorati 1710°C , soviganda kvars oynasi deb ataluvchi jismga aylanadi. Monokristallari kam uchraydi va juda yuqori baholanadi [11].

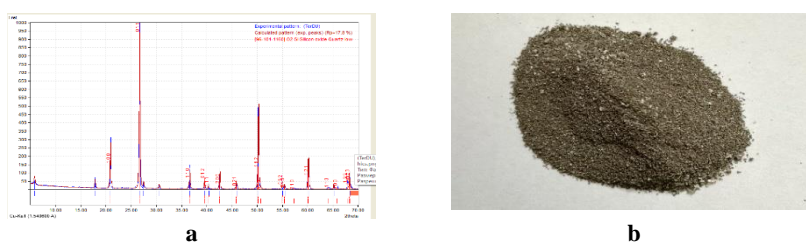
Magniy (Magnesium), Mg - davriy jadvalning II guruhiga mansub kimyoviy element; ishqoriy - yer metallariga kiradi. Tartib raqami 12, atom massasi 24,305. Tabiiy magniy 3 ta barqaror izotopdan iborat: ^{24}Mg (78,60%), ^{25}Mg (10,11%), ^{26}Mg (11,29%). Uchta sun'iy radioaktiv izotopi (^{23}Mg , ^{27}Mg , ^{28}Mg) olingan. Magniy massa jihatidan yer po'stining 2, 35% ni tashkil qiladi. Oddiy sharoitda ishqorlarning suvdagi eritmasida erimaydi [12].

Vodorodli muhitda $400^\circ\text{C}-500^\circ\text{C}$ gacha qizdirilganda gidrid MgH_2 hosil qiladi. Magniyni $500^\circ\text{C}-600^\circ\text{C}$ gacha oltingugurt yoki SO_2 va H_2S bilan qizdirilganda sulfid MgS hosil bo'ladi. MgF_2 himoya pardasini hosil qila olishi sababli fluorid kislotada erimaydi. Ishqoriy bikarbonat va ammoniy tuzlari eritmalarida eriydi. Magniy tabiatdagi eng keng tarqalgan elementlardan biridir. Ayniqsa, dengiz suvida magniy ko'p. Ichimlik suvi tarkibida magniy tuzlar mavjud; agar suvdagi magniy miqdori ko'p bo'lsa, bunday suv "qattiq suv" deb nomlanadi [13].

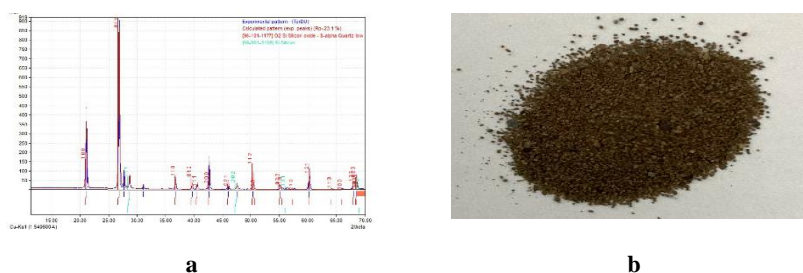
Tajribaviy qism. Bizning tadqiqot ishida Sherobod tumani "Jerdanak" kvars konidan olib kelingan kvars qumi dastlab rentgen fazaviy sifat va miqdoriy tahlilini Yaponiyada ishlab chiqarilgan "SHIMADZU" XRD-6100 poroshokli difraktometr qurilmasi yordamida amalga oshirildi. Tahlil qilingan qum boyitilib, rentgen fazaviy usulda qayta tahlildan o'tkazildi. Boyitilgan kvars qumidan 4 g va magniydan 2 g olinib, bir xil massa hosil bo'lguncha aralashtirildi. Hosil qilingan aralashma 750°C li mufel pechiga 5 soat davomida qaytarildi (3-reaksiyaga muvofiq). Olingan mahsulot distillangan suvda 4-5 marta, keyin esa sulfat kislotaning 35% li eritmasi yordamida 2-3 marta yuvildi. Olingan mahsulot rentgen fazaviy usulda tahlil qilindi.



1-rasm. Tabiiy kvars qumining rentgen fazaviy tahlili (a) va tasviri (b)



2-rasm. Boyitilgan kvars qumining rentgen fazaviy tahlili (a) va tasviri (b)



3-rasm. Qaytarilib tozalangan kvars qumining rentgen fazaviy tahlili (a) va tasviri (b)

Natijaning tahlili. 1-rasmdan ko'rinib turibdiki, "Jerdanak" koni kvars qumi namunasi ustida o'tkazilgan rentgen tahlilida 98-99% kremniy (IV) oksidi (SiO_2) mavjudligi aniqlandi. 2-rasmda boyitilgan kvars qumining rentgen fazaviy strukturasi berilgan. Bunda rentgen nurlari $25-30^\circ$ burchak ostida tushirilganda 99,99% ekanligi aniqlandi. 3-rasmda magniy yordamida (3-reaksiyaga asosan) 750°C haroratda qaytariganda SiO_2 dan texnik kremniy ajratib olingandagi tahlili keltirilgan. Bunda ham rentgen nurlari $25-30^\circ$ burchak ostida tushirilganda texnik kremniy unumi ortganligi aniqlandi.

Xulosa. Demak, ushbu maqolada elektrotexnika sohasining asosiy elementi kremniyni olishning kimyoviy usuli keltirildi. Bizning tadqiqot ishimizda o'rganilgan "Jerdanak" kvars qumi tarkibida SiO_2 foizi yuqori ekanligi aniqlandi. Qaytarilgan kremniy texnik kremniy bo'lib, tozaligi 90-95%, qaytarilish reaksiyasi unumi 70-72% ni tashkil qildi. Olingan texnik kremniyni silan yoki kremniy (IV) xloridga o'tkazib, keyin ularni parchalash yo'li bilan yuqori tozalikda kremniy olish mumkin.

ADABIYOTLAR

1. Баранов Н.Н. Прямое преобразование энергии для автономной энергетики. // Энергия: экономика, техника, экология. - 2000. - №8. - с.23-34.
2. Стребков Д.С. Роль солнечной энергии в энергетике будущего // М.: Энергетическая политика, 2005. - №2. - С.27-36.
3. Kozlov A.V, Yurchenko A.V. The long-term prediction of silicon solar batteries functioning for any geographical region. // Proceedings of 22st European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Milan 3-7 September 2007 pp. 3019 - 3022
4. Атаев Э.К., Матъякубов А.А., Батманов Б.Х. Обогащение КАРАКУМского кварцевого песка. Мары, Туркменистан. 2022г
5. X. Su, Q. Wu, J. Li et al., "Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries: a review," *Advanced Energy Materials*, vol. 4, no. 1, article 1300882, 2014.
6. Абдурахманов Б.М., Курбанов М.Ш., Вечер А.К.. Физические основы повышения рентабельности производства технического кремния и кремниевых сплавов // Узбекский физический журнал 2020. V. 22, №3, с.188-198. (10.00.00; №5).
7. Будагян Б.Г., Шерченков А.А., Бердников А.Е., Черномордик В.Д. Высокоскоростной метод осаждения аморфного кремния. *Микроэлектроника*, 2000, т. 29, вып. 6, с. 442-448.
8. Брага А. Б., Морейра С. П., Зампери П. Р., Бакчин Дж. М., Мей П. Р., Новые процессы производства поликристаллического кремния солнечного качества: обзор, Солнечные энергетические материалы и солнечные элементы, том 92, выпуск 4, 2008 г., стр. 418-424.
9. Соколов Ф.П., Швецова-Шиловская Т.Н., Сизых И.И., Сухова А.В. Анализ кинетических закономерностей процесса прямого синтеза трихлорсилана. *Химическая технология*. - 2013. - № 9- С. 520 - 528
10. Чундур С.К., Инновации в инерции: обзор рынка CVD-реакторов типа Siemens, *Photon International* 4 (2013), стр. 114-126.
11. Götze, J.; Möckel, R. *Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2012; pp. 1-360.
12. Скальный А. В. *Химические элементы в физиологии и экологии человека*. - М.: Издательский дом «ОНИКС 21 век»: Мир, 2004. - 216 с.
13. Громова О. А. *Магний и пиридоксин: основы знаний*. - М.: ПротоТип, 2006. - 234 с.



УДК 541.49:546.732

Даминбек ЗИЯТОВ,
Студент Национального университета Узбекистана
E-mail: ziatovdamin@gmail.com

Рецензент: д.х.н., проф. З.Ч. Кадирова

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА РАЗНОЛИГАНДНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА (II) С ДИАЛКИЛДИТИОФОСФАТ-ИОНАМИ И АЗОТИСТЫМ ГЕТЕРОЦИКЛОМ

Аннотация

Впервые синтезирован разнолигандный комплекс $[Co(MAB)(i-ProPS_2)_2]$ и изучен его строения методами рентгенофазового, дериватографического, рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии. Подтверждено участие диалкилдитиофосфорных и аминогрупп в комплексообразовании. На основе структурных данных рассмотрена характер взаимодействия молекул и способы их упаковки в кристаллических структурах.

Ключевые слова: синтез, разнолигандный комплекс, кристаллическая структура, диизопропилдитиофосфат кобальта, 2-амино-1-метилбензимидазол.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF MIXED LIGAND COORDINATION COMPOUNDS OF COBALT (II) WITH DIALKYLDITHIOPHOSPHATE IONS AND NITROGEN HETEROCYCLE

Annotation

For the first time, a mixed ligand complex $[Co(MAB)(i-ProPS_2)_2]$ was synthesized and its structure was studied by XRD phase, X-ray structural, derivatographic analysis and IR spectroscopy. The participation of dialkyldithiophosphorus and amino groups in complex formation was confirmed. Based on the structural information, the nature of the interaction of molecules and the methods of their packing into crystal structures are considered.

Key words: synthesis, mixed ligand complex, crystal structure, cobalt diisopropyl dithiophosphate, 2-amino-1-methylbenzimidazole.

KOBALT (II) NING DIALKILDITIOFOSFAT IONLARI VA AZOT GETEROTSIKLI BILAN ARALASH LIGANDLI KOORDINATSION BIRIKMALARI SINTEZI VA TUZILISHI

Аннотация

Ik marta aralash ligand kompleks $[Co(MAB)(i-ProPS_2)_2]$ sintez qilindi va uning strukturasi rentgen fazali, rentgen strukturaviy tahlillar va IQ spektroskopiyasi yordamida o'rganildi. Kompleks hosil bo'lishda dialkilditiofosfor va amino guruhlarining ishtiroki tasdiqlandi. Strukturaviy ma'lumotlarga asosan, molekularning o'zaro ta'sirining tabiati va ularni kristall tuzilmalarga oqadoqlanish usullari ko'rib chiqildi.

Kalit so'zlar: sintez, aralash ligandli kompleks, kristall tuzilishi, kobalt diizopropilditiofosfat, 2-амино-1-метилбензимидазол.

Введение. Координационные соединения d-металлов с органическими лигандами, содержащими различные донорные атомы, являются хорошими моделями для изучения проблемы взаимного влияния лигандов в комплексах.

Производные 2-аминобензимидазола привлекли особое внимание благодаря своей биологической активности. Эти соединения обладают широким спектром биологической активности, такой как фунгицидная, бактерицидная и противовирусная [1-3]. Показано также, что широкий спектр биологической активности производных бензимидазола обусловлен высокой π-избыточностью этой гетероароматической структуры [4], что делает возможным образование за счет π-π стэкинга прочных комплексов «лиганд-биомшень» [5]. С химической точки зрения гетероциклические бензимидазолы представляют интерес из-за их большой универсальности в качестве лигандов, которая обусловлена наличием нескольких потенциальных донорных атомов, их гибкостью и способностью координировать свои действия как в нейтральной, так и в депротонированной формах. В медицинской практике нашли применение производные 2-аминобензимидазола (астемизол, мебендазол, альбендазол, медамин, беномил) [6-8].

Целью данной работы является синтез, изучения свойств и структур координационного соединения $Co[(i-C_3H_7O)_2PS_2]_2$ с 2-амино-1-метилбензимидазола (MAB) и определить характер взаимодействия молекул в их кристаллических структурах.

Объекты и методы исследования. Внутриклеточные соединения $[Co((RO)_2PSS)_3]$ были получены реакцией обменного разложения между $(RO)_2PSSK$ (DADTF) здесь $R=Et, iPr, iBu$) и солью хлорида кобальта (II) в водном растворе. Для этого к 0,24 г (0,001 моль) 6 мл $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ в 6 мл смеси вода-этанол (1:1 по объему) добавляли при перемешивании 5 мл (0,002 моль) водного раствора $(RO)_2PS_2K$. После смешения выпал зеленый осадок. Реакционную смесь выдерживали в течение часа, затем осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали два раза водой, высушивали на воздухе. $T_{пл}=132^\circ C$.

Синтез $[Co(MAB)((iPrO)_2PS_2)_2]$. К раствору 0,24 г (0,001 моль) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ в 6 мл смеси вода-этанол (1:1 по объему) добавляли 0,147 г (0,001 моль) MAB. К полученному раствору синего цвета добавили 1 мл (0,002 моль) водного раствора $(iPrO)_2PS_2K$. После смешения выпал зелено-коричневый осадок, который отфильтровывали под вакуумом, промывали два раза водой и один раз охлажденным этанолом, высушивали на воздухе.

Аналогичным способом были получены смешаннолигандные комплексы диэтил- и диизобутилдитиофосфатов кобальта (II) с МАВ. Полученные комплексные соединения устойчивы при хранении, растворимы в ацетоне, бензоле, CHCl_3 , CCl_4 , малорастворимы в спирте, не растворимы в воде.

Анализ на С, Н, S, N полученных комплексов произведен на элементном анализаторе Carlo-Erba EA-1108.

Для изучения способа координации металлов с лигандами регистрировали ИК-спектры поглощения на ИК-Фурье спектрометре System-2000 фирмы Perkin-Elmer в области 400-4000 cm^{-1} в таблетках KBr.

Для установления индивидуальности синтезированных соединений изучали рентгенограммы, снятые на рентгеновском дифрактометре Model LabX XRD-6100 (Shimadzu, Япония) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением.

Кристаллографические параметры монокристаллов определены на дифрактометре «Crysalis Excalibur», $\text{CuK}\alpha$ -излучение от острофокусной трубки, монохроматизированное отражение от графитового кристалла. Для сбора данных использовали набор отражений. Сбор данных проводился при $T=25^\circ\text{C}$. Обработка данных выполнялась с помощью программы SHELXS86 и SHELXL93 [9]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении. Атомы водорода выявлены в разностном синтезе электронной плотности и уточнены изотропно

Результаты и обсуждение. Анализ рентгенограмм синтезированных комплексов показывает, что они не содержат примесей исходных продуктов. Сравнение рентгенограмм комплексов кобальта (II) с соответствующими лигандами позволяет заключить, что они отличаются друг от друга как по межплоскостным расстояниям, так и по интенсивностям линий, следовательно, соединения имеют индивидуальную кристаллическую решетку (рис.1).

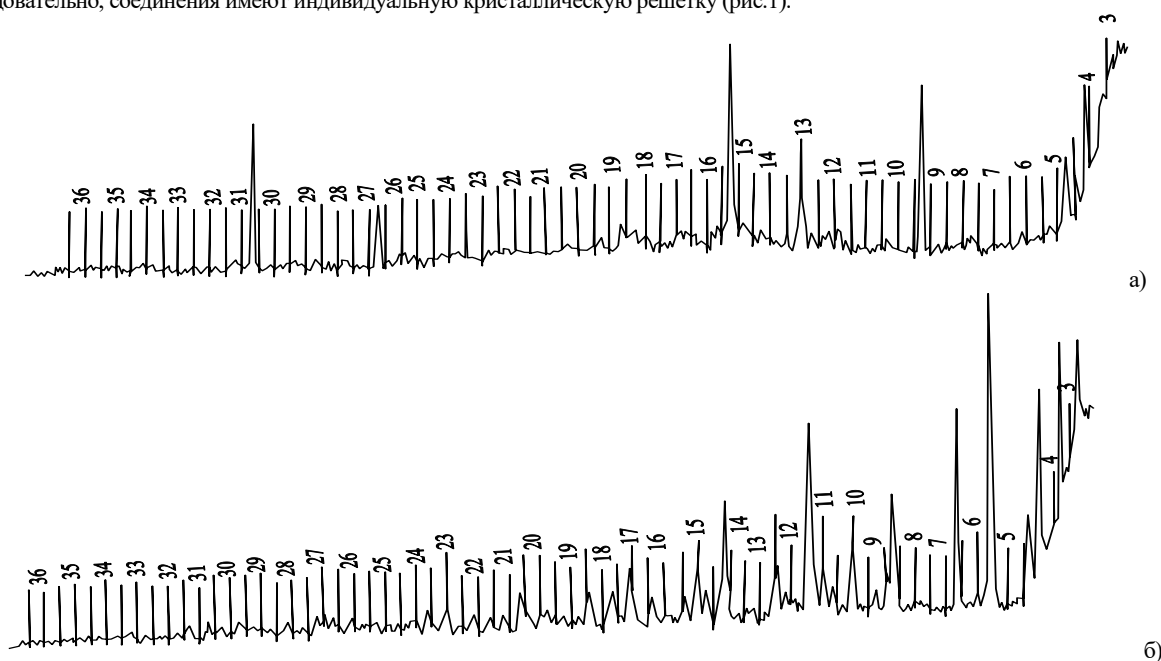


Рис. 1. Рентгенограмма: а) $[\text{Co}((\text{RO})_2\text{PSS})_3]$; б) $[\text{Co}(\text{MAB})((i\text{PrO})_2\text{PS}_2)_2]$

Была определена молекулярная и кристаллическая структура 5-координационного разнолигандного соединения $(i\text{PrO})_2\text{PS}_2\text{H}$ с МАВ и на основе структурных данных рассмотрен характер взаимодействия молекул и способы их упаковки в кристаллических структурах. Основные кристаллоструктурные данные приведены в таблицах 1-2.

Таблица 1. Основные межатомные расстояния d (Å) в структуре комплекса $[\text{Co}(\text{MAB})((i\text{PrO})_2\text{PS}_2)_2]$

Atom1	Atom2	Length	Atom1	Atom2	Length
Co1	S1	2.6553(3)	P2	O4	1.5775(2)
Co1	S2	2.3041(3)	P1	O1	1.5727(1)
Co1	S3	2.3327(2)	P1	O2	1.5790(2)
Co1	S4	2.5878(2)	P2	O3	1.5747(2)
Co1	N1	2.0167(2)	O4	C18	1.4348(1)
S1	P1	1.9708(2)	S4	P2	1.9715(2)
S2	P1	2.0042(2)	S3	P2	2.0025(2)

Как видно из рисунка 2, молекула имеет искаженное тригонально-бипирамидальное 5-координационное строение. Металлоцентр находится в немного искаженной сфере N^1S^4 -координации, включающей S-S-донорные атомы диизопропилдитиофосфата и атом *эндо*-циклического азота бензимидазола. Углы SCoS внутри 4 членного хелатного цикла имеют небольшие отклонения и равны 82.90 - 80.96° . Окружение атомов фосфора искаженно-тетраэдрическое (углы и SPS равны 110.4 , 108.7° и OPO 95.71 , 100.56° , соответственно), связь P-S равна 1.971 и 2.004 Å, расстояния P-O (1.573 - 1.579 Å) соответствуют одинарным связям.

Координационная связь Co-N локализована на *эндо*-циклическом N-атоме и длины связи, углы в бензимидазольном лиганде практически не отличаются от аналогичных структур 2-амино-1-метилбензимидазол хлоргидрата и 2-амино-1-метилбензимидазол дихлоркобальта (II). Аминогруппа копланарна с метильной группой (торсионный угол - $\text{C}^8\text{-N}^2\text{-C}^7\text{-N}^3$ равен 3.14°), длины связи Co-N (2.017 Å), связи Co-S лежат в диапазоне 2.304 - 2.665 Å и сопоставимы с известными для комплексов дитиофосфорных кислот, содержащих лиганд в аналогичной ориентации.

Таблица 2. Основные валентные углы φ (град) в структуре комплекса $[\text{Co}(\text{MAB})((i\text{PrO})_2\text{PS}_2)_2]$

Атом1	Атом2	Атом3	Углы	Атом1	Атом2	Атом3	Углы
S1	Co1	S2	80.96	S1	P1	O2	114.45
S1	Co1	S3	92.3	S2	P1	O1	112.28

S1	Co1	S4	173.5	S2	P1	O2	111.2
S1	Co1	N1	89.9	O1	P1	O2	95.71
S2	Co1	S3	121.29	S3	P2	S4	110.38
S2	Co1	S4	97.76	S3	P2	O3	111.79
S2	Co1	N1	122.28	S3	P2	O4	105.96
S3	Co1	S4	82.9	S4	P2	O3	112.47
S3	Co1	N1	115.9	S4	P2	O4	115.22
S4	Co1	N1	96.12	O3	P2	O4	100.56
Co1	S1	P1	80.47	Co1	N1	C1	127.14
Co1	S2	P1	89.23	Co1	N1	C7	128.46
Co1	S3	P2	86.38	S1	P1	S2	108.73
Co1	S4	P2	80.29	S1	P1	O1	114.09

Дитиофосфатный лиганд обычно координируется к кобальту бидентатно $\text{Co}[\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2]_3$, $\text{Co}[\text{S}_2\text{P}(\text{iPrO})_2]_3$, $[\text{Co}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_2\text{PPh}_3]$, $[\text{NMe}_4][\text{CoCl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_2]$, $\text{Co}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O-Cy})_2\}_2 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ and $[\text{Co}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}_2\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_4]$, $[\text{Co}\{(\text{ArO})_2\text{PS}_2\}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$, $[\text{Co}\{(\text{ArO})_2\text{PS}_2\} (3,4\text{-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_2]$ [10]. Смешаннолигандные комплексы с азот и фосфорсодержащими основаниями Льюиса имеют искаженную бипирамидальную или октаэдрическую геометрию, где дитиофосфаты могут находиться в экваториальных или аксиальных позициях. Обычно гетероатом кислоты Льюиса находится в экваториальной плоскости и способствует стабилизации комплекса.

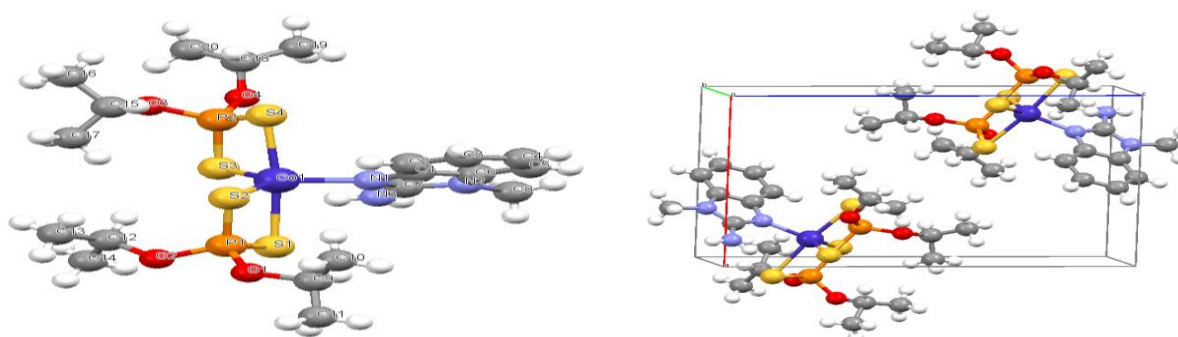


Рис. 2. Строение комплекса $[\text{Co}(\text{MAB})(\text{iC}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PS}_2]_2$ и упаковка структурных единиц в кристалле

В синтезированном комплексе координационная геометрия вокруг $\text{Co}(\text{II})$ – искаженная тригональная бипирамида, экваториальная плоскость содержит Co , N , S_2 и S_3 атомы. Углы в экваториальной плоскости близки к 120° ($\text{S}_2\text{-Co1-S}_3$ 121.29 , $\text{S}_2\text{-Co1-N1}$ 122.28 , $\text{S}_3\text{-Co1-N1}$ 115.9°), атомы серы в аксиальных к экваториальной плоскости позициях практически коллинеарны (S1-Co1-S_4 173.5°). Связи Co с аксиальными атомами серы (Co1-S_4 $2.5878(2)$ и Co1-S_1 $2.6553(3)$) значительно длиннее, чем с экваториальными атомами серы Co1-S_2 $2.3041(3)$, Co1-S_3 $2.3327(2)$.

В целом можно рассматривать образование тригонально-бипирамидальной структуры как вынужденное, из-за невозможности достигнуть $\text{KЧ}=6$, вследствие большого размера лиганда

Сопоставление ИК спектров свободного MAB и диалкилдитиофосфата кобальта по сравнению с их смешаннолигандными комплексами показало, что в ИК спектре наблюдаются все характерные полосы валентных и деформационных колебаний $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$, $\text{C}=\text{N}$ групп MAB , а также P-O-R , P-O , P=S , P-S- групп DADTF . Для комплексов наблюдается уширение полос $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{CH})$, которое может объясняться, как участием в координации аминогруппы, так и изменением характера межмолекулярных взаимодействий.

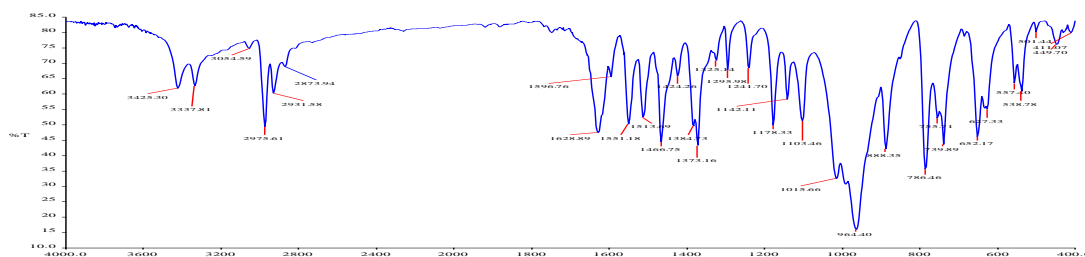


Рис. 3. ИК-спектры комплекса $[\text{Co}(\text{MAB})((\text{iPrO})_2\text{PS}_2)_2]$

В ИК-спектре разнолигандного комплекса $[\text{Co}(\text{MAB})((\text{iPrO})_2\text{PS}_2)_2]$ кроме полос валентных колебаний P=S и P-S- (при 652 , 635 cm^{-1} и 557 , 539 cm^{-1} , соответственно) наблюдаются полосы, связанные с валентными и деформационными колебаниями NH -групп в $3425\text{-}3338$ и $1629\text{-}1597$ cm^{-1} , соответственно, которые смещены на $15\text{-}30$ cm^{-1} по сравнению с MAB (рис. 3). Дополнительным доказательством образования координационной связи служит появление полос поглощения при $411\text{-}441$ cm^{-1} в ИК-спектре комплекса, отсутствующих в ИК спектре лиганда MAB , отнесенные согласно [11] к валентным колебаниям связей N-M , что свидетельствует о координации.

Электронный спектр соединения $[\text{Co}(\text{MAB})((i\text{PrO})_2\text{PS}_2)_2]$ имеет перегибы и максимумы при 245, 283, 333 и 418 нм (рис.4). Так как $\text{Co}(\text{II})$ имеет электронную конфигурацию d^7 основным термом является 4F с низколежащим возбужденным термом 4P [12].

Закключение. Таким образом, на основании результатов РСА, ИК-спектроскопии, элементного, рентгенофазового анализов установлены состав и структура комплексов $[\text{Co}(\text{MAB})((\text{RO})_2\text{PS}_2)_2]$. Показано, что в структуре комплексов наблюдается тригонально-бипирамидальная N^1S^4 -конфигурация ($[\text{Co}(\text{MAB})((i\text{PrO})_2\text{PS}_2)_2]$) с бидентатно координированными дитиофосфат-ионами. Дополнительно стабилизируется островная мономерная молекулярная структура без водородных связей

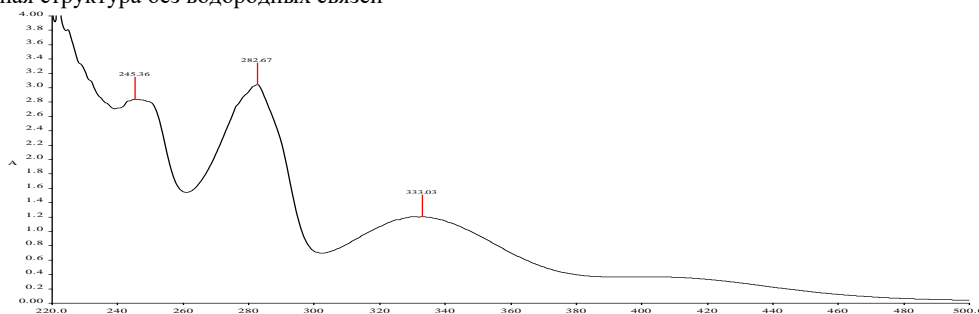


Рис.4. Электронные спектры комплекса $[\text{Co}(\text{MAB})((i\text{PrO})_2\text{PS}_2)_2]$

ЛИТЕРАТУРА

1. Ünal A., Eren B. FT-IR, dispersive Raman, NMR, DFT and antimicrobial activity studies on 2-(Thiophen-2-yl)-1H-benzo [d] imidazole //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2013. – V. 114. – P. 129-136;
2. Badran A. S., Ibrahim M. A. Synthesis, spectral characterization, DFT and in silico ADME studies of the novel pyrido [1, 2-a] benzimidazoles and pyrazolo [3, 4-b] pyridines //Journal of Molecular Structure. – 2023. – V. 1274. – P. 134454.
3. Alamshany Z. M., Tashkandi N. Y., Othman I. M., Anwar M. M., Nossier E. S. New thiophene, thienopyridine and thiazoline-based derivatives: Design, synthesis and biological evaluation as antiproliferative agents and multitargeting kinase inhibitors// Bioorganic chemistry. -2022. -V.127. -P. 105964.
4. Krishnakumar V., Seshadri S., Muthunatsen S. Analysis of vibrational spectra of 5, 6-dimethyl benzimidazole based on density functional theory calculations// Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. -2007. -V. 68. -N3. -P.811-816.
5. Bansal Y., Silakari O. The therapeutic journey of benzimidazoles: A review //Bioorganic & medicinal chemistry. – 2012. – V. 20. – N 21. – P. 6208-6236.
6. Wang X., Ling N., Che Q.T., Zhang Y.W., Yang H.X., Ruan Y., Zhao T.T. Synthesis, structure and biological properties of benzimidazole-based Cu (II)/Zn (II) complexes //Inorganic Chemistry Communications. – 2019. – V. 105. – P. 97-101.
7. Veerasamy R., Roy A., Karunakaran R., Rajak H. Structure–Activity Relationship Analysis of Benzimidazoles as Emerging Anti-Inflammatory Agents: An Overview //Pharmaceuticals. – 2021. – V. 14. – N 7. – P. 663
8. Hsu M. J., Chen H. K., Chen C. Y., Lien J. C., Gao J. Y., Huang Y.H., Huang S.W. Anti-angiogenic and anti-lymphangiogenic effects of a novel 2-aminobenzimidazole derivative// MFB. Frontiers in Oncology. -2022. -N12, 862326.
9. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry. – 2015. – V.71. – N.1. – P. 3-8
10. Kumar S., Khajuria R., Jassal A.K., Hundal M.S., Pandey S.K. Syn-thesis and structural elucidation of new complexes of 2, 4-and 3, 5-dimethyl diphenyldithiophosphates with cobalt (II) //Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. -2015. -V. 71(2). -P. 221-227.
11. Сурпина Л.В., Гарновский А.Д., Колодяжный Ю.В., Осипов О.А. Квантовохимический расчет энергетических параметров молекул аминобензимидазолов // Коорд. химия. -1978. - Т.4. - С.1459-1461
12. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир. –Т.2. – 443 с.



UDK:159.9(575.1)

Alisher ISHANKULOV,
Samarqand davlat universiteti doktoranti
E-mail:ishankulov-alisher@mail.ru

Qadritdin XALILOV,
Samarqand davlat universiteti dotsenti
E-mail:qadritdin@mail.ru

Yuriy GALYAMETDINOV,
Qozon milliy tadqiqot texnologiyalar universiteti (Rossiya) professori
E-mail:yugal2002@mail.ru

Nurali MUHAMADIEV,
Samarqand davlat universiteti professori
E-mail:m_nurali@mail.ru

Turin politehnika universiteti professori k.f.d. O.Ruzimuradov taqrizi asosida

SYNTHESIS AND OPTICAL-SIZE PROPERTIES OF HYBRID MULTI-COMPONENT CdSe/CdS/ZnS QUANTUM DOTS

Annotation

Multilayer colloidal CdSe/CdS/ZnS quantum dots based on cadmium and zinc chalcogenides have been obtained by synthesis in "water-organic" solvents. The possibility of studying the luminescent properties of hybrid and triplet systems. High-level view of the emission intensity of samples during the growth of zinc sulfide.

Key words: multi-layer quantum dots, cadmium chalcogenides, luminescence colloidal synthesis, cadmium selenide, zinc sulfide, core-shell nanoparticles.

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ- РАЗМЕРНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ CdSe/CdS/ZnS КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Аннотация

Методом синтеза в «водно-органических» растворителях получены многокомпонентные коллоидные квантовые точки CdSe/CdS/ZnS на основе халькогенидов кадмия и цинка. Возможность изучения люминесцентных свойств гибридных и триплетных систем. Высокоуровневый обзор интенсивности излучения образцов при нарастании сульфида цинка.

Ключевые слова: многослойные квантовые точки, халькогениды кадмия, люминесцентный коллоидный синтез, селенид кадмия, сульфид цинка, наночастицы ядро-оболочка.

GIBRID KO'P KOMPONENTLI CdSe/CdS/ZnS KVANT NUQTALARNING SINTEZI VA OPTIK-O'LCHAM XOSSALARI.

Annotatsiya

Kadmiy va rux xalkogenidlari asosidagi ko'p komponentli CdSe/CdS/ZnS kolloid kvant nuqtalari "suv-organik" erituvchilar muhitida sintez qilish yo'li bilan olingan. Gibrid va triplet tizimlarining lyuminesstent xossalarini o'rganish natijalari keltirilgan. Rux sulfidining qo'shimcha qobiq sifatida o'sishi jarayonida namunalarning nurlanish intensivligining sezilarli darajada oshishi ko'rsatilgan.

Kalit so'zlar: ko'p komponentli kvant nuqtalari, kadmiy xalkogenidlari, lyuminesstent kolloid sintezi, kadmiy selenid, rux sulfid, "yadro qobiq" nanozarralari.

Kirish. Kimyo va qattiq jismlar fizikasi sohasidagi tadqiqotlarda yarimo'tkazgichli nanotizimlarga, kvant nuqtalarga (KN) qiziqish ortib bormoqda. KNlar bir qator noyob xususiyatlarga ega bo'lib, ular an'anaviy organik lyuminoforlardan o'zining ijobiy ustunligi bilan muvaffaqiyatli raqobatlashmoqda. Xususan ular o'zining fotostabilligi bo'yicha ulardan ustun bo'lib, simmetriya o'lchamli lyuminesstentlikka hamda keng spektrli diapazonda yorug'likni yutadi va har tomonlama o'rganish uchun juda maqbul bo'lgan kolloid sintez usullari asosida olinadi [1-3].

Odatda, amaliy masalalar uchun ko'pincha gibrid tuzilmalar yaratilib, ular nanoo'lchamli yarimo'tkazgich yadrosi va keng bo'shliqli qobiqdan iboratdir [4]. Ushbu nanoeterotizimlar yuqori lyuminesstent samaradorlikka ega bo'lib, bu jihat ularni turli optik faol materiallarda qo'llash uchun keng imkoniyatlar ochadi.

Shu maqsad uchun mazkur tadqiqotning vazifasi qilib munosabat gibrid va triplet ko'p komponentli CdSe/CdS, CdSe/CdS/ZnS "yadro-qobiq" va "yadro-qobiq-qobiq" tizimli kvant nuqtalarining sintez hamda optik-o'lcham xossalarini olish va o'rganish qilib belgilandi.

Tajribaviy qism. Kadmiy atsetat digidrat (98,0%), selenli metall kukuni (99,5%), rux atsetat digidrat (98,0%), tioatsetamid (98%) (Sigma Aldrich); olein kislotasi (sof, TU 6-09-5290-86), natriy gidroksid (analitik toza, GOST 4328-77), suvsiz natriy sulfit (analitik toza, GOST 195-77), rektifikatsiyalangan etanol (GOST 18300-87), n -geksan (sof, TU 2631-003-05807999-98), distillangan suv (pH=7).

Yutilish spektrlari Perkin Elmer Instrumental LAMBDA 35 UV/VIS Spektrometrida (ikki nurli skanerlash spektrometri) olingan.

Lyuminestsent spektrlari Cary Eclipse (Varian) spektrofluorimetrida qayd etilgan. Natijalarni olish 25 °C haroratda o'tkazildi.

Kvant nuqtalar (KN) ning gidrodinamik o'lchamlari va nanozarrachalarning o'lchamli taqsimoti 632,8 nm da diapason Malvern Zetasizer nano qurilmasida (uzatish markaziga ega bo'lgan tor yorug'lik filtri bilan jihozlangan) aniqlandi.

Mazkur tadqiqotda CdSe yadrolari glitserinli muhitda adabiyotlarda bayon etilgan usullarga muvofiq bajarildi [5-6].

CdS qobiq'ini o'stirish olingan yadro CdSe nanozarracha (NZ) larini o'z ichiga olgan reaksiyon muhitda kadmiy asetat digidrat va tioasetamid eritmalarini o'zaro qo'shish orqali amalga oshirildi [7].

CdS qo'sh qobiqli gibriz tizimlarini olish uchun esa ushbu jarayonda olingan CdSe/CdS KNlar yordamida takrorlandi.

Triplet tizimli CdSe/CdS/ZnS KNlari ham xuddi jarayonlarni takrorlash asosida olingan. Rux asetat digidrat va tioasetamid eritmalarini gibriz CdSe/CdS nanozarrachalarni o'z ichiga olgan reaksiyon aralashmasiga muayyan temperaturada kiritildi. Yadro va qobiqlarni sintez qilish uchun bir xil miqdordagi prekursorlar (0,5 mmol) qo'llanildi. Olingan barcha KNlar n-geksan bilan uch marta cho'ktirish orqali tozalandi.

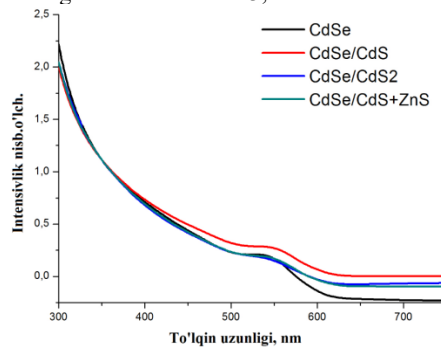
Natijalar muhokamasi. CdSe KNlar suvda eruvchan prekursorlardan foydalangan holda glitserin muhitida kolloid sintez usuli orqali olindi [8]. Sintez qilingan CdSe KNlar namunalari keng diapazonda yorug'likning intensiv yutilishi bilan tavsiflanadi (1-rasm). Olingan nanozarrachalarning yutilish spektrlarida 550-560 nm gacha bo'lgan pik cho'qqisi mavjud bo'lib, bu KNlar energetik qo'zg'alishlarini vujudga keltirish uchun zarur bo'lgan minimal energiyasiga to'g'ri keladi.

Mualliflar [5] ma'lumotlariga ko'ra, energetik qo'zg'alish cho'qqisining holati quyidagi formula yordamida KNlarning o'rtacha o'lchamini baholash uchun ishlatilishi mumkin:

$$D = (1,6122 \cdot 10^{-9}) \cdot \lambda^4 - (2,6575 \cdot 10^{-6}) \cdot \lambda^3 + (1,6242 \cdot 10^{-3}) \cdot \lambda^2 - 0,4277 \cdot \lambda + 41,57 \quad (1)$$

bu erda λ - yutilish spektrlaridagi birinchi qo'zg'alish cho'qqisining to'lqin uzunligi (1-rasm).

Hisoblashlar natijasi CdSe yadrolarining o'rtacha o'lchami 3,1 nm ni tashkil etdi.



1- rasm. O'rganilayotgan nanozarrachalar namunalarining yutilish spektrlari

Olingan CdSe KNlarning fotolyuminestsensiya samaradorligi 2-rasmda keltirilgan. KNlar yadrolari lyuminestsensiya unumini oshirish uchun uning atrofida yarimo'tkazgichli CdS va ZnS qobiqlarini o'stirish orqali erishish mumkin. Mazkur qobiqlar KNga sirt nuqsonlarini to'sib qo'yishi va yadro ichidagi "elektron-tirqish" juftligini lokalizatsiya qilishi hamda shu asosda nurlanish intensivligini sezilarli darajada oshirilishi mumkin [8,9].

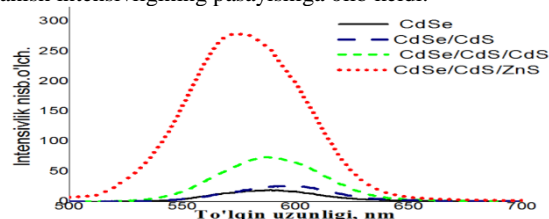
Mualliflar [9] tadqiqotlariga ko'ra, rux sulfidi, kadmiy selenid uchun eng yaxshi qobiq hisoblanadi. Biroq, [10] mualliflarining olgan natijalari shuni ko'rsatdiki rux sulfidi faqat kadmiy selenidning kichik yadrolarida ($d(\text{CdSe}) < 2 \text{ nm}$) samarali o'sadi. Kattaroq diametrlidagi CdSe yadrolarida ZnS qobiq'ining qiyin o'sishi esa ularning kristall panjara parametrlaridagi katta farq bilan izohlanadi.

Shu bois mazkur tadqiqotda CdSe va ZnS yadrolari orasida kadmiy sulfidning oraliq qatlamini o'stirish orqali ko'p komponentli triplet KNlar olindi. Bu tizimlarda kristall panjara parametrlari yopiq hudud chegarasi oraliq o'rtasida bo'lishi kuzatildi.

Olingan CdSe/CdS/ZnS nanogeterotizimlarining "yadro-qobiq-qobiq" tipidagi KNlarning fotolyuminestsensiya xarakteristikalarini olingan namunalarning oraliq turlari bilan solishtirilib o'rganildi. 2-rasmda 350 nm energetik qo'zg'alish to'lqin uzunligida bir xil optik zichlikka ega bo'lgan namunalarning lyuminestsensiya spektrlari ko'rsatilgan.

Spektrlardan ko'rinib turibdiki, CdS birlamchi qobiqning o'sishi lyuminestsensiya intensivligining sezilarli darajada oshishiga olib kelmaydi. Bu jarayon ehtimol, kattaroq o'lchamga ega bo'lgan CdSe yadrolarining yetarli darajada qoplanmaganligi bilan izohlanishi mumkin.

Shu bois KN yadrosi optimal qalinligini aniqlash maqsadida CdS ning ikkinchi qobiq'i qo'shimcha ravishda o'stirildi, bu esa namuna lyuminestsensiyasining deyarli 4 barobar oshishiga olib keldi (2-rasm). Kadmiy sulfidning keyingi qatlamlarining o'sishi hosil bo'lgan KNlarning nurlanish intensivligining pasayishiga olib keldi.

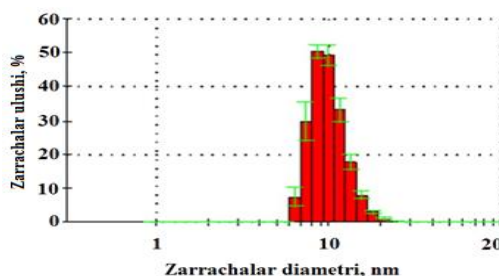


2-rasm. O'rganilayotgan namunalarning lyuminestsensiya spektrlari

Ikkinchi qobiq sifatida ZnS qatlamidan foydalanish esa namunalar lyuminesstsiyasining sezilarli darajada oshishiga yordam berdi (14 marta). Shunday qilib, rux sulfidi o'ziga xos yarimo'tkazgich bo'lib, triplet CdSe/CdS/ZnS nanogeterotizimlarida "elektron-tirqish juftligini yanada samaraliroq darajaga chiqaradi.

Fotolyuminesstsiya spektrlaridan ham ko'rish mumkinki, CdS birlamchi qobiq'ining o'sishi jarayonida "elektron-tirqish" juftliklarning qisman energetik sath darajalari o'zgarishi natijasida CdSe/CdS KNlar intensivligi maksimal lyuminesstsiya spektrlarining uzoq diapason to'liqin hududi bo'ylab biroz siljishi sodir bo'ladi. O'z navbatida, CdS yoki ZnS ning "ikkinchi qobiq'i" ning o'sishi lyuminesstsiya spektrini qisqa to'liqin uzunliklari diapazoni hududiga siljitadi. Bu esa o'sish jarayonida geterotizimlar sirt yuzasida ionlarning almashinuvi bilan bog'liq bo'lib, lyuminesstent yadro o'lchamining pasayishiga olib keladi [11].

CdSe va CdSe/CdS KNlar uchun mos bo'lgan 44 va 45 nm ga teng lyuminesstsiya cho'qqisining kengligi qo'shimcha ZnS qobiq'ining o'sishi natijasida 51 nm gacha oshadi. Cho'qqining siljishi, asosan, qisqa to'liqinli lyuminesstsiyaning kuchayishi bilan bog'liq bo'lib, bu kichikroq zarrachalardagi zaryad tashuvchilarni yanada samarali himoyalanganligini ko'rsatmoqda.



3- rasm. CdSe/CdS/ZnS KNlarning o'lchamli taqsimot gistogrammasi

Olingan triplet CdSe/CdS/ZnS KNlar uchun yorug'lik nuri sochilishining (dinamik tarqalishi usuli bilan aniqlangan) o'rtacha o'lchami 9,5 nm ni tashkil etdi (3-rasm).

Xulosa. Kadmiy selenid KNlar yadrolarida kadmiy va rux sulfidining qobiqlarini o'stirish orqali gibril va triplet nanogeterotizimlarni sintez qilishning kolloid usuli taqdim etmoqda. Ko'p komponentli gibril va triplet nanozarrachalarning hosil bo'lishi ularning fotolyuminesstsiyasi intensivligining sezilarli darajada o'sishiga yordam beradi. Rux sulfid qobiq'ining o'sishi emissiya spektrining qisqa diapazon hududida spektr cho'qqisining kengayishiga olib keladi.

Ushbu tadqiqot Rossiya fundamental tadqiqotlar fondi va Tatariston Respublikasi hukumati tominidan 15-37-20441 - raqamli ilmiy loyiha doirasida moliyaviy qo'llab-quvvatlandi.

ADABIYOTLAR

1. Drbohlavova J. Adam V., Kizek R., and Hubalek J. Quantum dots—characterization, preparation and usage in biological systems //International journal of molecular sciences. – 2009. – V. 10. – №. 2. – P. 656-673.
2. Gill R., Zayats M., Willner I. Semiconductor quantum dots for bioanalysis //Angewandte Chemie International Edition. – 2008. – T. 47. – №. 40. – C. 7602-7625.
3. Шамилов Р.Р., Гарайшина Р.Р., Галяметдинов Ю.Г. // Вестник Казан. технол. ун-та. 17, 60-63 (2014).
4. Хомяков Е. Г., Галяметдинов Ю. Г. Коллоидный синтез люминесцентных наночастиц CdSe и CdSe/CdS в водно-этанольной среде //Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – №. 5.
5. Hines M.A., Guyot-Sionnest P. // Phys J. Chem. 1996. V. 100. P. 468 – 471.
6. Li H., Wang Z., He Y., Meng S., Xu Y., Chen S., Fu X. // Journal of colloid and interface science. 2019, 535. p. 469-480.
7. Ishankulov A. F. Shamilov, R. R., Galyametdinov, Y. G., & Mukhamadiev, N. K. Modified hybrid CdSe/ZnS quantum dots and their size dependent unique characteristics //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2020. – V. 1008. – №. 1. – P. 012033.
8. Ishankulov A.F. Khalilov R.F., Shamilov R.R., Galyametdinov Y.G., Mukhamadiev N.R.. Size-optical characteristics of CdSe/ZnS quantum dots modified by thiol stabilizers //Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2023. – C. 1-6.
9. Li S., Meng D., Hou L., Wang D., Xie T. // Applied Surface Science. 2016, 371. p. 164-171.
10. Reiss P., Protiere M., Li L. Core/shell semiconductor nanocrystals //small. – 2009. – T. 5. – №. 2. – C. 154-168
11. Shamilov R. R., Ishankulov A. F., Galyametdinov Yu. G. Dimensional and optical characteristics of CdSe/ZnS quantum dots modified with thiol stabilizers // Bulletin of the Technological University. - 2020. - T. 23. - No. 3. - S. 19-22.



UDK: 543.552.054.1.546.732

Gulnora KARABAYEVA,

*Jizzax davlat pedagogika universiteti
tabiiy fanlar va o'qitish metodikasi fakulteti kimyo kafedrası
Email; teacherkimyo@mail.ru*

Zuhra YAXSHIYEVA,

*Jizzax Davlat pedagogika universiteti tabiiy fanlar va o'qitish metodikasi
fakulteti kimyo kafedrası*

Nigora QUTLIMUROTOVA,

O'zbekiston Milliy Universiteti, Kimyo fakulteti, Analitik kimyo kafedrası

Co (II) IONINI TROPEOLIN BILAN MODIFIKATSIYALANGAN ELEKTROD YORDAMIDA INVERSION - VOLTAMPEROMETRIK ANIQLASH USULINI ISHLAB CHIQISH

Annotatsiya

Kobalt(II) ionini inversion -voltamperometrik usul bilan aniqlashda tropeolin bilan modifikatsiyalangan ko'mir pastali elektrod qo'llanilgan. Modifikatsiyalangan elektrod yaratishning optimal sharoitlari topilgan, unga ko'ra parafin, grafit, tropeolin nisbati 1:1:0,025 bo'lgan. 4-(4-anilino-fenilazo)-benzosulfokislota natriyli tuzi (Tropeolin00) bilan kobaltning kompleks hosil bo'lishi siklik voltmetriyadan (SV) usulida aniqlandi. Co (II) ionining kompleks hosil bo'lishi uchun optimal muhit sifatida universal buferning pH 2,58 li eritmasidan foydalanildi. Natijalar platina elektrodi asosida olingan natijalar bilan taqqoslandi.

РАЗРАБОТКА ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА СО (II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ТРОПЕОЛИНОМ

Аннотация

Ион кобальта(II) определяли инверсионно-вольтамперометрическим методом с использованием электрода из угольной пасты, модифицированного тропеолином. Найденные оптимальные условия создания модифицированного электрода, согласно которым соотношение парафина, графита, тропеолина составляло 1:1:0,025. Комплексообразование кобальта с натриевой солью 4-(4-анилинофенилазо)-бензосульфокислоты (Тропеолин00) определяли методом циклической вольтамперометрии (ЦВ). В качестве оптимальной среды для образования комплекса иона Co(II) использовали универсальный буферный раствор pH 2,58. Результаты сравнивали с результатами, полученными на основе платинового электрода.

DEVELOPMENT OF INVERSION-VOLTAMPEROMETRIC DETERMINATION METHOD OF CO (II) ION USING TROPEOLINE MODIFIED ELECTRODE

Annotation

Cobalt(II) ion was determined by inversion-voltammetric method using a carbon paste electrode modified with tropeolin. Optimum conditions for creating a modified electrode were found, according to which the ratio of paraffin, graphite, tropeolin was 1:1:0.025. Complex formation of cobalt with sodium salt of 4-(4-anilinophenylazo)-benzosulfonic acid (Tropeolin00) was determined by cyclic voltammetry (SV) method. A universal buffer pH 2.58 solution was used as the optimal environment for the formation of a complex of Co (II) ion. The results were compared with those obtained based on a platinum electrode.

Kirish. Kobalt (II) ionini og'ir zaharli elementlardan biri hisoblanib, uni atrof-muhit ob'ektlari tarkibidan monitoring qilish dolzarb muammolardan biri hisoblanadi [1]. Bugungi kunda sanoat va qishloq xo'jaligi faoliyatining rivojlanishi bilan atrof-muhitdagi ko'plab mikroelementlarning kontsentratsiyasi doimiy ravishda oshib bormoqda. Kobalt yer qobig'ining tabiiy elementi hisoblanib, u tirik mavjudotlar uchun B₁₂ vitaminiga bog'liq bo'lgan fermentlarning muhim kofaktori va bir qator fermentlarning ajralmas komponenti sifatida juda muhimdir [2,3]. Turli xil biologik jarayonlarga ta'siri mavjud. Kobaltning eng yuqori ruxsat etilgan chegarasi 10 ppm tashkil etadi [4]. Ammo, ortiqcha qabul qilingan kobalt diareya, oshqozon-ichak traktining tirnash xususiyati, qusish, astma, kontakt dermatit, miyokardiopatiya kabi jiddiy toksik ta'sirga olib kelishi mumkin [5,6]. Shuningdek, mazkur element miqdorining ortishi yoki kamayishi flora va faunaning rivojlanishiga ham salbiy ta'sir ko'rsatadi.

Kobalt tabiiy suvlarda quyidagi normal holatlarda mavjuddir. Chuchuk suvlarda kobalt uchun o'rtacha qiymat 10 mkg/l, dengiz suvlarida esa 5 mkg/l ni tashkil qiladi. Daryo suvlarida kobaltning mavjud miqdori 0,1–0,7 mkg/l, dengiz va okean suvlarida 0,002–0,06 mkg/l qiymatlar oralig'ida o'zgarib turadi [7]. Kobalt ionining odam qoni tarkibidagi o'rtacha miqdori 0,238 mg/kg ni tashkil qiladi. Inson tanasida oziq-ovqat bilan kobaltning o'rtacha bir kunlik iste'moli taxminan 0,03–0,3 mg ni tashkil etsa, eng past qiymati ya'ni 0,03 mg miqdori normal metabolizm uchun yetarlidir. Shuningdek Xalqaro sog'liqni saqlash tashkiloti saraton kasalligi bo'yicha tadqiqot agentligi tomonidan kobaltni o'sma hujayralarining rivojlanishiga sabab bo'luvchi kanserogen modda sifatida ro'yxatga kiritilgan [8]. Hozirgi vaqtda kobalt ionlari juda xilma-xil usullar bilan aniqlangan, masalan: alangali atom absorpsion spektrometriyasi (FAAS) [9], elektrotermik atom absorpsion spektrometriyasi (ET-AAS) [10], induktiv bog'langan plazmalı mass spektrometriyasi (ICP-MS) [11], atom floresent spektrometriyasi (AFS) [12] gravimetrik [13], titrimetrik [14], fotometrik [15], polarografik [16, 17, 18], voltamperometrik [19, 20, 21] va boshqalar. Kobaltni aniqlashning inversion voltamperometriya (IV) usulida kobalt ionini aniqlashda elektrodlarining har xil turlari keng qo'llanilgan. Simobsiz elektrodlar hozirgi kunga qadar ma'lum bo'lgan tabiiy suvlarning tarkibidagi Co (II) ionini bo'yicha sezgir, selektiv va ekspress tahlilini bera

olmaydi [22, 23]. Vismut plyonkasi mikroelektrodi (BiFME) uglerod tolasi substrati bilan bitta mikroelektrodda oldindan yotqizilgan vismutning ex situ plyonkasidan iborat bo'lib, bir vaqtning o'zida Co (II) va Ni (II) ning iz miqdorini aniqlash uchun mo'ljallangan. Kompleks hosil qiluvchi vosita sifatida dimetilglioksim (DMG) bilan adsorbsion katodli voltmetriyadan (AdCSV) foydalangan holda inson tanasi suyuqlik namunalarda Co (II) va Ni (II) ionlarini aniqlangan [24]. 2,3,4:9,10,11-dipiridin-1,3,5,8,10,12-geksaazasiklotetradeka-2,9-dien (L₁) va 2,3,4:9,10,11-dipiridin-1,5,8,12-tetrametilakrilat-1,3,5,8,10,12-geksaazasiklotetradeka-2,9-dien (L₂) makrotsikllarning poli(vinilxlorid) (PVX) membranalar bilan modifikatsiyalanib, Co²⁺ ionini aniqlash uchun selektiv elektrodleri sifatida tavsiya etilgan va farmatsevtik namunalarda Co²⁺ ni aniqlash uchun qo'llanilgan [25].

Ushbu adabiyotlarda keltirilgan tadqiqotlar yuqori sezuvchanlikka va takrorlanuvchanlikka ega bo'lsada, asboblarning qimmatbaholigi, analizni bajarish murakkabligi bu usullarni qo'llanilishini cheklaydi. Shuning uchun Co (II) ni aniqlashning sezgir, arzon va tezkor, sodda usulini ishlab chiqish dolzarb masaladir. Ushbu an'anaviy anlitik usullardan farqli o'laroq, elektroanalitik usullar katta diapozonga yuqori sezuvchanlik, aniqligi, asbobning arzonligi bilan yuqori natijalar olishga imkon beradi.

Co (II) ionini elektrokimyoviy aniqlash usullarini yanada takomillashtirish uchun qulay, arzon, selektivlikka asoslangan mikroelektrodlar yaratishda tropeolin00 asosida modifikatsiyalangan elektrod yaratish amalga oshirildi.

Eksperimental qism. Ushbu tadqiqot ishida kobalt (II) nitrat kristallogidrat tuzining standart eritmasi, bidistillangan suv, Tropeolin00 (4-(4-anilinofenilazo)-benzosulfokislolaning natriyli(kaliyli) tuzi, Apelsin rangli IV C6II5NHC6H4N=NC6H4SO3K 90%GOST 6-09-4121-75), mis sim, parafin, potentsiostat, fon elektrolitlardan foydalanilgan. Ishlatilgan barcha kimyoviy moddalar va reagentlar analitik darajada bo'lgan va qo'shimcha tozalashsiz ishlatilgan

Kobaltning standart eritmasi sifatida uning eruvchan tuzi kobalt (II) nitrat kristallogidrat tuzidan foydalanildi (Co(NO₃)₂*6H₂O) (MERCK, Sigma-Aldrich.GAS Number10026-22-9 Mr-291,03g). Co(NO₃)₂*6H₂O 0.01 M 250 ml eritmasini tayyorlash uchun standart namunasidan analitik tarozida 0,7275 gramm aniqlikda tortib olindi va 250 ml o'lchov kolbasiga solindi. Kolbaning belgisigacha bidistillangan suv solib yaxshilab aralashtirildi.

Tropeolin00 (CuAF-BSKNaME) elektrodini tayyorlash. Tajriba jarayonida analitik tarozida 0,4g parafin va 0.4 g grafit talqoni, 0,01g Tropeolin00 qo'shib qizdirildi, suyuqlangan holatida naychaga solindi, mis sim qo'yildi, gidrolitik vannada yuvildi, 1 haftaga sovutishga qo'yildi va elektrodlar tayyorlandi.

Fon elektrolitning tayyorlanishi. Universal bufer eritmalar pH (1–12), bufer aralashmasiga 0,04 M li (H₃BO₃, H₃PO₄, CH₃COOH) 0,2 M NaOH eritmasidan qo'shib tayyorlandi.

Natijalar MANUAL C 350 markali potentsiostatda olindi.

Natijalar va muhokamarlar. Tropeolin bilan modifikatsiyalangan grafit asosida yaratilgan elektrod yordamida kobalt (II) ionini inversion-voltamperometrik usulda aniqlashga vaqtning ta'siri.

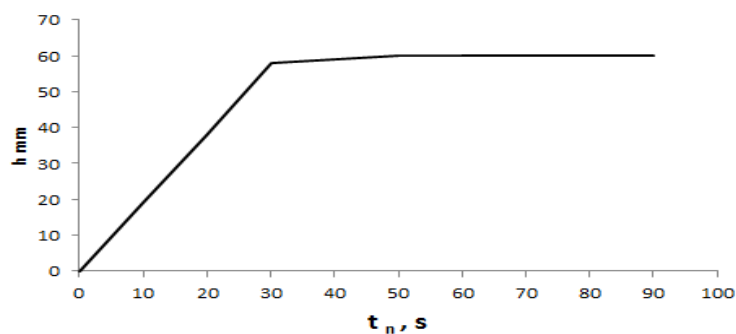
Kobalt(II) ionini inversion-voltamperometrik aniqlashda elektroliz vaqtiga ionning elektrod yuzasiga yutilishi muhim rol o'ynaydi, AS qiymatiga ta'siri aniqlanayotgan elementning tabiati va konsentratsiyasiga bog'liq. Inversion tahlilda elektroddagi tahlil qiluvchi moddanning miqdori va elektroliz davomiyligi o'rtasidagi to'g'ridan-to'g'ri proporsional (chiziqli) bog'liqlik muhim va alohida rol o'ynaydi. Kalibrlash egri chizig'i va standart qo'shimchalar usullarida zarur mezonlar depolarizatorning ishchi elektrodda to'planish davomiyligi va elektroaktiv moddanning uning yuzasidan tahlil qilinadigan eritmada erishi, shuningdek, elektroliz rejimlari bo'lib, ular: boshqa narsalar teng bo'lsa, barcha o'lchovlarda bir xil bo'lishi kerak.

10,0 ml yacheykaga 2,0 mkg/ml Co(II) eritmasidan 1,0 ml solib, ustiga 0,2 M H₂SO₄ fon elektrolitidan 2,0 ml va belgisicha bidistillangan suv bilan keltrilib, modifikatsiyalangan elektrod va solishtirma hamda qo'shimcha elektrod tushirilib inversion voltamperometrda malum bir o'zgarmas potentsialda analitik signallar olindi va 1 –jadval va 1 –rasmda keltirildi.

1-jadval

Kobalt(II)ning sensorga to'planish vaqtini aniqlash

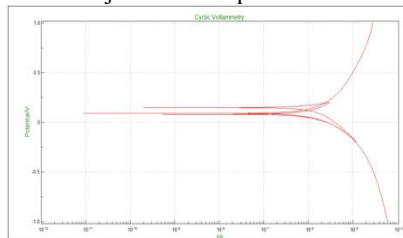
Tepalik balandligi to'planish vaqti	fon - 0,2 M H ₂ SO ₄ ; d.t. = 1,0 mA; E _{1/2} = 0,2 V; C _{Co} = 2,0 mkg/ml					
h, mm	19	38	58	59	60	60
t _n , s	10	20	30	40	60	90



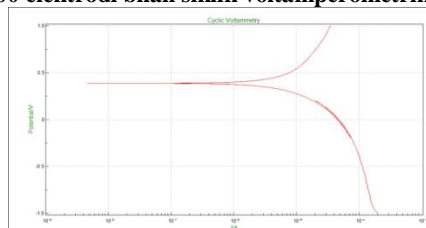
1-Rasm. Kobalt (II) ionini elektrtod yuzasiga to'liq qoplashiga vaqtning ta'siri

1-rasm va 1- jadvaldan ko'rinib turibdiki, kobalt(II)ionining optimal to'planish vaqti 30 s. chunki elektroliz vaqtining yanada ortishi bilan cho'qqilarning balandliklari ularning to'planishi funksiyasi bo'lishni to'xtatadi va doimiy qiymatlarga aylanadi. Demak, kobalt(II) ionini 30 sekund ichida 0,2 volt kuchlanishda elektrod yuzasiga to'liq to'planadi va kobalt(II) ionining to'liq aniqlanishiga yordam beradi.

Tropeolin00 bilan modifikatsiyalangan grafit asosida yaratilgan elektrod potensial va yarim to'lqinlarni aniqlash uchun elektrod jarayonlarining mexanizmi o'rganildi. Yarim to'lqin potentsiali va kobalt(II) ioningning elektronlari soni biz tomonidan o'zgartirilgan sensorlar bilan optimallashtirilgan sharoitlarda aniqlandi. Buning uchun 10,0 ml yacheykaga 2,0 mkg/ml Co(II) eritmasidan 1,0 ml solib, ustiga 0,2 M H₂SO₄ fon elektrolitidan 2,0 ml va belgisicha bidistillangan suv bilan keltrilib, modifikatsiyalangan elektrod va solishtirma hamda qo'shimcha elektrod tushirilib siklik voltamperometrda analitik signal o'lchandi va olingan natijalar 2- rasmda keltirildi. Natijalar standart platina elektrod bilan solishtirildi natijalar 3-rasmda keltirildi.



2- Rasm. Kobalt (II) ioning Tropeolin00 elektrod bilan siklik voltamperometrik usulda aniqlash voltamperogrammasi.



3-Rasm. Kobalt (II) ioning platina elektrod bilan siklik voltamperometrik usulda aniqlash voltamperogrammasi

2-rasmdan ko'rinib turibdiki, topilgan yarim to'lqinli elektrokimyoviy potentsiallar: kobalt(II) 0,4 Volt ekanligi isbotlandi. Bu orqali kompleks birikmaning barqarorlik konstantasini va elektrodda ishtirok etayotgan elektronlar sonini topish mumkin. Kobalt (II) ionini inversion voltamperometrik usul bilan aniqlashning selektivligini baholashda tabiatda kobalt (II) hamroh bo'lgan begona ionlarni tahlil qilinayotgan eritmaga kiritish yo'li bilan bir qator tajribalar o'tkazildi.

Ba'zi begona ionlarning aniqlashga halaqit berishini kamaytirish uchun eritmaga kuchli komplekslashtiruvchi va niqoblovchi reagentlarni kiritish orqali sezilarli darajada kamayishi va xatto minimal darajaga tushirilishi mumkin.

Metodning to'g'riligini va qayta tiklanuvchanligini tekshirish uchun "kiritildi-topildi" usuli qo'llanildi.

Aniqlash uslubi: 10,00 ml yacheykaga 2,0 mkg/ml kobalt (II) ionni tutgan eritmada 1,0 ml, ustiga begona metal ionlarining standart eritmalaridan 1,0 ml va 2,0 ml 0,2 M H₂SO₄ eritmasidan va belgisigacha bidistillangan suv bilan keltirildi va yod bilan modifikatsiyalangan elektrod, solishtirma va qo'shimcha tushirilib, maksimal tok qiymati inversion-voltamperometrda o'lchandi. Olingan natijalar 3.7 jadvalda keltilgan

3.7- jadval

Begona kationlarning kobalt(II) ionini voltametrik aniqlashning to'g'riligi va takrorlanishiga ta'siri (C_{Co} = 2,0mkg /10,0 ml; τ_n =30 s; E_{1/2} =0,4V)

Begona kation; [x]	Kiritilgan [x], mkg	[x]/Co	Topilgan Co, mkg; — (X̄ ±ΔX; P=0,95)	n	S	Sr
Tellur (IV)	20,0	10,0	2,02 ±0,04	5	0,03	0,015
Temir (II)	24,0	12,0	2,04 ±0,05	5	0,04	0,020
Tallyi (III)	82,0	41,0	2,07 ±0,10	5	0,08	0,039
Vismut (III)	22,0	11,0	2,03 ±0,09	5	0,07	0,034
Bariy (II)	36,0	18,0	1,98 ±0,05	5	0,04	0,020
Temir (III)	31,0	15,5	2,05 ±0,07	5	0,06	0,029
Qo'rg'oshin (III)	51,0	25,5	1,95 ±0,06	5	0,05	0,026
Marganets (II)	56,0	28,0	1,99 ±0,02	5	0,02	0,010
Kadmiy (II)	25,0	12,5	2,01 ±0,04	5	0,03	0,015

Olingan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, haqiqiy tabiiy ob'ektlar va sanoat materiallariga taqlid qiluvchi binar, uchlamchi va undan murakkabroq aralashmalarda kobalt (II) ionini inversion-voltamperometrik aniqlash usulining nisbiy standart chetlanishlari 0,33 dan oshmaydi, bu esa ishlab chiqilgan usulni atrof-muhit ob'ektlari, turli xil tabiatdagi materiallar (tabiiy va chiqindi suvlar, konsentratlar, rudalar, minerallar va boshqa ob'ektlar) analiziga qo'llash mumkinligini isbotlaydi.

ADABIYOTLAR

- Инжеватова О. В. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия кобальта и железа в анализе природных вод. – 2007.
- Giridhar C. et al. The polarographic study of Cobalt (II)-dithiocarbamate complexes at DME //International journal of chemical and analytical science. – 2014.
- Giridhar C. et al. The polarographic study of Cobalt (II)-dithiocarbamate complexes at DME //International journal of chemical and analytical science. – 2014.
- Memon S., Yilmaz M. A complimentary study of caliharene based bifunctional receptors for alkali or transition metal cations and Cr2O7²⁻ anions //Journal of Molecular Structure. – 2001. – T. 595. – №. 1-3. – C. 101-109.
- Hartung M., Schaller K. H., Brand E. On the question of the pathogenetic importance of cobalt for hard metal fibrosis of the lung //International Archives of Occupational and Environmental Health. – 1982. – T. 50. – C. 53-57.
- Rhoads K., Sanders C. L. Lung clearance, translocation, and acute toxicity of arsenic, beryllium, cadmium, cobalt, lead,

- selenium, vanadium, and ytterbium oxides following deposition in rat lung //Environmental research. – 1985. – T. 36. – №. 2. – C. 359-378.
7. Nagpal N. K. et al. Technical report, water quality guidelines for cobalt. – Victoria, BC, Canada : Water Protection Section, Water, Air and Climate Change Branch, Ministry of Water, Land and Air Protection, 2004. – C. 59.
 8. Моргулис И. и др. Ранняя реакция организма млекопитающего на воздействие хлоридом кобальта : дис. – Красноярский государственный университет, 2006.
 9. Lemos V. A., da França R. S., Moreira B. O. Cloud point extraction for Co and Ni determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry //Separation and Purification Technology. – 2007. – T. 54. – №. 3. – C. 349-354.
 10. González M., Gallego M., Valcárcel M. Determination of nickel, chromium and cobalt in wheat flour using slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry //Talanta. – 1999. – T. 48. – №. 5. – C. 1051-1060.
 11. Camino-Sanchez F. J. et al. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) determination of metals and metalloids in marine sediments. Evaluation of the contamination levels in Tenerife Island //Analytical Letters. – 2013. – T. 46. – №. 3. – C. 539-556.
 12. Zeng C. et al. Ultrasensitive determination of cobalt and nickel by atomic fluorescence spectrometry using APDC enhanced chemical vapor generation //Microchemical Journal. – 2012. – T. 104. – C. 33-37.
 13. Willard H. H., Hall D. The separation and determination of cobalt. II. gravimetric determination of cobalt //Journal of the American Chemical Society. – 1922. – T. 44. – №. 10. – C. 2226-2231.,
 14. Kratochvil B., Diehl H. The determination of cobalt by oxidation with potassium molybdicyanide //Talanta. – 1960. – T. 3. – №. 4. – C. 346-350.
 15. Claassen A., Daamen A. The photometric determination of cobalt by extraction with b-nitroso-a-naphthol //Analytica chimica Acta. – 1955. – T. 12. – C. 547-553.
 16. Lingane J. J., Kerlinger H. Polarographic determination of nickel and cobalt //Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition. – 1941. – T. 13. – №. 2. – C. 77-80.
 17. Nagaosa Y. Extraction-polarographic determination of cobalt (II) and nickel (II) as 2, 2'-bipyridine complexes in acetonitrile //Analytica Chimica Acta. – 1980. – T. 115. – C. 81-88.
 18. Bobrowski A. Polarographic methods for ultratrace cobalt determination based on adsorption-catalytic effects in cobalt (II)-dioxime-nitrite systems //Analytical Chemistry. – 1989. – T. 61. – №. 19. – C. 2178-2184.
 19. Bobrowski A. et al. A novel screen-printed electrode modified with lead film for adsorptive stripping voltammetric determination of cobalt and nickel //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2014. – T. 191. – C. 291-297.
 20. Stoica A. I. et al. Determination of cobalt in pharmaceutical products //Journal of pharmaceutical and biomedical analysis. – 2004. – T. 36. – №. 3. – C. 653-656.
 21. Kapturski P., Bobrowski A. The silver amalgam film electrode in catalytic adsorptive stripping voltammetric determination of cobalt and nickel //Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2008. – T. 617. – №. 1. – C. 1-6.
 22. Alves G. M. S., Rocha L. S., Soares H. M. V. M. Multi-element determination of metals and metalloids in waters and wastewaters, at trace concentration level, using electroanalytical stripping methods with environmentally friendly mercury free-electrodes: A review //Talanta. – 2017. – T. 175. – C. 53-68.
 23. Stozhko N. Y., Inzhevatoва O. V. A mercury-free thick-film graphite electrode for determining cobalt in natural and potable waters by stripping voltammetry //Journal of Analytical Chemistry. – 2004. – T. 59. – C. 854-860.
 24. Hutton E. A. et al. Bismuth film microelectrode for direct voltammetric measurement of trace cobalt and nickel in some simulated and real body fluid samples //Analytica chimica acta. – 2006. – T. 557. – №. 1-2. – C. 57-63.
 25. Singh A. K., Singh P., Bhattacharjee G. Determination of cobalt ions at nano-level based on newly synthesized pendant armed macrocycle by polymeric membrane and coated graphite electrode //Talanta. – 2009. – T. 80. – №. 2. – C. 685-693.



UDK: 666.974.2

Dilshod KUVATOV,
Toshkent davlat texnika universiteti doktoranti (PhD)
E-mail: dilshod.ali_93@mail.ru
Sadritdin TURABDJANOV,
Toshkent davlat texnika universiteti professori, t.f.d
E-mail: rector@tdtu.uz
Orif QODIROV,
O'zbekiston Milliy Universiteti dotsenti
E-mail: o.qodirov@mail.ru

PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF CONCRETE SAMPLES OBTAINED BY ADDING INTENSIFIERS TO CEMENT CLINKER

Annotation

Samples of cement-based concrete of 0.9-1.0 mm fraction were taken from the MI-1 and MI-2 intensifiers created for crushing cement clinker with the addition of 0.1%. SEM and thermogravimetric analysis of concrete samples, as well as differential thermal analysis were carried out. Also, based on the thermal analysis of concrete samples, it was found that in the temperature range of 600-700°C, the decomposition of crystallohydrates occurs and, as a consequence, the loss of concrete strength.

Key words: Heat resistance, endoeffect, cement clinker, intensifier, concrete.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ БЕТОНА, ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ ДОБАВЛЕНИЯ ИНТЕНСИФИКАТОРОВ В ЦЕМЕНТНЫЙ КЛИНКЕР

Аннотация

Образцы бетона отбирали на основе цемента фракции 0,9-1,0 мм с добавлением 0,1% интенсификаторов МИ-1 и МИ-2, созданных для дробления цементного клинкера. Были проведены SEM и термогравиметрический анализ образцов бетона, а также дифференциальный термический анализ. Также на основании термического анализа образцов бетона установлено, что в интервале температур 600-700°C происходит разложение кристаллогидратов и, как следствие, потеря прочности бетона.

Ключевые слова: Термостойкость, эндоэффект, цементный клинкер, интенсификатор, бетон.

SEMENT KLINKERIGA INTENSIFIKATORLAR QO'SHISH BILAN OLINGAN BETON NAMUNALARNING FIZIK-KIMYOVIY TADQIQI

Аннотация

Sement klinkerini maydalash uchun yaratilgan MI-1 va MI-2 intensifikatorlaridan 0,1% miqdorda qo'shib, 0,9-1,0 mm fraksiyalik sement asosida beton namunalari olindi. Beton namunalari SEM va termogravimetrik, hamda differensial termik analiz tahlillari o'tkazildi. Shuningdek, beton namunalari termik tahliliga asoslanib, 600-700°C haroratlar intervalida kristallogidratlarning parchalanishi va natijada betonning mustahkamligini yo'qotishi aniqlandi.

Kalit so'zlar: Termik chidamlilik, endoeffekt, sement klinkeri, intensifikator, beton.

Kirish. Bugungi kunda sement klinkerini maydalash jarayonini yanada yaxshilash uchun olimlar tomonidan yangi turdagi intensifikatorlar ustida tadqiqotlar olib borilayotganligiga guvoh bo'lishimiz mumkin. Ma'lumki, intensifikatorlar sement klinkerini maydalash jarayonlarida uning fizik-kimyoviy xossalari yanada yaxshilash maqsadida asosiy tarkibga kiritiladi. Betonning asosiy komponenti sement ekanligini hisobga olib, sement tarkibidagi zarrachalar o'lchamlarini optimallashtirish, suyuqlik fazasi miqdori va hosil bo'lgan kristallogidrat morfologiyasini nazorat qilishda, sementni sirt faol moddalar yordamida maydalash bo'yicha tadqiqotlar olib borish dolzarb bo'lib qolmoqda. Tadqiqot ishining maqsadi sement klinkerini maydalash uchun yaratilgan yangi turdagi MI-1 va MI-2 intensifikatorlarini qo'shib, olingan betonni fizik-kimyoviy hamda termik chidamliligini tadqiq qilishdan iboratdir.

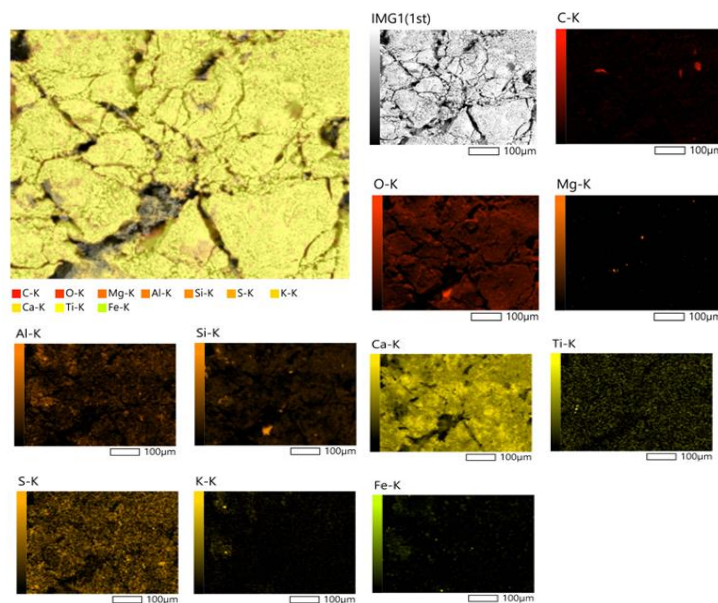
Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Hozirgi kunda organik birikmalar asosida intensifikatorlar yaratilib, ularni sement klinkerini maydalash jarayoniga ta'sirini o'rganish bo'yicha ko'pgina ishlar amalga oshirilmoqda [1]. Tadqiqot ishlarida intensifikator tarkibiga qo'shiladigan har bir komponentning optimal nisbatlari, molekullararo reaksiyalar va faol radikallarning elektron tuzilishini o'rganish muhimdir [2]. Sementdagi klinker va mineral qo'shimchalarning tarkibi hamda qotishma imkoniyatlarini hisobga olish zarur [3]. Klinkerining mikro-tuzilish parametrlarini (xomashyoning xossalari, maydalash o'lchamlari, aralashmalarining bir xilligi va pishirish) ishlab chiqarish jarayoniga bog'liqligi o'rganilgan [4]. Sement klinkerini ishlab chiqarishda xom ashyo aralashiriladi va 1450°C haroratgacha qizdiriladi. So'ngra potensial fazalarni aniqlash uchun ohakning to'yinganlik omili C₃S va C₂S nisbatini tekshirish uchun ishlatiladi [5]. Ko'pgina ishlab chiqarish korxonalarida sharli tegirmonlar klinkerini maydalash uchun ishlatiladi va ishlab chiqarish tezligi to'g'ridan-to'g'ri yetkazib beriladigan elektr energiyasi miqdoriga bog'liq bo'lganligi sababli, tegirmonni aylantirish uchun ishlatiladigan elektr 200 kVt dan 10 000 kVt gacha quvvatga egadir [6]. Portlandsement bu portlandsement klinkerining maydalangan mahsulidir. Tarkibida bir yoki bir nechta kalsiy sulfat, odatda gips (CaSO₄·2H₂O) bilan maydalash orqali tayyorlanadi. Portlandsementning asosiy oksidli komponentlarini CaO(60-70%), SiO₂(18-22%), Al₂O₃(4-6%), Fe₂O₃(2-4%) tashkil etadi [7-9]. Ammo, sement klinkeri tarkibida sanab o'tilgan birikmalardan tashqari sulfat (SO₃) mavjud bo'lishi, yetarli bo'lmasa sulfatli material qo'shilishini talab etadi [10].

Sement klinkerini maydalash jarayonini osonlashtirish uchun intensivatorlar yaratish bo'yicha ilmiy izlanishlar olib borilmoqda. Ba'zi manbalarda intensivator sifatida kalsiy sulfat [11], kalsiy fluorid va natriy fluoridlar [12], ko'mir-ishqoriy reagent [13] qo'shish bo'yicha ishlarni ko'rish mumkin. Adabiyotlar tahlilidan shuni ko'rish mumkinki, sement klinkerini maydalashni osonlashtirish uchun intensivatorlar yaratish va betonni termik chidamlilik xossalarini yaxshilash bo'yicha izlanishlar olib borish bugungi kun zaruriy talabidir.

Tadqiqot metodologiyasi. Intensifikatorlar sintez qilishda, ularning funksional ta'sirlarini hisobga olish kerak. Bunda intensivatorga qo'shiladigan birikmalarning kimyoviy tuzilishini va kimyoviy-adsorbsion xususiyatlarini tasniflash zarur. Yaratilgan MI-1 [14] MI-2 intensivatori [15] tarkiblari adabiyotlari bo'yicha yaratilgan.

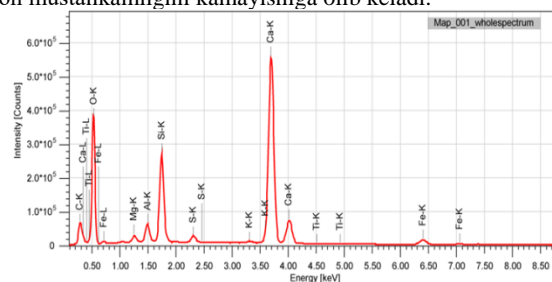
Portlandsement klinkeridan 2850 g miqdoriga 150 g gips hamda 1,25 g MI-1 intensivatori qo'shib, rolikli barabanda 10 daqiqa davomida maydalandi. MI-2 intensivatorini ham xuddi shu miqdordagi portlandsement va gips bilan aralashtirildi va 10 daqiqa davomida maydalandi. Namunalarni 0,9 mm o'lchamli elakdan o'tkazildi. Har bir namunadan 450 gramdan o'lchab olinib, unga yarimfraksiyaga ajratilgan qumdan 1350 g qo'shib, 225 ml suv bilan qorishtirildi. 4 daqiqa davomida $n=140/62$ ayl/min tezlikda aralashtiriladi. Tayyor namunaning element tahlili skanirlovchi elektron mikroskopik va energiya-dispersion (SEM-EDA) usullarda Jeol JSM-IT200LA (Yaponiya) qurilmasida amalga oshirildi. Termal tahlil termodinamik asbonda – Thermo Scientific TA Instruments STD 650 (AQSh), K tipidagi (Low RG Silver) termojuft va alyuminiy tigelda amalga oshirildi.

Tahlil va natijalar. Intensifikatorlarni klinkerga qo'shib maydalash orqali olingan beton namunalarni mikrostrukturasini o'rganish uchun SEM tahlili o'tkazilganda, beton matrisasida kalsit (CaCO_3) miqdorining yuqoriligi aniqlandi. Namlik mavjud bo'lganda, kalsiy oksidining atmosferadagi karbonat anhidrid bilan reaksiyaga kirishishi natijasida qatlamli struktura hosil bo'ladi (1-rasm).



1-rasm. Sement klinkerini maydalash uchun yaratilgan MI-1-intensifikator qo'shib olingan beton namunasi SEM tasviri

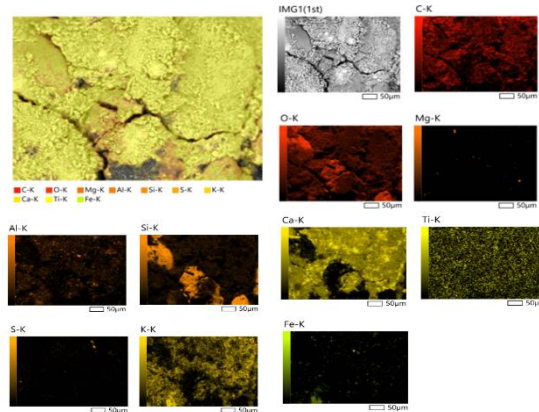
SEM tahliliga ko'ra, MI-1 intensivatori qo'shib olingan beton kompozitsiyasining sinishi asosan kalsitning yuqori konsentratsiyasi bo'lgan joylardan o'tadi (1-rasm). Shunday qilib, kalsitning fazali komponentlari dispersligi qanchalik yuqori bo'lsa, ulardagi alyuminiy atomlarining konsentratsiyasi shunchalik yuqori bo'ladi va kremniy atomlarining konsentratsiyasi shunchalik past bo'ladi. Bu esa beton mustahkamligini kamayishiga olib keladi.



2-rasm. Sement klinkerini maydalash uchun yaratilgan MI-1-intensifikator qo'shib olingan beton namunasi SEM element tahlili

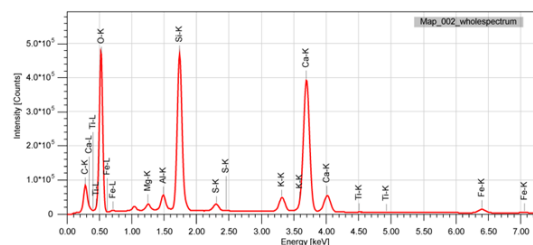
Shuningdek, beton namunasida sement klinkerining asosiy tarkiblari: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 va Fe_2O_3 larining umumiy miqdori 95-97% ga yetgan. Ularga qo'shimcha ravishda kichik miqdordagi MgO , SO_3 , TiO_2 va K_2O mavjudligi aniqlandi. Natijalar asosida beton tarkibida kalsit miqdorining yuqoriligini shunday tushintirish mumkin: sementni suv bilan aralashtirilganda sement donalarini yupqa plyonka bilan qoplaydigan $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ hosil qiladigan 3-5% miqdorda gips kiritilishi gidratatsiya reaksiyasini oldini oladi. Gips qo'shilmagan holatda esa, klinker donalarining yuzasi darhol plyonkalar shaklida hosil bo'ladi va kalsiy gidrosulfoalyuminatning yuqori sulfat shakli hosil bo'ladi va betonning mustahkamligini pasayishiga olib keladi. MI-2 intensivatori qo'llab, olingan beton namunalari natijalar farqlanib, bir

qancha yoriqlar kuzatildi (3-rasm). Umuman olganda, mikrotuzilmada kremniy birikmalarini kalsitga nisbatan yuqori darajada ekanligini ko'rish mumkin. Bu esa, beton mustahkamligini kamayishiga olib keladi.



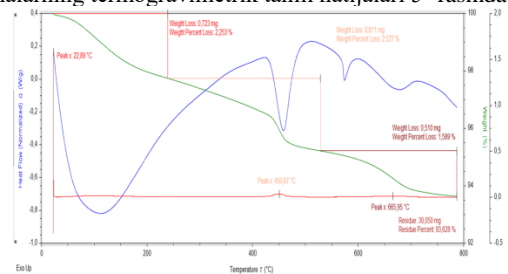
3-rasm. Sement klinkerini maydalash uchun yaratilgan MI-2 intensifikator qo'shib olingan beton namunasining SEM tasviri

4-rasmda SEM element tahlili asosida beton namunasida sement klinkerining tarkiblari: CaO, SiO₂, Al₂O₃ va Fe₂O₃ lardan tashqari qo'shimcha ravishda kichik miqdordlarda MgO, SO₃, TiO₂, kaliy va uglerod oksidlari mavjudligi aniqlandi.



4-rasm. Sement klinkerini maydalash uchun yaratilgan MI-2 intensifikator qo'shib olingan beton namunasining SEM element tahlili

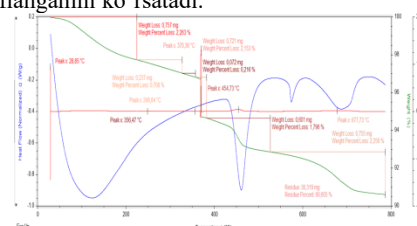
Qurilish sohaslarida betonning termik chidamliligi muhim ko'rsatkichlardan biri bo'lib, ma'lum bir haroratlarda uning tarkibiga qo'shilgan qo'shimchalar, kalsiy gidroksid va kristalohidratlarning parchalanishi bilan izohlanadi. Portlandsement klinkerini maydalash uchun yaratilgan MI-1 va MI-2 intensifikatorlarini qo'llab olingan beton namunalarini termik ta'sirga chidamliligi o'rganildi, hamda namunalarning termogravimetrik tahlil natijalari 5- rasmda keltirildi.



5-rasm. Sement klinkerini maydalash uchun yaratilgan MI-1 intensifikator qo'shib olingan beton namunasi differensial va termik tahlil natijalari

Olingan natijalardan ko'rinib turibdiki, 100°C gacha bo'lgan haroratda bog'lanmagan suvning sezilarli darajada ajralib chiqishi sodir bo'lgan. Suv molekulari 100°C dan 200°C gacha noorganik tuzlardagi kristalizatsion suvning ajralib chiqishi hisobiga massa 2,25% ga yo'qotilgan. 400°C bo'lgan haroratda karbonatlarning parchalanishi sement tosh (beton) asosan gidroalyuminatlarining suvsizlanishi, shuningdek kalsiy gidrosulfoalyuminatlarining parchalanishi va qayta kristallanishi tufayli yuzaga kelgan. 450°C haroratdan 600°C haroratgacha bo'lgan oraliqda, trikalsiy silikatning parchalanishi va undan yuqori haroratlarda karbonatlarning parchalanishi kuzatish mumkin. Massaning yo'qotilish 2,57% ni tashkil etgan. Ko'rinib turibdiki, MI-1 intensifikatorini qo'llab olingan beton namunasi 500°C haroratdan boshlab asosiy massani yo'qotgan va 800°C haroratgacha 93,6% massani saqlab qolgan.

Tadqiqotimizda MI-2 intensifikatori bilan olingan beton namunasini termik tahlili natijalari tahlil qilinganda (6-rasm), dastlabki endoeffekt 200°C va 300°C haroratda kuzatildi, namunaning massa yo'qotilishi 0,237 mg (0,708% umumiy miqdorga nisbatan) tashkil etdi. Bu esa suv ko'p sarflanganini ko'rsatadi.



6-rasm. Sement klinkerini maydalash uchun yaratilgan MI-2 intensivator qo'shib olingan beton namunasining differensial va termik tahlil natijalari

Haroratning 370°C-450°C oralig'ida hosil bo'lgan endoeffekt gidroalyuminatlar va silikatlar, gidroksidlar va karbonatlarning yo'q qilinishi tufayli sodir bo'lgan. Namunadagi massa yo'qotilishi ushbu harorat oralig'larida 0,6 mg (1,79% umumiy massaga nisbatan) miqdorni tashkil etgan. Shuningdek, 677°C harorat intervalida asosiy massa yo'qotilishi kuzatilib (0,755 mg), noorganik tuzlarning parchalanishi va kamroq darajada gidroksidlar va gidroalyuminatlar suvsizlanishi tufayli sodir bo'lgan. 800°C haroratda vazn yo'qotish karbonatlarning parchalanishi bilan bog'liq. Natijalardan MI-2 intensivatori qo'shib maydalangan portlandsement asosidagi beton kam termik barqaror ekanligi o'rganildi.

Xulosa va takliflar. Yaratilgan yangi MI-1 va MI-2 intensivatorlari portlandsement klinkerini maydalash jarayonida qo'llanilib, beton qorishmasi namunalari tadqiqi olib borildi. Namunalarni SEM element tahlillari uyg'unligida o'tkazilganda, MI-1 intensivatori bilan olingan beton matrisasida kalsit miqdorining yuqoriligi, MI-1 intensivatori bilan olingan beton matrisasida esa kremniy oksidi kalsitga nisbatan yuqoriligi aniqlandi. Shuningdek, differensial termogravimetrik tahlil natijalari MI-1 intensivatori bilan olingan beton strukturasi yuqori haroratlarga MI-1 intensivatori bilan olingan beton namunasiga qaraganda yuqori termik barqarorligi o'rganildi.

ADABIYOTLAR

1. Shakhova, L. D., Luginina, I. G., & Cherkasov, R. A. (2014). Intensification of Cement Grinding with Apply Grinding Aids with Modify Effect. *Modern Applied Science*, 8(6). doi:10.5539/mas.v8n6p296
2. Аликовский А.В и др. Интенсификатор помола цемента и способ его применения. Патент, РФ RU2558095 Опубликовано: 27.07.2015 Бюл. № 21.
3. Schumacher, G., & Juniper, L. (2013). Coal utilisation in the cement and concrete industries. *The Coal Handbook: Towards Cleaner Production*, 387–426. doi:10.1533/9781782421177.3.387
4. Moir, G. (2003). Cements. *Advanced Concrete Technology*, 3–45. doi:10.1016/b978-075065686-3/50277-9
5. Dhir, R. K., Brito, J. de, etc. (2017). Copper Slag in Cement Manufacture and as Cementitious Material. *Sustainable Construction Materials: Copper Slag*, 165–209. doi:10.1016/b978-0-08-100986-4.00005-5
6. Jackson, P. J. (1998). Portland Cement: Classification and Manufacture. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 25–94. doi:10.1016/b978-075066256-7/50014-x
7. Зубехин А.П., Голованова С.П., Кирсанов П.В. "Супербелый портландцемент. Фазовый состав, технология" *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Тех-науки*, no. 1, 2004, pp. 41-44.
8. Гаврилюк М.Н., Семериков И.С. Синтез и изучение свойств портландцемента из известняка, фельзита и минерализатора // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 11-2. – С. 188-191
9. Николаенко Е.А.. "Исследования пуццолановых портландцементов на основе эффузивных горных пород" *Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость*, no. 1 (6), 2014, pp. 66-73.
10. Harrisson, A. M. (2019). Constitution and Specification of Portland Cement. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 87–155.
11. Besedin P.V., Panova O.A., "Thermal gravimetric analysis of plasticizing agents' effect on decarbonization of chalk and raw mix", *Cement and its application*, vol. 5, pp. 86-91, 2014.
12. Mishin, D.A., Kovalev, S.V., etc. (2023). White Cement Clinker Roasting Intensification. *BUILDINTECH BIT 2022. Lecture Notes in Civil Engineering*, vol 307. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-20459-3_42
13. Bushueva N.P., Panova O., "The energy aspects of coal-alkaline additive's effect on dehydration of clay minerals", *Bulletin of BSTU*, 2016, vol 8, 180-184.
14. Kuvatov D.G., Turabdjanov S.M. Maydalash intensivatori. Ixtiroga patent Uz IAP 07061. Byull. №9. 30.09.2022 y.
15. Kuvatov D.G., Turabdjanov S.M. Sement klinkerini maydalash intensivatori. Foydali model № FAP 02089. Byull.№10. 30.10.2022 y.



UDK:665.61.033

Orifjon QODIROV,
O'zbekiston Milliy universiteti doktoranti
E-mail: oqsh@bk.ru
Muqaddas ISAKULOVA,
Jizzax politexnika instituti o'qituvchisi
E-mail: i.mukaddas@mail.ru
Dilafroz QURBANOVA,
Jizzax politexnika instituti o'qituvchisi
E-mail: dilafrozsobirovna89@gmail.com

Tashkent kimyo-texnologiya instituti dotsenti X.Kadirov taqrizi asosida

USE OF SOLVENTS PRODUCED FROM BY-PRODUCTS OF POLYETHYLENE PRODUCTION

Annotation

The content of asphaltmolaparaaffin deposits of the Western Palvantash deposit and their solubility in composite solvents based on hexane containing concentrates of nonionic surfactants and aromatic hydrocarbons were investigated. According to the results of studies, it was found that the products of neonol AF-9-10 and liquid pyrolysis receive high efficiency. The use of such additives will increase the efficiency of dissection and dissolution of asphaltmolaparaaffin deposits by 1.3-1.6 times compared to the main solvent. It has become known that with an increase in the concentration of individual additives from 0.5 to 3%, the effectiveness of detergent components decreases.

Keywords: Hexane solution, solvents, asphalt-resin-paraaffin deposits, asphaltenes, butylbenzene.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА

Аннотация

В целях исследования было изучено асфальт-смола-парафиновых отложений Западного Пальванташского месторождения и их растворимость в композиционных растворителях на основе гексансодержащих концентратов неионных поверхностно-активных веществ и ароматических углеводородов. По результатам исследований было установлено, что продукты AF-9-10 неонолов и жидкого пиролиза получают высокую эффективность. Применение таких добавок позволит повысить эффективность расщепления и растворения асфальт-смолапарафиновых отложений в 1,3-1,6 раза по сравнению с основным растворителем. Стало известно, что при повышении концентрации отдельных добавок с 0,5 до 3% эффективность моющих компонентов снижается.

Ключевые слова: Раствор гексана, растворители, асфальт-смола-парафиновые отложения, асфальтены, бутилбензол

POLIETILEN ISHLAB CHIQRISH JARAYONI IKKILAMCHI MAHSULOTLARI ASOSIDA OLINGAN ERITUVCHILARNING QO'LLANILISHI

Аннотация

G'arbiy Palvantash konining asfaltmolaparaaffinli cho'kindilari tarkibi hamda ularning neionogen sirt-faol moddalar va aromatik uglevodorodlarning konsentratlaridan iborat qo'ndirmalarni saqlovchi geksan asosidagi kompozitsion erituvchilarda eruvchanligi o'rganildi. Tadqiqotlar natijasiga muvofiq aniqlandiki, neonol AF-9-10 va suyuq piroliz mahsulotlari yuqori samaradorlikka ega bo'ladi. Bunday prisadkalarining qo'llanilishi asfaltmolaparaaffinli cho'kindilarni parchalash va eritish samaradorligini asosiy erituvchi bilan taqqoslaganda 1,3-1,6 martaga oshirish imkonini beradi. Individual prisadkalarining konsentratsiyasi 0,5 dan 3% ga ko'payganda yuvuvchi tarkiblarning samaradorligi kamayishi ma'lum bo'ldi.

Kalit so'zlar: Geksan eritmasi, erituvchilar, asfalt-qatron-paraaffin konlari, asfaltenlar, butilbenzol

Kirish. Neft va gaz sanoati, neft va gaz konlarini qidirish, burg'ulash, qazib chiqarish, uglevodorodlarni qayta ishlash, neft mahsulotlarini ishlab chiqarish, neftkimyo va kimyo uskunalari ishlab chiqarish va iste'molchilarni neft mahsulotlari bilan ta'minlashgacha bo'lgan barcha neft va gaz operatsiyalarini qamrab oladi.

Neft va gaz sanoatida 30 ga yaqin ishlab chiqarish korxonalari faoliyat ko'rsatmoqda. Ular: avtobenzin, dizel yoqilg'isi, aviakerosin, har-xil turdagi moylar, mazut, bitum, har-xil turdagi polietilen, tovar xoldagi tabiiy va suyultirilgan gaz, neftkimyo va kimyo uskunalari, suyultirilgan gaz uchun balonlar va boshqa mahsulotlar ishlab chiqaradi [1,2].

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Adabiyotlardan ma'lumki [3, 4], neft konlarini o'zlashtirish mobaynida harorat va bosimning pasayishi natijasida neftning gabsizlanishi sodir bo'ladi va undagi paraaffinlar, asfaltenlar va smolasimon moddalarning eruvchanligi keskin kamayib ketadi, bu esa nasos-kompressor quvurlar (NKQ) sirtining dag'alligini inobatga olsak, qazib oluvchi qurilmalar sirtida va qatlarning qazib olinadigan zonasida asfaltmolaparaaffinli cho'kindilarning (ASPC) tez cho'kishiga olib keladi. Natijada suyuqlikning oqishi kamayadi, quduqning gidravlik qarshiligi esa ortib ketadi. ASPCH hosil bo'lishining salbiy oqibatlari bu hodisa bilan kurashishning ko'p sonli: mexanik, termik, fizikaviy, kimyoviy va mikrobiologik usullarning yaratilishiga olib keldi. Biroq, u yoki bu usullarning qo'llanilishi muayyan konlardagi sharoitlarga bog'liq bo'ladi. Masalan, biotexnologik usullarning qo'llanilishi katta qatlamli bosim, gaz omillari, neftdagi vodorod sulfidning ko'p miqdori va 40 - 50 °C dan yuqori haroratlar bilan cheklanadi. Magnitli ishlov berish esa, ishlanadigan muhit uchun yo'ldosh suvlarning qattiqligi va

minerallanishi, gaz omili ($200 \text{ m}^3/\text{m}^3$ gacha) va shu kabi boshqa talablarga ega bo'ladi. Elektr usullar yer osti isitish moslamalariga elektr energiyasini berish uchun juda murakkab yer usti qurilmalariga ega bo'lishi kerak. Shu sababli Neft sanoati rivojlangan davlatlarda ASPCHni parchalash va ularni yo'qotish bo'yicha tadqiqotlar jadal ravishda olib borilmoqda.

ASPCHni yo'qotishda qo'llaniladigan barcha usullar orasida uglevodorodli erituvchilar eng yuqori samaradorlikni namoyon qiladi [5 - 8]. Erituvchilar ishtirokida qazib olish zonasiga qayta ishlov berishning asosiy vazifasi - suv-neft emulsiyalarini parchalash va ASPCHni yo'qotishdir.

ASPCHni erituvchi sifatida Qozon "Orgsintez" ishlab chiqarish birlashmasi RT-1-3 reagentini taklif qildi. RT-1-3 tarkibida butilbenzol, izopropilbenzol va polialkilbenzol aralashmasi bo'lgan butilbenzoli fraksiyasi mavjud [9,10].

Tadqiqot metodologiyasi sifatida "Uz-Kor Gas Chemical" QK MCHJ piroliz jarayoni ikkilamchi maxsuloti piroliz kondensati, suspensiyon polimerlanish jarayoni chiqindisi qayta ishlangan geksan olingan. Dissertatsiya ishida asosiy rektifikatsiya, distillyatsiya tajriba usullari, fizik-kimyoviy (IQ-spektroskopik, xromatografik, mass-spektroskopik) va kolloid-kimyoviy (konduktometrik, stalagmometrik) tahlil usullaridan, eksperimental ma'lumotlarni hisoblash uchun Matlab, Origin va Aspen+ maxsus kompyuter dasturlaridan, kvant-kimyoviy hisoblashlar hamda matematik modellashirish usullaridan foydalanilgan.

Tahlil va natijalar. Erituvchilar ta'sirining samaradorligini baholash maqsadida tajribalar statik sharoitda "Neftximprom" IIB metodikasi bo'yicha olib borildi. ASPCH namunasi yumshoq holatga kelguncha qizdiriladi, yaxshilab aralashiriladi va $12 \times 20 \text{ mm}$ o'lchamli silindr ko'rinishida shakllantiriladi. Keyin u sovutiladi va yacheyka o'lchami $1,5 \times 1,5 \text{ mm}$ ga teng latun (po'lat) setkadan tayyorlangan, massasi oldindan o'lchangan savatchaga joylashtiriladi (savatcha o'lchami $70 \times 15 \times 15 \text{ mm}$). ASPCH namunasi bilan savatcha tortiladi va germetik shisha yacheykaga solinadi, ustiga 100 ml tekshirilayotgan erituvchi quyiladi. Tajriba harorati 10 °S. To'rt soat vaqt o'tgandan keyin parchalanmay qolgan ASPCHni saqlagan savatcha olinadi va doimiy massagacha quritiladi. Savatchadan yacheykaga tushgan ASPCHning parchalangan, lekin erimay qolgan qismi filtrlanadi, doimiy massagacha quritiladi va tortiladi.

Yuqoridagi metodikaga muvofiq erituvchining samaradorligi quyidagi asosiy ko'rsatkich bo'yicha baholandi:

1. Erituvchining ASPCHni yanada mayda qismlarga parchalash qobiliyati. Bu - erituvchining dispergirlash qobiliyatidir. Filtrda qolgan ASPCH miqdori bo'yicha baholanadi (foizda ifodalanadi). Bu ko'rsatkich optimal bo'lishi kerak, chunki erituvchining juda ham yuqori dispergirlash qobiliyatida qazib olish zonasi kollektorlarida tiqilib qoladigan ASPCH qismlarining hosil bo'lish ehtimolligi oshadi.

2. Erituvchining ASPCH komponentlari bilan chin eritmalar hosil qilish qobiliyati. Bu - erituvchining eritish qobiliyatidir. Eritmaga o'tgan ASPCH miqdori bilan baholanadi (foizda ifodalanadi). Bu ko'rsatkichning qiymati imkon qadar yuqori bo'lishi kerak.

3. Erituvchining ASPCH komponentlarini bir vaqtning o'zida eritish va parchalash qobiliyati. Bu - erituvchining yuvish deb nomlanadigan qobiliyatidir. Tahlil uchun olingan ASPCH va savatchadagi ASPCH qoldiqlari massasi orasidagi farq bo'yicha baholanadi (% mass. da ifodalanadi). Bu ko'rsatkichni universal deb hisoblash mumkin. Bu kattalik qancha katta bo'lsa, erituvchining samaradorligi shuncha yuqori bo'ladi.

So'nggi tahlil natijalari, neft tarkibi kam oltingugurtli 0,44 % bo'lib, asosan yuqori butumlangan 20 °C dagi zichligi - 932 kg/m^3 , Neft o'ta yuqori qovushqoqligi bilan farqlanadi 30 $\text{mPa} \cdot \text{s} < 35 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (1- va 2-jadvallar):

1-jadval

Suv %	Oltingugurt %	Asfaltenlar %	Aksiz qatron %	Konradsonga ko'ra koks %	Parafin %	Selikogel qatron %	Xloridlar g/l	Zollar %
75,0	0,23	3,269	58,0	8,8	6,6	15,3968	110,0	0,61

2021-yilning 18-23- noyabr kunlari G'arbiy Palvantash konidagi 148- sonli quduqda qatlam neftining to'liq tahlili o'tkazildi. Namuna olish 2021-yil 09-noyabrda o'tkazildi. Qatlam neftini tahlil qilish natijasi 2-jadvalda keltirilgan

2-jadval

G'arbiy Palvantash konidagi 148-sonli quduqning qatlam neft namunasini tahlil qilish natijalari

Joylashuv	№ quduq	Zichlik 20°S g/cm^3	Suvning massa ulushi %	Mex. aralashmaning massa ulushi %	Oltingugurtning umumiy massa miqdori %	Kinematik qovushqoqlik 50 OS, sSt	Dinamik qovushqoqlik 50 OS, sP $\text{mPa} \cdot \text{s}$	Xlorid tuzlarning tarkibi mg/l	Aksiz qatron %
G'arbiy Palvantash	148	0,8744	76,0	0,72	0,3	11,0	9,62	4193,0	42,0

G'arbiy Palvantash konidagi 148-sonli quyidagi ko'rsatkichlarga ega:

-20 °C da neftning zichligi $0,8744 \text{ g}/\text{cm}^3$, og'ir tur-3 (me'yor 0,8701 – 0,8950 g/cm^3);

-bog'langan suvning massa ulushi 76,0% (me'yor 2-3 guruh 1%dan ko'p emas);

-mexanik aralashmalar miqdori 0,72% (me'yor 0,05% dan ko'p emas);

-oltingugurt miqdori 0,3%, 1-klass kam oltingugurtli, (me'yor 0,60% dan ko'p emas);

-neft qovushqoqligi 9,62 $\text{mPa} \cdot \text{s}$, kam qovushqoqlik bilan, 2-klass (me'yor 5,1 – 10,0 $\text{mPa} \cdot \text{s}$);

-xlorli tuzlarning tarkibi 4193,0 mg/l , 3-guruh (me'yor 900 mg/l dan ko'p emas);

-aksiz qatron tarkibi 42,0%, yuqori qatronli, –1-tip (me'yor 15,0% dan ko'p).

G'arbiy Palvantash konining 148-quduq neftida o'tkazilgan tahlillar shuni ko'rsatadiki, neft og'ir, kam oltingugurtli, yuqori qatronli, past qovushqoqli.

1-jadvaldan va keltirilgan ma'lumotlari ko'rinadiki, ASPCH tarkibida parafinli UV miqdori yuqoridir. Cho'kindilarning parafinli tarkibi hamda ularning yuqori bo'lmagan qutblanuvchanligi shundan dalolat beradiki, ASPCH strukturasi parchalash uchun qo'llaniladigan kompozitsiya asosini past haroratda qaynaydigan alifatik UV tashkil qilishi kerak, shu sababli bunday erituvchi sifatida Ustyurt gaz kimyoviy kompleksi ikkilamchi mahsuloti tanlandi.

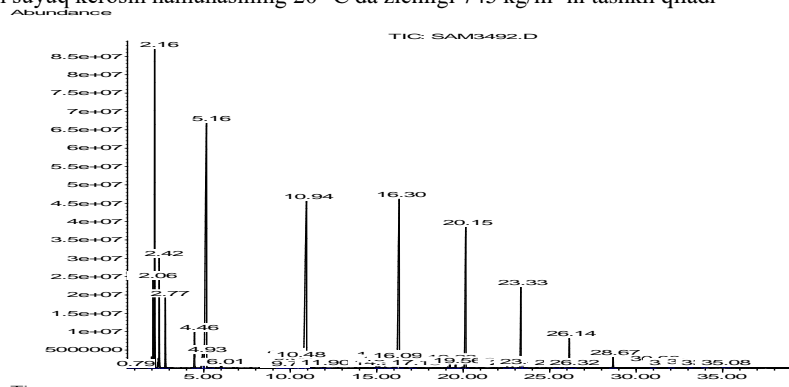
Ustyurt (Qoraqalpog'iston Respublikasi) gaz-kimyoy majmuasida polietilen va polipropilen Sigler –Natta katalizatori ishtirokida geksan eritmasida polimerlanish reaksiyasi yo'li bilan olinadi. Bu jarayonda asosiy polimer mahsulotidan tashqari suyuq ikkilamchi xomashyo hosil bo'ladi. Qoldiq mahsulot ishlatiladigan monomerlarning oligomeridir, ularning asosiy qismi C_6

dan C₂₀ gacha bo'lgan parafinlar bo'lib, ularning sifat va miqdoriy tarkibi xromatografik usul bilan aniqlangan (1-rasm). Xromatografik tahlil shuni ko'rsatadiki, sarflangan geksanning tarkibi, asosan, normal strukturaning C₁₄ - C₁₈ fraksiyasining to'yingan uglevodorodlaridan iborat.

Suyuq ikkilamchi xomashyo aralashmasini ajratish kub, qayta oqim kondensatori termometr, vakuum nasosiga ulangan Libix sovutgichi bilan jihozlangan laboratoriya vakuumli haydash apparatida o'tkazildi: haydash vakuum ostida termometr ko'rsatkichi 135 °C va 650 mm simob ustuniga qadar amalga oshirildi.

Bir litr sarflangan geksan namunasi to'yingan normal uglevodorodlarning 0.450 litr C₁₂ - C₂₀ fraksiyasi olingan.

Bunda olingan suyuq kerosin namunasi 20 °C da zichligi 745 kg/m³ ni tashkil qiladi



1-rasm. Geksan eritmasida Sigler-Natta katalizatori ishtirokida polimerlanish reaksiyasi orqali polietilen va polipropilen ishlab chiqarish uchun suyuq ikkilamchi xomashyoning xromatogrammasi

1 - 2-metilpentan; 2 - 3- metilpentan; 3 - geksan; 4 - siklopentan; 5 - siklogeksan; 6 - 2-etilgeksan; 7 - trans-1-etil-3-metilsiklopentan; 8 - n-oktan; 9 - etilsiklogeksan; 10 - oktan; 11 - 5-metilnonan; 12 - 9-metilkozan; 13 - 3- metilnonan; 14 - 2-geptenal; 15 - dekan; 16 - 1-siklogeksil; 17 - 4-etildekan; 18 - undekan; 19 - 3-metil -undekan; 20 - 1-geksil-3-metilsiklopentan; 21 - dodekan; 22 - 1-geksilsiklogeksan; 23 - tridekan; 24 - 3-metiltridekan; 25 -n- tetradekan; 26 - 5- metiltetradekan; 27 - pentadekan; 28 - n-geksadekan; 29 - nonilsiklogeksan; 30 - 5-metilpentadekan; 31 - n-oktodekan; 32 - siklogeksilmetan; 33 - n-ikozan; 34 -n-dikozan; 35 - 2-metil siklodekanon; 36 -n-tetrokozan; 37 - 2,2-3,13-oktadetsidiyen-1-ol; 38 - geksakozan

Tadqiqot natijalariga muvofiq, eng yuqori samaradorlikni Ar-TAR va PMDA namoyon qildi. Bu prisadkalar qo'llanilganda ASPCHning parchalanish va erish samaradorligi, asosiy erituvchi bilan taqqoslaganda 1,3-1,6-marta ortadi. Ar-TAR, GFU va KFUGa nisbatan PMDA ko'p darajada dispergirlovchi ta'sirga ega bo'ladi. Individual prisadkalarining konsentratsiyasi 0,5 dan 3% ga oshirilganda barcha reagentlarning yuvish faolligi pasayishi aniqlandi. Chamasi, prisadkalarining 1,0 % mass.dan yuqori konsentratsiyada ularning ASPCH sirtiga adsorbanishi sodir bo'ladi, statik rejimda hosil bo'ladigan polimolekulyar qatlam esa erituvchi molekularining ASPCH ichiga singishi uchun to'sqinlik qiladi, natijada, ishlatilayotgan prisadkalarining xususiyatlaridan qat'iy nazar, erituvchilar yuvish qobiliyatining yomonlashib ketishi kuzatiladi.

Tajriba ma'lumotlariga muvofiq, tadqiq qilingan kompozitsiyalar uchun musbat sinergetik effekt kuzatilmaydi. Individual qo'llanilgan prisadkalar va toza erituvchi bilan taqqoslaganda kompozitsion prisadkalarining yuvish qobiliyati kamayadi.

Xulosa va takliflar.

1. G'arbiy Palvantash konining ASPCH yuqori miqdorlarda parafinli UVni saqlashi aniqlandi.
2. Parafin asosidagi ASPCHni parchalash va eritishda asosiy erituvchidagi umumiy konsentratsiyasi 0,5 % mass. ga teng bo'lgan suyuq piroliz mahsuloti asosidagi prisadka eng yaxshi samaradorlikka ega bo'ladi.
3. Asosiy erituvchida individual prisadkalarining umumiy konsentratsiyasi 1 dan 3 % mass. ga ko'payishi bilan yuvuvchi tarkiblar samaradorligining kamayishi kuzatiladi.

ADABIYOTLAR

1. Bisenov, K., Tanzharikov, P., Sarabekova, U., Kodar, E., & Abildaev, N. The substantiation of the influence of asphalt resin paraffin oil residue on the asphalt concrete technology. Paper presented at the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2021, 1030(1) pp 1-8 doi:10.1088/1757-899X/1030/1/012010.
2. Issledovaniye ximicheskogo sostava pirokondensata piroliznogo proizvodstv., Kodirov O.Sh., Mirzakulov X.Ch., Berdiyev X.U., Sharipova V.V., TEXNICHESKIE NAUKI., UNIVERSUM:, № 9 (54), sentyabr 2018
3. Belsky, A. A., Dobush, V. S., Morenov, V. A., & Sandyga, M. S.. The use of a wind-driven power unit for supplying the heating cable assembly of an oil well, complicated by the formation of asphalt-resin-paraffin deposits. Paper presented at the Journal of Physics: Conference Series, (2018), 1111(1) pp.1-7 doi:10.1088/1742-6596/1111/1/012052
4. Ilyushin, Y. V., & Novozhilov I. M. , Temperature field control of a metal oil-well tubing for producing of high-paraffin oil. Paper presented at the Proceedings of 2020 23rd International Conference on Soft Computing and Measurements, SCM 2020, pp. 149-152. doi:10.1109/SCM50615.2020.9198816
5. Kopteva A., Demytyev A. & Koptev V. , Analysis of the structure of viscous oil flow for the development of a system to prevent the formation of paraffin deposits in pipelines *8th International Scientific Conference on Innovations and Prospects of Development of Mining Machinery and Electrical Engineering IPDME 2020*; Saint-Petersburg; Russian Federation; 23 April 2020 do 24 April 2020; Kod 255749 Volume 1022 MSF, 2021, rr.42-51 doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.1022.42.
6. Zaripova L. M. & Gabdrakhimov, M. S. Well bottomhole cleaning device. Paper presented at the *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020* , 952(1) pp.1-4. doi:10.1088/1757-899X/952/1/012067
7. Palaev A. G. & Dzhemilev E. R. , Research of efficiency of influence of ultrasonic treatment on asphalt and paraffin oil deposits. Paper presented at the *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 862(3)* 2nd International Conference on Modernization, Innovations, Progress: Advanced Technologies in Material Science, Mechanical and Automation Engineering,

MIP: Engineering 2020; Krasnoyarsk; Russian Federation; 16 April 2020 do 18 April 2020; Kod 160471, Volume 862, Issue 3, 27 May 2020, pp.1-4 doi:10.1088/1757-899X/862/3/032081.

8. Petrova L. V., & Yarullin D. R. , Evaluation of the effect of asphalt resin paraffin deposits on oil well performance. Paper presented at the *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 560(1)* pp.1-4 doi:10.1088/1757-899X/560/1/012084
9. Cheban S. E., Valeev M. D., LeontievS. A., Mayer A. V. & Samoilov A. R. , Technical solution for supplying a solvent of asphalt-resin-paraffin deposits (AFS) to a tubing string of oil wells equipped with electric centrifugal pumps. Paper presented at the *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 10 September 2020 2nd Scientific-Practical Forum on Oil Capital; Khanty-Mansyisk; Russian Federation; 21 February 2019 do 22 February 2019; 2020, vol. 921, Issue 1, 921(1)* pp.1-4. doi:10.1088/1757-899X/921/1/012004
10. Khaibullina K.S., Korobov G. Y. & Lekomtsev A.V. *Periodico Tche Quimica*, 2020, 17(34), pp.769-781.



UDK: 547.596.7:54.057

Baxtishod MATMUROTOV,

Toukenm Tibbiyot akademiyasi Tibbiy va biologik
kimyo kafedrasida o'qituvchisi,
E-mail: b.matmurotov@mail.ru

Saxiba MADRAXIMOVA,

PhD. O'zbekiston Respublikasi Fanlar
akademiyasi Bioorganik kimyo instituti,
E-mail: b.matmurotov@mail.ru

Hamza TOSHOV,

Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston
Milliy universiteti katta o'qituvchisi, PhD
E-mail: khamzats1985@gmail.com

Gulnoza BABAYEVA,

Toukenm Tibbiyot akademiyasi
Tibbiy va biologik kimyo kafedrasida o'qituvchisi,
E-mail: gulnozababayeva06@gmail.com

Gulnora TO'RAYEVA,

Toukenm Tibbiyot akademiyasi
Tibbiy va biologik kimyo kafedrasida o'qituvchisi,
E-mail: turayeva.gulnora67@mail.ru

Alimjan MATCHANOV,

k.f.d.prof. katta ilmiy xodim, O'zbekiston
Respublikasi Fanlar akademiyasi
Bioorganik kimyo instituti

O'zbekiston Milliy universiteti professori M.A.Mahkamov taqrizi asosida

**XORAZM VILOYATIDA O'SADIGAN CYDONIA OBLONGA MILLER MEVASIDAGI SUVDA ERUVCHI
VITAMINLARINI ANIQLASH**

Annotasiya

Xorazm viloyatida yetishtiriladigan *Cydonia oblonga Miller* mevasi tarkibidagi suvda eriydigan vitaminlar miqdori yuqori samarali suyuq xromatografiya (YUSSX) usulida o'rganildi. *Cydonia oblonga* tegirmonining mevasi asosan askorbin kislotasi va B guruhi vitaminlarini o'z ichiga olishi kuzatildi.

Kalit so'zlar: *Cydonia oblonga Mill.*, vitamin, tiamin-B₁, riboflavin-B₂, piridoksin-B₆, sianokobalamin-B₁₂, folein kislotasi-Bc, askorbin kislotasi. YUSSX-(yuqori samarali suvuqlik xromatografiyasi). xromatografiya. ekstraksiya. fil'trlash.

**DETERMINATION OF WATER-SOLUBLE VITAMINS IN FRUITS OF CYDONIA OBLONGA MILLER GROWING
IN KHORAZM REGION**

Annotation

The content of water-soluble vitamins in the fruit of *Cydonia oblonga Mill* growing in Khorezm region was studied by the method of high-performance liquid chromatography (HPLC). It was observed that the fruit of *Cydonia oblonga Mill* mainly contains ascorbic acid and B group vitamins

Keywords: *Cydonia oblonga Mill.*, vitamin, thiamin-B₁, riboflavin-B₂, pyridoxine-B₆, cyanocobalamin-B₁₂, folic acid-Bc, ascorbic acid, vitamin, HPLC (high performance liquid chromatography), chromatography, extraction, filtration.

Kirish: *Cydonia oblonga Mill.* (behi)-ra'nodoshlar oilasiga mansub mevali daraxt yoki buta. Ozarbayjon, Dog'iston, Turkmaniston, Eronda yovvoyi turlari va Kavkaz, O'rta Osiyo, Qrim, Ukrainaning janubi hamda Astraxon viloyatida keng tarqalgan [1].

Cydonia oblonga Mill. tarkibida 74,7-83,5% suv, 8,5- 15,2% qand, 0,2-1,5% kislotasi bor, shuningdek organik kislotalar, vitamin C, efir moyi, temir, mis, oshlovchi moddalar va tosh hujayralar bo'ladi. Mevasi dag'al bo'lib, uzoq saqlangandan keyin tosh hujayralar yumshab qoladi.

Xalq tabobatida behi mevasi, urug'i, bargi va po'stlog'idan qadimdan turli kasalliklarni davolashda samarali foydalanib kelishgan. Jumladan, peshob haydash xususiyatiga ega bo'lgani uchun yurak, buyrak, jigar, ichak kasalliklarini davolashda o't haydovchi vosita sifatida foydalanib kelingan. Me'da shilliq qavati yallig'langanda, kamqonlik va qandli diabetda davolashda yaxshi samara berishi olimlar tomonidan aniqlangan.[2] Pishgan va xom mevalari qattiqligi, taxirligi tufayli kam iste'mol qilinadi. Asosan ular oziq-ovqat sanoatida murabbo, jele, konservalar, asosiy taomlarga qo'shimchalar va piroglarga xush ta'm berish uchun, ichak sindromi va oshqozon yarasida, yo'g'on ichak shikastlanishlarida himoya qiluvchi pektin manbai sifatida keng qo'llaniladi [3-5].

Cydonia oblonga Mill mevasi antioksidant, antikanserogen, mikroblarga qarshi, yallig'lanishga qarshi, antiallergik, antimikrobiyal xususiyatlari bilan ajralib turadigan biologik faol tarkibiy qismlar tufayli fenolik moddalar kabi salomatlikni

mustahkamlovchi birikmalarning yaxshi, arzon va muhim parhez manbai sifatida ahamiyatga ega [6-9]. Eritrotsitlarning oksidlovchi gemoliziga qarshi himoya ta'siriga ega [10].

Cydonia oblonga Mill mevasi vitaminlarning eng yaxshi manbai hisoblanadi.

Vitaminlar tirik organizmda asosiy ozuqa moddalar bo'lgan oqsillar, yog'lar, uglevodlar, mineral moddalar, suv va boshqa organik moddalarga nisbatan nihoyatda kam miqdorni tashkil qilishiga qaramasdan, ular modda almashinish jarayonida nihoyatda muhim o'rin tutadi. Vitaminlar fermentlar uchun asosiy qurilish materiali bo'lib, modda almashinuvidagi katalitik funksiyani bajaradi. Vitaminlar asosan o'simliklarda sintezlanadi, hayvon organizmida to'planadilar. Ozuqa tarkibida vitaminlarning yetishmasligi modda almashinuvi jarayoni buzilishiga olib keladi [11].

Adabiyotlarda mevaning tarkibidagi vitaminlar miqdori turli usullar yordamida o'rganilgan. Tahlil natijalariga ko'ra: B1-0,43mg%, B2-0,12 mg%, C-19,2 mg/% A 0,44mg/% , E 3,05 mg/% ni tashkil qilgan. Rossiyaning turli hududlarida o'sadigan behi o'simligi kimyoviy tarkibi yaxshi o'rganilgan [12].

Yurtimizda keng tarqalgan oziq-ovqat mahsulotlarning kimyoviy tarkibini miqdoriy tahlil qilish va ushbu mahsulotlardan organizmning vitaminlarga bo'lgan ehtiyojini qondirishda foydalash bugungi kundagi dolzarb masalalardan biridir.

Biz shularni inobatga olib ushbu ishimizda Respublikamizning sho'rlanish darajasi eng yuqori bo'lgan hududlardan biri Xorazm viloyatida o'suvchi *Cydonia oblonga* Mill mevasidagi suvda eruvchi vitaminlar miqdorini YUSSX usulida tahlil qilishni maqsad qildik.

Material va metod. Suvda eruvchan vitaminlar ekstraksiya usuli bilan ajratildi. Olingan ekstraktlar qog'oz filtr bilan filtrlab olindi va 7000 ob/min tezlikda 10 minut davomida sentrifuga qilib, ekstraktlar YUSSX usuli yordamida tahlil qilindi.

Xromatografik tahlil usuli sharoitlari quyidagicha:

Xromatograf- Agilent 1260 Infinity (USA)

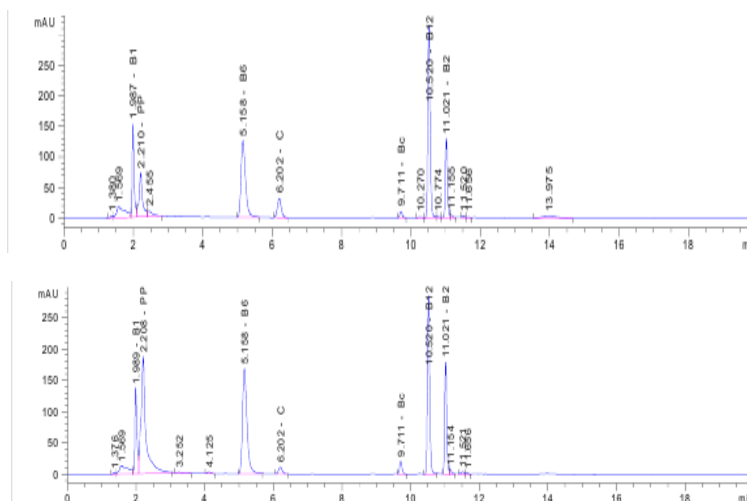
Harakatchan faza (gradient oqim)-atsetonitril-bufer pH=2.92 (4% : 96%) 0-6 min., (10% : 90%) 6-9 min., (20% : 80%) 9-15., (4% : 96%) 15-20 min.

Injektsiya miqdori-20 mkl.

Oqim tezligi-1,0 ml/min.

Kolonka-Agilent Eclipse XDB-C18 4.6x250, 5u Analytical

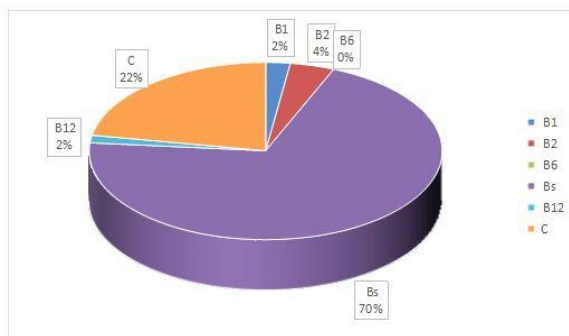
Detektor-diod-matritsali detektor (to'lqin uzunliklari 272nm, 254nm).



1-rasm. Suvda eruvchan vitaminlarning xromatogrammasi

Olingan natijalar muhokamasi. Tadqiqot ishini bajarish uchun Respublikamizning Xorazm viloyatida o'sadigan *Cydonia oblonga* Mill mevasining suvda eruvchan vitaminlar miqdori YUSSX usuli asosida bir necha to'lqin uzunliklarida standart namunalarga nisbatan adabiyotdagi usullar asosida o'rganildi [13].

Har bitta namuna uch marta qayta tekshirilib ularning o'rtacha qiymatlari hisoblandi. Olingan natijalar 2-rasmda keltirilgan.



2-rasm. *Cydonia oblonga* Mill. vitaminlari miqdori.

2-rasmdan ko'rish mumkinki, meva tarkibida asosan C va B guruhga kiradigan vitaminlar ko'p miqdorda uchrashi kuzatildi. 100 gramm quruq massaga nisbatan tahlil qilinganda, mevadagi barcha vitaminlarning asosiy qismini folein kislotasi va askorbin kislotasi tashkil qilishi aniqlandi. Bc-folein kislotasi 70% ni ashkil qildi. Bu vitaminning organizmga ta'siri nihoyatda xilma-xil. U nuklein kislotalar, oqsillar, fosfolipidlar sintezini kuchaytiradi, organizmda glutamat kislota eytirozining

ishlatilishini va vitamin B₁₂ning so'rilishini oshiradi. C-askorbin kislotasi 22% ni tashkil qildi. Inson organizmida askarbat kislotasi sintez qilinmaydi, uni tayyor holda oziq-ovqatlar bilan iste'mol qilinadi. Vitamin-C organizmni antioksidantlik qobiliyatini oshiradi. Qolgan suvda eruvchi vitaminlar esa 8%ni tashkil qilishi aniqlandi. Ular ham kam miqdorda bo'lsa ham mevaga yuqori biologik aktivlik xususiyatini beradi. Bu vitaminlarning mevada bo'lishi, uning antioksidantlik, antiradikallik va antianemik xususiyatlarini belgilab beradi [14].

Xulosalar. Xorazm viloyatida o'sadigan *Cydonia oblonga Mill* (behi) mevasi tarkibidagi 100 gramm quruq massaga nisbatan 70% folein kislotasi-B_c, 22-% askorbin kislotasi-C, qolgan vitaminlar esa 8% vitamin bo'lishi aniqlandi.

Cydonia oblonga Mill. (behi) mevasida vitaminlar miqdori aniqlandi. Ayniqsa, askorbin kislotasi va B guruhga kiruvchi vitaminlar iqlim sharoiti murakkab bo'lgan hududlarda o'suvchi mevalarda boshqa hududlarda o'suvchi o'simliklarnikiga qaraganda ko'proq bo'lishi aniqlandi.

Demak, *Cydonia oblonga Mill.* mevasini ushbu vitaminlar yetishmasligi natijasida kelib chiqadigan kasalliklarning oldini olishda profilaktika yuzasidan tavsiya qilish mumkin bo'ladi degan xulosa qilish mumkin.

ADABIYOTLAR

1. Rasheed M., Hussian I., Rafiq S., Hayat I., Qayyum A., Ishaq S., Awan M.S. "Chemical composition and antioxidant of quince fruit pulp collected from different locations". J. food Properties 2018., № 1., p.2320-2327
2. A.Karimi¹., Movahhed² M., Mehdiipoor³ H.H. and Allahyari⁴ F. "A Review on *Cydonia oblonga Miller* as an herbal medicine"., Pharmaceutical sciences <http://doi.org/10.5281/zenodo.1098379> IAJP 2017, 4 (12), 4370-4386.
3. Khoubnasabjafari M. and Jouyban A., "A review of phytochemistry and bioactivity of quince (*Cydonia oblonga Mill.*)"., J. Medicinal Plants Research, vol. 5, no. 16, pp. 3577-3594, 2011.
4. Wallis T.E., Textbook of Pharmacognosy, New Delhi: CBS publishers & distributors, 2005.
5. Silva F.G. and Oliveira G.L., "Popular knowledge and antimicrobial activity of *Cydonia oblonga Mill.* (Rosaceae).", Rev. Bras. Plantas Med., vol.15 pp.98-103., 2013.
6. Pieroni A., Quave C.L., Villanelli M.L., Mangino P., Sabbatini G., Santini L., Boccetti T., Profili M., Ciccio T., Rampa L.G., Antonini G., Girolamini C., Cecchi M. and Tomasi M., "Ethnopharmacognostic survey on the natural ingredients used in folk cosmetics, cosmeceuticals and remedies for healing skin diseases in the inland Marche". Central-Eastern Italy. J.Ethnopharmacol., vol.91, pp.331-344, 2004.
7. Oliveira A.P., Pereira J.A., Andrade P.B., Valentao P., Seabra R.M., Silva B.M. "Organic acids composition of *Cydonia oblonga Miller* leaf" Food Chem., vol.111, pp.393-399, 2008.
8. Kirtikar K.R. and Basu B.D., Indian medicinal plants, Dehradun: International book distributors, 1999.
9. Fattouch S., Caboni P., Coroneo V., Tuberoso C.I., Angioni A., Dessi S. and et al., "Antimicrobial activity of Tunisian quince (*Cydonia oblonga Miller*) pulp and peel polyphenolic extracts.", J. Agric. Food Chem., vol. 55, p.963-969, 2007.
10. Wang X., Jia W. and Zhao A., "Anti-influenza agents from plants and traditional Chinese medicine"., Phytother. Res., vol.20, p.335-341, 2006.
11. Magalhaes A.S., Siva B.M., Pereira J.A., Andrade P.B., Valentao P., Carvalho M., "Protective effect of Quince (*Cydonia oblonga Miller*) fruit against oxidative hemolysis of human erythrocytes"., Food Chem. Toxicol., vol.47., p. 1372-1377, 2009.
12. Мадрахимова С.Д., Машарипов А.Т., Матмуротов Б.Я., Эшчанов Э.У., Абдуллажонов Н.Г., Сравнительно исследование водорастворимых витаминов и микро-элементов плодов айвы (*Cydonia oblonga*) произрастающей в разных регионах республики Узбекистан Universum: химия и биология 2021 г. № 3(81). С -63-70
13. Alizadeh H., Hajizadeh N., Detection of Compounds and Antibacterial Effect of Quince (*Cydonia oblonga Miller*) Extracts *in vitro* and *in vivo*. //Taylor Francis.2013.P.303-309.



UDK: 541. 64: 678. 745. 547. 235

Bunyodjon MAXKAMOV,

Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universiteti o'qituvchisi, PhD

E-mail: chemistry_89@inbox.ru

Dilfuza GAFUROVA,

Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universiteti professori, k.f.d

O'zbekiston Milliy universiteti professori, kimyo fanlari doktori taqriziga asosida M.A. Mahkamov

VERMIKULIT VA AKRILONITRIL ASOSIDA POLIMER KOMPOZITSION SORBENTLAR OLINISHI VA KOSSALARI

Abstract

Vermikulit asosida polimer kompozitsion sorbentlar sintez qilish maqsadida vermiculit qatlamlari orasida akrilonitril va malein anhidridini sopolimerlanish reaksiyasi amalga oshirildi. Sintez qilingan polimer kompozitsion materialni gidrosilamin bilan modifikatsiyalab, ion almashtiruvchi sorbent olindi. Ushbu sorbentni fizik-kimyoviy usullar bilan tadqiq qilindi va unga Cu(II), Ni(II) ionlarini sorbsiyasi o'rganildi.

Kalit so'zlar: Vermikulit, akrilonitril, malein anhidrid, sopolimerlanish, sorbsiya, kinetika.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕР КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ВЕРМИКУЛИТА И АКРИЛОНИТРИЛА

Аннотация

Для синтеза полимерных композиционных сорбентов на основе вермикулита была проведена реакция сополимеризации акрилонитрила и малеинового ангидрида между слоями вермикулита. Ионообменный сорбент получали модифицированием синтезированного полимерного композиционного материала гидроксилмином. Данный сорбент исследовали физико-химическими методами и изучали сорбцию ионов Cu(II), Ni(II).

Ключевые слова: Вермикулит, акрилонитрил, малеиновый ангидрид, сополимеризация, сорбция, кинетика.

PREPARATION AND PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITE SORBENTS BASED ON VERMICULITE AND ACRYLONITRILE

Annotation

For the synthesis of polymer composite sorbents based on vermiculite, acrylonitrile and maleic anhydride copolymerization reaction between vermiculite layers was carried out. The ion-exchange sorbent was obtained by modifying the synthesized polymer composite material with hydroxylamine. This sorbent was studied by physicochemical methods and studied the sorption of Cu(II), Ni(II) ions.

Key words: Vermiculite, acrylonitrile, maleic anhydride, copolymerization, sorption, kinetics.

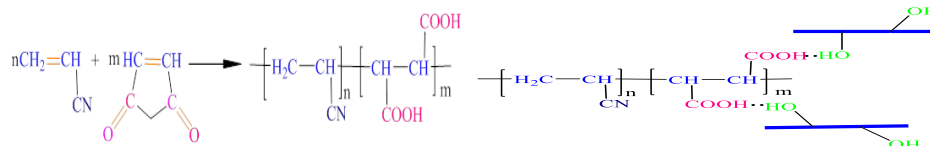
Kirish. Dunyoda ion almashinuvchi sintetik ionitlarni ishlab chiqarish bir necha barobar ortgan bo'lsa-da, ishlab chiqarish tarmoqlari ortishi va rivojlanib borgan sari ionitlarga talab ortib bormoqda. Bu borada import o'rini bosadigan termik va kimyoviy barqaror ionitlarni sintez qilish usullarini yaratish, ularning fizik-kimyoviy jihatlarini amaliyotga tadbiiq qilish va ishlab chiqarishni yo'lga qo'yish muhim masalalardan biri hisoblanadi. Kompleks xossaga ega bo'lgan tarkibida ham kislotali, ham asosli guruhlarini tutuvchi ionalmashinuvchi materiallar olish, qimmatbaho, rangli va noyob metall ionlariga nisbatan selektivligini aniqlash, oqava suvlarni tirik organizmlarga salbiy ta'sir qiluvchi zaharli va og'ir metall ionlaridan tozalash muhim omillardan sanaladi.

Vermikulit qatlamlararo bo'shlig'i oktaedral, tetraedral tuzilishli bo'lib, tarkibida kation almashinadigan guruhlar mavjud bo'lib, uni kimyoviy o'zgartirish natijada noorganik-organik gibrid materiallar hosil qilish mumkin [1-2]. Uni kimyoviy moddalar va issiqlikka nisbatan yuqori qarshilikka egaligi, haroratni ushlab turish va suvni adsorbsiyalash qobiliyatiga egaligi uchun polimer kompozitlar ishlab chiqarishda mustahkamlovchi material sifatida ishlatiladi. Vermikulitda shuningdek kation almashinish qobiliyati mavjud bo'lib, qatlamlararo bo'shlig'ida suv molekulari va almashinadigan kationlarga ega bo'lgan 2:1 nisbatdagi qatlamli alyuminiy silikat mineralarining bir turidir [3].

Organik yoki noorganik moddalar vermiculit bo'shlig'iga fizik-kimyoviy usul bilan kiritilib, natijada turli xil funksional guruhlar tutgan ion almashinuvchi sorbentlar sintez qilingan [4-5].

Sintetik poliakrilonitril (PAN) polimerlarning muhim vakili bo'lib, metall ionlarini tanlab ajratib oluvchi sorbentlar sintez qilishda keng qo'llaniladi. PAN tolasi makromolekulasi tarkibidagi reaksiyon faol -CN guruhini kimyoviy modifikatsiyalab, sorbsiya qilish xususiyatiga ega bo'lgan turli xildagi sorbentlar olingan [6-7].

Material va metodlar. Ushbu ishda poliakrilonitrilni malein anhidrid va vermiculit (PMV) kompozitini olish uchun akrilonitril, malein anhidrid va mahalliy mineral xomashyo «tebinbuloq» vermiculitidan foydalandik. Polimer kompozitsion material olish uchun 2 gr malein anhidridning sirka kislotadagi eritmasi va 4 gr xlorid kislotada ishlov berilgan vermiculitni konissimon klobaga solib, magnitli meshalka yordamida 8 soat davomida aralashtirildi. Toza xaydab olingan 8 gr akpilonitril, malein anhidridli vermiculit va oz miqdorda inisiator K₂S₂O₈-Na₂SO₃ ni uch og'izli kolbaga solib, mexanik aralashtirish orqali amalga oshirildi. Peaksiya 4-5 soat davomida 60-70⁰ C xapopatlapda olib bopildi. Olingan kompozitsiyalap (PMV) bip necha marta distillangan suvda yuvildi va doimiy massaga kelguniga qadar quritildi.



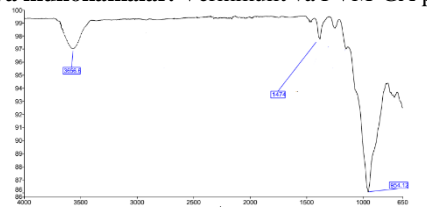
1 - sxema. Akrlonitril va malein anhidridning sopolimerlanish reaksiyasi.

Sintez qilib olingan polimer kompozision materialning massa nisbati AN:MA:VMT 4:1:2 bo'lib gidroksilamin bilan modifikatsiyalanganda, statik almashinish sig'imi yuqori bo'lgan ionit olindi.

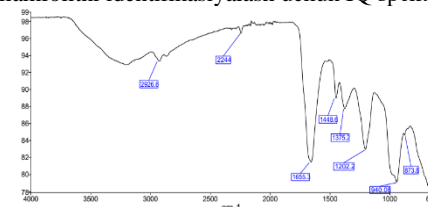
Sintez qilib olingan polimer kompozision material (PMV) kationit xossasiga ega bo'lib, ishqor bo'yicha SAS 2,3 mg-ekv/g ga teng. Tebinuloq vermikulitining ishqor bo'yicha SAS esa 1,0 mg-ekv/g ga teng. PMV kompozitining SAS 2,3 mg-ekv/g bo'lishi malein tarkibidagi karboksil guruxlari hisobiga oshgan deyishimiz mumkin. SHunga qaramasdan kompozitning adsorbsion xossalari qo'shimcha modifikatsiyalash yo'li bilan ham oshirish mumkin bo'ladi. Adabiyotlardan ma'lumki PAN tarkidagi -CN ni kimyoviy riagentlar gidroksilamin ta'sirida o'zgartirib, amidoksim funksional guruhlari (-C(NH₂)=NOH) xelatlovchi smolalar olingan va u og'ir metall ionlariga nisbatan adsorbsion xossalarga ega bo'lganligi uchun keng o'rganilgan. Lekin amidoksim funksional guruhlari "polimer-slyuda" kompozitlari haqida ma'lumotlar etarli darajada emas. SHuning uchun bu ishda, sintez qilib olingan polimer kompozision materialni sorbsion xossasini oshirish maqsadida kompozit tarkibidagi -CN guruhini gidroksil aminning 0,05; 0,1; 0,15; 0,2 M li konsentratsiyalari va harorat 353; 363; 373 K da vaqtga bog'liq holda mexanik aralastirish orqali modifikatsiyalash reaksiyasi olib borildi.

PMV modifikatsiyalash japyonlapidan so'ng PMV-GA ning SAS qiymati (xlord kislova) bo'yicha 4,4 mg-ekv/g ga erishilgan.

3. Natija va muhokamalar. Vermikulit va PVM-GA poliamfolitni identifikatsiyalash uchun IQ spektr tahlili o'tkazildi.



1- rasm. Tebinuloq vermikulitining IQ-spektri.



2-rasm. PMV-GA sorbentining IQ-spektri.

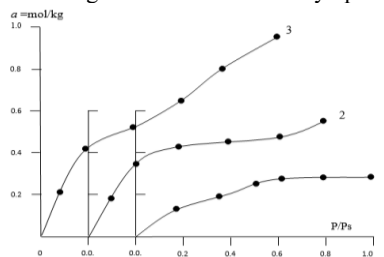
VMT uchun 3656 cm^{-1} da kuzatilgan cho'qqilarning holati va intensivligi mos ravishda Si-OH va Al-OH guruhlardagi (-OH)ga to'g'ri keladi. 954,12 cm^{-1} gacha bo'lgan sohada tetraedral qismidagi Si-O-Si guruhlari ifodalaydi. 720 cm^{-1} , 650 cm^{-1} diapazonlar esa Si-O-bog'lanishining deformatsiya tebranishlar bilan bog'liq bo'ladi. 1474 cm^{-1} spektr sohalarida (suvning deformatsion tebranishi) yutilish chiziqlari kuzatildi. 722- 70 cm^{-1} kuchsiz chiziqlar vermikulitlarning Al-O-Si bog'lanishlarining tekis deformatsion tebranishi bilan bog'liqdir [8].

PMV kompoziti gidroksilamin bilan modifikatsiyalanganda PMV-GAning IQ spektrlarida ba'zi (-CH₂-) nosimmetrik va assimetrik cho'zilgan tebranish yutilish cho'qqisi 2927 cm^{-1} paydo bo'lib, vermikulit qatlamlari orasida organik moddani kirganligini va organik vermikulit olinganligini ko'rsatadi. PMV-GAning IQ spektrlarida 2244 cm^{-1} sohada -C≡N guruhlarning yutilish cho'qqisi intensivligi kamaygan bo'lib, ushbu guruhlarning gidroksilamin bilan kimyoviy o'zgarishga uchraganidan dalolat beradi. Yangi 3200-3500 cm^{-1} sohalaridagi keng yutilish chiziqlari (-NH₂, -OH) guruhlarning valent va deformatsion tebranishlariga to'g'ri keladi. -C=N- bog'larning valent tebranishlariga tegishli 1655 cm^{-1} sohada kuzatildi (2- rasm).

Modifikatsiyalangan amidoksimlar asosan molekula ichidagi vodorod bog'i bilan stabillashadigan (amidoksim va gidroksam) shaklida mavjud bo'ladi [9].

Ushbu IQ-spektr kuzatishlar natijasida PMV kompozitsiyasini GA bilan modifikatsiyalash samarali amalga oshirilganini ko'rish mumkin.

Poliakrlonitril va vermikulit asosidagi sorbentlarning kapillyar-g'ovak tuzilishi: solishtirma yuzasi va g'ovaklar o'lchami qiymatlari benzol bug'larini sorbsiyalash orqali o'rganildi. O'rganilgan sistemalardagi adsorbsiya izotermalardan PMV-GAda benzol adsorbsiyasi dastlabki vermikulitga nisbatan 3 marotaba yuqori bo'lishi aniqlandi (3-rasm).



3-rasm. Vermikulit VMT(1), PMV (2), PMV-GA (3)larda benzol bug'i adsorbsiya izotermalari.

Adsorbentlarda adsorbsiya miqdori nisbiy bosim nol qiymatidan $R/R_s \approx 0,2$ gacha keskin ko'tarilishi va $R/R_s \approx 0,8-1$ oralig'ida to'yinish holatiga yaqinlashib borishi kuzatildi. Olingan izotermalar asosida BET tenglamasi yordamida adsorbentlar monoqavat sig'imi (α_m), solishtirma yuzalari (S) va to'yinish adsorbsiyasi (α_s) hisoblab topildi (1-jadval).

1-jadval

Vermikulit va u asosida olingan sorbentlarda benzol bug'i adsorbsiyasi bo'yicha sturuktura-sorbsion ko'rsatkichlari

№	Adsorbentlar	Monoqavat sig'imi, α_m , mol/kg	Solishtirma yuzasi, S m ² /g	To'yinish adsorbsiyasi, α_s , mol/kg
---	--------------	--	---	---

1	VMT	0,148	35,61	0,22
2	PMV	0,248	59,63	0,53
3	PMV-GA	0,323	77,67	0,92

PMV-GAning solishtirma yuzasi va to'yinish hajmi dastlabki namunaga nisbatan yuqori bo'lishi aniqlangan.

Vermikulit kislotasi bilan ishlanganda adsorbentlar qavatlarini oralig'ida qo'shimcha g'ovaklarning ochilishi yuz beradi. Adsorbentlardagi g'ovakliklarning tuzilishi uning adsorbsiyalash xususiyatlarini belgilaydi (2-jadval).

2-jadval

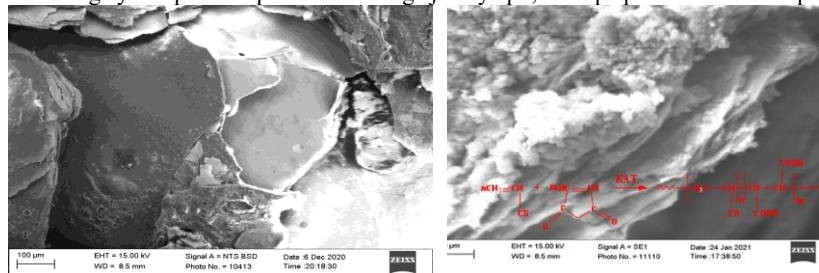
Vermikulit va sintez qilingan polimer kompozitsiyalarida benzol bug'i adsorbsiyaga ko'ra g'ovaklari hajmi

No	Adsorbentlar	Mikrog'ovaklar hajmi ($W_m \cdot 10^3$), m ³ /kg	Mezrog'ovaklar hajmi ($W_{me} \cdot 10^3$), m ³ /kg	To'yinish hajmi ($V_s \cdot 10^3$), m ³ /kg
1	VMT	0,012	0,008	0,02
2	PMV	0,04	0,005	0,045
3	PMV-GA	0,07	0,01	0,08

Mikrog'ovaklar to'yinish nazariyasi tenglamasi yordamida hisoblangan PMV-GA mikrog'ovaklarning hajmi dastlabki vermikulitga nisbatan 7 marta yuqori bo'lishi aniqlandi. Vermikulit asosida faollab olingan sirt faol modda PMV-GA benzol bug'i adsorbsiyasi dastlabki vermikulitga nisbatan 3 martagacha ortganligini ko'rishimiz mumkin.

Poliakrilonitril va vermikulit asosida olingan kompozitsion materiallarni sanoat oqava suvlari tarkibidagi metall ionlaridan tozalash bo'lganligi sababli uning sorbsiya xossalari oshirish va uning gidrofillik xususiyatini kamaytirish zarur, chunki vermikulit suvda nisbatan to'yinib qolishi uning og'ir metall ionlarini yutish xossasi kamayishiga olib keladi.

SEM tahlili VMT va PMV-GAning sirt yuzasi hamda morfologik o'zgarishlarni kuzatish mumkin bo'ladi. 4-(a) rasmda kislotada ishlov berilgan VMTning qatlamlarini ko'rish mumkin. Vermikulit zarralari orasidagi bo'shliqlarni bir xilda ko'rsatmaydi. Vermikulitning ayrim qismida qavatlar bir-biriga juda yaqin, boshqa qismlarida bo'shliqlar juda keng.

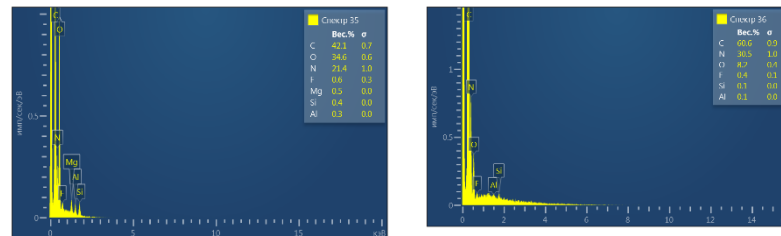


4- rasm. VMT (a) va PMV (b) kompozitining SEM tasviri.

4-(b) VMT qatlamlari orasiga polimer moddalarning kirganligini PMV kompozit SEM tasviridan ham ko'rishimiz mumkin.

Elementar analiz kompozitsiya bo'yicha ma'lumotlarni olishda ma'lum joylar ajratilgan elektron tasvirlar, grafik spektri keltirilgan bo'lib, energiya-dispersiv elementar analizatori yordamida aniqlandi.

Sintez qilinib olingan PMV sirtining energiya-dispersion rentgen spektri analizida uglerod, kislorod va azotning mavjudligi va polimer hosil bo'lganidan dalolatdir. 6-rasmda ko'rinadiki, energiya-dispersion rentgen spektri PMV kompozitdagi azot spektrining cho'qqisiga nisbatan PMV-GAdagi azotda oshgan va elementlar foiz tarkibida ham azotning ulushi 21,4 % dan 30,5 %ga o'zgaragan.



6-rasm. PMV kompozit va PMV-GA sirtining energiya-dispersion spektri

PMV-GA ioniga Cu(II), Ni(II) ionlari sorbsiya jarayonining termodinamik funksiyalarini o'rganish PMV-GA poliamfolitga Cu(II), Ni(II) ionlari adsorbsiyalanish jarayoni natijalari asosida termodinamik funksiyalarning o'zgarishi hisoblandi. Bu funksiyalar muvozanat konstantalarini haroratga bog'liqligidan aniqlandi. $\Delta G = -RT \ln K$. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ tenglamasidan ΔH va ΔS qiymatlari topildi. Buning uchun $R \ln K$ ni $1/T$ ga bog'liqlik grafigi tuzildi. To'g'ri chiziq qiya burchak tangensidan ΔN topildi, ΔS esa
$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$
 tenglamadan hisoblandi.

Shu tarzda hisoblangan PMV-GA sorbentiga Cu(II) va Ni(II) ionlari sorbsiyalanish jarayoni termodinamik parametrlari jadvalda keltirilgan.

Hisoblangan natijalar 4 - jadvaldagi ma'lumotlarni tahlil qilish sorbsiya jarayonning o'z - o'zidan paydo bo'lishi haqida boradi. Metall ionlarining sorbsiyasi quyidagi tartibda ortadi: Ni(II) < Cu(II). Taqdim etilgan ma'lumotlar shuni ko'rsatadiki, harorat oshishi bilan sorbsiya kuchayadi, sorbsiya jarayoni erkin energiya, entalpiyaning kamayishi va entropiyasining ortishi bilan boradi, bu sorbsiya jarayonining ion almashinuv xususiyatidan dalolat beradi.

4-jadval

PMV-GA Cu(II) va Ni(II) ionlari sorbsiyasida termodinamik funksiyalarning o'zgarishi

T, K	Ion	q _o , mg/g	K, l/mol	ΔG, J/mol	ΔH, J/mol	ΔS, J/mol·K
293	Cu ²⁺	98,4	21,343	-6015,67	24968,68	120,96
303		135,6	35,766	-6135,79		
313		165,24	44,608	-6255,86		
293	Ni ²⁺	93,15	17,839	-5673,54	22964,27	107,68
303		131,6	20,782	-5712,71		

313		155,37	23,576	-59580,8		
-----	--	--------	--------	----------	--	--

Cu(II) va Ni(II) ionlarining amidoksim guruhlar bilan sorbsiyasi jarayonida hosil bo'lgan sirt komplekslarining barqarorlik konstantalarini baholash natijasida Cu(II) ionlari Ni(II) ionlarga qaraganda funksional sorbent guruhlar bilan ancha barqaror komplekslar hosil qiladi. SHubhasiz, sorbsiya qobiliyati harorat oshishi bilan ortib boradi. Bu natijalar PMV-GA da mis va nikel ionlarining sorbsiya jarayonining tezlashishiga haroratning ta'siri bilan bog'liq. Yuqori harorat reaksiya tezligini oshiradi va bo'shliqlarni hosil qiluvchi zarracha zichligini pasaytiradi, natijada muvozanat vaqti qisqaradi. Bu PMV-GA da Cu(II) va Ni(II) ionining sorbsiyasi endotermik jarayon ekanligidan dalolat beradi.

4-jadvaldan ko'rinib turibdiki, adsorbsiyaning muvozanat konstanta qiymati birdan katta, bu esa PMV-GAsorbenti Cu(II) va Ni(II) ionlarini selektiv yuta olishidan dalolat beradi.

Xulosa. Yuqoridagi ma'lumotlardan ko'rishimiz mumkinki, vermikulit asosida sintez qilingan polimer kompozision sorbentlarning yuqori b o'kish xususiyati, katta sirt maydoni va ion almashinish qobiliyati uni sanoat korxonalarini tayyorlashda, oqova suvlari turli xil metall ionlaridan tozalashda shuningdek, metall ionlarini ajratib olish va konsentrlashda adsorbent sifatida ishlatilish mumkin.

ADABIYOTLAR

1. Deng, Y., Gao, Z., Liu, B., Hu, X., Wei, Z. and Sun, C. (2013) 'Selective removal of lead from aqueous solutions by ethylenediamine-modified attapulgite', *Chem. Eng. J.*, Vol. 223, pp.91–98
2. Hashem, F.S.; Amin M.S.; El-Gamal S.M.A. Chemical activation of vermiculite to produce highly efficient material for Pb²⁺ and Cd²⁺ removal. *Appl. Clay Sci.* 2015, 115, 189–200
3. Makhkamov B., Gafurov D. Synthesis ion exchange properties of new polyacrylonitrile/vermiculite composite // FarDU. Ilmiy xabarlar – Научный вестник. – Фаргона, 2020. – № 6. – Б. 16-20
4. Махкамов Б.Г., Шахидова Д.Н., Орзикулов Б.Т., Гафурова Д.А. Мис (II) ионларини сорбция учун комплекс ҳосил қилувчи полимер материаллар олиш // FarDU. Ilmiy xabarlar – Научный вестник. – Фаргона, 2019. – № 6. – Б. 25-29
5. Makhkamov B., Shaxidova D., Gafurova D. Synthesis of polyacrylonitrile/vermiculite composite and its modification with hydroxyl amine // Kompozitsion materiallar Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali. – Тошкент, 2020. – № 4. – Б. 206-208
6. Hashem, F.S.; Amin, M.S.; El-Gamal S.M.A. Chemical activation of vermiculite to produce highly efficient material for Pb²⁺ and Cd²⁺ removal. *Appl. Clay Sci.* 2015, 115, 189–200.
7. Gafurova D., Makhkamov B. Removal of copper(II) in vermiculite and polyacrylonitrile/vermiculite composite // Global and regional aspects of sustainable development Copenhagen. – Copenhagen, 2021. – № 43. February. – P. 579-586.
8. Makhkamov, B., Makhkamova N., Shakhidova D., Gafurova D. // Adsorption of Benzene Vapor in Polyacrylonitrile (PAN)/(VMT) Vermiculite Composite Materials // AIP Conference Proceedings 2432, 050047 (2022)
9. Gafurova D.A., Khakimzhanov B.S., Mukhamediev M.G. et al. Sorption of Cr(VI) on the Anion-Exchange Fibrous Material Based on Nitron. *Russian Journal of Applied Chemistry* 75, 71–74 (2002).



UDK:547.327.2/304.7

Samatjon NURALIEV,

O'zbekiston Milliy universiteti tayanch doktoranti

E-mail: samatjonnuraliyev@gmail.com

Suvonqul NURMONOV,

O'zbekiston Milliy universiteti «Umumiy va neft-gaz kimyo» kafedrasini professori

E-mail: nurmonov_se@mail.ru

Orifjon QODIROV,

O'zbekiston Milliy universiteti doktoranti

E-mail: qsh@bk.ru

O'ktam BERDIYAROV,

E-mail: uktambek.1990@mail.ru

STUDY OF THE PROCESS OF AMINE PRODUCTION BASED ON HIGH FATTY ACID NITRILE

Annotation

Chemical substances extracted from plants are widely used in various fields of the chemical industry. Aliphatic amines are also used in various fields, including in the chemical industry, in the extraction of potassium chloride salt from the content of Selvinite mineral, as a foaming flotation agent in the flotation process. In the article, amides and nitriles of saturated and unsaturated carboxylic acids were synthesized on the basis of distilled (containing C₁₆-C₁₈ carbon atoms) fatty acids (DFA) isolated from the waste (soapstock) of oil and oil plants. Primary aliphatic amines with a purity of 92-96% were obtained by hydrogenation of the obtained carbonic acid nitriles with hydrogen at high pressure. The properties and composition of the synthesized compound were studied by gas chromatography with mass spectrometric detector (GX-MS) and infrared (IR) spectra.

Key words: Distilled fatty acids, amide and nitrile of carboxylic acids, aliphatic amines, nickel, aluminum oxide, hydrogenation reaction, catalyst, fluororeagent.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АМИНОВ НА ОСНОВЕ НИТРИЛА ВЫСОКОЖИРНЫХ КИСЛОТ

Аннотация

Химические вещества, извлекаемые из растений, широко используются в различных областях химической промышленности. Алифатические амины применяются также в различных областях, в том числе в химической промышленности, при извлечении хлоридно-калиевой соли из содержащегося в ней минерала сельвинита, в качестве пенообразователя флотации в процессе флотации. В статье синтезированы амиды и нитрилы насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот на основе дистиллированных (содержащих C₁₆-C₁₈ атомов углерода) жирных кислот (ДЖК), выделенных из отходов (соапстока) масличных и масляных растений. Первичные алифатические амины чистотой 92-96% получали гидрированием полученных нитрилов угольной кислоты водородом при высоком давлении. Свойства и состав синтезированного соединения изучены методами газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (GX-MS) и инфракрасными (ИК) спектрами.

Ключевые слова: Дистиллированные жирные кислоты, амид и нитрил карбоновых кислот, алифатические амины, никель, оксид алюминия, реакция гидрирования, катализатор, фторрегент.

YUQORI YOG' KISLOTA NITRILLARI ASOSIDA AMINLAR OLISH JARAYONINI O'RGANISH

Annotatsiya

O'simliklardan ajratib olingan kimyoviy moddalar kimyo sanoatida turli sohalarida keng qo'llanilmoqda. Alifatik aminlarni ham qo'llanish sohalarida turlicha bo'lib, jumladan, kimyo sanoatda selvinit minerali tarkibidan kaliy xlorid tuzini ajratib olishda, flotatsiya jarayonida ko'piklantiruvchi flotoreagent sifatida ishlatiladi. Maqolada yog' moy kombinatlari chiqindisi (soapstok) dan ajratib olingan distillangan (tarkibida C₁₆-C₁₈ uglerod atomi saqlagan) yog' kislotalari (DYoK) asosida tuyingan va tuyinmagan karbon kislotalari amidlari va nitrillari sintezlangan. Olingan karbon kislota nitrillari yuqori bosimda vadorod bilan gidrogenlab tozalik darajasi 92-96% bo'lgan birlamchi alifatik aminlar olingan. Sintez qilingan birikmaning xossalari, tarkibi (mass-spektrometrik detektorli gaz xromatografiya) (GX-MS) va infraqizil (IQ) spektrlar orqali o'rganildi.

Kalit so'zlar: Distillangan yog' kislotalari, karbon kislotalar amidi va nitrili, alifatik aminlar, nikel, alyuminiy oksid, gidrogenlash reaksiyasi, katalizator, flotoreagent.

Kirish. Kimyo sanoati uchun zaruriy mahsulotlarni iqtisodiy tejankor usullarda ishlab chiqarish texnologiyalarini yaratish kimyogar texnologlar oldidagi muhim vazifalardan hisoblanadi. Bu borada respublikamiz kimyo korxonalariga xorijdan valyuta evaziga olinayotgan xomashyolarni mahalliy lashtirish dasturlar ishlab chiqilgan.

Yuqori molekulyar massali aminlar dunyo miqyosida ko'p miqdorda ishlab chiqiladi va keng ko'lamda ishlatiladi. Ularni qo'llanilishining muhim sohalaridan biri metall tuzlari flotoreagenti sifatida foydalanish hisoblanadi.

Xorijda o'simliklar tarkibidan ajratib olingan tabiiy kislotalardan yuqori aminlar ishlab chiqariladi. Amerikada ishlab chiqarilayotgan aminlarning taxminan 85% tabiiy xomashyolardan olinadi.

Alifatik yog' qatori aminobirikmalari xalq xo'jaligining farmatsevtika, kosmetika sohaslarida, organik sintez jarayonlarida, sanoat sohasida flotareagent sifatida silvinit tarkibidan kaliy xlorid tuzini texnik tozalikda flotasiya usulida ajratib olishda keng qo'llaniladi. Ushbu zavodda aminlarga bo'lgan ehtiyoj yiliga 250-300 t dan ortiqni tashkil etadi va valyuta hisobiga xorijdan keltiriladi.

Respublikamizda aminlarni sintez qilish uchun kerakli xomashyolardan; yuqori yog' kislotalari, oziq-ovqat sanoati chiqindisi hisoblangan soapstoklar, sivush moyi, ammiak, azot, karbamid va natriy gipoxlorit va boshqa zaruriy boshlang'ich moddalar mavjud.

Alifatik aminlarni sintez qilishning bir qancha usullari mavjud bo'lib, asosan yog' moy kombinatlari chiqindisidan ajratib olinadigan tarkibida C₁₆-C₁₈ uglerod atomi tutgan yuqori yog' kislotalari asosida olish iqtisodiy jihatdan samarali hisoblanadi.

Mavzuga oid adabiyotlarning tahlili. Aminlar sintezida karbon kislotalar, karbon kislota amidlari va nitrillar ham boshlang'ich moddalar sifatida qo'llaniladi. Amidlar karbon kislota molekulasidagi gidroksil guruhini amino gruppaga almashinishidan hosil bo'lgan birikmalar bo'lib, ammiakning asil hosilalari sifatida qaraladi. Amidlarni bevosita ammiak va karbon kislotalardan sintez qilib bo'lmaydi, chunki ammiak bilan kislota amidlar emas, balki ammoniy tuzlari hosil qiladi. Ammo, karbon kislotalarning ammoniy tuzlari qizdirilganda ular kislota amidlarini hosil qilib parchalanadi.

Karbamid ta'sirida karbon kislotalardan amidlar sintez qilinadi (Sherbulye reaksiyasi) [1]. Paxta yog'idan ajratilgan stearin va palmitin kislotalarning karbamid bilan o'zaro ta'siri natijasida ham kislota amidlari olingan, jarayon borishining optimal sharoitlari topilgan [2]. Turli o'simliklardan ajratib olingan yuqori yog' kislotalarining amidlarini olishning boshqa usullari ham mavjud [3-5].

Mono va dietanolamidlarni olish jarayoni o'simlik yog' kislotalari trigliceridlarining mono, dietanolamin bilan o'zaro ta'siriga asoslangan. Jarayonda asosiy mahsulotdan tashqari mono va dietanolamidlarning yog' kislotalari bilan atsillanish mahsulotlari atsiletanolamidlar, shuningdek, aminoetanolning ikki molekulasini sikllanish mahsuloti piperazin ham hosil bo'ladi. Bunday jarayonlar asosan katalizatorlar ishtirokida sodir bo'ladi [6].

Kislota nitrillari R-C≡N organik birikmalar bo'lib, sian kislotasini vodorodi o'rniga radikal almashgan gomologlari sifatida qaraladi. Ular ko'pincha karbosiklik kislotalarning hosilalari (amid degidratasiyasining mahsulotlari) ham hisoblanadi. Karbon kislota nitrillari to'yinmagan birikmalar bilan reaksiyaga kirishib (Ritter reaksiyasi) amidlarni hosil qiladi. Ushbu reaksiya nitrillarni karbokationlar bilan alkilash orqali karboksiklik kislotalarning N-almashgan amidlarini sintez qilish usuli hisoblanadi [1,2,7].

Aksariyat karbon kislota nitrillari zaharli hisoblanadi, ularning toksikligi sian kislotasiga nisbatan past bo'lib, gomologlari suvda eriydigan suyuq moddalar [7]. Karbon kislota nitrillarni sintez qilish uchun yog'-moy sanoati chiqindilaridan olingan distillangan yog' kislotalari (DYoK) ishlatilgan [8].

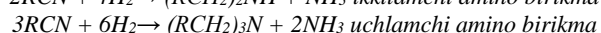
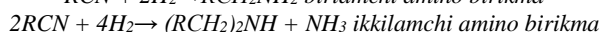
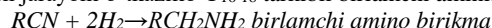
Kislota nitrillarni olishni bir qancha usullari mavjud; amidlarni suvsizlantirib 500 °C da alyuminiy oksid katalizatori ishtirokida degidrogenlab, aldoksimlarni suvsizlantirish orqali va Kolbe sintezi orqali, vodorod yoki litiy alyuminiy gidrid (LiAlH₄) bilan qaytarib, oksim birikmalarini katalitik gidrogenlab hamda Shmidt, Xofmann, Lossen va Kurtius usullari bilan karbon kislotalar yoki ularning hosilalaridan birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlarni olish mumkin [9, 10, 11].

Yog' moy kombinatlari chiqindisidan ajratib olingan distillangan yog' kislotalari asosida kislotalarning nitrili sintez qilingan. Nitrillarni 5,5- 5,7 mPa bosimda vodorod bilan gidrogenlab 98% tozalik bilan birlamchi alifatik aminlar olingan [12].

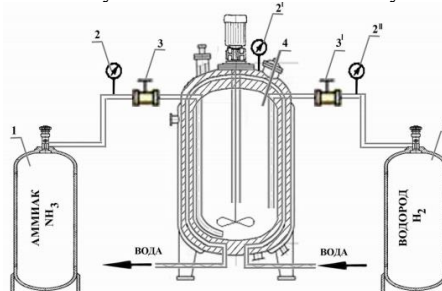
Aminlar selektiv erituvchilar sifatida sulfat kislota eritmalaridan uranni ajratib olishda, silvinitdan kaliy xloridni flotasiya qilishda, organik asoslar sifatida va aminlanish reaksiyasida ishlatiladi. Bundan tashqari, aromatik aminlar ko'p miqdorda bo'yoqlar, vulkanlash tezlatgichlari, antioksidantlar ishlab chiqarishda, dori vositalarini sintez qilishda, sun'iy smolalar ishlab chiqarishda va boshqa sohalarda qo'llaniladi [13].

Alifatik birlamchi aminlarni respublikamizda mavjud xomashyo hisoblangan C₁₆₋₁₈ tarkibli distillangan yog' kislotalar, ammiak, vodorod va mahalliy katalizatorlar ishtirokida bosqichma-bosqich olinish usuli yaratildi.

Tadqiqot metodologiyasi. Sintez qilingan kislota nitrilidan yuqori bosimli reaktorda (1-rasm) ammiak atmosferasida 0.7% nikel katalizatori ishtirokida gidrirlash jarayoni o'tkazilib C₁₆₋₁₈ tarkibli birlamchi aminlar sintez qilindi.



Sintez qilingan va tozalangan nitrildan reaktorga 300 gr joylandi. Ammiak (1) ballondan (3) ventill orqali reaktorga berildi va 10 Atm bosim hosil qilindi. Ammiakning bosimi (2) monometr orqali nazorat qilindi, (5) ballondan esa (3^I) ventill orqali reaktorga 60 atm vodorod berildi. Monometr (2^{II}) yordamida vodorodning bosimi olchandi. Reaktorning bosimi (2^I) monometr orqali aniqlandi, reaksiya 3-4 soat olib borildi. Jarayonda nikel katalizatoridan foydalanildi (1- jadval).



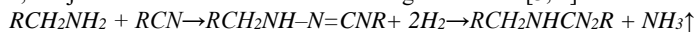
1-rasm. Yuqori bosimli reaktor
1-ammiak uchun balon. 2, 2^I, 2^{II}-manometrlar. 3, 3^I-ventillar. 4-reaktor.
5-vodorod uchun ballon.

1-jadval

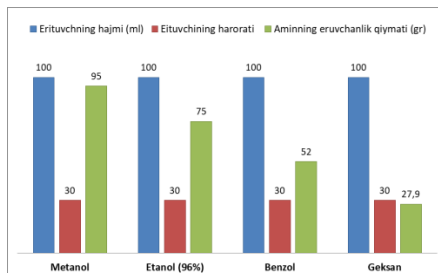
Nitrilni gidrogenlash jarayoni texnologik parametrlari

№	Texnologik parametrlar	Qiymati
1	Jarayonning umumiy bosimi, Atm	70
2	Ammiakning bosimi, atm	10
3	Vodorodning bosimi, atm	60
4	Katalizator konsentratsiyasi, %	0.7
5	Jarayon harorati, °C	180
6	Jarayon davomiyligi, soat	4
7	Birlamchi amin unumi, %	92

Gidirlash jarayoni ammiak atmosferasida olib borilishi birlamchi amin unumini oshiradi. Jarayonda hosil bo'lgan birlamchi amin nitril bilan ta'sirlashib ammiak ajralishi bilan ikkilamchi aminni hosil qiladi. Le-Shatelaye prinsipiga asosan jarayonga ammiak kiritilishi bilan ammiak hosil bo'lishi ingibirlanadi va ikkilamchi hamda uchlamchi aminlarning hosil bo'lishi to'xtaydi, natijada birlamchi amin unumi oshishiga erishiladi [3, 4].



Sintezlangan birlamchi aminni organik erituvchilar: metanol, etanol, benzol va geksanda eruvchanlik qiymati aniqlandi va tozalashda foydalanildi (2-rasm)



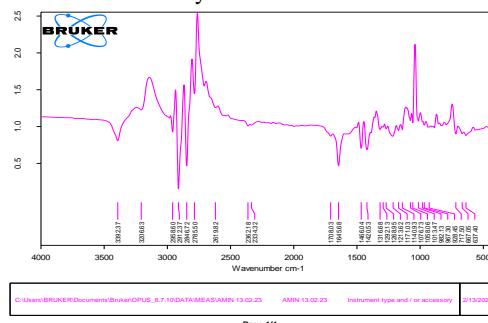
2-rasm. Birlamchi aminlarni erituvchilarda eruvchanligi

Katalizat tarkibidagi aminlarni katalizatoridan tozalash uchun katalizat 50-55°C da metanol yoki etanolda eritildi va filtirlandi. Olingan filtrat 0°C haroratgacha sovitildi, cho'kmaga tushgan oq rangli amin ekstraksiya qilindi, filtirlandi va xona haroratida quritildi. Quritilgan massani suyuqlanish harorati BIOBASE BMP-1C qurilmada aniqlandi (62,0 - 68,8 °C).

Tahlil va natijalar. Laboratoriyada har bir bosqich natijasida olingan moddalar infraqizil IQ-spektroskopiya va GX-MS (mass-spektrometrik detektorli gaz xromatografiyasi) usullarida tahlil qilindi.

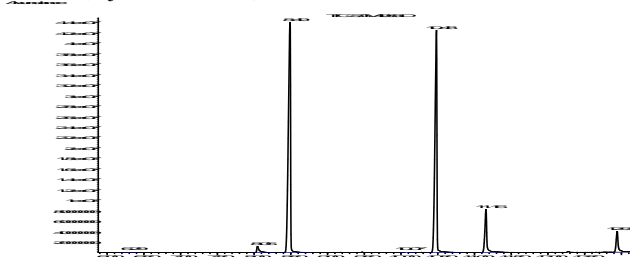
Dastlab xomashyo IQ-spektroskopiya qilinganda yuqori molekulyar karbon kislotalarga xos piklar borligi aniqlandi. Birinchi bosqich maxsuloti analiz qilinganda esa yuqori molekulyar karbon kislotalar ammoniyli tuzlariga xos yutilish sohalari kuzatildi. Ikkinchi va uchinchi bosqich mahsulotlari analizida kislota amidlari va nitrillariga xos piklar borligi tasdiqlandi. Uchinchi bosqich mahsuloti yuqori bosim ostida vodorod bilan gidrillanganda amidlar va nitrillardan aminlar sintez bo'lishi va mahsulotning asosiy qismi C₁₈N₃₇NH₂, C₁₆N₃₃NH₂ aminlardan iboratligi IQ-spektroskopiya tahlili natijalari asosida ko'rsatildi. IQ-spektrlar Bruker firmasining INVENIO-S Fure spektrometrida olindi (4000-400 sm⁻¹, ATR) (2-rasm)

Sintez qilingan moddalarning IQ-spektrida 3392,37 sm⁻¹ sohada birlamchi amin guruhining -N-H bog'iga xos valent tebranishlari hisobiga hosil bo'lgan yutilish chiziqlari kuzatildi. Shuningdek 2912-2846 sm⁻¹ sohalarda sp³ gibridlangan uglerod atomiga bog'langan C-H bog'ining yutilish chiziqlari nomoyon bo'ldi. Metil guruhiga xosasi simmetrik deformatsion tebranishlar hisobiga hosil bo'lgan yutilish chiziqlari 1420 sm⁻¹ sohada kuzatildi. Metilen guruhidagi -CH₂ bog'iga xos qaychisimon deformatsion tebranishlar esa 1466 sm⁻¹ nomoyon bo'ldi.



2-Rasm. Sintez qilingan alifatik aminlar IQ-spektri

Yog'-moy sanoati ikkilamchi xomashyosi yoki o'simlik yog'idan olingan distillangan yog' kislotalariga (DYoK) ammiak ta'sirida kislotalarning amidi va nitrili hosil bo'ldi. Ushbu mahsulotlar GX-MS (mass-spektrometrik detektorli gaz xromatografiyasi) usulida tahlil qilindi (3-jadval, 3- rasm).

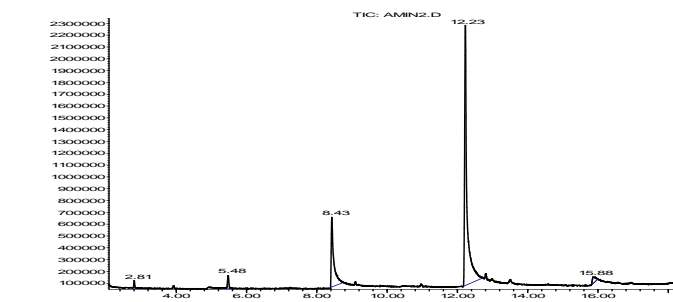


3-rasm. Sintez qilingan nitrilning GX-MS xromatogrammasi

Sintez qilingan nitrilning xromato-mass-spektri tahlili

№	Moddaning nomi	Chiqish vaqti	Miqdori, mass. %
1	Undekanitril	6.29	0.24
2	Geksadekanamin	8.05	1.54
3	Pentadekanitril	8.49	46.55
4	Oktadekanamin	10.07	0.27
5	Oktadekanitril	10.48	39.86
6	Palmitinamid	11.16	7.64
7	Tetradekanamid	12.94	3.90

Distillangan yog' kislotalarini ammiak bilan reaksiyasi mahsuloti tarkibida asosan nitrillar, aminlar hamda qisman amidlar hosil bo'ladi. Kislota nitrillari yuqori bosimda ammiakli muhitda vodorod ishtirokida birlamchi aminlar sintez qilindi. Olingan mahsulot sifat va miqdor jihatdan GX-MS usuli orqali tahlil qilindi (4-jadval, 5-rasm).



4-Rasm. Sintez qilingan aminning GX-MS xromatogrammasi

Sintez qilingan aminning xromato-mass-spektri tahlili

№	Moddaning nomi	Chiqish vaqti (minut)	Ulushi %
1	Pentadekan	2.81	0.83
2	Geptadekan	5.48	2.04
3	Geksadekanamin	8.43	20.76
4	Oktadekanamin	12.23	73.96
5	Dodekan	15.88	2.42

Jarayonda mahsulot sifatida asosan alifatik aminlar: oktadekanamin va geksadekanamin hosil bo'ladi.

Xulosa va takliflar.

-alyuminiy oksidi katalizatori ishtirokida tarkibida C₁₆-C₁₈ uglerod atomi tutgan distillangan yog' kislotalariga ammiak ta'siri natijasida kislotalar nitrillari olindi, ularning xossalari, mass xromatografiyasi tahlili o'rganildi.

- nikel katalizatori ishtirokida kislota nitrillarini gidrogenlab 94% tozalikdagi yog' kislotalarining birlamchi aminlari olindi va ularning xossalari o'rganildi, tarkibi esa mass- xromatografiya usullari yordamida isbotlandi.

-birlamchi alifatik aminlarni sintez qilishda optimal sharoit topildi: harorat 175-180 °C; ammiak bosimi 10 MPa; vodorod bosimi 60 MPa; umumiy bosim 70 MPa; reaksiya davomiyligi 4-5 soat, mahsulot tozaligi 94%.

ADABIYOTLAR

- Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия.-М.: Химия, 1979 г. 418-428 с
- Ширинов Г.К., Ашуров Ж. М., Ибрагимов Б.Т. Амидирование стеариновой и пальмитиновой кислот выделенных // Университет: Химия. и биология: электрон. научн. журн. Июнь, 2020г. № 6(72)
- Карпеева И.Э., Зорина А.В., Шихалиев Х.С. Синтез амидов жирных кислот подсолнечного масла // Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация, 2013, № 2. 39-41с.
- Synthesis of palm oil-based diethanolamides / Lee C. S. [et al.] // J. Am. Oil. Chem. Soc. – 2007. –V. 84. –P. 945- 952.
- Способ получения амидов жирных кислот: пат. Рос. Федерация. №2 559 575 С1; заявл. 29.06.2015; опубл.10.10.2016, Бюл. №28.
- Synthesis of alkanolamide: a nonionic surfactant from the oil of gliricidia sepium / A. Adewuyi [et al.] // J. Surfact Deterg. - 2012. - V. 15. - P. 89-96.
- Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов // М., «Химия» 1972-348-350с
- Kadirov O. Sh., Kurbanov Ch. Z., Ikramov A. Preparation of aliphatic amines from fatty acids. Polymeric and organic materials. ТКТИ. Т., 2018, issue 1, p 35-37.
- Бюлер К., Пирсон Д. "Органические синтезы" Масква. Мир. 1973 г. 470-480 с.
- Applewhite T.H. Oilseed Technology and Utilization. Education – Hungary, 1991. 325 p
- Duveen R.F., Nitration and amination: Control of Equilibria., Buss AG Basel, 4133 Pratteln, Switzerland., 172-180 pages., Proceedings "World conference on oleochemicals Into the 21st Century". Edited by Thomas H. Applewhite.
- Рихе А. Основы технологии органических веществ. М., Госхимиздат, 1959г. 532 с.
- Korsikana T. Zhimnyye aminy i ikh proizvodnyye [Fatty amines and their derivatives]. St. Petersburg, 2009. 12 p.



UDK:66.0973+547.362

Behruzjon OMANOV,
Navoiy davlat pedagogika instituti dotsenti, PhD
E-mail: omanovbekhruzjon@gmail.com
Maftuna QILICHEVA,
Navoiy davlat pedagogika instituti magistranti

Samarqand davlat universiteti professori A.Nasimov taqrizi asosida

VINIL ASETAT POLIMER PLYONKALARINING TERMOAKTIVATSION SPEKTROSKOPIYASI

Аннотация

Maqolada vinil asetat sopolimeri (VA) aralashmasi asosidagi polimer plyonkalarni o'rganish natijalari keltirilgan. Aralashma termal stimulyatsiya qilingan depolarizatsiya bilan tekshirildi. Ta'kidlanishicha, har xil vinil asetat tarkibiga ega bo'lgan namunalar uchun olingan depolarizatsiya oqimlarining haroratga bog'liqliklarida bitta maksimal kuzatiladi. Ushbu jarayonga mos keladigan faollashtirish energiyalarini hisoblash natijalari aralashmadagi vinil asetat ulushining ortishi dipol-segmental harakatchanlikning oshishiga va natijada polimerning moslashuvchanligini oshirishga olib keladi, degan xulosaga kelishga imkon beradi.

Kalit so'zlar: asetilen, sirka kislotasi, vinil asetat sopolimeri, termal stimulyatsiyalangan depolarizatsiya, termoaktivatsion spektroskopiya, dipol-segmental relaksatsiya.

ТЕРМОАКТИВАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВИНИЛАЦЕТАТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Аннотация

В статье представлены результаты исследования полимерных пленок на основе смеси сополимеров винилацетата (ВА). Смесь зондировали методом термостимулированной деполаризации. Отмечено, что на температурных зависимостях токов деполаризации, полученных для образцов с различным содержанием винилацетата, наблюдается один максимум. Результаты расчета энергий активации, соответствующих этому процессу, позволяют сделать вывод, что увеличение доли винилацетата в смеси приводит к увеличению дипольно-сегментарной подвижности и, как следствие, к увеличению гибкости полимера.

Ключевые слова: ацетилен, уксусная кислота, сополимер винилацетата, термостимулированная деполаризация, термоактивационная спектроскопия, диполь-сегментарная релаксация.

THERMOACTIVATION SPECTROSCOPY OF VINYL ACETATE POLYMER FILMS

Annotation

The article presents the results of the study of polymer films based on a mixture of vinyl acetate copolymer (VA). The mixture was probed with thermally stimulated depolarization. It is noted that one maximum is observed in the temperature dependences of depolarization currents obtained for samples with different vinyl acetate content. The results of the calculation of activation energies corresponding to this process allow us to conclude that an increase in the proportion of vinyl acetate in the mixture leads to an increase in the dipole-segmental mobility and, as a result, to an increase in the flexibility of the polymer.

Key words: acetylene, acetic acid, vinyl acetate copolymer, thermally stimulated depolarization, thermoactivation spectroscopy, dipole-segmental relaxation.

Kirish. Bugungi kunda poliolefinlarni texnologiyaning turli sohalarida qo'llashning yangi usullari paydo bo'lmoqda. Polimer dielektriklarini qo'llash sohalaridan biri elektretlarni yaratishdir. Elektretlar dielektriklar bo'lib, ular qutblanish natijasida atrofdagi kosmosda kuchli elektrostatik maydon hosil qiladi. Ular elektroakustik va elektromexanik transduserlar va elektret havo filtrlarini ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Shuningdek, elektretlar tibbiyotda va sanoatda faol qadoqlash materiallari sifatida ishlatiladi va hokazo. Bunga polimer tuzilishini yoki sopolimer matritsasining tarkibini o'zgartirish orqali erishish mumkin.

Bunday kompozitsiyalarni ishlab chiqarishda tez-tez ishlatiladigan polimer aralashmalaridan biri bu vinil asetat sopolimerining birikmasidir. Har xil turdagi polimerlarni sevilen bilan aralashtirish polimerlarning mexanik va elektr xususiyatlarini o'zgartirish uchun keng qo'llaniladi.

Vinil asetat qutbli polimer bo'lib, uning qutblari vinil asetat mavjudligi bilan belgilanadi. Ma'lumki, vinil asetatning tarkibi ortib borayotganligi sababli, past haroratlarda sevilenning moslashuvchanligi va mustahkamligi yaxshilanadi. Bu uni muzlatilgan oziq-ovqatlar uchun faol qadoqlash uchun mos material qiladi. Elastik elektretlar nafaqat faol qadoqlash sifatida, balki yumshoq elektronkada, masalan, puls to'lqini yoki yurak urishi sensorlari va taktill nazorat qilish qurilmalarida ham qo'llanilishi mumkin.

Elastik elektret polimerlari bo'yicha tadqiqotlarning o'zaro bog'liqligini hisobga olsak, vinil asetat sopolimeri mos material bo'lishi mumkin. Savilenning elektret xossalari to'liq tavsiflangan bo'lishiga qaramay, vinil asetatning foizi uning elektrofizik ko'rsatkichlariga qanday ta'sir etishi haligacha to'liq aniq emas.

Shu munosabat bilan, ushbu ishning maqsadi vinil asetat foizining elektr xususiyatlariga ta'sirini o'rganishdir.

Namunalar va tadqiqot usullari. Tadqiqotda asosiy e'tibor yuqori vinil asetat sopolimeri bilan aralashmasiga qaratildi. Aralashma namunalari qalinligi taxminan 300 mkm.

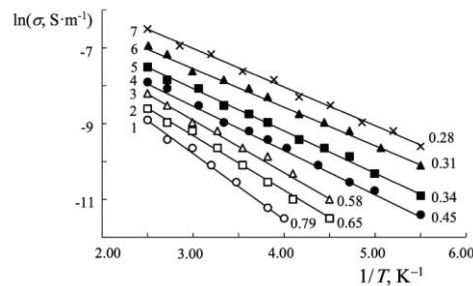
Polimerlarni aralashtirish laboratoriya mikroroliklarida $130 \pm 5^\circ\text{C}$ haroratda amalga oshiriladi. Aralashtirish vaqti 3 minut. Aralashma $170 \pm 5^\circ\text{C}$ haroratda bosish orqali tayyorlanadi. Bosim ostida ushlab turish vaqti 5 minut.

Asosiy tadqiqot usuli sifatida termal stimulyatsiya qilingan depolarizatsiya (TSD) usuli tanlangan. Usulning mohiyati namunani sovutish paytida qutblanishda va namunalar qizdirilganda oqimlarni keyingi o'lchashda yotadi. Namuna polarizatsiyasi shisha o'tish haroratidan yuqori haroratda amalga oshiriladi, so'ngra yoqilgan maydon bilan harorat pasayadi. Bunday holda, dipollarning yo'nalishi muzlatiladi. Namunani isitish dipollarning molekulyar harakatchanligini oshirishga olib keladi. Natijada, namuna qizdirilganda, u orqali depolarizatsiya oqimi o'tadi.

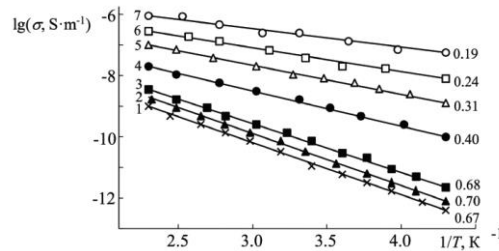
Tadqiqotda termal stimulyatsiya qilingan oqimlar TSC-II (Setaram) da o'lchanadi. O'lchash oqimining ruxsati 10–16 A. Ishlash harorati oralig'i -150°C dan 250°C gacha. Haroratni o'lchash xatosi $0,1^\circ\text{C}$. Namunalar 40°C haroratda 2 daqiqa davomida 100 V/mm elektr maydonini qo'llash orqali kontakt usuli bilan polarizatsiya qilinadi, shundan so'ng ular qo'llaniladigan haroratda 2°C/min dan 0°C gacha sovutiladi. maydon. Tadqiqotlar 3°C/min , 7°C/min , 9°C/min isitish tezligida amalga oshiriladi.

Faollashtirish energiyasi isitish tezligini o'zgartirish orqali hisoblanadi. Depolyarizatsiya egri chiziqlari ikkita namunani isitish tezligida olinadi. Ular asosida elektr faol nuqsonlarning energiya taqsimoti funksiyalari quriladi, bu esa aktivlanish energiyasini baholash imkonini beradi.

Ekspirimental natijalar va muhokama. TSD spektrlari maksimal sifatida ifodalangan bitta jarayonni (1-rasm) ko'rsatadi. Uning pozitsiyasi aralashmaning tarkibiy qismlarining nisbatiga bog'liq. Vinil asetat foizini oshirganda, maksimal harorat pastroqqa o'tadi va uning balandligi pasayadi. Maksimal cho'qqining harorat holatining VA foizga bog'liqligi chiziqli bog'liqlik bilan tavsiflanadi (2-rasm).



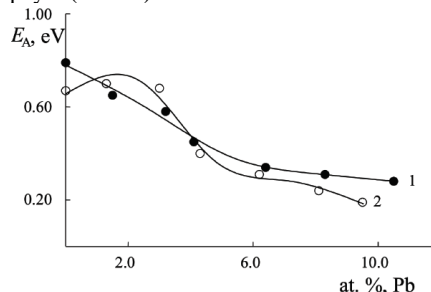
1-rasm. Turli VA foizli namunalari uchun olingan depolarizatsiya oqimlarining haroratga bog'liqligi.



2-rasm. Maksimal harorat holatining aralashmadagi VA foiziga bog'liqligi

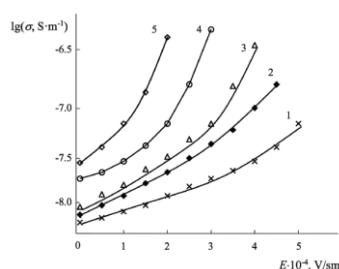
Tepalik pozitsiyasining VA ulushi nolga moyil bo'lgan mintaqaga siljishini tavsiflovchi to'g'ri chiziqning ekstrapolyatsiyasi 40°C atrofidagi haroratni ko'rsatadi (2-rasm). Taxmin qilish mumkinki, 1-rasmda kuzatilgan maksimal qiymat poliasetilenda sodir bo'ladigan zaryadning to'planishi va bo'shinish jarayoniga to'g'ri keladi. Aralashmada VA foizining oshishi bu jarayonning pastroq haroratga o'tishiga olib keladi. Bunday holda, poliasetilendagi gevseticilar soni kamayadi va ularning harakatchanligi osonlashadi.

TSD spektrlari uchun oqimning vaqtga nisbatan grafigi ostidagi maydon hisoblanadi. Bu dam olish vaqtida chiqarilgan zaryadga mos keladi. Dipol-segmental gevsetime holatida, bu zanjir segmentlarining aylanishi foydasiga dalildir. Pik maydonining kamayishi aralashmadagi gevseticilar miqdorining kamayishini ko'rsatadi va shuningdek, TSD spektrida tepalikning mavjudligi uchun poliasetilen mas'ul ekanligini tasdiqlaydi (3-rasm).



3-rasm. Grafika ostidagi maydonning aralashmadagi VA foiziga bog'liqligi

Depolarizatsiya oqimlari spektrlarida kuzatilgan jarayon termal faollashtirilgan kelib chiqishga ega. Namuna isitish tezligi oshgani sayin, maksimal harorat yuqoriroq tomonga siljiydi (4-rasm).



4-rasm. Bir xil VA foizli (70%), lekin har xil isitish tezligidagi namunalarda uchun olingan depolarizatsiya oqimlarining haroratga bog'liqligi: 1—7 °C/min, 2—9 °C/min.

Bir nechta isitish tezligi uchun depolarizatsiya oqimlarini o'lchash orqali ushbu namunalardagi elektr faol nuqsonlarga mos keladigan faollashtirish energiyasini aniqlash mumkin. Isitish tezligini o'zgartirish usuli bilan hisoblangan faollashtirish energiyalari 1-jadvalda ko'rsatilgan.

Jadval 1. Aktivlanish energiyasining sopolimerdagi VA foizga bog'liqligi

Vinil asetat foizi, %	Faollashtirish energiyasi, eV
30	0.52
40	0.50
50	0.50
60	0.46
70	0.45
80	0.35
90	0.33

Aralashmada VA ulushining ortishi bilan faollashuv energiyasi qiymatlarining biroz pasayishi kuzatiladi. Bu fakt zanjir segmentlarining harakatchanligi osonlashtirilganligini va polimer yanada moslashuvchan bo'lishini ko'rsatadi.

Ma'lumki, polimerning kristallik darajasining o'zgarishi bilan a-relaksatsiyaga mos keladigan cho'qqining maksimal harorati amalda doimiy faollik energiyasiga siljiydi. VA aralashmasining TSD spektrlaridagi tepalikning harakati tahlil qilingan ma'lumotlarga o'xshaydi. Bu a-relaksatsiya TSD spektrlarida ushbu maksimalning paydo bo'lishiga sabab bo'lganining yana bir tasdig'i bo'lishi mumkin.

Xulosa. Tadqiqot shuni ko'rsatadiki, VA aralashmalarining termal stimulyatsiyalangan depolarizatsiyasi spektrlarida bitta maksimal mavjud. Uning mavjudligi poliasetilenda yuzaga keladigan gevsheme jarayonlari bilan bog'liq bo'lishi mumkin. Maksimal depolarizatsiya oqimi VA foizining oshishi bilan pastroq haroratlar mintaqasiga o'tadi. Bunday holda, maksimal maydon kamayadi.

Bu jarayon polimerning kristall mintaqasida karbonil guruhlar mavjudligi sababli poliasetilenda dipol-segmental relaksatsiya bilan bog'liqligi taxmin qilingan. Aralashmadagi VA ulushining ortishi bilan TSD spektridagi tepalik maydonining kamayishi poliasetilenda sodir bo'ladigan jarayon maksimal ko'rinishning sababi ekanligini tasdiqlaydi.

Bu jarayonga mos keladigan aktivlanish energiyasi aralashmadagi VA ulushi ortishi bilan kamayishi aniqlangan. Shu sababli, VA foizining oshishi dipol-segmental harakatchanlikni osonlashtiradi va polimer yanada moslashuvchan bo'ladi. Moslashuvchanligi yuqori bo'lgan aralashmalar moslashuvchan polimerlardan foydalanadigan ishlab chiqarish jarayonlarida qo'llanilishi mumkin.

ADABIYOTLAR

- Oreski G., Ottersb"ock B., Omazic A., Degradation processes and mechanisms of encapsulants, in: Durability and Reliability of Polymers and Other Materials in Photovoltaic Modules, Elsevier, 2019, pp. 135–152.
- Lange R.F., Luo Y., Polo R., Zahnd J., The lamination of (multi) crystalline and thin film based photovoltaic modules, Prog. Photovoltaics Res. Appl. 19 (2) (2011) 127–133.
- Kopecek R., Libal J., Bifacial photovoltaics 2021: status, opportunities and challenges, Energies 14 (8) (2021) 2076.
- Pern F., Czanderna A., Characterization of acetylene vinyl acetate (AVA) encapsulant: effects of thermal processing and weathering degradation on its discoloration, Sol. Energy Mater. Sol. Cell. 25 (1–2) (1992) 3–23.
- Bekhruzjon Omanov, Normurot Fayzullaev, Mukhabbat Khatamova, Almagul Xalibekova, Madina Avezova//Optimizing Vinyl Acetate Production Process and Selecting of Appropriate Reactor Type//AIP Conference Proceedings 2789, 020008 (2023) <https://doi.org/10.1063/5.0145637>
- Bekhruzjon Omanov, Normurot Fayzullaev, Mukhabbat Khatamova, Nigina Ruziqulova, Sardor Rustamov//Energy and Resource Saving Technology of Vinylacetate Production from Acetylene// AIP Conference Proceedings 2789, 020009 (2023) <https://doi.org/10.1063/5.0145636>



UDK: 547.854.4

Shohzod OCHILOV,

O'zbekiston Milliy universiteti tayanch doktoranti

E-mail: shahzodochilovnuu@gmail.com

Gulnara SHAKIRZYANOVA,

O'zR FA O.S.Sodiqov nomidagi Bioorganik kimyo instituti katta ilmiy xodimi, k.f.n.

E-mail: gulnara-sh@rambler.ru

Rahmat ESANOV,

O'zR FA O.S.Sodiqov nomidagi Bioorganik kimyo instituti katta ilmiy xodimi, PhD

E-mail: esanovrahmat@gmail.com

Alimjon MATCHANOV,

O'z RFA O.S.Sodiqov nomidagi Bioorganik kimyo instituti professori, kimyo fanlari doktori,

E-mail: olim_0172@mail.ru

O'zR FA O.S.Sodiqov nomidagi Bioorganik kimyo instituti "Quyi molekulyar biologik faol birikmalar" laboratoriyasi katta ilmiy xodimi, PhD F.A.Sobirova taqrizi asosida

SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF 5-FLUOROURACIL

Annotation

5-Fluorouracil and its derivatives have been used for many years in the treatment of tumor diseases (gastrointestinal, gynecological, head and neck, breast cancer). 5-Fluorouracil against cancer it is a powerful agent and at the same time has many harmful properties. In this work, in order to reduce the toxicity of 5-FU, it was first exposed to formalin and a compound of 5-FU with methylol group was obtained. Then, by treating this compound with different carboxylic acids (formic, acetic and benzoic), derivatives of 5-FU were synthesized. The analysis of the obtained products was studied by IR, UV, HPLC and gas chromatograms.

Key words: 5-Fluorouracil (5-FU), formic acid, acetic acid, benzoic acid, N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), N,N'-dimethylaminopyridine-4 (DMAP), methanol.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 5-ФТОРУРАЦИЛА

Аннотация

5-Фторурацил и его производные уже много лет применяют при лечении опухолевых заболеваний (желудочно-кишечных, гинекологических, рака головы и шеи, молочной железы). 5-Фторурацил против рака является мощным средством и при в то же время обладает многими вредными свойствами. В этой работе для снижения токсичности 5-ФУ его впервые обработали формалином и получили соединение 5-ФУ с метилольной группой. Затем путем обработки этого соединения различными карбоновыми кислотами (муравьиной, уксусной и бензойной) синтезировали производные 5-ФУ. Анализ полученных продуктов изучали методами ИК, УФ, ВЭЖХ и газовой хроматографии.

Ключевые слова: 5-фторурацил (5-ФУ), муравьиная кислота, уксусная кислота, бензойная кислота, N,N'-дициклогексилкарбодимид (ДЦК), N,N'-диметиламинопиридин-4 (ДМАП), метанол.

5 – FTORURATSILNING YANGI HOSILALARI SINTEZI

Annotatsiya

5-Ftoruratsil va uning hosilalari o'sma kasalliklar (oshqozon-ichak, ginekologik, bosh va bo'yin, ko'krak saratoni)ni davolashda uzoq yillardan buyon foydalanib kelinadi. 5-Ftoruratsil saraton kasalliklarga qarshi kuchli vosita bo'lib shu bilan bir vaqtda ko'plab zararli xususiyatlarga ega. Ushbu ishda 5-FU ning zaharlilik xususiyatini kamaytirish uchun, unga dastlab formalin ta'sir ettirildi va metilol guruh saqlagan 5-FU ning birikmasi olindi. So'ngra shu birikmaga turli karbon kislotalar (chumoli, sirka va benzoy) bilan ishlov berilganda 5-FU ning hosilalari sintez qilindi. Olingan mahsulotlarning tahlili IQ, UB, YuSSX va gaz xromatografiyasi usullari orqali o'rganildi.

Kalit so'zlar: 5-Ftoruratsil (5-FU), chumoli kislota, sirka kislota, benzoy kislota, N,N'-disiklogeksilkarbodiimidi (DCC), N,N'-dimetilaminopiridin-4 (DMAP), metanol.

Kirish. Bugungi kunda tibbiyot sohasida turli kasalliklarning paydo bo'lishi va ularning ba'zilar o'lim bilan tugayotganligi hammamizga ma'lum. Ularga misol qilib saraton kasalliklarini keltirishimiz mumkin. Bu kasallik bilan odamlar ancha yillardan buyon kurashib kelmoqda va bu kasallik bilan davolanayotgan bemorlar soni ham kundan kunga ko'payib bormoqda. Bu ishda saraton kasalliklariga kuchli qarshilik qiluvchi 5-ftoruratsilning zaharlilik xossasi yuqori bo'lganligi sababli uning hosilalarini sintez qilishga qaratilgan. Buning natijasida biologik faolligi saqlangan holda, toksikologik xususiyatini susaytirish maqsad qilingan.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. 5-FU - pirimidin asosidagi geterosiklik aromatik organik birikma bo'lib, u uratsildagi beshinchi uglerodga bog'langan vodorod o'rniga ftor atomi almashinishidan hosil bo'lgan uratsilning analogidir [1]. 5-Ftoruratsil (5-FU) saraton kasalliklariga qarshi keng qo'llaniladigan dori vosita hisoblanadi. 1957 yildan buyon u yo'g'on ichak saratonini davolashda muhim rol o'ynaydi. Shuningdek u ko'krak, bosh va bo'yin kabi boshqa saraton kasalliklari bilan og'rikan bemorlarda ham qo'llaniladi [2]. 5-Ftoruratsil o'sma kasalliklariga qarshi samarali vositadir, lekin u bir paytning o'zida kuchli

zaharli xususiyatiga ham egadir. Jumladan 5-FU qattiq o'smalarning keng doirasini davolashda qo'llanilgan, ammo 5-FU dan foydalangan bemorlarda, o'g'iz va ichakning yallig'lanishi, ko'ngil aynishi, qusish kabi salbiy ta'sirlar keltirib chiqarilgani o'rganilgan [3].

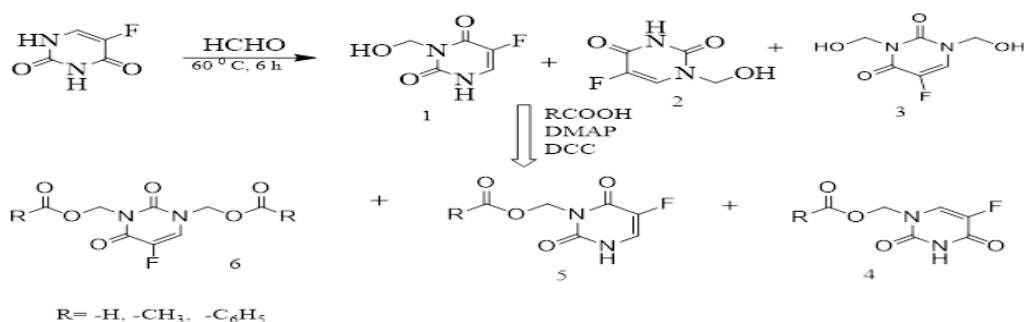
Farmasevtika sohasini rivojlantirishning istiqbolli yo'nalishi yuqori samarali va zaharlilik xususiyati kam bo'lgan dori vositalarini maqsadli sintez qilishdir. Turli xildagi biologik faollikka ega bo'lgan yangi dori vositalarini ishlab chiqish va ular ustida tadqiqotlar olib borish, yuqori samaradorlikka ega bo'lgan yangi birikmalarni aniqlashga zamin yaratadi. 5-FU ning ilk sintezidan buyon tadqiqotchilar saratonga qarshi dori sifatida 5-FU ning yangi hosilalarini ishlab chiqishga harakat qilishmoqda. 5-FU ning ta'sir qilish mexanizmi uning RNK va DNKga qo'shilishi bilan bog'liqdir [4]. Dastavval ular turli xil sitotoksik metabolitlarga aylanadi, keyin esa ular RNK va DNKga qo'shiladi, natijada hujayralarning DNKni sintez qilish qobiliyatiga to'sqinlik qilish orqali hujayra siklining to'xtatilishiga olib keladi.

5-FU hosilalaridan biri kapesitabin bo'lib, u birinchi marta 1992 yilda sintez qilingan va keyin 1998 yilda saratonga qarshi dori sifatida foydalanish uchun ruxsat etilgan. Kapesitabin turli xil saraton turlarini, jumladan, ko'krak saratoni, yo'g'on ichak va oshqozon saratonini davolash uchun ishlatiladigan dori vositasidir. Ushbu preparat saraton hujayralarining o'sishi va ko'payishiga to'sqinlik qiladi hamda bu o'simta hajmini kamaytirishga va bemorlarning hayot sifatini yaxshilashga olib keladi. Kapesitabin tibbiyotda saratonga qarshi keng qo'llaniladigan xavfsiz va eng samarali dori vositalaridan biridir [5].

Biroq, 5-FU ning salbiy xususiyati yuqori bo'lganligi sababli u suyak iligi, oshqozon-ichak va markaziy asab tizimining faoliyatiga jiddiy ta'sir qiladi va uni terapevtik qo'llashda ma'lum cheklovlar mavjud. 5-FU ning terapevtik miqdori uning zaharlilik miqdoriga juda yaqin bo'lib, uning klinik qo'llanilishi sababli ko'ngil aynishi, qusish, diareya, soch to'kilishi, oq qon hujayralari va trombositlar kamayishi kabi nojo'ya ta'sirlarga olib kelishi mumkin. Bu ta'sirlarni bartaraf etish uchun 5-FU ning ko'plab modifikatsiyalari amalga oshirildi. 5-FU uglevodlar yoki lipid fraksiyalarining makromolekulalari bilan modifikatsiyalangan bo'lib bu ularning eruvchan xususiyatlarini yaxshilashga imkon beradi. Benzoy kislotasi va siklik birikmalar bilan 5-FU ning hosilalarini ko-kristallanishiga erishildi. Tegafur, karmofur va floxuridin bioaktivligi, selektivligi, metabolik barqarorligi, so'rilishi va salbiy xususiyatlari kamaygan bo'lib ular klinik amaliyotda keng qo'llaniladigan dori vositalaridir [6].

Hozirgi vaqtgacha tarkibida aminokislotalar saqlagan 5-ftoruratsilning ko'plab antikanserogen hosilalari sintez qilingan.. Masalan, 5-Ftoruratsilning aminokislotalar bilan hosil qilgan beshta yangi antikanserogen hosilalari: 5-FU-Asp, 5-Fu-Trp, 5-FU-Ser, 5-FU-Tyr va 5-FU-Phe ning fizik va kimyoviy xossalari hozirgacha o'rganilib kelinmoqda [7]. Akrilamid (A) ning 2-gidroksietil-metakrilat (GEMA) bilan kopolimerizatsiyasi natijasida suvda yuqori sorbsion xossani saqlaydigan polimer matritsalarini olish maqsad qilingan, bu esa monomerning o'zgarishi orqali muhitga 5-ftoruratsil (5-FU) ning ta'siri gidrogellarning tarkibi va o'zaro bog'lanish zichligi yordamida modulyatsiyasini keltirib chiqaradi. 5-FU ni polimerlanish jarayoni olib borilayotgan aralashmasiga qo'shish yordamida 5-FU saqlagan polimer gellar olingan[8]. Ampelopsinning kimyoviy tuzilishini o'zgartirish orqali uning barqarorligini yaxshilash uchun bir nechta tadqiqotlar o'tkazildi. Ularga misol qilib ampelopsinning monoxlorosirka kislotasi yordamida 5-FU bilan hosil qilgan birikmasini keltirishimiz mumkin. 5-Fu va ampelopsin o'rtasidagi murakkab efir kondensatsiyasi reaksiyasida sharoitlarni optimallashtirish uchun turli katalizatorlar, erituvchilar, reaksiya vaqti va reaktivlarning nisbati o'rganildi. Katalizatorlar sifatida dimetilaminopiridin (DMAP) va N, N'-disiklogeksilkarbodiimid (DCC), erituvchilardan atseton va TGF dan foydalanildi [9]. Asosan, 5-ftoruratsilning yangi hosilalarini olish, tahlil qilishda 5-ftoruratsil va turli xil karbosiklik kislotalardan foydalanilgan.

Tahlil va natijalar. 5-FU ning zaharlilik xususiyatini kamaytirish uchun, uning turli karbon kislotalar bilan hosilalarini sintez qilishga harakat qilindi. Quyida umumiy reaksiya sxemasi keltirilgan [10].



5-ftoruratsilning bir qancha hosilalarini olish uchun biz reaksiyaning ba'zi sharoitlarini o'zgartirdik. Tajribada, 5-Fu formalin (37% eritma) bilan reaksiyaga kirishdi va 3 xil aralashma N1-gidroksimetilen-5-ftoruratsil, N3-gidroksimetilen-5-ftoruratsil va N1, N3-gidroksimetilen-5-ftoruratsil (1,2,3) olindi. So'ngra, aralashmaga karbon kislotalar ta'sir ettirib murakkab efirlar hosil qilindi(4,5,6). Tajribada, ikkita katalizatorlar: N,N'-disiklogeksilkarbodiimidi (DCC) va N,N'-dimetilaminopiridin-4 (DMAP) foydalanildi. Reaksiya mahsuloti ma'lum erituvchilarda qayta kristallandi.

Tadqiqot metodologiyasi. Kimyoviy moddalar va erituvchilar standart usullar bilan tozalandi. Yupqa qatlamli xromatografiya (TLC) uchun silika gel qog'ozlari Silufol, eluentlar (dietyl efir-aseton 7:3), birikma yod bug'i bilan nurlanish orqali ko'rsatildi. Flash xromatografiyasi silikagel Merck 60 F254, eluentlar - dietyl efir va aseton sistemasi yordamida amalga oshirildi. Olingan birikmalarning kimyoviy tuzilishi o'rganildi:

YuSSX : Agilent Technologies 1260,(USA), Poroshell 120 EC-C18,2.7 μm,4,6 x100 mm detektor-diod matrits detektor;
 UB - SHIMADZU-1280, kyveta: 1x1 sm, erituvchi:metanol, Cm=1*10⁻⁵ n/V;

GX Chromatec-Crystal 9000 GC-PID (Rossiya), Kolonka: BP21(SGE) Avstraliya, kalonka uzunligi - 50m. Kolonka diametri I.D 0.32 mm, Film Thickness (plyonka eni) - 0.5 μm, Detektor-PID (metanol-2.15);

IQ spektrlari Bruker Furiye spektrometrida qayd etilgan, Invenio S-2021, ATR (4000 – 400 cm⁻¹) oralig'ida.

5-Ftoruratsil hosilalarini sintez qilishning umumiy tartibi:

Tagi dumaloq kolbaga 5-Fu (1,3 g, 10 mmol), formaldegid (37 % suvli eritmasidan 1,26 g, 15,5 mmol) va erituvchi (10 ml) qo'shildi, keyin 60 ° C da 6 soat davomida aralashiriladi. Reaksiyon aralashmadan mahsulotni (1-3) olish uchun past bosim ostida konsentratsiya qilindi. So'ngra reaksiya aralashmasiga quruq asetonitril (50 ml) va tegishli karbon kislotalar (10 mmol) hamda katalizatorlar DMAP (N, N-dimetil amino piridin-4, 80 mg, 14 mmol) va DCC (2,2 ml,

14 mmol) dan qo'shildi va aralashma 40 ° C haroratda 48-72 soat davomida aralashiriladi. Oq cho'kma filtrlanadi va erituvchi bug'lantirish orqali chiqariladi. Qoldiq etil asetatda (30 ml) eritildi va suyultirilgan xlorid kislotasi (pH = 3-4), to'yingan suvli NaHCO₃ (pH = 7-8) va suv bilan yuvildi. Organik qatlam to'plandi va natriy sulfat qo'shib suvdan tozalandi. So'ngra eritma filtrlandi va past bosim ostida konsentratsiyalandi. Biz olmoqchi bo'lgan birikmalar mos erituvchilar orqali qayta kristallandi.

1. (5-ftor-2,4-diokso-3,4-digidropirimidin-1 (2H)-il) metil formiat.

Unum: 65%, Ts: 215-220°C; YSSX Agilent Technologies 1260- (5-FU-3.04); 3,23; UB- SHIMADZU-1280; (5-FU-265 nm); 269 nm;

Chromatec-Crystal 9000 GC-PID; (metanol-2,15). 5,6 min;

IQ Bruker Furye: 3321; 1571; 3072 ;1713; 1079;1342;2925;1243;1158;

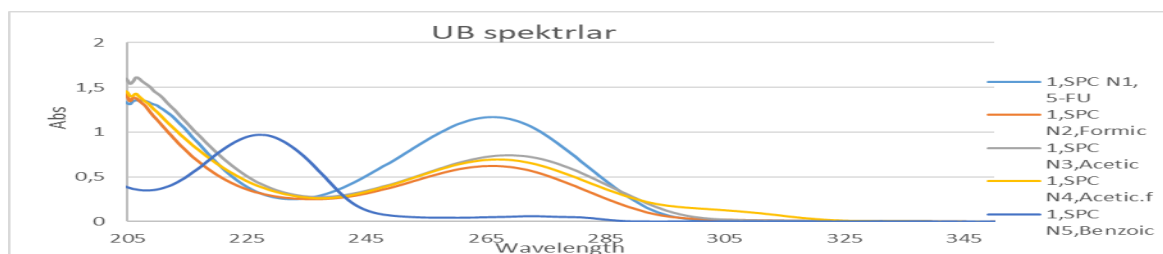
2. (5-ftor-2,4-diokso-3,4-digidropirimidin-1 (2H)-il) metil atsetat. Unum: 65%, Ts: 185-195°C; YuSSX Agilent

Technologies 1260- (5-FU-3.04); 2,99; UB- SHIMADZU-1280; (5-FU-265 nm); 267 nm; Chromatec-Crystal 9000 GC-PID; (metanol-2,15). 4,8 min;

3.(5-ftor-2,4-diokso-3,4-digidropirimidin-1 (2H)-il) metil benzoat.

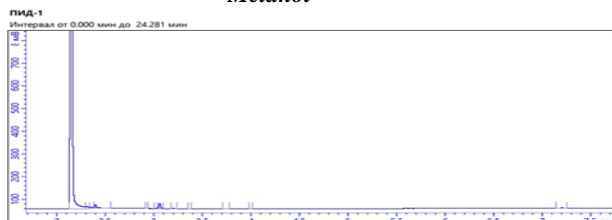
Unum: 73%, Ts: 120°C; YuSSX Agilent Technologies 1260- (5-FU-3.04); 2,989; UB- SHIMADZU-1280; (5-FU-265 nm); 225 nm; Chromatec-Crystal 9000 GC-PID; (metanol-2,15). 4,85 min;

Olingan moddalarning UB - SHIMADZU-1280, Kvuta: 1*1, erituvchi: metanol, Cm=1*10⁻⁵ n/V; spektr natijalari (5-FU-268 nm); 269; 270; 272; 228.5 nm;

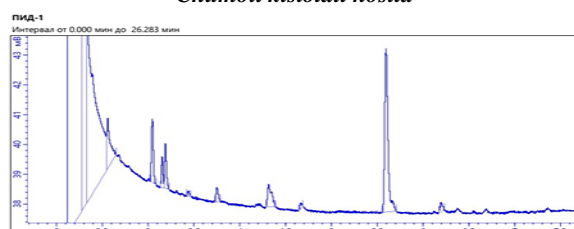


Chromatec-Crystal 9000 GC-PID, Kolonka: BP21(SGE) Avstraliya, kalonka uzunligi - 50m. Kalonka diametri I.D 0.32 mm, Film Thickness (plyonka eni) - 0.5 µm, Detektor-PID. (metanol-2,15). 5.6; 5.7; 4.9; 4.8 min;

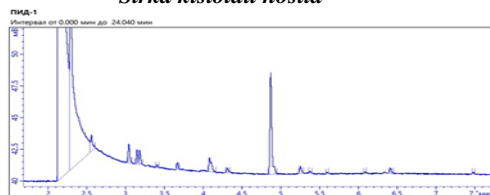
Metanol



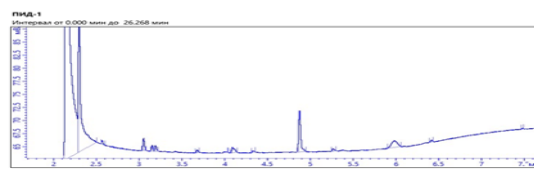
Chumoli kislotali hosila



Sirka kislotali hosila



Benzoy kislotali hosila



Xulosa va takliflar. Shunday qilib, 5-ftoruratsilning chumoli, sirka va benzoy kislotalar bilan hosilalari sintez qilindi. Olingan birikmalarining kimyoviy tuzulishi fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida o'rganildi.

ADABIYOTLAR

1. Ning Zhang, Ying Yin, Sheng-Jie Xu, and Wei-Shan Chen, 5-Fluorouracil: Mechanisms of Resistance and Reversal Strategies 2008 Aug; 13(8): 1551-1569.
2. Published online 2008 Aug 5. doi: 10.3390/molecules13081551, PMID: PMC6244944
3. Grem J.L. 5-Fluorouracil: forty-plus and still ticking. A review of its preclinical and clinical development. Invest New Drugs. 2000; (18) 299-313. doi: 10.1023/A:1006416410198.
4. Cunningham, D.; James, R. D. Integrating the oral fluoropyrimidines into the management of advanced colorectal cancer. Eur. J. Cancer 2001, 37, P.826-834.
5. Noordhuis P.; Holwerda, U.; Van der Wilt, C.L.; Van Groeningen, C.J.; Smid, K.; Meijer, S.; Pinedo H.M.; Peters G.J. - 5-Fluorouracil incorporation into RNA and DNA in relation to thymidylate synthase inhibition of human colorectal cancers. Ann. Oncol., 2004, 15, P. 1025-1032.

6. Chiara Focaccetti, Antonino Bruno, Elena Magnani, Desirée Bartolini, and all Effects of 5-Fluorouracil on Morphology, Cell Cycle, Proliferation, Apoptosis, Autophagy and ROS Production in Endothelial Cells and Cardiomyocytes. *Plos One*. 2015; 10(2): e0115686. Published online 2015
7. Petaccia M. et al - Correction: Inclusion of new 5-fluorouracil amphiphilic derivatives in liposome formulation for cancer treatment. *MedChemComm*, 2016, 7. P. 378-385
8. Ke-jun Zhang, Wu-yi Liu - Investigation of the Electrochemical Interaction Behavior of DNA with 5-Fluorouracil Derivatives. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2011, P 1669 – 1678.
9. Garcia, O; Blanco, M.D.; Martin, J.A.; Teijon J.M. 5-Fluorouracil trapping in poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-acrylamide) hydrogels: in vitro drug delivery studies. *Eur. Polym. J.* **2000**, 36, 111–122.
10. Wei-Ming Zhou, Rong-Rong He, Jian-Tao Ye, Na Zhang, De-Yu Liu. Synthesis and Biological Evaluation of New 5-Fluorouracil Substituted Ampelopsin Derivatives. *Molecules* 2010, 15, P 2114-2123; doi:10.3390/molecules15042114.
11. Zhi-Yong Tian , Gang-Jun Du , Song-Qiang Xie , Jin Zhao , Wen-Yuan Gao ,
12. and Chao-Jie Wang - Synthesis and Bioevaluation of 5-Fluorouracil
13. Derivatives . *Molecules* 2007, 12, P 2450-2457.



UDK: 615.212.3.099.543.542

Shahnoza RAJABOVA,
O‘zbekiston Milliy universiteti
Nigora QUTLIMUROTOVA,
O‘zbekiston Milliy universiteti
Nuriddin KATTAYEV,
O‘zbekiston Milliy universiteti

Toshkent farmatsevtika institute professori, k.f.d. (DSc) F.S. Jalilov taqrizi ostida

PARASETAMOLNI EKEKTROKIMYOVIY ANIQLASH USULINI ISHLAB CHIQUISH

Аннотация

Farmatsevtik preparatlar tarkibidagi parasetamolni aniqlash uchun polipirrol asosidagi elektrod ishlab chiqildi. Parasetamolni aniqlashning optimal muhiti universal buferning pH 2,81 eritmasida ekanligi siklik voltmetriya usulida aniqlandi. Parasetamolning pH 2,81 muhitdagi oksidlanish yarim to‘lqin potentsiali +0,3V ekanligi isbotlandi.

Kalit so‘zlar: Parasetamol, voltametrik tahlil, modifikatsiyalangan polipirrol elektrodi, siklik voltamperometriya.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАЦЕТАМОЛА

Аннотация

Для обнаружения парацетамола в фармацевтических препаратах был разработан электрод на основе полипиррола. С помощью циклической вольтамперометрии было установлено, что оптимальной средой для определения парацетамола является раствор универсального буфера с pH 2,81. Было показано, что парацетамол обладает окислительным полувольтным потенциалом +0,3 при pH 2,81.

Ключевые слова: Парацетамол, вольтамперометрический анализ, модифицированный полипирроловый электрод, циклическая вольтамперометрия.

DEVELOPMENT OF THE METHOD OF ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF PARACETAMOL

Annotation

A polypyrrole-based electrode was elaborated to detect paracetamol in pharmaceutical preparations. The optimal paracetamol detection environment was found to be in a pH 2.81 solution of the universal buffer using cyclic voltametry. It was shown that oxidative half-wave of potential paracetamol of +0.3 V at pH 2.81 medium.

Keywords: Paracetamol, voltametric analysis, modified polypyrrole electrode, cyclic voltamperometry.

Kirish. Bugungi kunda dori vositalariga bo‘lgan talabning ortishi bilan yetakchi farmatsevtika kompaniyalarida har xil dori vositalari ishlab chiqilmoqda. Mavjud dori vositalarining tarkibida kimyoviy birikmalarning tarkibi sifat va miqdoriy jihatdan turlichadir. Parasetamol og‘riq qoldiruvchi dori sifatida ko‘p qo‘llaniladi. Og‘riq qoldiruvchi dorilarning tavsiya etilgan iste‘mol miqdorlari xavfsiz jihatga egaligi ma‘lum bo‘lsada, dori miqdorini oshirib yuborish sog‘liqqa xavfli ta‘siri haqida ham ma‘lumotlar mavjud. Shuning uchun turli xil tabletkalar tarkibidagi parasetamol miqdorini aniqlash dolzarb muammolardan biri hisoblanadi.

Turli firmalar tomonidan har xil nomdagi parasetamol saqlagan dori vositalari ishlab chiqariladi. Ularning tarkibini aniqlashning ekspress va tanlab ta‘sir etuvchan usulini yaratish dolzarb muammolardan biri hisoblanadi. Parasetamolni aniqlashning yuqori samarali suyuqlik xromatografiya [1-3], spektrofotometriya [4], amperometriya [5] kabi usullari adabiyotlarda keltirilgan. Jumladan, parasetamol (PAR) va kofeinni (CAF) bir vaqtning o‘zida aniqlash uchun CZTS/MoS₂/CNT gibrid nanokompozitlar asosida sensor ishlab chiqilgan. Ishlab chiqilgan sensorni kislotali muhitda differensial impulsli voltamperometriya (DPV) usulida qo‘ziqorin tarkibidagi PAR va CAF ni aniqlashga qo‘llanilgan [6]. Temir (III) gekstasyanoferrat (II) (trunbul ko‘ki) bilan polipirrolni polimerizatsiya qilib, shisha uglerod bilan modifikatsiyalab, elektrod yaratilgan va parasetamolni aniqlash uchun elektrokimyoviy sensor ishlab chiqilgan [7]. Platina elektrodni yod kristallari bilan modifikatsiyalash asosida polikristall sensor ishlab chiqilgan. Sensorning yuzaga parasetamolni yig‘ish tezligi 50 mV/s bo‘lgan va fon elektrolit sifatida 0,5 M H₂SO₄ dan foydalanilgan. Parasetamol oksidlanishi potentsiali +0,60 V ga teng bo‘lgan. Aniqlash chegarasi (LOD) va miqdorni aniqlash chegarasi (LOQ) mos ravishda 0,046 va 0,139 ppm bo‘lib, bu usulning sezgirligini ko‘rsatgan [8]. Zeolit/grafitdan Fe (III) bilan qoplangan modifikatsiyalangan shishasimon uglerod elektrodidan foydalangan holda tabletkalar tarkibidagi parasetamolni aniqlashning sezgir va selektiv voltametrik usulini taqdim etilgan. Parasetamol oksidlanishning eng yuqori chegarasi 0,9989 va 0,01 mkM LOD tengligi va natijalarning to‘g‘ri chiziqli bog‘liqligi 0,5–200 mkM konsentratsiya diapazonida bo‘lgan [9]. Ushbu adabiyotlarda keltirilgan tadqiqotlar yuqori sezuvchanlikka va takrorlanuvchanlikka ega bo‘lsada, asboblarning qimmatbaholigi, analizni bajarish murakkabligi bu usullarni qo‘llanilishini chelaklaydi. Shuning uchun parasetamolni aniqlashning sezgir, arzon va tezkor soda usulini ishlab chiqish dolzarb masaladir. Ushbu an‘anaviy anlitik usullardan farqli o‘laroq, elektroanalitik usullar katta dinamik diapozonga yuqori sezuvchanlik, aniqligi, asbobning arzonligi bilan yuqori natijalar olishga imkon beradi.

Parasetamolni elektrokimyoviy aniqlash usullarini yanada takomillashtirish uchun qulay, arzon, selektivlikka asoslangan mikroelektrodlar yaratish muhim hisoblanadi. Shuning uchun ushbu maqola polipirrol asosida parasetamolni aniqlovchi elektrod yaratishga bag‘ishlangan.

Amaliy qism. Parasetamolning standart eritmasini tayyorlash. Parasetamol (MERCK, Sigma-Aldrich.CAS Number 103-90-2 Mr-151.16 g) parasetamolning 0.0001 M 100 ml eritmasini tayyorlash uchun standart namunasidan 0,0015 gramm aniqlikda tortib olindi va 100 ml o'lchov kolbasiga solindi. Kolbaning belgisigacha bidistillangan suv solib yaxshilab aralashtirildi. So'ngra parasetamolning 100 ml 10^{-4} M eritmasi tayyorlandi.

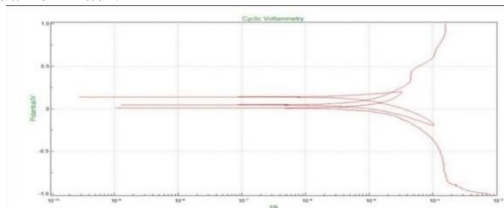
Qurilma: manual potentsiostat CS350 priboridan foydalanib natijalar olindi.

Polipirrol elektrodni tayyorlash. Tajriba jarayonida analitik tarozida 1g parafin va 0.15 g polipirrol qo'shib qizdirildi, suyuqlangan holatida naychaga solindi, mis sim qo'yildi, gidrolitik vannada yuvildi, 1 haftaga sovutishga qo'yildi va elektrodlar tayyorlandi.

Fon elektrolitning tayyorlanishi. Universal bufer eritmalar pH (1–12), bufer aralashmasiga 0,04 M li (H_3BO_3 , H_3PO_4 , CH_3COOH) 0,2 M NaOH eritmasidan qo'shib tayyorlandi [10].

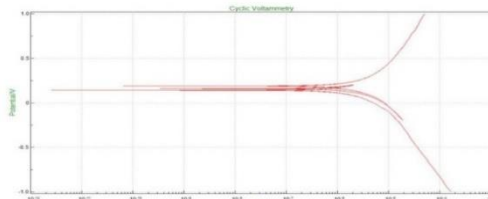
Natijalar va muhokamalar. Parasetamolning elektrodga oksidlanishini aniqlash. Parasetamol eritmasiga siklik voltamperometriya usulida modifikatsiyalangan elektrodlar tushirilib elektrokimyoviy oksidlanishi jarayoni kuzatildi.

Parasetamolning elektrodga standart oksidlanish potensialini aniqlash uchun parasetamol eritmasiga siklik voltamperometriya [11] usulida standart platina (Pt) elektrod, solishtirma elektrod AgCl va ishchi elektrodlar tushirilib ± 0.2 V analitik signal hosil qildi. Platina elektrod yuzasida suvning oksidlanishi hisobiga peroksid va kislorod molekulalarining hosil bo'lganligi 0,008V va 0,08 Vlar orasida ko'rinadi.



Rasm-2. Parasetamolni platina elektrod bilan siklik voltamperometrik usulda aniqlash voltamperogrammasi.

Parasetamolni aniqlash metodikasi: 50 ml parasetamolning 0,1% li 1 ml standart eritmasidan yachekaga solib uning ustiga yachekaning belgisigacha 40 ml bidistillangan suv solib, 2 ta modifikatsiyalangan polipirrol elektrodleri ya'ni katod va anod hamda 1 ta AgCl elektrod tushirilib analitik signal olindi. Olingan natijalar quyidagi 2 -rasmda keltirildi.

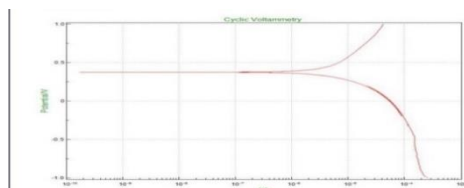


2- rasm. Parasetamolni polipirrol elektrod bilan siklik voltamperometrik usulda aniqlash voltamperogrammasi.

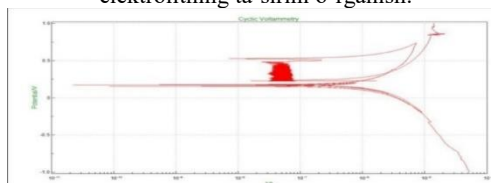
Rasmdan ko'rinadiki, siklik voltamperometriyada parasetamolni aniqlaganimizda 0.2 V da analitik signal hosil qildi. Shuning uchun parasetamol oksidlanish – qaytarilish yarim to'lqin potensialiga ega ekanligi ma'lum bo'ldi. Polipirrol bilan aniqlashda kislorod to'lqinlarining yo'qolganligini kuzatish mumkin. Parasetamolning potentsiali esa 0,2 V da platina elektrodga mosligi aniqlandi.

Fon elektrolitlar parasetamolning potensialini siljitishga ta'sirini o'rganish maqsadida harxil fon elektrolitlarda parasetamolni aniqlash amalga oshirildi. Parasetamol eritmasiga siklik voltamperometriya usulida modifikatsiyalangan elektrodlar tushirilib elektrokimyoviy oksidlanishi jarayoni kuzatildi.

Parasetamolni aniqlash metodikasi: 2 ta 50 ml yachekaga parasetamolning 0,1% li 1,0 ml standart eritmasidan, bittasi pH=2.81 li, ikkinchisiga pH=11,58 li universal bufer eritmasidan 1,0 ml solinib, yachekalarning belgisigacha bidistillangan suv bilan keltirildi, 2 ta modifikatsiyalangan polipirrol elektrodleri ya'ni katod va anod hamda 1 ta AgCl elektrod tushirildi va analitik signal olindi. Olingan natijalar 3,4- rasmda keltirildi.



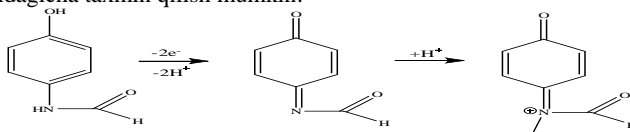
3-Rasm. Parasetamolni polipirrol bilan modifikatsiyalangan elektrod bilan siklik voltamperometrik usulda aniqlashga fon elektrolitning ta'sirini o'rganish.



Rasm-4. Parasetamolni polipirrol bilan modifikatsiyalangan elektrod bilan siklik voltamperometrik usulda aniqlashda fon elektrolitning ta'sirini o'rganish.

Rasmda ko'ringanidek, yaratilgan elektrod yordamida parasetamolni siklik voltamperometriyada aniqlashda har xil fon elektrolitlar ta'sirida aniqlash amalga oshirildi. Tahlil natijalariga ko'ra parasetamolning yarim to'lqin potentsiali neytral muhitda

0,2 Voltda, pH 2,81 da 0,3 voltda, pH=11,58 da esa to'liq analitik signal olish imkoniyatiga ega bo'linmadi. Shuning uchun optimal muhit sifatida universal buferning pH 2,81 li eritmasidan foydalanildi. Bu natijalar asosida kislotali muhitda parasetamolni har xil farmasevtik preparatlar tarkibidan aniqlash imkonini beradi. Yuqoridagi natijalarga tayangan holda parasetamolni oksidlanishi quyidagicha taxmin qilish mumkin:



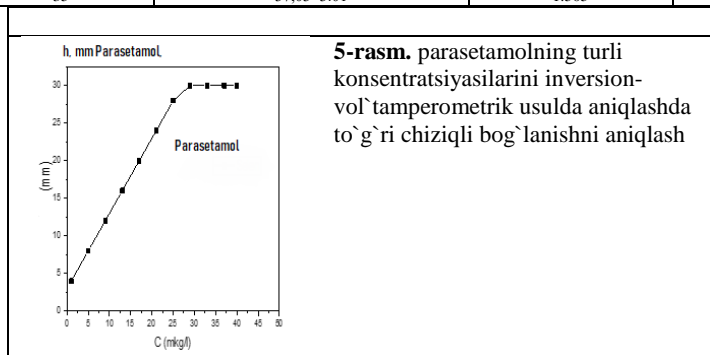
Ishlab chiqilgan usulning aniqligini topish uchun parasetamol har xil miqdori olindi va optimallashtirilgan sharoitlarda analitik signal olindi, bunda "kiritildi-topildi" usulidan foydalanildi.

Parasetamolionini aniqlash usuli: parasetamolning standart eritmasidan har xil miqdorda 50,0 ml yacheykaga solib, ustiga 0,04 M universal buffer eritmadan solib, belgisicha bidistillangan suv bilan keltrilib, modifikatsiyalangan elektrod va solishtirma hamda qo'shimcha elektrod tushirilib, inversion-voltamperometrikda analitik signal olindi. Natijalar matematik qayta ishlandi va 1-jadvalda keltirildi.

1-jadval

Inversion-voltamperometrik usulda parasetamol ionlarining turli konsentratsiyalarini aniqlash

Kiritildi, mkg	Topildi, mkg ($P=0,95; n=5; \bar{x} \pm \Delta X$)	S	Sr
0,5	0,53±0,10	0,016	0,030
5,0	4,93±0,17	0,136	0,028
7,0	7,04±0,19	0,152	0,022
14,5	14,60±0,21	0,168	0,012
16,3	16,21±0,22	0,173	0,011
20,0	20,15±0,23	0,184	0,009
30	30,02±0,17	0,016	0,001
35	37,03±3,01	1,505	0,41



5-raslardan ko'rinadiki, parasetamolning aniqlashda to'g'ri chiziqli bog'liqlik 1,0 mkg/ml-dan 30mkg/ml oralig'ida to'g'ri chiziqli bog'liqlik mavjud, undan katta miqdorda chetlanish sodir bo'ldi.

Natijalardan ko'rinadiki, ishlab chiqilgan usul bilan parasetamolni turli farmasevtik preparatlar tarkibidan aniqlash imkoniyati mavjud.

ADABIYOTLAR

- Sayed M. et al. A comparative study for the quantitative determination of paracetamol in tablets using UV-Visible spectrophotometry and highperformance liquid chromatography //Physical Chemistry. – 2015. – Is. 17. – Vol. 1. – P. 1-5.
- Saadatmandi A., Sohrabi M. R., Fard H. K. Smart chemometrics spectrophotometry for rapid simultaneous quantitative determination of paracetamol, diphenhydramine, and phenylephrine in commercial tablet compared to high-performance liquid chromatography as a reference method //Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. – 2023. – Vol. 233. – P. 104732.
- Glavanović S., Glavanović M., Tomišić V. Simultaneous quantitative determination of paracetamol and tramadol in tablet formulation using UV spectrophotometry and chemometric methods //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2016. – Vol. 157. – P. 258-264.
- Kumar G. P. et al. Spectrophotometric determination of paracetamol using sodium bismuthate as chromogen //International Journal of Research in Chemistry and Environment. – 2012. – T. 2. – №. 1. – C. 231-235.
- Felix F. S., Brett C. M. A., Angnes L. Carbon film resistor electrode for amperometric determination of acetaminophen in pharmaceutical formulations //J. of pharmaceutical and biomedical analysis. – 2007. – Is. 43. – Vol. 5. – P. 1622-1627.
- Chetana S. et al. Cu₂ZnSnS₄/MoS₂/CNT-ternary heterostructures for .294. – P. 126869.
- Dai Y. et al. Voltammetric determination of paracetamol using a glassy carbon electrode modified with Prussian Blue and a molecularly imprinted polymer, and ratiometric read-out of two signals //Microchimica Acta. – 2016. – Vol. 183. – P. 2771-2778.
- Amayreh M., Hourani W., Hourani M. K. Voltammetric Determination of Paracetamol in Pharmaceutical Formulations at Iodine-Coated Polycrystalline Platinum Electrode //Methods. – 2021. – Vol. 16. – №. 2. – P. 103-111.
- Amare M. Voltammetric determination of paracetamol in tablet formulation using Fe (III) doped zeolite-graphite composite modified GCE //Heliyon. – 2019. – Is. 5. – Vol. 5. – P. 01663.
- Лурье, Ю.Ю. (2012). Справочник по аналитической химии. М.: Книга по Треб. С. 440.
- Гейровский, Я., Кута, Я. (1965). Основы полярографии. М.1965. 499 с.



Jamshid RUZIYEV,
Samarqand davlat universiteti assistenti,
Ilhom ABDURAXMANOV,
Samarqand davlat universiteti dotsenti. k.f.d
E-mail: Jama_889@mail.ru,

Analiitik kimyo kafedrasi proffessori k.f.d. E.A.Abduraxmanov taqrizi asosida

ICHIMLIK SUVLARI TARKIBIDAGI KALSIY IONLARINI ANIQLASHDA IONOMETRIYANING O'RNI

Аннотасија

Ushbu maqolada ishqoriy yer metallaridan kalsiy ionlarini ionometrik aniqlash uchun nanokompozit elektroaktiv plyonkalarining sintezi asosida yuqori sezgir ion selektiv elektrodlarni ishlab chiqish bo'yicha ilmiy tadqiqot natijalari hamda ularning Samarqand viloyati tanlangan hududlaridagi yer osti ichimlik suvlari tarkibidagi kalsiy ionlari konsentratsiyasini aniqlash bo'yicha rentgeno spektroskopik, kimyoviy va elektrokimyoviy (ionometrik) analiz natijalari keltirilgan.

Kalit so'zlar: Kalsiy, ionometriya, elektrod, plyonka, analiz, elektrokimyoyo, sintez, nanokompozit, ichimlik suvlari, rentgeno-spektroskopiya.

РОЛЬ ИОНОМЕТРИИ В ОПРЕДЕЛЕНИИ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ.

Аннотасија

В статье представлены результаты научных исследований по разработке высокочувствительных ионоселективных электродов на основе синтеза наноконкомпозитных электроактивных пленок для ионометрического определения ионов кальция из щелочноземельных металлов и их рентгеноспектроскопического, химического и электрохимического определения. Приведены результаты (ионометрического) анализа концентрации ионов кальция в подземных питьевых водах отдельных районов Самаркандской области.

Ключевые слова: Кальций, ионометрия, электрод, пленка, анализ, электрохимия, синтез, наноконкомпозит, питьевая вода, рентгеновская спектроскопия.

THE ROLE OF IONOMETRY IN THE DETERMINATION OF CALCIUM IONS IN DRINKING WATER

Annotation

In this article, the results of scientific research on the development of highly sensitive ion selective electrodes based on the synthesis of nanocomposite electroactive films for the ionometric determination of calcium ions from alkaline earth metals and their X-ray spectroscopic, chemical and electrochemical determination of the concentration of calcium ions in underground drinking water in selected areas of Samarkand region (ionometric) analysis results are presented.

Key words: Calcium, ionometry, electrode, film, analysis, electrochemistry, synthesis, nanocomposite, drinking water, X-ray spectroscopy.

Kirish. Yer yuzi aholisi sonining o'sib borayotganligi, shaharlarning ko'payishi va sanoat korxonalarining ko'plab paydo bo'layotganligi suv sarfini tobora oshirmoqda. Hatto sanoat korxonalarining ham toza ichimlik suvidan foydalanishi uning sanoat xom ashyosiga ham aylanib borayotganligini ko'rsatadi.

Mamlakatimizda ichimlik suv sifatida ishlatilayotgan suvning ma'lum qismini yer osti suvlari tashkil qiladi. Inson xo'jalik faoliyatining boshqa tarkibiy qismlari singari yer osti suvlari sifati va rejimiga kuchli ta'siri sezilmoqda. Shu sababli ham sug'oriladigan hududlarda yer osti suvlari turli darajada ifloslangan va ko'p joylarda ichishga yaroqsiz darajaga kelgan. Bir nechta tumanlarda bu muammo yanada sezilarli darajaga yetgan. Yer usti ichimlik suvlari esa doimiy analitik nazoratda bo'lishi tabiiy.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Biz umumbashariy muammo hisoblangan toza ichimlik suv taqchilligiga befarq bo'lolmaymiz. Chunki hozirgi kunda dunyoda 1,1 milliard inson toza ichimlik suvidan foydalanish imkoniyatiga ega emas, 5 million kishi esa har yili iflos suv oqibatida kelib chiqadigan kasalliklar tufayli hayotdan bevaqt ko'z yumadi.

Sanoat korxonalarida oqava suvlarni analiz qilishda erigan va erimagan anorganik moddalarga, ifloslikning 60% miqdoriga to'g'ri keladigan organik moddalarga, muhitiga, suvning organoleptik xususiyatiga, oksidlanishi va oksigenga biokimyoviy ehtiyojga, azot, fosfor, ftor va ularning anionlari ammoniy, nitrit, nitrat, fosfat, ftoridlarga aylanishiga, xloridlarga, sulfatlarga hamda ularning ruxsat etilgan konsentratsiyalarining me'yorida ekanligiga e'tibor beriladi.

Insonlar tomonidan foydalaniladigan tabiiy suvlarda sezilarli miqdorda kalsiy birikmalari bo'lib, tirik va mineral tabiatning o'zaro ekologik ta'sirida muhim rol o'ynaydi.

Kalsiy va magniy ionlarining tabiiy suvlarini o'zaro tozalanish jarayoni, atrof-muhitning kimyoviy muvozanatlashuvini barqarorlashtirish jarayoni kabilar barchaga ma'lum va munozaralidir. Sanoatning ko'pgina tarmoqlarida ulkan hajmdagi suv yumshatiladi va natijada oqova suv bilan birgalikda aynan kalsiy va magniy ionlari tashlab yuboriladi.

Ko'p hollarda suvni yumshatishda kationitlardan (CaCl₂, MgCl₂) foydalaniladi. Bunda har 1000 m³ miqdordagi qayta ishlangan suv bilan 80 kg gacha Ca⁺² va 20 kg dan ortiq Mg⁺² chiqarib yuboriladi.

Kalsiy-selektiv elektrod - fosfor kislotasi diefirlarining kalsiy tuzlari asosidagi Ca⁺² elektrodlari eng ko'p o'rganilgan. Ca⁺² selektiv elektrodi sirt faol moddalar, gumin kislotasi anionlari, salitsilat, ftalat, fenol va karbamid ishtirokida ishlaydi. Ca⁺²

elektrodlarning qo'llanilish sohalari Ca^{+2} faollik koeffitsiyentlarini, suvning qattiqligini, CaSO_4 va CaCO_3 larning eruvchanligini aniqlash; dengiz suvidagi CaSO_4 va MgSO_4 assotsiatsilanishini tadqiq qilishdan iboratdir.

Suyuq ion almashinuvchilar sifatida kalsiy va magniy kationlarining yig'indisiga nisbatan selektiv elektrodda - fosfororganik kislotalar ishlatiladi. Bu elektrodlar potentsialning Ca^{+2} va Mg^{+2} ionlarining 10^{-1} - 10^{-4} M diapazonidagi umumiy konsentratsiyasiga Nernst bog'liqligini aniqlashga qodir. Bu elektrod suvning qattiqligini aniqlash uchun ishlatiladi. Tarkibida oltinugurt bo'lgan faol guruhlarga ega suyuqlik ion almashtirgichlari og'ir metallar ionlariga nisbatan yuqori selektivlikka ega bo'lib, ular kam eriydigan sulfidlarni hosil qiladi [1-7].

Tajribaviy qism. Ionometriya-potensiometriyaning bir qismi bo'lib, analitik qayd qiluvchi sifatida ion selektiv elektrodlardan foydalaniladi. Ion selektiv elektrod elektrokimyoviy yarim elementdan iborat bo'lib, ular uchun elektrod potentsiallari farqi "Elektrod-eritma" fazalari chegarasidagi aniqlanadigan ionning konsentratsiyasiga bog'liq.

Kalsiy ionlarini ionometrik aniqlash natijalariga xalaqit qiluvchi ionlar sifatida Cs^{+2} , Pb^{+2} , K^+ , Na^+ , Li^+ , Mg^{+2} kabilarni alohida qayd etib o'tish mumkin. Aniqlashlar orasida kalsiy selektiv elektrod kalsiy nitratning 0,001 molyar eritmasida saqlanadi. Bunda bevosita aniqlash jarayonida darajalash grafigining burchak koeffitsiyenti $26-27 \pm 1$ mV dekadaga teng bo'ldi. Bunda selektivlik koeffitsiyentining qiymati kalsiy ionlarining konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Barcha ionometrik aniqlashlarda taqqoslash elektrodi sifatida Ag/AgCl li elektroddan foydalanildi. Standart qo'shimchalar usulini qo'llaganda aniqlashni nomalum eritmaga aniq miqdordagi moddani bir martalik qo'shish usulidan foydalanib amalga oshirdik. Ushbu usulda natijalarning aniqligi va takrorlanuvchanligi jihatidan ko'pchilik analitik usullardan ustun emasligini sezdik.

Kalsiy va vitamin D ning organizmdan kamayib ketishi bugungi kunda tibbiyotdagi dolzarb muammo hisoblanadi. Inson suyaklarining metabolik kasalligi-osteoporoz suyaklar mustahkamligini susayishi va sinishlar ortishiga olib keladi. O'smirlilik davrida har kuni organizmdan 400-500 mg gacha kalsiy ajralib chiqadi.

Shuning uchun organizmda kalsiy miqdorining o'zgarishini doimiy analitik nazoratda ushlab turish lozim.

Mineral tarkibi bo'yicha shakllangan diyeta, ya'ni kalsiy, magniy, kaliy, rux, selen kabilarning natriyni (osh tuzi), oddiy qand va to'yingan yog'larning ortiqcha iste'molida diabetning, yog' to'planishining, osteoporoz, yurak kasalliklarining va onkologik kasalliklarining rivojlanishini stimullaydi hamda shu bilan birgalikda tajriba klinik tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki, kalsiy kamayib borayotganligining oldini olish bunday kasalliklarning rivojlanishini yetarli darajada kamaytiradi.

Suyuq membranalni kalsiy selektiv elektrodning membranasi erituvchi qavatidan iborat bo'lib tekshiriladigan eritmada erimasligi lozim. Aniqlanadigan ionga nisbatan yuqori selektivlik erituvchi ta'sir qiladigan kompleks ionning ham yuqori barqarorligini talab qiladi. Suyuq membranalni elektrodlarda membranadagi moddaga bitta talab qo'yiladi, ya'ni qaysidir ion membrana fazasida mavjud bo'lish qobiliyatiga ega bo'lsa, unda diffuziya qonunlari bo'yicha membranada harakatlanadi va shuning uchun bizni qiziqtiradigan ionning membranadagi harakatini ta'minlash zarur bo'ladi. Suyuq membrananing selektivligi membrana sirtida o'zga ionlarning singishini cheklanishi bilan aniqlanadi. Bunday talablarga nisbatan yuqori molekulyar massali va kam dielektrik o'tkazuvchanlikka ega bo'lgan suyuq organik moddalar javob berishi mumkin.

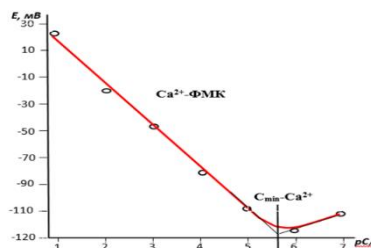
Olingan natijalar va ularning muhokamasi. Kalsiy ionlarning ion selektiv elektrodlari uchun yuqori samarali elektrod faol birikmalarini (EFB) yaratish bo'yicha dunyoda ko'plab tadqiqotlar olib borilmoqda.

Ushbu maqolada eritmada kalsiy ionlari miqdorini aniqlashda fosfomolibden kislotasi asosidagi kompleks tuzlardan kalsiy selektiv elektrod ishlab chiqish bilan bog'liq bo'lgan ilmiy-tadqiqotlar natijalari asosida tabiiy ob'ektlar tarkibidagi kalsiy ionlari miqdorini ionometrik aniqlash natijalarining ba'zilarini keltirib o'tmoqchimiz. Samarqand Davlat universiteti analitik kimyo kafedrasida ko'p yillardan beri Samarqand viloyati tumanlaridagi xududiy yer osti va yer usti ichimlik suvlarining mineral tarkibi asosida ichishga yaroqlilik xususiyatlari analitik nazorat qilib kelinmoqda [8-11].

Ishlab chiqilgan kalsiy selektiv elektrodning selektivligini o'rganish uchun o'zga kationlar tuzlarining eritmaları metall tuzining aniq tortimini distillangan suvda eritish orqali tayyorlangan. Pastroq konsentratsiyali eritmaları 0,1 M eritmaları ketma-ket suyultirish orqali olingan.

Potensialni aniqlovchi ionni aniqlash chegarasi ($C_{\min, p}$) - berilgan ion selektiv elektrod yordamida berilgan ishonchlik bilan aniqlangan ionning minimal konsentratsiyasi. $C_{\min, p}$ ni aniqlash uchun E - pA bog'liqlikning chiziqli kesimlari ko'pincha ekstrapolyasiya qilinadi. Olingan kesishish nuqtasi absissa o'qi bo'yicha $-\lg C_{\min, p}$ qiymatiga mos keladi.

Quyidagi rasmda ishlab chiqilgan kalsiy selektiv elektrod yordamida kalsiy ionlarini aniqlashdagi eng past konsentratsiya qiymatlarini topish natijalari keltirilgan.



1-rasm. Kalsiy selektiv elektrodi yordamida kalsiy ionlarining pastki miqdoriy chegarasini aniqlash natijalari.

Ob'ektlar tarkibidagi kalsiy ionlarining miqdorini ionometrik va kimyoviy usullarda aniqlash uchun analitik namunalar Samarqand viloyatining Nurobod, Qo'shrabot, Pastdarg'om, Urgut va Payariq tumanlari hududlarida joylashgan qishloqlarning yer osti quduq va artezian suvlari hamda ariq suvlaridan olindi. Yer osti suvlarining chuqurliklari 20 metrdan 750 metrgacha bo'lib, ulardan analitik namunalar yilning turli fasllarida olingan.

Tabiiy ob'ektlar hisoblangan yer osti va yer usti suvlari, chiqindi suyuq sanoat va qishloq xo'jaligi chiqindilari tarkibidagi kalsiy ionlarini ionometrik aniqlash natijalari kimyoviy aniqlash usullari yordamida olingan miqdoriy aniqlash natijalari bilan taqqoslandi hamda jadvaldagi ionometrik aniqlash natijalari matematik statistika usullari yordamida qayta ishlandi (1-jadval).

1-jadval

Yer osti va yer usti ichimlik suvlari tarkibidagi kalsiy ionlari konsentratsiyasini ionometrik va kimyoviy usullarda aniqlash natijalari.

n=3, $\bar{p}=0,95$, 2023-yil

№	Namuna ob'ekti	Kimyoviy usullarda \bar{X} mg/l	Ionometrik usulda \bar{X} mg/l	Δ	S	Sr, %	$\Delta\bar{X}$
1	Tayloq tumani, Botbot kanali	3,41	3,38	0,03	0,0040	0,120	0,0100
2	Urgut tumani, Beshqo'ton qishlog'i	4,10	4,11	0,01	0,0065	0,161	0,0016
3	Payariq tumani, Oqqo'rg'on qishlog'i	0,15	0,15	0,01	0,0017	1,100	0,0041
4	Qo'shrabot tumani, Mayintepa qishlog'i	1,13	1,12	0,01	0,0027	0,241	0,0067
5	Qo'shrabot tumani, Solpi qishlog'i	1,78	1,84	0,06	0,0052	0,281	0,0129
6	Qo'shrabot, Zarkent qishlog'i	5,42	5,40	0,02	0,0011	0,020	0,0027
7	Nurobod tumani, Nurbuloq qishlog'i	5,21	5,61	0,40	0,0400	0,875	0,1220
8	Nurobod tumani, Murod Ochilov sihatgohi	5,92	5,72	0,20	0,1573	2,750	0,3909
9	Pastdarg'om tumani, Qorayantoq qishlog'i	2,48	2,51	0,03	0,0600	2,390	0,1490
10	Samarqand, Yangi ariq YeWO mineral suvi	4,07	4,01	0,06	0,0878	2,192	0,2184
11	Toshkent viloyati, Bo'stonliq tumani, Sayxun mineral suvi	16,5	10,4	0,01	0,0690	0,421	0,1710
12	Toshkent viloyati, Qibray tumani, Montella Daily mineral suvi	14,7	14,2	0,50	0,0014	0,010	0,0035
13	Namangan viloyati, Nestle Santal mineral suvi	25,4	25,3	0,10	0,6610	2,616	1,6450

Jadval natijalaridan kalsiy selektiv elektrod yordamida olingan natijalarning nisbiy standart chetlanishi kimyoviy va ionometrik aniqlash usullari uchun 0,010 dan 2,750 % gacha bo'lgan qiymatlar, ishonchlilik oralig'i qiymatlari esa 0,0016 dan 1,645 gacha bo'lgan oraliq qiymatlarni tashkil etdi. Bundan tashqari kalsiy ionlarini ionometrik va kimyoviy analiz usullari yordamida miqdoriy aniqlash natijalarning o'zaro mosligi va farqlariga ham e'tibor qaratildi. Har ikki analitik usul yordamida olingan natijalarning farqlari 0,01 dan 0,30 gacha oraliq qiymatlarda bo'lganligini ko'rish mumkin.

Kalsiy ionlari miqdorini ionometrik aniqlash natijalarining to'g'riligini energiya dispersiv rentgen spektroskopiyasi (EDS) usuli yordamida ham tekshirib ko'rildi. Energiya dispersiv rentgen spektroskopiyasi usuli skanerlash elektron mikroskopida yoki uzatish elektron mikroskopida ob'ektlarni o'rganishda ishlatilishi mumkin, bu yerda ob'ekt yuqori energiyali elektron nurlari yordamida tekshiriladi.

Elektronlarning havo molekullari bilan o'zaro ta'sirini minimallashtirish uchun mikroskop kamerasida yuqori vakuum (10-7 mBar) yaratiladi. Rentgen detektorini sovutishni talab qiladi, uni odatda suyuq azotli Dyuar yoki Peltiyer effektiga asoslangan qurilma ishlab chiqaradi.

Elektron mikroskopning ishlashi paytida elektronlar nurlari manbadan — elektron quroldan chiqadi va yuqori kuchlanish bilan tezlashadi. Ob'ektga urilganda, ba'zi elektronlar elementning tartib raqamiga va uning kristall tuzilishidagi muhitiga qarab tarqaladi, ba'zilari ob'ekt moddasining atomlarini qo'zg'atadi va harakterli nurlanish emissiyasini keltirib chiqaradi. Elektron mikroskop detektor (Li aralashmalari bilan Si kristallari) yordamida elektron nurlari va ob'ekt atomlarining o'zaro ta'siridan kelib chiqadigan rentgen nurlanishining energiya spektrini tahlil qilib, uning tarkibi ham qo'shimcha ravishda o'rganiladi.

Ba'zi (5 ta) suv obektlari tarkibidagi kalsiy ionlari miqdorini ionometrik va EDS yordamida aniqlash natijalari quyidagi 2-jadvalda keltirilgan.

2-jadval

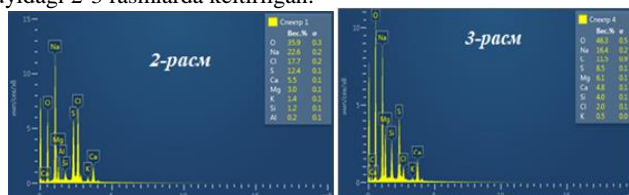
Nurobod, Qo'shrabot va Pastdarg'om tumanlaridan olingan yer osti suvlari namunalari tarkibidagi kalsiy ionlari miqdorini ionometrik va EDS usullarida aniqlash natijalari.

n=3, $\bar{p}=0,95$, 2022-yil

№	Namuna ob'ekti	EDS usulda \bar{X}	Ionometrik usulda mg/l \bar{X}	Δ	S	Sr, %	$\Delta\bar{X}$
1	Nurobod tumani, Murod Ochilov sihatgohi	5.52	6,21	0,69	0,0603	1,093	0,1499
2	Nurobod tumani, Nurbuloq qishlog'i	4.75	5,30	0,55	0,0447	0,943	0,1113
3	Pastdarg'om tumani, Qorayantoq qishlog'i	7.69	7,48	0,21	0,0823	1,071	0,2047
4	Qo'shrabot tumani, Solpi M.F.Y.	8.21	8,78	0,57	0,0707	0,862	0,1759
5	Qo'shrabot tumani, Zarkent shaharchasi	6.86	5,98	0,88	0,0654	0,954	0,1626

Jadval natijalaridan yer osti suvlari tarkibidan kalsiy ionlarining miqdorini ionometrik va YeDS usullarida olingan natijalari orasidagi farqlar 0,21 dan 0,88 g/litrgachani tashkil etdi. EDS usulida olingan natijalarining ishonchlilik oralig'i qiymati natijalari esa 0,1113 dan 0,2047 gacha bo'lgan oraliqda ekanligini ko'rish mumkin. Bu esa shunday taqqoslash natijalari uchun belgilangan me'yor talablariga mos keladi.

Miqdoriy aniqlash natijalari qayd etilgan yuqoridagi suv namunalari tarkibidagi kalsiy ionlarining metallar aralashmasi bilan olingan EDS spektrlari quyidagi 2-3 rasmlarda keltirilgan.



Yuqorida keltirilgan 2-3 rasmlarda Nurobod tumani Murod Ochilov sihatgohidan (2-rasm), Nurobod tumani Nurbuloq qishlog'idan (3-rasm) olingan yer osti suvlari tarkibidagi metall va metalmas ionlari aralashmasidan kalsiy ionlarini aniqlash bo'yicha EDS spektrlari keltirilgan.

Xulosa. Ilmiy tadqiqotlarimiz natijasida ishlab chiqilgan kalsiy selektiv elektrod atrof-muhit ob'ektlari, oziq-ovqat va qishloq xo'jaligi mahsulotlari, sanoatda qo'llaniladigan suvlar hamda yer osti va yer usti ichimlik suvlari tarkibidagi kalsiy ionlari konsentratsiyasini ionometrik aniqlash natijalari ularni solishtirish uchun tanlangan kimyoviy va rengenospektroskopik usullarda olingan qiymatlarga ham mos keladi. Ionometrik analizlar uchun qo'llash rejalashtirilgan kalsiy selektiv elektrodning barcha texnik xususiyatlari va ularga qo'yiladigan talablarga javob berishi bo'yicha ilmiy tadqiqotlar davom ettirilmoqda.

ADABIYOTLAR

1. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. // -Ленинград.: (Методы аналитической химии), 1980. - 240 с.,
2. Кулопин А.И., Матерова Е.А., Кулапина Е.Г. Твёрдоконтактные электроды с поливинилхлоридными мембранами. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. –2002-Т. 68, №12, –с. 3-11.
3. Шевчук И.А., Симонова Т.Н. Ионоселективные электроды в анализе природных и промышленных объектов. // Уч. Пособие. –Донецк: «Нордкомпьютер», 2007. – 2006 с.
4. Абдурахманов Е.А., Муродова Д.К., Рузиев Е.А. Электрохимический сенсор для экоаналитического мониторинга фтористого водорода в воздухе и технологических газах. // Журн. Химическая промышленност. м.83, №7. М.: 2006,–с. 343-346.
5. Печенкина И.А., Михелсон К.Н. Материалы мембран ИСЕ на основе ионофоров: проблемы и достижения. // Электрохимия. 2015. В. 5. №2. П.115.
6. Шведене Н.В., Краснов С.А., Немилова М.Ю., Григорьева А.В., Сотнезова К.М., Плетнев И.В. Ионные жидкости с анионом Н–лауроилсаркозината в мембранах ион селективного электрода // Журн. Аналит. химии 2012. Т. 67. №10. С. 929.
7. Ruziyev E.A., Ionometriya. // O'quv qo'llanma. –Samarqand: Samdu nashri, 2021.–268 b.
8. Ruziyeva L. E., Temirova G., Karimova F., Xaydarov A., Ruziyev E. A., Pulatova S. Effect of Radioactivity of Drinking Water on Human Health and its Scintillation Gamma Spectrometric Assessment. // International Journal of Health Systems and Medical Sciences. –USA. 2023. p. 1-5.
9. Ruziyev J.E., Xaydarova Ch.Y., Ruziyeva D.T., O'ralov Sh. Yer osti ichimlik suvlarining ionometrik va kimyoviy analizi xususida. // O'zMU ning 105-yilligiga bag'ishlangan “Analistik kimyoning dolzarb muammolari” Resp. ilm.–amal. anj. mater. – Toshkent. 2023. b. 63-64.
10. Ruziyev J.E., Haydarova Ch.Y., Ruziyeva D.T., Uralov Sh., Ruziyev E.A., Yer osti va yer usti suvlarining elektrokimyoviy analizi. // Miasto przyszosci research journal from Poland. –Polsha 2023. b. 208-211.
11. Ruziyeva D.T., Haydarova Ch.Y., Salimova Sh.R., Uralov Sh. Suv ekologiyasi va shahar oqova suvlarining xususiyatlari. // Eurasian journal of medical and natural sciences. –Chexiya 2023. b. 46-49.



UDK: 54.04.543.55.546.815

Laylo SAGDULLAYEVA,
O'zMU tayanch doktoranti
E-mail: laylosagdullayeva9@gmail.com

Nigora KUTLIMUROTOVA,
O'zMU proffessori, k.f.d
E-mail: n.kutlimurotova@nuu.uz

Dilnoza ISMAILOVA,
O'zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi kimyo fanlari nomzodi, PhD
E-mail: d.jalilova@mail.ru

O'zRFA O'MKI Sintetik preparatlar texnologiyasi laboratoriyasi mudiri k.f.n. A.SH.Abdurazakov taqrizi asosida

4-AMINO-5-(2-AMINOPHENYL)-2,4-DIHYDRO-3N-1,2,4-TRIAZOLO-3-THIONIC REAGENT ELECTROCHEMICAL PROPERTIES AND APPLICATIONS IN LEAD(II) ION DETECTION

Annotation

In the article, electrochemical changes in 4-amino-5-(2-aminophenyl)-2,4-dihydro-3N-1,2,4-triazolo-3-thione were studied by amperometric, chronoamperometric, cyclic voltammetric methods. The standard redox potential of the reagent on the surface of a platinum electrode was found and the factors influencing it were studied. The possibility of using 4-amino-5-(2-aminophenyl)-2,4-dihydro-3N-1,2,4-triazolo-3-thione as an analytical reagent for the lead ion is shown. The possibilities of lead complexation with the reagent 4-Amino-5-(2-aminophenyl)-2,4-dihydro-3N-1,2,4-triazolo-3-thione are presented.

Keywords: Cyclic voltammetry, chronoamperometry, 4-amino-5-(2-aminophenyl)-2,4-dihydro-3N-1,2,4-triazolo-3-thione, half-wave potential, background electrolytes.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ РЕАГЕНТА 4-АМИНО-5 - (2-АМИНОФЕНИЛ) - 2,4-ДИГИДРО-3N-1,2,4-ТРИАЗОЛО-3-ТИОН ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНОВ СВИНЦА (II)

Аннотация

В статье амперометрическим, хроноамперометрическим, цикловольтамперометрическим методами изучены электрохимические изменения 4-амино-5-(2-аминофенил)-2,4-дигидро-3N-1,2,4-триазоло-3-тиона. Найден стандартный окислительно-восстановительный потенциал реагента на поверхности платинового электрода и изучены факторы, влияющие на него. Показана возможность использования 4-амино-5-(2-аминофенил)-2,4-дигидро-3N-1,2,4-триазоло-3-тиона в качестве аналитического реагента на ион свинца. Представлены возможности комплексообразования свинца с реагентом 4-Амино-5-(2-аминофенил)-2,4-дигидро-3N-1,2,4-триазоло-3-тиона.

Ключевые слова: Циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия, 4-амино-5-(2-аминофенил)-2,4-дигидро-3N-1,2,4-триазоло-3-тион, полуволновой потенциал, фоновые электролиты.

4-AMINO-5-(2-AMINOFENIL)-2,4-DIGIDRO-3N-1,2,4-TRIAZOLO-3-TION REAGENTING ELEKTROKIMYOVIY XOSSALARI VA QO'RG'OSHIN(II) IONINI ANIQLASHDA QO'LLANILISHI

Annotatsiya

Maqolada 4-Amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagentining elektrokimyoviy o'zgarishlari amperometrik, xronoamperometrik, siklik voltamperometrik usullarida o'rganildi. Reagentning platina elektrod yuzasida oksidlanish-qaytarilish standart potentsiali topildi va unga ta'sir etuvchi omillar o'rganildi. 4-Amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagentini qo'rg'oshin ioni uchun analitik reagent sifatida qo'llash imkoniyatlari keltirildi. Qo'rg'oshinni 4-Amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagenti bilan kompleks hosil bo'lish imkoniyatlari keltirildi.

Kalit so'zlar: Siklikvoltamperometriya, xronoamperometriya, 4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion, yarim to'lqin potentsiali, fon elektrolitlar.

Kirish. Hozirgi kunda regioselektiv organik reagentlarni sintez qilishda elektrokimyoviy usullardan foydalanish erituvchilar sarflash, reaksiya tezligini oshirishda muhim o'rin tutadi. Shu qatorida 4-Amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagentining elektrokimyoviy o'zgarishlarini elektrokimyoviy usullar yordamida o'rganish, uni metall ionlarini aniqlashda analitik reagent sifatida qo'llash mumkinligi, undan yangi organik moddalarni sintez qilish va reaksiya mexanizmlarini oldindan aniqlash imkoniyatlarini yaratadi. 4-Amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagenti tibbiyotda, xalq xo'jaligida, sanoatda, turli ishlab chiqarish sohalaridada keng qo'llaniladi. Qolaversa, 4-Amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagenti tarkibida geteroatomlarning soni ko'pligi uning metall atomlari bilan kompleks hosil qilish imkoniyatlarini yaratadi. Ularning elektrokimyoviy o'zgarishlarini aniqlash kompleks hosil qilish imkoniyatlarini aniqlashga yordam beradi.

Shuning uchun 4-Amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagentining elektrokimyoviy o'zgarishlarini aniqlash va shu asosida qo'rg'oshin ionini aniqlashda analitik reagent sifatida tavsiya qilish muhim ahamiyat kasb etadi.

Adabiyotlarda 1-(Pr-aril)-3,3-dimetiltriazenning platina elektrodi yuzasida atsetonitrilli sharoitda oksidlanishi va triazenlar hosil bo'lishi keltirilgan [1]. 3-aril-2N-1,4-benzotiazin hosilasini ftorlashda atsetonitrilli muhitda elektrokimyoviy sintezi olib borilgan [2].

Ma'lumki qo'rg'oshin ioni og'ir va zaharli metallar qatoriga kiradi va uni miqdorini nazorat qilish dolzarb muammolardan biridir. Qo'rg'oshin ionini aniqlash bo'yicha bir qancha ilmiy izlanishlar olib borilgan. Masalan, qo'rg'oshin ionini LIBC usuli yordamida suvli eritmalarda 0.01 mg/l dan 0.6 mg/l konsentratsiya oralig'ida aniqlangan [2]. Tadqiqot ishida oziq-ovqat mahsulotlar analizi sezgir elektrokimyoviy usulda aniqlangan. modifikatsiyalangan shishasimon uglerod elektrodi orqali oziq-ovqat namunalarda Hg(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II) va Zn(II) ionlarini ultra yuqi darjasidagi mikro miqdorini voltammetrik usulda aniqlash usuli taklif etilgan [3,4]. Ichimlik suvi namunalardan qo'rg'oshinni aniqlashning spektrofotometrik analiz usuli [5], elektrokimyoviy analiz usullari ishlab chiqilgan [6,7]. Atrof muhitning og'ir va zaharli metallar bilan ifloslanishi global muammoga aylanib, inson salomatligiga jiddiy xavf tug'dirmoqda. Bunday metallarni yetarli aniqlikka ega bo'lgan tezkor va arzon usullar yordamida atrof muhit ifloslanishini yaqindan kuzatib borish orqali ushbu muammolarni hal qilish tadqiqot ishida bayon qilingan [8]. Suvli muhitda qo'rg'oshin ionlarini selektiv kolorimetrik aniqlash uchun impulsli lazer texnikasi orqali funksionallashtirilgan oltin nanozarrachalarini lignin ishtirokida amalga oshirgan [9]. Ushbu ishda gaz xromotografiyasi usuli yordamida qo'rg'oshin dioksidini ultramikromiqdorini oddiy va tezkor usulda aniqlash ko'rsatilgan [10].

Adabiyotlar sharxidan ma'lumki qo'rg'oshin ionining ruxsat etilgan chegarasidan past miqdorigacha aniqlash dolzarb muammolardan biri hisoblanadi. Elektrokimyoviy analiz usullari aniqligi, ekspresligi yuqori bo'lgan fizik-kimyoviy usullar qatoriga kiradi. Undan tashqari uni aniqlashda 4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion kabi reagentning elektrokimyoviy o'zgarishlarini aniqlash va sezgir usul ishlab chiqishga tavsiya qilish usulning sezgirligi va tanlab ta'sir etuvchanligini oshirishga sabab bo'ladi.

Materiallar va usullar. 4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagentning elektrokimyoviy o'zgarishlari har xil organik erituvchilarda DMFA(dimetilfarmamid) dagi manual potentiostat CS350 priborida, xronoamperometriya, siklik voltamperometriya va amperometrik usullarda amalga oshirildi.

Qo'rg'oshin(II) ning standart eritmaları Pb(NO₃)₆H₂O aniq birikmalarini parchalab tayyorlangan tuzlar (99% asosli modda tarkibi) ma'lum usullar bo'yicha (Korostylev Ya. boshq. [11-12]).

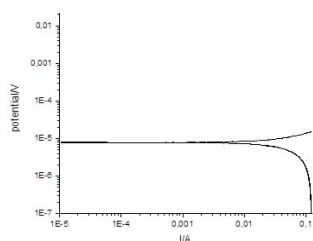
4-Amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagenti eritmaları 0,1% ga teng konsentratsiyali namunani DMFA da eritib tayyorlandi.

Tajriba uchun bidistillangan suv ishlatilgan. Bidistillangan suv Heal Force CR-RO30 disstilyatori (Xitoy) yordamida olingan. Bidistillangan suvning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi 0.475 msm/m ni tashkil etdi.

Fon elektrolitlarining eritmaları tayyorlandi (Lurye, Yu.Yu. [11]): chumoli kislotasi, sirka kislotasi, trixlorisirka kislotasi eritmaları (1,01 g); propanol (0,453), butanol (0,535 g); pentanol (0,8 g); 1 litr uchun o'lchov kolbasida tayyorlandi. Ular bidistillangan suv bilan belgisiga keltirildi. Tuzlarning tozaligi 99,8% ni tashkil qiladi.

Qo'rg'oshinni manual potentiostat CS350 priborida aniqlash tartibi: yacheykaga 1,0 ml 1·10⁻³ M li 4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagenti eritmasidan solinib, 5,0 ml fon elektrolit qo'shildi. So'ngra manual potentiostat CS350 priborida siklikvoltamperometrik va xronoamperometrik usullarda analitik signallar olindi.

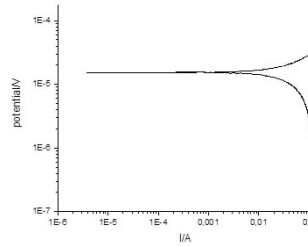
Natijalar va ularning muhokamasi. Reagentning elektrooksidlanishi: 4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagentiga har xil fon elektrolitlar ta'sirida elektrooksidlanishi siklikvoltamperometrik va xronoamperometrik usullarda o'rganildi. 4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagenti elektroaktiv organik reagentga ega bo'lib, uni kation-radikal holatigacha oksidlash mumkin, shuning uchun elektron almashinish vaqtida molekulyar tuzilishi o'zgarmagan holda bir vaqtda faqat bitta elektron o'tkaziladi. Ushbu usulda reaktivning standart oksidlovchi-qaytaruvchi potensialini topishi mumkin. 50,0 ml yacheykaga 4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagenti 0,01 % li DMFA dagi eritmasidan 1,0 ml olib ustiga); trixlor sirka kislotasi (0.01 M); propanol (0.01 M); butanol (0.01 M); pentanol (0.01 M) fon elektrolitlardan solindi va siklivoltamperometrik analiz qilindi. Sirka kislotasi bilan olingan natija 1 – rasmda keltirildi.



1-rasm. 4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagentning sirka kislotali muhitda oksidlanishining siklivoltamperogrammasi.

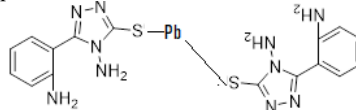
Rasmdan ko'rinadiki, 0,0001 Voltda oksidlanish-qaytarilish potensialini namoyon qiladi.

Shu sharoitda 4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagentning qo'rg'oshin bilan kompleks hosil qilishini o'rganildi. Olingan natijalar 2 - rasmda keltirildi.



2-rasm. Qo'rg'oshin(II)ionining 4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagentining sirka kislotali muhitda kompleks hosil qilishini siklik voltamperometrik usulda o'rganish.

Rasmdan ko'rinadiki, qo'rg'oshinni 4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagentining sirka kislotali muhitda kompleks hosil qilishida potensial 0,0048 voltga siljiganligi kompleks hosil bo'lishini isbotlaydi. Quyidagi tuzilishdagi kompleks hosil bo'lishi taxmin qilindi:



Xronoamperometrik kuchlanishning ta'siri

4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagenti bilan qo'rg'oshinning kompleks hosil bo'lishini xronoamperometrik usulda har xil kuchlanish berilib o'rganildi. Bunda kuchlanish 0,2-3,0 volt oralig'ida berildi va analitik signal olindi. Yacheykaga qo'rg'oshinning standart eritmasidan 1,0 ml solib, 4-amino-5-(4-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tionning dimetilformamidagi standart eritmasi bilan titrlandi. Olingan natijalar 1-jadvalda keltirildi.

1-jadval

20,00 mkg/ml qo'rg'oshinning standart eritmasini 4-amino-5-(4-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tionning dimetilformamidagi eritmasi bilan xronoamperometrik titrlashga kuchlanishning ta'siri

№ t/r	kuchlanishning ta'siri, V	Topildi, mkg ($\bar{X} \pm \Delta X$; R=0,95)	n	S	Sr
1	0,20	20,56±0,25	4	0,14	0,007
2	0,50	20,42±0,16	4	0,09	0,004
3	1,00	20,44±0,19	5	0,10	0,005
4	1,50	20,52±0,36	5	0,18	0,009
5	2,00	20,11±0,12	5	0,06	0,003
6	2,50	20,92±0,36	5	0,28	0,042
7	3,00	20,49±0,22	5	0,36	0,042

Javddan ko'rinadiki, 2,0 voltada qo'rg'oshinni titrlash uchun optimal sharoit ekanligi topildi.

Qo'rg'oshin (II) ning 4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagenti eritmasi bilan topilgan optimal sharoitlarda titrlashga halaqit beruvchi ionlar ta'siri o'rganildi. Bunda har xil tabiiy metall ionlarining standart eritmalaridan solindi va analitik signal olindi. Natijalar 2-jadvalda keltirildi.

2 Jadval

20,00 mkg/ml qo'rg'oshinning standart eritmasini 4-amino-5-(4-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tionning dimetilformamidagi eritmasi bilan xronoamperometrik titrlashga halaqit beruvchi ionlar ta'siri

Halaqit beruvchi ionlar; [x]	kiritilgan miqdori [x], mkg	$\frac{[x]}{[Pb]}$	pilgan Pb (II), mkg; ($\bar{X} \pm \Delta X$; R=0,95)	n	S	Sr
Skandiy	10,0	0,50	21,52±0,16	5	0,08	0,003
Indiy	15,0	0,75	20,57±0,22	4	0,13	0,028
Sink	50,0	2,50	20,88±0,19	4	0,11	0,005
Vismut	25,0	1,25	21,54±0,48	5	0,24	0,011
Kalsiy	100,0	5,00	20,61±0,31	5	0,15	0,008
Nikel	95,0	4,75	20,49±0,44	4	0,25	0,012
Qalay	200,0	10,00	20,52±0,34	4	0,19	0,009
Mis	60,0	3,00	20,43±0,48	4	0,27	0,013
Temir	120,0	6,00	20,57±0,70	4	0,40	0,020
Xrom	250,0	12,50	20,46±0,66	4	0,33	0,019
Selen	220,0	11,00	20,38±0,75	5	0,37	0,018
Marganes	260,0	13,00	18,96±0,73	4	0,42	0,022
Kadmiy	70,0	3,00	20,39±0,36	5	0,18	0,009
Kobalt	80,0	4,00	20,58±0,78	4	0,22	0,011
Oltin	65,0	3,25	19,69±0,41	4	0,24	0,012
Kumush	75,0	3,75	19,87±0,35	4	0,20	0,010
Platina	130,0	6,50	21,03±0,27	5	0,14	0,007
Simob	150,0	7,50	20,87±0,60	4	0,34	0,016
Taliy	30,0	1,50	19,79±0,58	4	0,33	0,017

Olingan natijalarda ko'rinadiki, qo'rg'oshinni titrlashga yuqorida keltirilgan ionlar ta'sir qilmas ekan, bu esa ishlab chiqilgan ionni tabiiy ob'ektlar analiziga qo'llash imkonini beradi.

ADABIYOTLAR

1. Kun Liu., Zhiyang Tang., Ran Zhou., Wen Zhang., Qingzhou Li., Chenwei Zhu., Chao He., Ke Liu., and Xiangyou Li. Determination of lead in aqueous solutions using resonant surface-enhanced LIBS. Journ. of analytical atomic spectrometry. 2021.

2. Mohammad Reza Jalali Sarvestani, Tayyebeh Madrakian, Abbas Afkhami. Ultra-trace levels voltammetric determination of Pb²⁺ in the presence of Bi³⁺ at food samples by a Fe₃O₄@Schiff base Network1 modified glassy carbon electrode. *Talanta* **2022**, 250.
3. Souza J. P., Cerveira C., Pereira J. S. Evaluation of sample preparation methods for cereal digestion for subsequent As, Cd, Hg, and Pb determination by AAS-based techniques. *Journ. Food Chemistry* 321 (2020) 126715.
4. M.S. Di Nezio, M. E. Palomeque, and B.S. Fernandez Band, "A Sensitive Spectrophotometric Method for Lead Determination by Flow Injection Analysis with On-Line Preconcentration," *Talanta* **63** (2), 405–409 (2004).
5. Ying Li, Huan Huang, Rongli Cui, Dongmei Wang, Zi Yin, Dan Wang, Lirong Zheng, Jing Zhang, Yidong Zhao, Hui Yuan, Jinqun Dong, Xihong Guo, Baoyun Sun. Electrochemical sensor based on graphdiyne is effectively used to determine Cd²⁺ and Pb²⁺ in water. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2021**, 332, 129519. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129519>
6. Ying Li, Rongli Cui, Huan Huang, Jinqun Dong, Bing Liu, Dangui Zhao, Jiahao Wang, Dan Wang, Hui Yuan, Xihong Guo, Baoyun Sun. High performance determination of Pb²⁺ in water by 2,4-dithiobiuret-Reduced graphene oxide composite with wide linear range and low detection limit. *Analytica Chimica Acta* **2020**, 1125, 76-
7. Andrey G. Melnikov, Denis A. Bykov, Alexey S. Varezchnikov, Victor V. Sysoev, Gennady V. Melnikov. Toward a Selective Analysis of Heavy Metal Salts in Aqueous Media with a Fluorescent Probe Array. *Sensors* **2022**, 22 (4) 1465. <https://doi.org/10.3390/s22041465>
8. Yiseul Yu, Shreyanka Shankar Naik, Yewon Oh, Jayaraman Theerthagiri, Seung Jun Lee, Myong Yong Choi. Lignin-mediated green synthesis of functionalized gold nanoparticles via pulsed laser technique for selective colorimetric detection of lead ions in aqueous media. *Journal of Hazardous Materials* **2021**, 420, 126585. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126585>
9. Laylo, Sagdullaeva and Nigora, Qutlimurotova and Dilnoza, Ismailova and Kuronboyev, Davron and Elyor, Berdimurodov. New and Effective Analytical Reagent of 5-(4-Aminophenyl)-1,3,4-Oxadiazole-2-thiol in The Determination of Copper and Lead. -2022. – Vol. 14. – Iss. 12. –p. 1093-1113.
10. Xie W.Q., Gong Y.X., Yu K.X. A simple and rapid method for the determination of lead dioxide in minimum by headspace gas chromatographic technique. *Journal of Chromatography A*. 2020 Volume 1617, R. 1968-1974.
11. Lurye Yu.Yu. (2012). *Spravochnik po analiticheskoy ximii*. M.: Kniga po Treb. S. 440.
12. Geyrovskiy Ya., Kuta Ya. , (1965). *Osnovy polyarografii*. M.1965. 499 s



UDK: 94:502.34(575.1)

Шахноза САИДОВА,
O'zMU "O'zbekiston tarixi" kafedrasida erkin tadqiqotchisi
E-mail: izigieva@yandex.com

Toshkent KIMYO halqaro universiteti dotsenti, t.f.f.d. (PhD) A. Zamonov taqrizi asosida

HISTORICAL PERIODIZATION OF THE EXTERNAL ECO-POLITICAL ACTIVITY OF THE REPUBLIC OF UZBEKISTAN

Annotation

Political ecology is a relatively young and relevant direction of both foreign and domestic policy around the world. Due to the increasing demand for the development of this political direction, the countries interact on a mutually beneficial basis, concluding international conventions, international treaties, etc. Over the years of Independence, Uzbekistan has formed its foreign eco-policy based on cooperation with countries on the basis of their experience which have developed political ecology. This is evidenced by the Decree of the President of the Republic of Uzbekistan "On the approval of the concept of environmental protection of the Republic of Uzbekistan until 2030", as well as the Resolution of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan "On measures to implement national goals and objectives in the field of sustainable development for the period up to 2030", which highlighted the priority areas of development of political ecology of the country as a whole.

Keywords: Political ecology of Uzbekistan, ecopolitics, international cooperation, convention, ecology, independence, periodization of foreign eco-policy.

ИСТОРИЧЕСКАЯ ПЕРИОДИЗАЦИЯ ВНЕШНЕЙ ЭКО-ПОЛИТИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

Аннотация

Экологическая политика – относительно молодое и актуальное направление как внешней, так и внутренней политики во всем мире. В связи с усилением востребованности в развитии данного политического направления, страны взаимодействуют на взаимовыгодной основе, заключая международные конвенции, международные договоры и т.д. На основе сотрудничества Узбекистана со странами с поставленной экологической политикой и на базе их опыта, стоит отметить, что за годы Независимости страна сформировала свою внешнюю эко-политику. Об этом свидетельствует Указ Президента Республики Узбекистан «Об утверждении концепции охраны окружающей среды Республики Узбекистан до 2030 года», а также Постановление Кабинета Министров Республики Узбекистан «О мерах по реализации национальных целей и задач в области устойчивого развития на период до 2030 года», в которых отмечены приоритетные направления развития экологической политики страны в целом.

Ключевые слова: Экологическая политика Узбекистана, экполитика, международное сотрудничество, конвенция, экология, Независимость, периодизация внешней эко-политики.

ЎЗБЕКИСТОН RESPUBLIKASINING TASHQI YEKOLOGIK-SIYOSIY FAOLIYATINI TARIXIY DAVRLASHTIRISH

Annotatsiya

Ekologik siyosat butun dunyo bo'ylab tashqi va ichki siyosatning nisbatan yosh va dolzarb yo'nalishidir. Ushbu siyosiy yo'nalishni rivojlantirishga talab ortib borayotganligi sababli, mamlakatlar o'zaro manfaatli asosda o'zaro hamkorlik qilib, halqaro konvensiyalar, halqaro shartnomalar tuzadilar va hokazo. O'zbekistonning yekologik siyosati belgilangan davlatlar bilan hamkorligi va ularning tajribasi asosida Mustaqillik yillarida mamlakatimiz o'zining tashqi yekologik siyosatini shakllantirganini alohida ta'kidlash joiz. Buni O'zbekiston Respublikasi Prezidentining "2030 yilgacha O'zbekiston Respublikasining atrof-muhitni muhofaza qilish konsepsiyasini tasdiqlash to'g'risida" gi Farmoni, shuningdek, O'zbekiston Respublikasi Vazirlar Mahkamasining "sohadagi milliy maqsad va vazifalarni amalga oshirish chora-tadbirlari to'g'risida" gi qarori ham tasdiqlaydi 2030 yilgacha bo'lgan davrda barqaror rivojlanish to'g'risida", unda butun mamlakat ekologik siyosatini rivojlantirishning ustuvor yo'nalishlari ta'kidlangan.

Kalit so'zlar: O'zbekistonning yekologik siyosati, yekopolitika, halqaro hamkorlik, Konvensiya, yekologiya, mustaqillik, tashqi ekologik siyosatni davrlashtirish.

Введение. Экологическая политика, как и все политические сферы, направлена на правильную постановку целей, пути их достижения и объединения общественности вокруг этих целей. В мировой практике экологическую политику принято делить на следующие виды: глобальная, государственная, региональная, местная и корпоративная.

Хотя природа и человек были испокон веков связаны и всегда были законы природоведения в разных письменных источниках, в устном народном творчестве и т.д., антропогенное негативное воздействие все же привело к необходимости создания систематизированных мер по устранению последствий и поддержанию естественности экосистемы планеты.

Анализ литературы по теме. В исследованиях отечественных авторов можно встретить частичные упоминания о внешней эко-политической деятельности Республики Узбекистан, но стоит отметить, что полноценное исследование данной тематики в совокупности с историческими, политическими и экономическими факторами еще не выполнено.

Таким образом, прямо или косвенно в своих исследованиях данную тематику освещали к.и.н., доц. Давлетов С.Р., Муминова Н. И., Каршиев Э. Б., Сидикова Х. Г., Сайдуллаева Х. Т., к.х.н. Муминова Н. И., Сидикова Х. Г., Мурадова Д. К., к.х.н., доц. Юнусова З., к.ф.н., доц. Исламова Д.Х., Аюбова И.Х., к.ю.н. Сафаров Д. И., к.ю.н. Рузиев З. Р., Хамдамова А.Р. и другие.

Методология исследования. Методы анализа и изучения, примененные в ходе исследования были следующими – теоретические и эмпирические. К первому относятся методы анализа и синтеза, сравнительно-сопоставительный, индуктивный. Из эмпирических методов был применен - метод наблюдения.

Анализ и результаты. Историю внешней экологической политики Республики Узбекистан, исходя из нынешнего времени, можно разделить на этапы, каждой из которой характерны свой внешнеполитический курс и направленности. Стоит отметить, что каждый из этапов условно разделены по принципу деятельности и обобщающих политических и исторических факторов. Таким образом, деление характеризуется тремя этапами [1], которые можно интерпретировать как:

1.Этап. Становление и формирование внешней экологической политики Республики Узбекистан. Становление фундаментальной нормативно-правовой базы в области экологии и охраны окружающей среды, которые в свою очередь, формировались из опыта передовых стран с развитой экополитикой как внешней, так и внутренней, а также с учетом уникальности экосистемы Узбекистана. Охватывает приблизительно период с 1991 года по первое десятилетие XXI века;

2.Этап. Совершенствование нормативно-правовой базы в данной области. Расширение и активное международное сотрудничество в области охраны окружающей среды как со странами-соседями, так и с западноевропейскими и восточными странами. Данный период охватывает годы начиная с около 2009 по 2016 год;

3.Этап. Данный этап в истории внешней экополитики Узбекистана является один из самых примечательных, в связи с тем, что отмечен высокой активностью государственного аппарата в сотрудничестве с международными и местными организациями вывести экологические показатели на новый более высокий уровень за счет активного сотрудничества, привлечения инвестиций в сфера, взаимосвязанные с экологией всего Узбекистана, улучшением экологического уровня населения страны и внедрением новых инновационных технологий. Данный этап также отмечается высоким уровнем международного сотрудничества в области «зеленой экономики», создания благоприятного инвестиционного климата в данное направление. Хронология третьего этапа обусловлена периодом с 2017 года по сей день.

Из числа вышеперечисленных актов внешней экополитики Узбекистана в рамках первого хронологического этапа, можно отметить следующие: Рамочная конвенция ООН по изменению климата [2], Киотский протокол к Рамочной конвенции ООН об изменении климата [3], Венская конвенция об охране озонового слоя [4], Монреальский протокол по веществам, истощающим озоновый слой [5], Лондонская и Копенгагенская поправки к Монреальскому протоколу по веществам, истощающим озоновый слой, Конвенция по биоразнообразию, Конвенция ООН по борьбе с опустыниванием, Базельская конвенция по контролю за трансграничным передвижением опасных отходов и их переработке, Конвенция по международной торговле видами дикой фауны и флоры, находящимися под угрозой исчезновения, Конвенция по сохранению мигрирующих видов диких животных, Конвенция о запрещении военных и иных разрушающих действий по отношению к окружающей среде, Конвенция по охране и использованию трансграничных водотоков и международных озер и другие.

События внешней экологической политики Республики Узбекистан в период второго вышеопределенного этапа можно отметить усилением действий главы государства в вопросах спасения Аральского моря и привлечением международного инвестиционного потенциала в данный регион. Помимо этого, инициативность Узбекистана на международных съездах по различным ответвлениям экологии и готовность к совместным усилиям и сотрудничеству стоит отметить, как характерную черту данного этапа внешнеполитического вектора Узбекистана в данный промежуток времени. Более того, на основе международного опыта, внутренняя экологическая политика Республики Узбекистан была реформирована и усовершенствована, что свидетельствует положительной динамике роста в отдельных отраслях экологии в стране, в особенности совершенствовалось государственное управление механизмами контроля и внедрение новых методов ведения подобного контроля на основе примеров передовых стран с результативной внутренней экополитикой.

Важную роль в улучшении экологической обстановки в Приаралье сыграла международная конференция «Проблемы Арала, их влияние на генофонд населения, растительный и животный мир и меры международного сотрудничества по смягчению их последствий», проведенная в 2008 году в Ташкенте по инициативе Первого Президента Ислама Каримова при поддержке ООН. План действий, выработанный на этой конференции, составил основу третьей по счету Программы по оказанию помощи странам бассейна Аральского моря на 2011-2015 годы [6].

По инициативе Первого Президента Ислама Каримова состоялась международная конференция «Развитие сотрудничества в регионе бассейна Аральского моря по смягчению последствий экологической катастрофы». В ней приняли участие представители 24 авторитетных международных и региональных организаций, финансовых институтов, таких как ООН, ШОС, Региональный центр по превентивной дипломатии для Центральной Азии, Международный центр по оценке ресурсов подземных вод, АБР, ИБР, Всемирный банк, Организация экономического сотрудничества и развития, ОПЕК, ученые и эксперты в области экологии, изменения климата и управления водными ресурсами из 26 стран, в том числе из Австрии, Венгрии, Германии, Испании, Китая, Латвии, Малайзии, США, Франции, Швейцарии, Южной Кореи, Японии и других [7].

На встречи глав государств - учредителей международного фонда спасения Арала в апреле 2009 г. Президент Узбекистана Ислам Каримов выдвинул концепцию очередной фазы Программы действий по оказанию помощи региону бассейна Аральского моря в рамках МФСА рассчитанный на 2011 - 2015 гг [8].

Немаловажные действия в сфере развития экологической политики в Республике Узбекистан и его сотрудничество с мировыми организациями и различными странами предпринимает с момента обретения независимости и по сей день Экологическое движение Узбекистана. Деятельность организации оказало большое

влияние на формирование экологической осознанности народа Республики Узбекистан и Республики Каракалпакстан [9].

Созданная на основе Экодвижения Узбекистана, Экологическая партия Узбекистана, не смотря на относительно недавнее происхождение, активно привлекает международные инвестиции в экологические проекты и народное внимание своей деятельностью по республике. За 3 года партия поэтапно двигается от одной задачи к другой, способствуя развитию экологической политики в целом. Экопартия является инициатором реализации «зеленой» экономики в Республике Узбекистан, наряду с Экодвижением Узбекистана. Экологическая партия поддерживает последовательную реализацию Стратегии по переходу Республики Узбекистана на «зеленую» экономику на период 2019-2030 годов, Концепции охраны окружающей среды Республики Узбекистан до 2030 года и других перспективных государственных программ [10].

Одним из крупных международных сотрудничества Узбекистана стал проект «Один пояс – один путь», выдвинутый Китаем в 2015 году. В результате развития проекта, он был предложен в двух направлениях развития – это «Экономический пояс Шелкового пути» и «Морской Шелковый путь XXI века». К данной инициативе международного статуса Узбекистан присоединился в 2017 году [11]. Обстановка с водными ресурсами являют собой фокус в данном вопросе [12] и предполагают совместные усилия стран участниц «Одного пояса – одного пути» во главе с Китаем в урегулировании конфликтов на фоне данного вопроса, создания механизмов преодоления и обеспечения беспрепятственного развития проекта на этих территориях. На втором заседании форума «Один пояс, один путь» 25-27 апреля в Пекине Президент Шавкат Мирзиёев озвучил ряд первостепенных направлений сотрудничества, вторым из которых было – Продвижение «умного» сельского хозяйства, создание совместного центра агроинноваций [13]. Таким образом, Сотрудничество Китая, Узбекистана и стран Центральной Азии в рамках данного проекта продолжают набирать темпы.

Заключение и рекомендации. В результате исследовательской работы, можно сделать выводы, что историю внешней экологической политики Республики Узбекистан, исходя из настоящего времени, можно разделить на этапы, каждой из которой характерны свой внешнеполитический курс и направленности. Также за последние годы Узбекистан активно ведет экологическую политику содействия и совместного со странами соседями устранения последствий локальных бедствий.

Рекомендуется усиление внимания к изучению данного вопроса посредством создания отдельных направлений в научных конференциях посвященных периодизации истории внешней экологической политики, и всей экологической политики в целом. Стимулирование изучения молодым поколением международного опыта в области экологической политики и разработку механизмом ее осуществления на стадии проектов в Республике Узбекистан. Также разработать систему обмена студентов гуманитарных специализаций в узких профилях экологической политики для заимствования опыта передовых стран с развитой экологической политикой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саидова Ш.Ш. История становления экологической политики Республики Узбекистан: современное состояние и перспективы // дис. ... на соискание магистерской степени: 70220301 - История (по странам и направлениям). – Ташкент, 2023. – С. 59-61.
2. Рамочная конвенция Организации Объединенных Наций об изменении климата [Электронный ресурс] URL: https://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/climate_framework_conv.shtml (Дата обращения 10.10.2021); Рамочная конвенция Организации Объединенных Наций об изменении климата от 9.05.1992 // Вступила в силу 21.03.1994 для Республики Узбекистан. – Нью-Йорк [Электронный ресурс] URL: <https://lex.uz/ru/docs/2598545> (Дата обращения 10.10.2021).
3. Киотский Протокол к Рамочной конвенции Организации Объединенных Наций «Об изменении климата» от 11.12.1997. – Киото // Ратифицирован Постановлением Олий Мажлиса Республики Узбекистан от 20.09.1999. № 834-I [Электронный ресурс] URL: https://nrm.uz/contentf?doc=49402_&products=1_zakonodatelstvo_ruz (Дата обращения 10.10.2021).
4. Венская конвенция «Об охране озонового слоя» [Электронный ресурс] URL: https://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/ozone.shtml (Дата обращения 10.10.2021).
5. Постановление Кабинета Министров Республики Узбекистан «О мерах по выполнению международных обязательств Республики Узбекистан по договору в области защиты озонового слоя» от 24.01.2000. №20 [Электронный ресурс] URL: <https://lex.uz/ru/docs/260334#~:text=Узбекистан%20присоединился%20к%20Венской%20конвенции,%20Копенгагенские%20поправки%20к%20нему> (Дата обращения 10.10.2021).
6. Материалы Международной конференции «Проблемы Арала, их влияние на генофонд населения, растительный и животный мир и меры международного сотрудничества по смягчению их последствий», 11-12 марта 2008. – Ташкент, Узбекистан [Электронный ресурс] URL: http://cawater-info.net/library/rus/tashkent_aral_2008_ru.pdf (Дата обращения 19.10.2021)
7. Материалы Международной конференции «Развитие сотрудничества в регионе бассейна Аральского моря по смягчению последствий экологической катастрофы». 28-29 октября 2014 г. – Ургенч, Узбекистан [Электронный ресурс] URL: http://icwc-aral.uz/aralconf2014-report_ru.htm (Дата обращения 19.10.2021)
8. Материалы Международной конференции «Проблемы Арала, их влияние на генофонд населения, растительный и животный мир и меры международного сотрудничества по смягчению их последствий», 11-12 марта 2008. – Ташкент, Узбекистан [Электронный ресурс] URL: http://cawater-info.net/library/rus/tashkent_aral_2008_ru.pdf (Дата обращения 19.10.2021).
9. Материалы пресс-службы Экологического движения Узбекистана от 24.08.2012 // В честь 4-летия Экологического движения Узбекистана. – Ташкент [Электронный ресурс] URL: <https://www.gazeta.uz/ru/2012/08/24/eco/> (Дата обращения 09.11.2021).
10. Из предвыборной программы кандидата в Президенты Республики Узбекистан Нарзуллы Обломуродова. // Посольство Узбекистана в РФ. – 2021 [Электронный ресурс] URL: <https://news.myseldon.com/ru/news/index/259530408> (Дата обращения 09.03.2022)
11. Приоритеты узбекско-китайского сотрудничества в инициативе «Один пояс – один путь» [Электронный ресурс] URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/prioritety-uzbeksko-kitayskogo-sotrudnichestva-v-initsiative-odin-poyas-odin-put/viewer> (Дата обращения 005.2022)
12. Профессор Института исследований стран Центральной Азии при Университете Ланчжоу Чжу Юнбяо. Инициатива «Один пояс, один путь» должна преодолеть водные споры в Центральной Азии
13. Материал был опубликован в газете "Народное слово" №144 от 16 июля 2019 года.



Gulrux SALIYEVA,

O‘zbekiston Milliy universiteti tayanch doktoranti

E-mail: gulrux1431317@gmail.com.

Muxanbek TURLIBEKOV,

O‘zbekiston Milliy universiteti talabasi

E-mail: 0711muxan2000@gmail.com

Tursinali XOLIKOV,

O‘zbekiston Milliy universiteti Organik kimyo kafedrasini mudiri

E-mail: tursunali72@mail.ru

Alimjon MATCHANOV,

O‘zR FA Bioorganik kimyo instituti professori, k.f.d

E-mail: olim_0172@mail.ru

Organik kimyo kafedrasini dotsenti, k.f.d., S. Maulyanov taqrizi asosida

ACHCHIQ BODOM (*AMYGDALUS BUCCHARICA*) VA PAXTA CHIGITI (*GOSSYPIUM HIRSUTUM*) O‘SIMLIKLARI MOYI TARKIBIDAGI YOG‘ KISLOTA MIQDORINI ANIQLASH

Annotatsiya

Yog‘ kislotasi metil efirlarini (biodizel) ishlatish dizel dvigatellari uchun muqobil yoqilg‘i hisoblanadi. Bu iste‘molga yaroqsiz o‘simlik moylaridan ishlab chiqariladigan dizel yoqilg‘isining o‘rnini bosuvchi yoqilg‘i bo‘lib, neft zaxiralarining kamayishi, yoqilg‘i va yoqilg‘i mahsulotlarining qimmatligi va yoqilg‘idan foydalanish natijasida yuzaga kelgan iqtisodiy muammolar va ekologik muammolar tufayli biodizel sintez qilish muhimdir. Ushbu ishda achchiq bodom (*amygdalus bucharica*) va paxta (*gossypium hirsutum*) o‘simlik moylarining yog‘ kislotasi miqdorini gaz-suyuqlik xromatografiyasi usulida aniqlash va yog‘larning pereterifikatsiya reaksiyasi haqida ma‘lumot berilgan.

Kalit so‘zlar: Achchiq bodom (*amygdalus bucharica*), paxta chigiti, erkin yog‘ kislotalar, KON, NaOH katalizatorlar.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В РАСТИТЕЛЬНОМ МАСЛЕ ГОРЬКОГО МИНДАЛЯ (*AMYGDALUS BUCCHARICA*) И ХЛОПКОВОГО (*GOSSYPIUM HIRSUTUM*)

Аннотация

Использование метиловых эфиров жирных кислот (биодизель) является альтернативным топливом для дизельных двигателей. Это заменитель дизельного топлива, который производится из непищевых растительных масел и имеет особое значение в связи с тенденцией к снижению запасов экономичной нефти, экологическими проблемами, вызванными высокой стоимостью продуктов ископаемого топлива и использованием ископаемого топлива. В данной работе сообщается об определении содержания жирных кислот в растительных маслах горького миндаля (*amygdalus bucharica*) и хлопкового (*gossypium hirsutum*) методом газожидкостной хроматографии и реакцией перестерификации масел.

Ключевые слова: Горький миндаль (*amygdalus bucharica*), хлопчатник (*gossypium hirsutum*), свободные жирные кислоты, катализаторы KOH, NaOH.

DETERMINATION OF FATTY ACID CONTENT OF BITTER ALMOND (*AMYGDALUS BUCCHARICA*) AND COTTONSEED (*GOSSYPIUM HIRSUTUM*) PLANT OIL

Annotation

The use of fatty acid methyl esters (biodiesel) is an alternative fuel for diesel engines. It is substitute diesel that is produced from non-edible vegetable oils and is particularly significant because of the decreasing trend of economical oil reserves, environmental problems caused due to the high cost of fossil fuel products and fossil fuel use. In this work reports determination of fatty acid content of bitter almond (*amygdalus bucharica*) and cottonseed (*gossypium hirsutum*) plant oils by the gas-liquid chromatography method and transesterification reaction of oils.

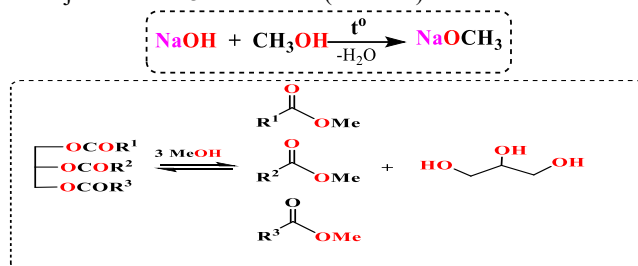
Key words: Bitter almond (*Amygdalus bucharica*), cottonseed (*Gossypium hirsutum*), free fatty acids, KON, NaOH catalysts.

Kirish. Biodizel – o‘simlik moylari va hayvon yog‘laridan olingan dizel dvigatellarida foydalanish uchun kimyoviy modifikatsiyalangan muqobil yoqilg‘idir [1,2,3]. Biodizel o‘simlik moylarini spirt bilan pereterifikatsiya qilish orqali dizelni o‘rnini bosuvchi modda sifatida ishlab chiqariladi. Bu jarayonda odatda metanol yoki etanol ishlatiladi[4]. Spirtlani yoqilg‘i sifatida to‘g‘ridan-to‘g‘ri ishlatish dvigatelning turli qismlarini korroziyaga olib keladi, ammo pereterifikatsiya jarayoni bu muammoni hal qiladi. Turli manbalardan olingan har xil biodizellar bir necha yillar davomida dizel dvigatellarida sinovdan o‘tkazildi. Ushbu biodizellarning barchasi dizel dvigatelida ishlashi jihatidan farq qiladi [5]. Biodizelning (manb‘asiga qarab) fizik va kimyoviy xossalari bir xil emasligi sababli, bu xususiyatlar biodizelning yog‘ kislotalari tarkibi bilan bog‘liqdir. Yog‘ kislotasi birikmalarining tuzilishi biodizelning zichligi, setan soni, isitish qiymati va past harorat xususiyatlari kabi boshqa xususiyatlariga ham ta‘sir qilishi mumkin. Biodizeldan foydalanishda, bir nechta tadqiqotchilar zaharli gazlar chiqishini kuzatdilar. Ma‘lumki, biodizel yoqilg‘isida chiqadigan zaharli gazlar dizel yoqilg‘isiga qaraganda ancha past. Biodizel ishlab chiqarish uchun istyemol qilish mumkin bo‘lgan mahsulotlardan foydalanish katta tashvish uyg‘otadi, chunki ular oziq-ovqat materiallari bilan raqobatlashadi. So‘nggi yillarda biodizel ishlab chiqarish uchun ushbu moylardan foydalanish mumkin emas

sababi oziq-ovqat uchun ist'emol qilinadigan o'simlik moylariga talab sezilarli darajada oshib bormoqda[6]. Bundan tashqari, yoqilg'i sifatida foydalanish qimmatroq. Chet davlatlarda oziq - ovqat uchun ishlatilmaydigan paxta chigiti va Hindiston yong'og'i kabi yog'lar istemol mahsulot sifatida ahamiyatli bo'ladi, ulardan biodizel sintez qilishda qo'llaniladi[7]. Rivojlangan mamlakatlarning aksariyatida biodizel asosan iste'mol qilinadigan soya loviya, kolza, kungaboqar, yeryong'oc va boshqalardan ishlab chiqariladi. Har xil o'simlik moylari manbalari orasida oziq-ovqat bo'lmagan yog'lar biodizel ishlab chiqarish uchun mos keladi, chunki iste'mol qilinadigan yog'lar allaqachon talabga ega va dizel yoqilg'isiga qaraganda juda qimmat. Dunyo olimlari yog'da mavjud bo'lgan zaharli komponentlar mavjudligi sababli inson iste'moli uchun mos bo'lmagan oziq-ovqat yog'iga e'tibor qaratishgan. Bu ekinlarni yetishtirish narxi ancha past va tarkibida erkin yog' kislotalar foiz miqdori ko'p. Iste'mol qilinmaydigan o'simlik yog' manbalaridan Jatrofa, Karajan, Mahua, Neyem, paxta chigiti, mango urug'i, guruch kepagi, va boshqalar biodizel manbai sifatida aniqlandi[8]. Ushbu maqolada Achchiq bodom (*Amygdalus bucharica*) va Paxta chigiti (*Gossypium hirsutum*) o'simliklari moyi tarkibidagi yog' kislotalar miqdorini aniqlash va pereeterifikatsiya reaksiyasini olib borish.

Tajriba qismi. Tadqiqot ob'ektlari sifatida achchiq bodom (*Amygdalus bucharica*) va Paxta chigiti (*Gossypium hirsutum*) o'simlik urug'laridan yog'larni sovuq presslash usuli asosida olish va olingan yog'larni qayta efrlash hamda ularning yog' kislotalar tarkibini aniqlashdan iborat edi.

Qayta efrlanish reaksiyasi ishqoriy sharoitda olib borildi. Katalizator sifatida 1 g natriy gidroksid 50 ml suvsiz metanol bilan erib ketguncha qizdirildi va natijada NaOCH₃ hosil bo'ldi (eritma A).



1-rasm. O'simlik moylaridan yog' kislotalar metil efir sintezi.

Yog' kislotalar metil efirini sintez qilish uchun o'simlik yog'larni tayyorlash: o'simliklar urug'idan ajratib olingan 2 ta yog' alohida tagi yassi kolbalarga solinib magnitli aralashirgich yordamida aralashirilib 100°C haroratgacha qizdirildi, tarkibida mavjud bo'lgan suvni bug'latish uchun bu jarayon 25 min davom etdi. Yog'lar xona haroratiga tushirildi.

Qayta efrlanish reaksiyasi jarayoni: A eritma ishqoriy katalizator va yog'lar reaksiya kolbasiga solindi. Qaytarma sovutkichga ulangan kolba magnitli aralashirgich bilan 2 soat davomida 60-65°C haroratda aralashirilib turildi. Reaksiya vaqti tugagandan so'ng, aralashma ajratgich voronkaga o'tkazilib 24 soat davomida xona haroratida efr va glitserin fazasi ajralishi uchun qoldirildi. Reaksiya jarayonida hosil bo'lgan metil efirlar ortiqcha metanol, katalizator va glitserin distillangan suv bilan yuvish orqali tozalandi. Ajratgich voronkaga distillangan suv quyildi va suvning to'liq qavat hosil qilib ajralishiga 24 soat vaqtga qoldirildi. So'ngra tepa qismi alohida ajratib olindi va suvdan quritildi. Yog' kislotalar metil efirlari sintez qilingandan so'ng, olingan metil nisbati asosida yog'larni biodizelga aylanish nisbati aniqlandi va biodizel mahsulot 89% ekanligi aniqlandi. Hosil bo'lgan yog' kislotalarining metil efirlari miqdoriy tahlil qilish uchun u n-geksanda 1/100 nisbatda suyultirildi va gaz suyuqlik xromatografiyasi tahlillari amalga oshirildi[8].

O'simlik moylari tarkibidagi yog' kislotalar xromatografik tahlil qilish sharoitlari quyidagicha:

Xromatograf qurilmasi – 7890 Agilent Technologies (AQSH)

Detektor – alangali ionizatsion detektor (PID, FID)

Kolonka – kapillyar kolonka (SR-Sil 88, 100m)

Termostat harorati (gradiyent) - 100 OS (5min), 100-220 OS (35min), 220 OS (50min). N₂ okim tezligi – 30 ml/min, N₂ okim – 3.0 ml/min, xavo okim – 300 ml/min

Olingan natijalar va ularning muhokamasi. Pereeterifikatsiya reaksiyasini xona haroratida va undan yuqori haroratlarda olib borish mumkin [10-11]. Yuqori haroratda fazalarni ajratish darajasi pasayadi va reaksiya tezligi oshadi, shuningdek, maksimal konversiyaga erishish uchun zarur bo'lgan vaqt kamayadi [12-13]. Biroq, agar yetarli vaqt berilsa, atrof-muhit haroratida ham reaksiya deyarli yakunlanishi kuzatildi [14]. 2 Soatlik reaksiyadan so'ng katalizator yordamida o'simlik moylarining pereeterifikatsiya reaksiyasi hosildorligi 89% (65 ° C da) va 71,74% (25 ° C da) ni tashkil etdi. 65 ° C da 3 soat. Reaksiyaning tugallanishi TSX tomonidan aniqlandi.

Navoiy viloyati hududida yetishtirilgan achchiq bodom (*Amygdalus bucharica*) va Qoraqalpog'iston Respublikasida yetishtirilgan paxta chigiti (*Gossypium hirsutum*) o'simliklari urug'laridan 300g dan keltirildi va sovuq presslash usuli orqali ularning yog'lar ajratib olindi.

O'simliklardan ajratib olingan yog' kislotalarining tarkibini aniqlash maqsadida ularni gaz-suyuqlik xromatografiyasi usuli asosida ularning tarkibidagi yog' kislotalar o'zida 36 ta yog' kislotalarining sis-trans izomerlari tutgan standarti (kolonkada ushlanish vaqti va cho'qqilarning maydonlari)ga nisbatan solishtirish asosida taxlil qilindi. Olingan natijalar 1-2 jadvallarda keltirib o'tildi.

Navoiy viloyati hududida yetishtirilgan achchiq bodom (*Amygdalus bucharica*) o'simligi urug'i tarkibidan ajratib olingan yog'ining yog' kislotalar tarkibini taxlil qilish natijalari 1-jadvalda keltirilgan va achchiq bodom (*Amygdalus bucharica*) o'simligi urug'i tarkibida 22 ta yog' kislotalar mavjudligi ko'rinadi.

1-jadval

Achchiq bodom (*Amygdalus bucharica*) yog'ining erkin yog' kislotalar tarkibi

Karbon kislotalar nomi	Uglerod soni	maydoni %	Karbon kislotalar nomi	Uglerod soni	maydoni %
Kaprin kislotasi	C10:0	0,01±0,005	Olein kislotasi	C18:1	47,30±0,737
Laurin kislotasi	C12:0	0,05±0,008	Stearin kislotasi	C18:0	0,76±0,028
Miristin kislotasi	C14:0	0,05±0,011	Araxin kislotasi	C20:0	0,01±0,002
Pentadekan kislotasi	C15:0	0,001±0,0002	Gadolein kislotasi	C20:1	0,21±0,004
Palmitin kislotasi	C16:0	6,31±0,373	Geneykohaqla kislotasi	C21:0	0,01±0,001
Geptadekan kislotasi	C17:1	0,27±0,021	Eykozadiyen kislotasi	C20:2	0,08±0,003

Geptadekan kislota	C17:0	0,03±0,004	Dokozan kislota	C22:0	0,01±0,002
γ-Linolen kislota	C18:3	0,04±0,001	Eykozatriyen kislota	C20:3	0,01±0,0028
α-Linolen kislota	C18:3	0,01±0,005	Trikozan kislota	C23:0	0,47±0,014
Linolidat kislota	C18:3	2,61±0,143	Sis-eykozatetrayen kislota	C20:4	0,02±0,005
Linoleat kislota	C18:2	42,11±0,571	Lignotserin kislota	C24:0	0,02±0,003
Umumiy yog' kislotalarning miqdori				100%	

Ana shu kislotalarning asosiy qismi mono va poli to'yinmagan yog' kislotalari tashkil qilishi aniqlandi. Bulardan: olein (47,30±0,737%), Linoleat kislota (42,11±0,57%), Linolidat kislota (2,61±0,14%) va to'yingan kislota palmitin (6,31±0,37%) kislotalari tashkil etishi aniqlandi. Ammo ushbu olingan natijalar adabiyotdagi Mexmet va boshqalar [9] tomonidan olingan natijalardan yog' kislotalar miqdori va sifati farq qilishini ko'rsatdi, Jumladan olein 15%, linolidat 10% va palmitin 1.3% ga farq qilishi aniqlandi. Bu ham o'z navbatida achchiq bodom tarkibidagi yog' kislotalarining miqdori o'simlikning o'sish sharoitiga bogliq bo'lishini ko'rstadi.

Ishimizning keyingi bosqichida Qoraqalpog'iston Respublikasida yetishtirilgan paxta (*Gossypium hirsutum*) o'simligi chigiti tarkibidan ajratib olingan yog' taxlili amalga oshirildi. Tahlil natijalari 3 marta takrorlandi va o'rtacha qiymatlari keltirib o'tildi.

Paxta chigiti moyining kimyoviy tarkibi juda boy. Ushbu mahsulot palmitin, oliyen, stearin, arakidoni, va linolein yog' kislota tarkibi bilan ajralib turadi. Bularning barchasi ushbu mahsulotni tibbiy maqsadlarda ishlatish imkonini beradi. Paxta (*Gossypium hirsutum*) chigiti tarkibida to'yinmagan yog' kislotalar umumiy 63% ni, to'yingan yog' kislotalar 36% ni tashkil kiladi. Palmitolein kislota (0,97994±0,003), linoleat kislota (46,01471±0,0041) va olein kislota (16,18068±0,001), miristin kislota (6,23097±0,002), palmitin kislota (26,89727±0,194) va stearin kislota (4,06525±0,003) borligi anqlandi. Adabiyot ma'lumotlari bilan solishtirilganda paxta chigiti yog'i yong'oq, bodom o'simligi yog'lariga o'xshash tarkibiga ega ekanligi ma'lum bo'ldi, 2-jadvalda berilgan[10].

2-jadval

Paxta chigiti (*Gossypium hirsutum*) yog'ining erkin yog' kislota tarkibi

Karbon kislotalar nomi	Uglerod soni	maydoni %	Karbon kislotalar nomi	Uglerod soni	maydoni %
Miristin kislota	C14:0	6,23097±0,002	Olein kislota	C18:1	16,18068±0,001
Palmitin kislota	C16:0	26,89727±0,194	Stearin kislota	C18:0	4,06525±0,003
Palmitolein kislota	C16:1	0,97994±0,003	Araxin kislota	C20:0	0,0219±0,0051
Geptadekan kislota	C17:0	0,02618±0,007	Geneykoyalqa kislota	C21:0	0,04529±0,007
γ-Linolen kislota	C18:3	0,01588±0,006	Eykozatriyen kislota	C20:3	0,04491±0,0061
α-Linolen kislota	C18:3	0,01492±0,002	Lignoserin kislota	C24:0	0,03094±0,0091
Linoleat kislota	C18:2	46,01471±0,0041			
Umumiy yog' kislotalarning miqdori				100%	

Xulosa. Shunday qilib, katalizator sifatida NaOH yordamida pereeterifikatsiya reaksiyasi yuqori samaradorlik bilan amalga oshirildi.

Tahlil kilingan achchiq bodom (*Amygdalus bucharica*) va paxta chigiti (*Gossypium hirsutum*) o'simliklari urug'larini tarkibidan ajratib olingan yog'larning yog' kislota tarkibi gaz-suyuqlik xromatografiyasi usuli asosida sifat va miqdoriy taxlil qilindi va adabiyotdagi natijalar bilan solishtirildi, natijada yog' kislotalarining tarkibi o'simliklarning o'sish xududlariga, tuproq tarkibi, iqlim sharoitlariga mos ravishda miqdor va sifat jihatidan o'zaro farq qilishi ko'rsatib berildi.

ADABIYOTLAR

1. Ayhan Demirba, Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals, 2001; 42: 1357-1378.
2. Jon Van Gerpen, Biodiesel processing and production, University of Idaho, Moscow, ID 83844, USA, Fuel Processing Technology, 2005; 86: 1097-1107.
3. Gopinath A., Sukumar Puhana and G.Nagarajan, "Effect of Unsaturated fatty acid esters of biodiesel fuels on combustion, performance and emission characteristics of a DI diesel engine" International Journal of Energy and Environment, Vol. 1, Issue 3, 2010, pp. 411-430.
4. Klass L. D., Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals, Academic Press New York 1998; 1-2.
5. Md A Hossain, Shabab M Chowdhury, YaminRekhu, Khandakar S. Faraz, and MonzurUl Islam, Biodiesel from Coconut Oil: A Renewable Alternative Fuel for Diesel Engine, World Academy of Science, Engineering and Technology, 2012; 68: 1289-1293.
6. M Thirumarimurugan, V M Sivakumar, A Merly Xavier, D Prabhakaran, and T Kannadasan, Preparation of Biodiesel from Sunflower Oil by Transesterification, International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics, 2012; 2:441-444.
7. Singh S.P., Dipti Singh, Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review, J. of Renewable and Sustainable Energy Reviews 2010; 14: 200-216.
8. Rathod N. P., Lawankar S. M., "Comparative Study on use of biodiesel (Methyl ester Kusum oil) and its blends in direct injection CI engine" International Journal of Engineering Technology and Advanced Engineering, Vol. 3, Issue 9, Sep.2013.
9. Салиева Г.Б., Холиков Т.С., Ташпулатов Ф.Н., Очилов Ш.Э., Матчанов А.Д., Қовок (*Cucurbita moschata*), кунжут (*Sesamum indicum L.*), зайтун (*Olea europaea*) ўсимликлари ёғ кислоталарини аниқлаш: Ж. ДАН 2022; 5:72-77.
10. Aranda D.A.G., Santos R.T.P., Tapanes N.C.O., Ramos A.L.D., Antunes O.A.C., Catal. Lett. 122 (2008) 20-25
11. Refaat A.A., Attia N.K., Sibak H.A., El Sheltawy S.T., El Diwani G.I., Int. J. Environ. Sci. Tech. 5 (2008) 75-82
12. Lotero E., Liu Y., Lopez D.E., Suwannakarn K., Bruce D.A., Goodwin J.G., Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 5353-5363
13. Refaat A.A., Int. J. Environ. Sci. Tech. 7 (2010) 183-213
14. Du Y. Wu, W., Zeng J., Liu D., Biocatal. Biotransform. 22 (2004) 45-48
15. Özcan M.M., Matthäus B., Aljuhaimi F, Islam A., Ahmed M., Ghafoor K., Elfadil E, Babiker, Magdi A. Osman, Mustafa A. Gassem and Hesham A.S. Alqah. Effect of almond genotypes on fatty acid composition, tocopherols and mineral contents

- and bioactive properties of sweet almond (*Prunus amygdalus* Batsch spp. *dulce*) kernel and oils. *J. Food Sci Technol.* 2020. pp. 1-11.
16. Gopal BV, Sridevi V, Sarma AJN and Rao PV. Processing and Characterization of Cotton Seed Methyl Ester. *Austin Chem Eng.* 2015; 2(2): 1020.



Shavkatjon SULTONOV,

Navoiy davlat pedagogika instituti professori, PhD

E-mail: sultonovshavkat661@gmail.com.

Xurshid XOLOV,

Navoiy davlat pedagogika instituti katta o'qituvchisi

E-mail: khurshid.kholov.84@mail.ru

Muxayyo ORIPOVA,

Navoiy davlat pedagogika instituti magistranti

E-mail: sultonovshavkat661@gmail.com.

Buxoro davlat universiteti prof., k.f.d M.Amonov taqrizi asosida

READY TO ACTIVATE CLAY POWDERS TO INCREASE THE SORPTION CHARACTERLSH

Annotation

Currently, there are different layers in the world in bleaching clay deposits that are natural or activated to recycle waste and recover their oils. The development of modern electrochemical and electrophysical methods that allow the activation of natural mineral sorbents is one of the promising results. A number of large deposits rich in Natural Clay and natural minerals with different selectivity and sorbic properties are also found in Uzbekistan.

As a result of cleaning the oil fractions from tar substances, the color of the oils changes-they become clearer (brighten). The loss (separation) of tar substances and short side-chain polycyclic Arenes ensures that the coking of oils decreases and the viscosity index increases.

Key words. Paligorskite clay powder, sorption property, structural structure sulfuric acid, grinding, adsorbent, activation.

ПОДГОТОВКА ГЛИНЯНЫХ ПОРОШКОВ К АКТИВАЦИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Аннотация

В настоящее время в мире существует множество месторождений отбеливающей глины, естественных или активируемых для переработки отходов и восстановления их нефти. Одним из перспективных результатов является разработка современных электрохимических и электрофизических методов, позволяющих активировать природные минеральные сорбенты. В Узбекистане также много крупных месторождений природных глин и природных минералов, обладающих различной селективностью и сорбционными свойствами.

В результате очистки маслянистых фракций от смолистых веществ изменяется цвет масел-они становятся прозрачными (блестящими). Потеря (разделение) смолистых веществ и полициклических аренов с короткой боковой цепью обеспечивает снижение коксуемости масел и повышение индекса вязкости.

Ключевые слова. Порошок палигорскитовой глины, сорбционное свойство, структурное строение серная кислота, дробление, адсорбент, активация.

SORBSION XUSUSIYATINI OSHIRISH UCHUN GIL KUKUNLARINI FAOLLASHGA TAYYORLSH

Annotatsiya

Hozirgi kunda dunyoda chiqindilarni qayta ishlash va moylarini qayta tiklash uchun tabiiy yoki faollanadigan oqartiruvchi gil konlarida turli xildagi qatlamlar mavjud. Tabiiy mineral sorbentlarni faollashtirishga imkon beradigan zamonaviy elektrokimyoviy va elektrofizik usullarni ishlab chiqish istiqbolli natijalardan biridir. O'zbekistonda ham turli selektivlik va sorbsion xossalarga ega bo'lgan tabiiy gil va tabiiy minerallarga boy qator yirik konlari ham ko'plab uchraydi.

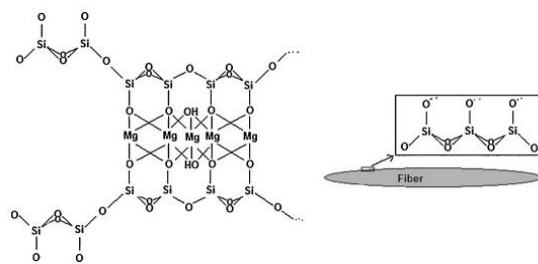
Moyli fraksiyalarni smolali moddalardan tozalash natijasida moylarning rangi o'zgaradi-ular tiniqlashadi (yorqinlashadi). Smolali moddalar va qisqa yon zanjirli polisiklik arenlarning yo'qolishi (ajratilishi) moylarning kokslanishi kamayishini va qovushqoqlik indeksini oshishini ta'minlaydi.

Kalit so'zlar: Paligorskitli gil kukuni, sorbsion xususiyat, strukturaviy tuzilish sulfat kislota, maydalash, adsorbent, faollantirish.

Kirish. Oqartiruvchi gildan foydalanish, asosan, ushbu adsorbentlarni ishlab chiqish va sanoat tomonidan ishlab chiqilgan karerlardan regeneratsiya zavodlariga yetkazib berishdagi qiyinchiliklar tufayli to'sqinlik qilinadi.

Biroq, ulardan keng qo'llanilishi ularni qayta ishlashning samarali usullarining yo'qligi va yuqori qismini faollashtirish qobiliyatining cheklanganligi sababli, hozirgi vaqtda qimmatbaho gil kukunli adsorbent o'rniga mahalliy arzon faollashtirilgan adsorbentni turli sohalarda foydalanish ishlab chiqarish uchun asos bo'lib qolmoqda. Bu esa yetarli darajada eksperimentlar o'tkazilmaganligi sababli qo'llanilib kelayotgan sorbentlarni o'rni bosa olmayapti [1-3].

Bugungi kunda o'simlik yog'larini tozalash (oqartirish) uchun faollantirilgan gil kukunlarini chet el (Pokiston, Eron, Xitoy) mamlakatlaridan qimmatbaxo narxlardan olib kelinmoqda. Maqsadimiz Respublikaning valyuta zaxirasini tejash uchun mahalliy xomashyolar asosida samarali bo'lgan sorbentlar ishlab chiqarish hisoblanadi. Quyilgan maqsadni amalga oshirishda bir necha bosiqchdagi vazifalarni bajarish lozim. Bunday vazifalardan biri sorbentlarni olish uchun faollashga tayyorlash hisoblanadi. Sorbsion xususiyatli gil kukunlarini strukturasi quyidagi 1- rasmda ko'rsatilgan [2, 9, 10].



1-rasm. Sorbsion xususiyatli gil kukunlarini strukturasi

Sorbentlar yuqori faollikka ega bo'lishi kerak, ya'ni belgilangan tozalash darajasiga erishish uchun moy hajmi birligiga sarflanadigan sorbent miqdori qancha kam bo'lsa, uning faollik darajasi shunchalik yuqori bo'ladi. Bu ko'rsatkich muhim ahamiyatga ega, chunki sorbent moyning bir qismini o'zlashtiradi, bu oxir-oqibatda rafinatsiya jarayonida yo'qotishlar bilan bog'liq. Yog' yo'qotilishini imkon qadar kamaytirish uchun sorbentlar yog'ning past singishiga ega bo'lishi kerak. Bu ko'rsatkich sorbentning og'irligiga nisbatan foiz sifatida ifodalanadi. Smolali moddalar va to'yinmagan uglevodorodlarning yo'qolishi termooksidlovchilik imkoniyatini sezilarli darajada oshiradi. Kislotali birikmalardan tozalash korroziyalanish faolligini kamaytiradi, moylar tarkibidan qattiq uglevodorodlarning ajratilishi esa qotish haroratining pasayishiga olib keladi.

Asosiy qism. O'simlik moylarini tiniqlashtirish uchun sorbentlar qo'llaniladi. Sorbentlarni turlari xilma – xil bo'ladi. Olish uchun eng afzal usullaridan biri gil kukunlarini to'g'ridan –to'g'ri faollash hisoblanadi. O'simlik yog'laridan biri bo'lgan paxta yog'larini tozalashda tabiiy holdagi paligorskitli gil kukunlari bilan ishlov berilganda juda ham yaxshi natijaga ega bo'lganligi aniqlangan. Bunday gil qatlamlar asosan suv bilan ko'plab yuvilishi kerak. Suv bilan yuvilishi natijasida gil tupoqlar tozalanadi va iste'mol uchun ishlatiladigan yog'lar uchun bemaol qo'llanilsa bo'ladi. Quyidagi keltirilgan jadvalda paxta yog'ining ranglarini necha birlik tushirilgani va qo'lansa hidini yo'qolgani keltirib o'tilgan.

Jadval

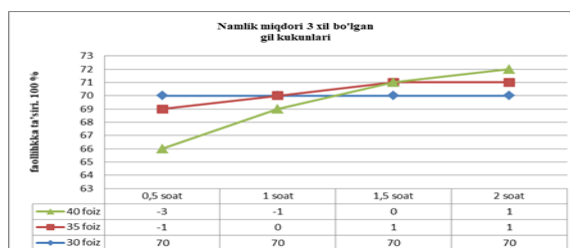
Qizil rangi 16, ko'k rangi 2 ga teng bo'lgan, qo'lansa hidli paxta yog'iga qo'llanilganda gil kukunlarini qiyosiy ko'rsatgichlari

T/R	Gil kukunlari	Qizil rangi necha birlikka tushgan	Ko'k rangi necha birlikka tushgan	Hidi
1	Yutilgan qatlamdagi paligorskitli gil	10	0,5	Juda ham kam qo'lansa hid qolgan
2	Yuvilmagan qatlamdagi paligorskitli gil	14	1,5	Juda ham ko'p qo'lansa hid qolgan
3	Yuvilgan qatlamdagi paligorskitli gil ni harorat bilan qayta ishlov berilganda	8	0,0	Qo'lansa yo'qolgan, o'rimga yoqimli hid kelishi

Yuqorida keltirib o'tilgan gil kukunlarini kislotaga bilan ishlov berib faollantirilsa ham sorbentlik xossasi deyarli o'zgar olmaydi. Shuningdek, qayta ishlov berilgan bunday gillar tozalash uchun qo'llash jarayonida bo'kish hodisasi sodir bo'lib hajmi kattalashib ketganligini kuzatishimiz mumkin. Sorbsion xususiyatli gil kukunlari tarkibi va tuzilish strukturasiga qarab bir qancha turlari mavjud. Xomashyoni faollash uchun asosan kislotaga ta'sirida sorbentlik xossasini oshirishga aytiladi. Faollashgacha bo'lgan jarayon ham adsorbentlarni sifatiga bir muncha ta'siri borligi aniqlangan [4-7].

Gil tuproqlarini qayta ishlov berish uchun avvalo gil konlaridagi qatlamlarni to'g'ri tanlay olish lozim. Har bir qatlamlardagi sorbentlik xususiyatli bo'lgan tuproqlar o'zgarishi mumkindir. Konlardan olib kelingan katta bo'lakli gillar maydalagich (drobelka) orqali kichik bo'laklarga maydalanadi. Maydalangan bo'laklar bolg'a yoki sharli tegirmondan 0,001-0,05 mm daraja kattaligida kukun bo'lguncha maydalanadi. Kukun o'lchami qanchalik kichik bo'lsa sorbsion xossasi oshishga ya'ni to'liq faollanishi uchun imkon yaratilishi mumkin. Olingan gil kukunlarini faollashda namligi yuqori bo'lganligi maxsulotni olishda kutilgan natijaga erishib bo'lmaydi. Buning uchun havoli quritgichlar orqali quritilib keyin faollashga to'g'ri keladi. Quritish jarayonlari kukunlarni suv bilan ta'sirlanishidan qanaqa birikmalar hosil qilganligini e'tiborga olib 100 – 220 gradus 0,5 – 1,5 soatgacha qizdiriladi. Gil kukunlari tarkibida qo'shimcha moddalar ko'p bo'lsa, ularni ajratib tozalash uchun yuviladi. Paligorskitli gil kukunlarning qatlami o'zgarishi bilan tarkibi ham o'zgaradi. Sorbsion xususiyatli kukunlarni barchasi ham kislotaga eritmasi bilan shiddatli reaksiyaga kirishmaydi. Bunda gil kukunlarini birinchi yuqoridagi ma'lumotlarga asoslanib quritib namligini yo'qotib keyin kislotaga eritmasi bilan aralashtirish kerak bo'ladi [3,5].

Navoiy viloyati Navbahor tumanidagi konidan olingan paligorskitli gil kukunlarini faollashdan oldin namlik miqdori aniqlanadi. Suv miqdorini aniqlashda gidratlar yoki kristalgidratlar holatida ekanligi ham aniqlanadi. Quyidagi 2-rasmda paligorskitli gil kukunni sorbsion xossasiga quritish va uning vaqti ta'sirini kuzatishimiz mumkin.



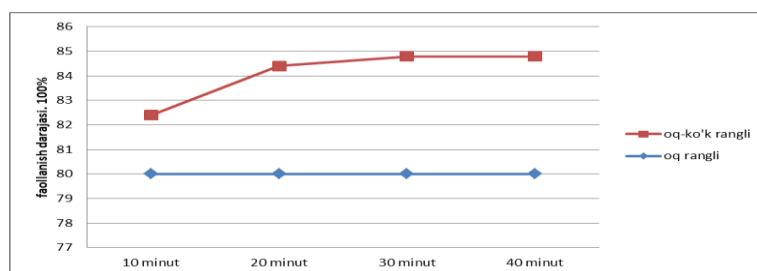
2-rasm. Paligorskitli gil kukunni 110 gradus temperaturada quritish haroratini sorbsion xossasiga ta'siri.

Yuqoridagi keltirilgan ma'lumotlarda gil kukunlarning o'lchami va uning tozaligi faollanishga juda katta ta'sir qilishi ekanligiga xulosa qilindi. Gil kukunlarini sorbentlik xossasini oshirishda ya'ni, faollantirishda kislotaga eritmasini tayyorlanishiga ham bog'liq. Suvga sulfat kislotani qanaqa tartibda quyish yoki eritmasini tayyorlash ko'plab adabiyotlarda keltirib o'tilgan. Biz faqatgina gil kukunlarini eritmasini tayyorlashga juda ehtiyotkor bo'lish zarur. Chunki, paligorskitli gil kukunlari kislotaga shiddatli reaksiyaga kirishadi. Shuning uchun, 30% li kislotaga eritmasini tayyorlash kerak bo'lsa, eritma foizini yuqoriroq

tayyorlash kerak. Masalan, 1 kg gil kukuniga 2 litr 30 foizli kislota eritmasi aralashtirish o'rniga 1 litr 60% li kislota eritmasi quyiladi. Birinchi 1 litr suvni 1 kg gil kukuniga aralashtirib eritiladi va so'ng kislota eritmasi quyiladi.

Har bir gil kukunlarining o'ziga xos tarkib va strukturaga ega hisoblanadi. Paliqorskitli gil kukunlarining ham tarkibi va strukturasi o'zgaras bo'lishi ma'lum. Gil tuproqlari qatlamida bir xil tarkibli bo'lmaganligini ya'ni, turli xildagi kukunlardan iboratligi uchun xossalari ham o'xshamasligini kuzatishimiz mumkin ekan. Bu bilan paliqorskitga xos bo'lga xossani butun hajmi bo'yicha namoyon qilmasligini bilish mumkin. Kislota eritmasi bilan qanchalik shiddatli reaksiyaga kirishmasa bunday gil kukunlari tarkibida paliqorskitli gil kukunlari foizi kamroq uchrashi ma'lum. Ko'plab tajribalar o'tkazish natijasida katta bo'lakdagi o'lchamli gillar qattiqroq bo'lsa kislota eritmasi bilan shiddatliroq reaksiya borishi aniqlandi. Gil kukunlari strukturasi ko'proq faol metallardan tashkil topgan bo'lsa shiddatliroq borishi hamda strukturasi tezda buzilib sorbentlik xossasini yomonlashadi.

Paliqorskitli gil kukunlarini oq rangdagi kukunlariga kislota eritmasiga yuqoridagi keltirilgan tartibda faollantirish jarayoni olib borilsa maqsadga muvofiq bo'ladi. Agar rangi oq-ko'k rangda bo'lsa faollantirish eritmasini to'g'ridan – to'g'ri quyishi mumkin. Bunday xolda aralashtirishda faollanadigan kukunlariga quritish bosqichlarini amalga oshirish mumkin bo'ladi. Quyidagi 3-rasmda kislota eritmasini paliqorskitli oq va oq-ko'k rangdagi gil kukunga ta'siri orqali faollanish natijasini ko'rish mumkin.



3-rasm. Kislota eritmasi bilan paliqorskitli oq va oq-ko'k rangdagi gil kukunlariga ta'siri orqali faollanishi

Oqartirish jarayonning asosiy vazifasi peroksidlar va ikkilamchi oksidlanish mahsulotlarini olib tashlashdir. Bundan tashqari pigmentlar va har qanday tizimli saqich va sovunning keramikasi olib tashlanadi. Oqartirish jarayoni bug'azotli qatlam ostida, vakuumda yoki ochiq idishda amalga oshiriladi. Vakuum yog'larni past haroratda quritish, gildan namlikni yo'qotish va havo kislorodi bilan aloqa qilmaslik kabi afzalliklarni beradi. Buning sababi shundaki, faollashtirilgan gil kukunlari yuqori haroratda kislorod ishtirokida oksidlanish uchun katalizator vazifasini bajarishi mumkin.

Xulosa. Oqartiruvchi gil-bu tog' jinslarining (bazaltlar, vulqon shlaklari va kullari, shuningdek har xil aralashmalari) parchalanishi mahsulotidir va ularning suv, karbonat anhidrid va boshqa omillar ta'siridagi ob-havosi. Suv va unda erigan moddalarning otilib chiqqan tog' jinslariga uzoq vaqt ta'sir qilishi bilan ishqorlar, yer gidroksidi va kislotali temir toshlardan chiqariladi. Natijada, sezilarli sorbsiya xususiyatlariga ega bo'lgan bo'shashgan va g'ovakli tuzilishdagi jinslar oraliq hosil bo'ladi.

Olib borilgan eksperimentlar o'tkazish natijasidan shunday xulosa qilish mumkin: kislota bilan faollashdan oldin gil kukunlarini rangiga, namlik darajasiga hamda kislota eritmasini tayyorlashga e'tibor qaratilishi juda ham muhim sanalar ekan [8-11].

ADABIYOTLAR

- Sobirov B., Sulonov Sh., Xolov X. Exploitation Effects On Physical And Chemical Processing And Cleaning Of Motor Oils Used In Cars. Solid State Technology Volume: 63 Issue: 6 Publication Year: 2020.
- Sultonov Sh., Xolov X. Чикинди автомобил мотор мойларини физик-кимёвий тозалашда эксплуатацион таъсир. Илм фан ва техниканинг ривожланишида Инноватсион ёндошувлар Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлик микёсидаги илмий –амалий онлайн –конференсия Материаллари Навоий 2020.
- Собиров Б., Султонов Ш., Холов Х.. Методика повышения адсорбционных свойств почвы палигорскитной глины Universum: технические науки Выпуск: 2(83) Февраль 2021 Часть 3 Москва 2021
- Султонов Ш., Холов Х., Сайимова Д. Палигорскитни-адсорбцион хоссасига кislota концентратсияси ва фаоллаштириш методикасининг таъсири “Кимё-технология фанларининг долзарб муаммолари” мавзусидаги Халқаро олимлар иштирокидаги Республика илмий-амалий анжумани 2021 йил 10-11 март
- Султонов Ш., Холов Х., Зайниддинова Г. Палигорскитни-адсорбцион хоссасига кislota билан фаоллаштириш жараёни орқали таъсири. “Табий фанларнинг долзарб масалалари” мавзусида II –халқаро илмий назарий конференсияси. Нукус, 2021 йил 14-15 май.
- Usman M.A., Ekwueme V.I., Alaje T.O., and Mohammed A.O. Characterization, Acid Activation, and Bleaching Performance of Ibeshe Clay, Lagos, Nigeria. International Scholarly Research Network. ISRN Ceramics. Volume 2012, Article ID 658508, 5pages. doi:10.5402/2012/658508.
- Sultonov Sh., Xolov X., Sayimova D., Influence of acid concentration and activation method on paliqorskitniadsorption properties Republican scientific-practical conference with the participation of international scientists on "Actual problems of chemical-technological sciences" March 10-11, 2021
- Sultonov Sh, X. Xolov, Zayniddinova G. Effect on paliqorskitni-adsorption property through acid activation process. II International Scientific Theoretical Conference on "Actual Issues of Natural Sciences". Nukus, 2021 May 14-15.
- Jianxi Zhu^{a,*}, Ping Zhang^{a,b}, Yuebo Wang^c, Ke Wen^{a,b}, Xiaoli Su^{a,b,d}, Runliang Zhu^{a,b}, Hongping He^{a,b}, Yunfei Xi^{e,*} Effect of acid activation of palygorskite on their toluene adsorption Behaviors. Applied Clay Science
- Chen, H., Zhao, Y.G. & Wang, A.Q. (2007) Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 346–354.CrossRefGoogle ScholarPubMed
- Chen, T.H. (2003) *Nanometer scale mineralogy and geochemistry of palygorskite clays in the border of Jiangsu and Anhui provinces*. PhD dissertation, pp. 103-105. Hefei University of Technology, China.Google Scholar



УДК: 661.961.

Шахзод ТАВАШОВ,

Каршинский инженерно-экономический институт

Доцент кафедры химической технологии

E-mail: t_shahzod@mail.ru

на основе отзыва доцента КИЭИ, PhD Росилов М.С.

STUDYING THE PROCESS OF OBTAINING ZINC NITRATE FROM SECONDARY ZINC RAW MATERIALS

Annotation

The results of studies on the production of zinc nitrate from waste zinc catalysts are presented. The waste zinc catalysts contains 74.55% ZnO. The influence of technological factors on the degree of zinc extraction from the waste zinc catalysts by nitric acid has been investigated. The optimal parameters of the process have been determined. The maximum degree of zinc extraction is observed at an acid rate of 120%, and a nitric acid concentration of 30%. At the same time, the degree of zinc extraction reaches 91.18%. An increase in the duration of the process from 1 to 3 hours increases the degree of zinc extraction from 25.47% to 91.18% with other constant parameters. An increase in temperature from 55 to 95 °C contributes to an increase in the degree of zinc extraction to 91.18%.

Keywords: Waste zinc catalysts, temperature, nitric acid, degree of extraction, time, zinc oxide.

IKKILAMCHI RUXLI XOMASHYOLARDAN RUX NITRAT OLISH JARAYONINI O‘RGANISH

Annotatsiya

Tadqiqotlar natijalari ko‘ra, rux nitrati chiqindi ruxli katalizatorlardan olingan. Chiqindi ruxli katalizatorlar tarkibida ZnO 74,55% ni tashkil etadi. Chiqindi ruxli katalizatorlardan ruxni nitrat kislotasi bilan ajratib olish darajasiga texnologik omillarni ta‘sirini o‘rganildi. Jarayonning optimal parametrlari aniqlandi. Rux ajralishining maksimal darajasi nitrat kislotasi normasi 120% va konsentratsiyasi 30% bo‘lganda kuzatildi. Shu bilan birga ruxni ajralish darajasi 91,18% ga etdi. Jarayonning davomiyligini 1 soatdan 3 soatgacha oshirilganda qolgan doimiy ko‘rsatkichlari bilan birga ruxni ajralish darajasini 25,47% dan 91,18% gacha oshirdi. Haroratni 55 dan 95°C gacha ko‘tarilishi rux ajralish darajasini 91,18% gacha oshirishga yordam berdi.

Kalit so‘zlar: Ishlatilgan ruxli katalizator, harorat, nitrat kislotasi, ajralish darajasi, vaqt, rux oksidi.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НИТРАТА ЦИНКА ИЗ ВТОРИЧНЫХ ЦИНКОВЫХ СЫРЬЯ

Аннотация

Приведены результаты исследований по получению нитрата цинка из отходов цинковых катализаторов. Отходы цинковых катализаторов содержат 74,55% ZnO. Исследовано влияние технологических факторов на степень извлечения цинка из отходов цинковых катализаторов азотной кислотой. Определены оптимальные параметры процесса. Максимальная степень извлечения цинка наблюдается при содержании нормы кислоты 120% и концентрации азотной кислоты 30%. При этом степень извлечения цинка достигает 91,18%. Увеличение продолжительности процесса с 1 до 3 часов увеличивает степень извлечения цинка с 25,47% до 91,18% при остальных постоянных показателях. Повышение температуры с 55 до 95 °C способствует увеличению степени извлечения цинка до 91,18%.

Ключевые слова: Отработанные цинковые катализаторы, температура, азотная кислота, степень извлечения, время, оксид цинка.

Введение. Концепция развития Республики Узбекистан предусматривает подъем промышленности на качественно новый уровень, дальнейшую интенсификацию производства на базе глубокой переработки использованных сырьевых ресурсов, освоение выпуска новых видов продукции.

Одним из таких сырьевых ресурсов являются отработанный цинковый адсорбент, переработка которых позволит получать широкую гамму ликвидных, экспортоориентированных и импортозамещающих продуктов. К таким видам продукции относятся нитрат цинка, оксид цинк, цинковые белила, адсорбенты.

Окисноцинковые адсорбенты предназначены для тонкой очистки природного газа от сернистых соединений. Отработанные адсорбенты заменяются свежими после насыщения серой. На одновременную загрузку аппаратов сероочистки в химической промышленности потребуются сотни тонн окисноцинковых адсорбенте. Адсорбенты выгруженные из аппаратов являются отходами производства [1, с. 152].

На предприятиях азотной промышленности Узбекистана из-за отсутствие переработки накопилось более 1000 тонн отработанных цинковых адсорбентов марки ГИАП-10.

Обзор литературы. Из литературного обзора испытания по растворению отработанного поглотителя в азотной кислоте проведены на установке, состоящей: из реактора, обратного холодильника, эжектора и делительной воронки. В реактор встроена решетка, разделяющая его на две зоны. В верхнюю зону на решетку загружали заданное количество отработанного гранулированного поглотителя ГИАП-10 и до верхнего уровня поглотителя заливали водой. Поддачу азотной кислоты с массовой долей 56% осуществляли из делительной воронки. Циркуляцию осуществляли с помощью эжектора. Расчетное количество кислоты подавали медленно в течении 2 час. За счет подачи воздуха в эжектор, жидкость из нижней части реактора поднималась в верхнюю часть и разбрызгивалась над слоем поглотителя. В реакторе поддерживали температуру 80-90°C. По окончанию растворения сливали из реактора раствор азотнокислого цинка и

выгружали нерастворимый остаток. В растворе азотнокислого цинка, предварительно отфильтрованного от графита, определяли содержание азотнокислого цинка, сульфата цинка и азотной кислоты. Сера из отработанного поглотителя при растворении в 30% ной HNO_3 при 70-80°C полностью остается в растворе и нерастворенном осадке. Растворение циркулирующем потоке жидкости интенсифицирует процесс извлечения ZnO при этом достигается 80% ный степень перехода ZnO в раствор.

Извлечение цинка из отработанных поглотителей проводили 35% азотной кислотой кипячением при температуре 100°C, при соотношении Т:Ж = 1:5, в течение 1 часа. После охлаждения и отделения нерастворимого остатка получены растворы нитрата цинка с содержанием 531,0 g/dm³ и 461,0 g/dm³, соответственно, для поглотителей с АО «Максам-Чирчик» и с АО «Ферганаазот» [2, с. 89].

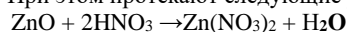
Методы исследований. Изучения состава отхода показалось что, основными окислами, входящими в состав отработанного поглотителя ГИАП-10, являются: ZnO , S, C, MgO , в небольшого количества примеси Al_2O_3 , CaO и другие (табл. 1)

Таблица-1

Химический состав исходного использованного поглотителя ГИАП-10

№	Химический состав, масс. %					
	ZnO	S	C	MgO	Al_2O_3	CaO
1	74,55	11,83	6,37	5,78	0,61	0,43
2	76,71	11,23	5,91	5,02	0,55	0,41
3	78,83	10,07	4,88	4,94	0,57	0,49

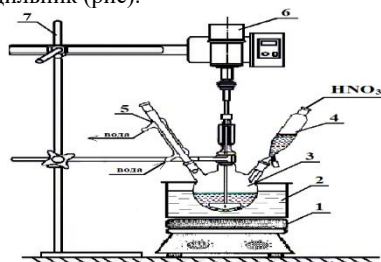
Из существующих способов получения нитрата цинка для условий нашей Республики наиболее приемлемым является кислотный метод. Поэтому наши исследования направлены на получение нитрата цинка из использованного цинкового сырья кислотным выщелачиванием. При этом протекают следующие реакции:



Для исследований в лабораторных условиях были проведены испытания по растворению отработанного поглотителя ГИАП-10 состава (масс. %): ZnO – 74,55; S – 11,83; C – 6,37; MgO – 5,78; Al_2O_3 – 0,61; CaO – 0,43; пп – 0,14 в азотной кислоте на установке, состоящей: из реактора (трехгорлая колба), электрического мешалка, обратного холодильника, делительной воронки и электрическая плитка с водяном баням.

В реактор (трехгорную колбу) на 500 мл помещали отработанной поглотитель ГИАП-10, за тем устанавливали электрической мешалки, обратной холодильник, длительной воронки и поставили устройству на водяной бани. Из капельной воронки при интенсивном перемешивании постепенно добавляли HNO_3 пересчеты на вещество, таким образом, чтобы температура реакционной смеси не превышала. Реакционный смесь интенсивно перемешивали и нагревали счет нагрева водяной бани.

Для уменьшения потерь влаги заглушали отверстие в реакторе, куда подавалась азотная кислота. Во второе отверстие устанавливали обратный холодильник (рис).

**Рис. Схема лабораторной установки**

1-электрическая плитка; 2- водяная баня; 3- стеклянный реактор; 4- делительная воронка; 5-обратный холодильник; 6- электрическая мешалка; 7-штатив.

Полученные растворы выщелачивания анализировали на содержание цинка известными методами химического анализа [8, с. 6].

Результаты и обсуждение. Изучено влияние концентрации и нормы азотной кислоты, температуры и продолжительности процесса на степень извлечения цинка в растворы азотной кислоты. В таблице 2 приведены данные влияния концентрации азотной кислоты на степень извлечения цинка из отработанного адсорбента.

Исследовано влияние концентрации кислоты 20-56% при постоянных других параметрах - нормы азотной кислоты 120% от стехиометрии, температуры 95°C и продолжительности процесса выщелачивания 3 час. Выявлено, что максимальная степень извлечения цинка в раствор 91,18% достигается при концентрации азотной кислоты 30%.

Таблица-2

Влияние концентрации азотной кислоты на степень извлечения цинка из отработанных цинковых адсорбентов

№	C_{HNO_3} , %	Химический состав, масс. %					Степень извлечения ZnO , %
		ZnO	MgO	Al_2O_3	CaO	SO_3	
1	20	6,64	0,78	0,08	0,06	0,62	65,58
2	30	13,14	1,11	0,12	0,08	1,22	91,18
3	40	10,09	1,34	0,14	0,10	0,94	58,39
4	50	11,30	1,59	0,17	0,12	1,05	54,87
5	56	11,45	1,74	0,18	0,13	1,07	51,02

В таблице 3 приведены данные влияния нормы азотной кислоты на степень извлечения цинка в 30% раствор азотной кислоты. Установлено, что максимальная степень извлечения цинка достигается при норме 120% и более.

Таблица-3

Влияние нормы азотной кислоты на степень извлечения цинка

№	Норма, %	Химический состав, масс. %					Степень извлечения ZnO, %
		ZnO	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃	
1	80	8,25	1,55	0,16	0,12	0,77	41,12
2	90	11,03	1,41	0,15	0,11	1,03	60,39
3	100	12,31	1,30	0,14	0,10	1,15	73,40
4	110	12,78	1,20	0,13	0,09	1,19	82,49
5	120	13,14	1,11	0,12	0,08	1,22	91,18
6	130	12,32	1,04	0,11	0,08	1,15	91,62

Так, если при норме 120% и постоянстве других параметров степень извлечения составляет 91,18%, то при норме 130% от стехиометрии она составляет 91,62%. Увеличение нормы кислотного реагента свыше 120% приводит к повышению степени извлечения цинка повышается на 0,34%, что нежелательно. Оптимальной нормой кислоты является 120%.

Исследования продолжительности процесса выщелачивания показали, что увеличение времени выщелачивания с 1 до 5 часов 30% азотной кислотой при норме кислоты 120%, температуре 95°C повышает степень извлечения цинка из отработанных цинковых адсорбентов с 25,57% до 91,47% (табл. 4).

Таблица-4

Влияние время продолжительности процесса на степень извлечения цинка

№	время, мин	Химический состав жидкой фазы, масс %				Степень извлечения, %
		ZnO	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	
1	60	3,17	0,95	0,09	0,06	25,57
2	120	8,78	1,02	0,10	0,06	60,95
3	180	13,14	1,10	0,11	0,07	91,18
4	240	13,17	1,12	0,11	0,08	91,39
5	300	13,66	1,16	0,12	0,09	91,47

Температура оказывает существенное влияние на степень извлечения цинка из отработанных адсорбентов (табл. 5). Таким образом, при температуре выщелачивания 55°C степень извлечения составляет 60,10%, при 85°C 83,67% и при 95°C достигает 91,18%. Для достижения максимального извлечения цинка из отработанных цинковых адсорбентов необходимо повысить температуру свыше 95°C.

Таблица-5

Влияние температуры на степень извлечения цинка

№	t, °C	Химический состав жидкой фазы, масс %				Степень извлечения, %
		ZnO	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	
1	55	8,65	1,11	0,12	0,08	60,10
2	65	9,71	1,11	0,12	0,08	67,45
3	75	10,81	1,11	0,12	0,08	75,06
4	85	12,05	1,10	0,12	0,07	83,67
5	95	13,14	1,10	0,11	0,07	91,18

Выводы и рекомендации. Таким образом, проведенные исследования по выщелачиванию цинка из отработанных цинковых адсорбентов азотной кислотой показали возможность получения растворов нитрата цинка. Оптимальными параметрами являются концентрация азотной кислоты 30%, норма не менее 120% от стехиометрии и продолжительность процесса не менее 3 часа при температуре 90-95°C. При этом степень извлечения цинка составляет 91,18%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tavashov Sh.Kh., Dadakhodjaev A.T., Mirzakulov Kh.Ch., Recycling of zinc oxide scavengers // AJMR: asian journal of multidimensional research. – India - 2020. - № 9(3) – p. 152-159.
2. Тавашов Ш.Х., Мирзакулов Х.Ч., Дадаходжаев А.Т.. Поглоти́тели сернистых соединений из отработанных катализаторов // Химическая технология и техника Материалы докладов 84-й научно-технической конференции, посвященной 90-летию юбилею БГТУ и Дню белорусской науки (с международным участием) 3-14 февраля. - Минск, Белоруссия - 2020. - С. 89-90.
3. Tavashov Sh.Kh., Dadakhodjaev A.T., Mirzakulov Kh.Ch.. Technology development production of a zinc oxide scavenger // ACADEMICIA: an international multidisciplinary research journal. – India - 2020. - №10(4) – p. 714-724.
4. Tavashov Sh.Kh., Farmanov B.I., Yorbobaev R., On the issue of intensifying the processing of spent zinc absorbers // Journal For Innovative Development in Pharmaceutical and Technical Science (JIDPTS). – India - 2021. - №4(4) – p. 5-8.
5. Tavashov Sh.Kh., Investigation of the Process of Obtaining Zinc Hydroxide Carbonate by Precipitation From a Solution of Zinc Nitric Acid with a Solution of Sodium Carbonate // Central asian journal of theoretical and applied sciences. – 2023. - №04(05) – p. 103-106.
6. Тавашов Ш.Х., Фарманов Б.И., Дадаходжаев А.Т. Исследование процесса получения нитрата цинка из отработанных цинковых катализаторов // Universum: Технические науки: электрон. научн. журнал. – Москва - 2021. – №10(91) - С. 28-31.
7. Tavashov Sh.X., Farmanov B.I. Research of the preparation of an absorber based on zinc oxide // International journal of advanced research in science, engineering and technology. – India - 2021. - № 7(52) - p. 18324-18327.
8. ГОСТ 202-84. Технические условия. Белила цинковые. ИПК Издательство стандартов, Москва 2001. 6-7 с.



UDC: 547.831.1

Feruz TUKHSANOV,

Samarkand State University named after Sh. Rashidov, assistant

E-mail: boburabdumajid@gmail.com

Ilyos RUZIYEV,

Samarkand State University named after Sh. Rashidov, assistant PhD

E-mail: ruziyev1978@inbox.ru

Based on the review Doctor of Chemistry Kh. Bozorov, professor of SamSU named after Sh. Rashidov

KABACHNIK-FIELDS REACTIONS WITH 2,3-TRIMETHYLENE-1,2,3,4- TETRAHYDROHINAZOLON-4

Annotation

In the article synthesized 2,3-trimethylene-3,4-dihydrohinazolone from anthranilic acid and pyrrolidone-2 in the presence different agents, such as PCl_5 , $POCl_3$. Its reduction reaction with $NaBH_4$ carrying out. Obtained 2,3-trimethylene-1,2,3,4-tetrahydrohinazolone this three-component coupling of a carbonyl, an amine and a hydrophosphoryl compound leads to α -aminophosphonates, phosphorous acid-formaldehyde; aldehydes in three component system; aminomethylphosphonic acid synthesis based on kabachnik-filds reaction. 2,3- trimethylene-3,4-dihydrohinazolone 55% da product obtained. The reason of low reaction yield was studied. Structures were confirmed using IR and 1H NMR spectroscopies. Obtained product reduced using $NaBH_4$ and 2,3-trimethylene-1,2,3,4-tetrahydrohinazolone synthesis was carried out with high yield. 2,3- trimethylene-1,2,3,4-tetrahydrohinazolone and respective aminophosphonic acids were synthesized in three component system with high yield.

Keywords: 2,3-trimethylene-3,4-dihydrohinazolone, 2,3-trimethylene-1,2,3,4-tetrahydrohinazolone, anthranilic acid, pyrrolidone-2, Kabachnik-Filds reactions & IR spectra

2,3-TRIMETILEN-1,2,3,4- TETRAGIDROXINAZOLON-4 BILAN FOSFIT KISLOTANING KABACHNIK-FILDS REAKSIYALARI

Annotatsiya

Maqolada 2-aminobenzoy kislotasi va pirrolidon-2 dan turli xil moddalar, masalan, PCl_5 , $POCl_3$ ishtirokida 2,3-trimetilen-3,4-digidrobenzo[2,3-d]pirimidin-4-on sintez qilingan. Uning $NaBH_4$ bilan qaytarilish reaksiyasi amalga oshirilgan. Olingan 2,3-trimetilen-1,2,3,4-tetragidrobenzo [2,3-d]pirimidin-4-on - karbonil, amin va gidrofosforil birikmasining uch komponentli birikmasi α -aminofosfonatlarga olib keladi, fosfat kislotasi-formaldegid; uch komponentli sistemadagi aldegidlar; aminometilfosfon kislotasi sintezi kondensatsiya reaksiyasiga asoslangan. 2,3- trimetilen-3,4-digidrobenzo[2,3-d]pirimidin-4-on 74% da mahsulot olindi. Reaksiya mahsulotining unumi qayta sintezlarda oshirildi. Tuzilmalar IR va 1H NMR spektroskopiyalari yordamida tasdiqlangan. $NaBH_4$ yordamida qaytarilgan va 2,3-trimetilen-1,2,3,4-tetragidrobenzo[2,3d]pirimidin-4-on sintezidan olingan mahsulot yuqori unum bilan amalga oshirildi. 2,3-trimetilen-1,2,3,4-tetragidrobenzo[2,3-d]pirimidin-4-on va tegishli aminofosfon kislotalar uch halqali molekula yuqori unum bilan sintez qilindi.

Kalit so‘zlar: 2,3-trimetilen-3,4-digidrobenzo[2,3-d]pirimidin-4-on, 2,3-trimetilen-1,2,3,4-tetragidrobenzo[2,3d]pirimidin-4-on, 2-Aminobenzoy kislotasi, pirolidon-2, Sintez reaksiyalari va IQ spektrlari.

РЕАКЦИИ КАБАЧНИК-ПОЛЕЙ С 2,3-ТРИМЕТИЛЕН-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОХИНАЗОЛОН-4

Аннотация

В статье синтезирован 2,3-триметилен-3,4-дигидрохиназолон из антралиновой кислоты и пирролидона-2 в присутствии различных агентов, таких как PCl_5 , $POCl_3$. Проведение реакции его восстановления с использованием $NaBH_4$. Получен 2,3-триметилен-1,2,3,4-тетрагидрохиназолон. Трехкомпонентное соединение карбонила, амина и гидрофосфорильного соединения приводит к α -аминофосфонатам фосфористой кислоты-формальдегида; альдегиды в трехкомпонентной системе; Синтез аминотилфосфоновой кислоты на основе реакции Кабачника-Филдса. Получен 2,3-триметилен-3,4-дигидрохиназолон 55% да продукта. Изучена причина низкого выхода реакции. Структуры подтверждены методами ИК-и ЯМР 1H -спектроскопии. Полученный продукт восстановлен с помощью $NaBH_4$ и синтез 2,3-триметилен-1,2,3,4-тетрагидрохиназолон проведен с высоким выходом. 2,3-триметилен-1,2,3,4-тетрагидрохиназолон и соответствующие аминотилфосфоновые кислоты синтезированы в трехкомпонентной системе с высоким выходом.

Ключевые слова: 2,3-триметилен-3,4-дигидрохиназолон, 2,3-триметилен-1,2,3,4-тетрагидрохиназолон, антралиновая кислота, пирролидон-2, реакции Кабачника-Филдса и ИК-спектры.

Introduction. In the world synthesis of new physiologically active derivatives of hinazolone and creation on their basis of modern medicinal facilities come with the use of high-tech. It is known that the anti-cancer drugs applied to date, destroying malignant cancer cells, simultaneously damage healthy cells.

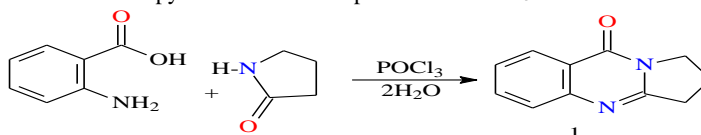
Representatives of hinazolones is preferentially operating anti-cancer drugs of palbocyclik, preparations of antibacterial action of pipemidic and piromid acids are worked out by the world scientists. These medical facilities promote practical interest in derivatives.

Organophosphorus compounds are ubiquitous in nature and find applications in the fields of agriculture, medicine, and industry [1-3]. Some organophosphorus compounds are important pesticides [4], bactericides [5-7], and antibiotics [5]. Phosphorus analogues of α -pyrones act as HIV protease inhibitors [8]. α -aminophosphonic acids constitute important motifs

among the organophosphorus compounds in medicinal chemistry due to their obvious structural similarities to α -amino acids [9,10]. Many natural and synthetic aminophosphonic acids and their ester and peptide derivatives display a wide range of biological activities [11,12], act as herbicides [13], enzyme inhibitors [14], and antibacterial [15,16] antiviral [10], and antitumor [17] agents, and may even be peptide mimics [18]

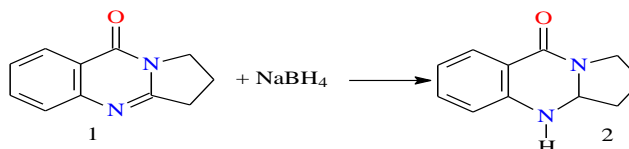
The most common synthetic route to α -aminophosphonic acids is via chemical manipulation of the corresponding α -aminophosphonates [19-21]. The hydrophosphonylation of imines is a widely used method for the synthesis of α -aminophosphonates [19-27]. This is achieved by one of two pathways: (I) in a two-component fashion known as the Pudovik reaction [28,29] or (II) by the Kabachnik-Filds reaction [22, 23, 30, 31] which combines in situ formation of imine by condensation of amines with an aldehyde or ketone and an hydrophosphonylation step [32]. One-pot Kabachnik-Filds reaction can be promoted by acidic or basic catalysts, microwave irradiation, or by heating [33]. Due to the above-mentioned factors, in this paper we reported the synthesis of α -aminophosphonates with high yield using a recyclable catalyst for applications in medicine and industry.

Materials and methods. Threecyclic 2,3-thremetilen-3,4-dihydrohinazon(1) was synthesized coming from anthranilic acid that was exposed to condensation with pyrrolidone-2 in the presence of POCl_3 .



Scheme 1: Synthesis of 2,3-trimethylene-3,4-dihydrohinazon-4

Yield of products of condensation with lactam row 2-aminotiophen-3-carboxylic, 2-aminobenzoyic (antranilic) and 2-aminopyridin-3-carboxylic acids go down. So, if 2,3-thremetylentieno[2,3-d]-pyridin-4-one is got with 81% yield, and 2,3-polymetylen-3,4-dihydrohinazon - with 56-70% yield, in the cases of 2,3-thremetylenhinazon (1) he made a 35%. This fact explained by that π -electron a surplus tiophenic ring facilitates, and π -deficit bhynzol ring hampers flowing of this condensation. In infrared spectrum 1 there are absorptions bands characteristic for amido carbonyl groups ($\text{N}-\text{C}=\text{O}$) in area of 1683 cm^{-1} , and absorption bands of $\text{C}_2=\text{N}_1$ double bond show up in area of 1625 cm^{-1} . In ^1H NMR spectrum 1 (CDCl_3) aromatic protons are observed in the weak fields at 7.31-7.34 ppm in a kind duplicate of duplicates (^1H , dd, $J=4.6, 7.9$, H-6), 8.48-8.53 (^1H , ppm $J=2.0, 7.9$, H-5) and 8.86-8.89 (^1H , ppm, $J=2.0, 4.6$, H-7). Selective reduction of $\text{N}_1=\text{C}_2$ bonds. Reduction of 2,3-thremetylen-3,4-dihydro by the hinazon-4 (1) borhydrid of natrium in a spirit solution at boiling results in formation of 2,3-thremetylen-1,2,3,4-tetrahydrohinazon-4 (2). In this case, selective reduction goes $\text{N}_1=\text{C}_2$ to double bonds of anthranilic ring, and carbonyl group $\text{C}=\text{O}$ in position 4 remains.



Scheme 2. Reactions of 1 with NaBH_4

ESI-MS the spectrum of product of reaction gives a strong band of molecular $[\text{M}+\text{H}]$ ion at m/z 190, that specifies on molecular mass of this fragment 189, and along with ^1H NMR results spectral data leads to the molecular formula of $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$.

After reduction a 1 absorption band at 1625 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$) disappears in IR spectrum (2). The absorption band of carbonyl group at C_4 , that reveals at 1718 cm^{-1} (CO) in initial connection, is displaced toward lowfrequency areas (1654 cm^{-1}). Saturated N_1 appears as a result of selective restoration- C_2 bond (product of reduction 2).

In ^1H NMR spectrum 2 signals of protons α - and β - CH_2 of groups appear in area of 1.85-2.40 (4H) as multiplet, unlike initial bonds [3.20 (2H, trip, $J=7.9$, α - CH_2), 2.26 (2H, quar., β - CH_2).

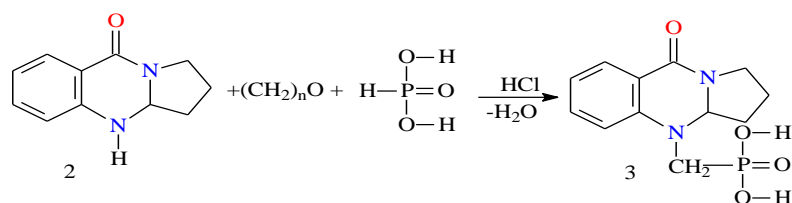
Signals of protons- CH_2 groups showing up in areas 3.59 (^1H , td, $J=8.6$; 2.9, γ a- CH_2) and 3.70 (^1H , m, γ e- CH_2) also differ from the signals of analogical protons in initial connection [4.16 (2H, t, $J=7.3$, γ - CH_2)].

Here becomes obvious circumstance that recovery of $\text{N}_1=\text{C}_2$ is connections to $\text{HN}-\text{CH}$ results in noticeable displacement of chemical changes of protons of methylene groups toward the strong fields. Found out also substantial displacement of signals of protons of pyridinic ring after reduction. So, in initial step they appear at ppm: 7.34 (^1H , dd, $J=4.6, 7.9$, C6-H), 8.53 (^1H , dd, $J=2.0, 7.9$, C5-H), 8.89 (^1H , dd, $J=2.0, 4.6$, C7-H), accordingly; and in the product of renewal the same protons are observed in areas: 6.74 (^1H , dd, $J = 5.0$; 7.6, C6- H), 8.06 (^1H , dd, $J=1.8$; 7.4, C5 - H) and 8.10 (^1H , dd, $J=1.8$; 5.0, C7-H), accordingly; i.e. and here is displacement of chemical changes of protons toward the strong fields. Proton of asymmetric carbon of C2-H found out at 5.10.

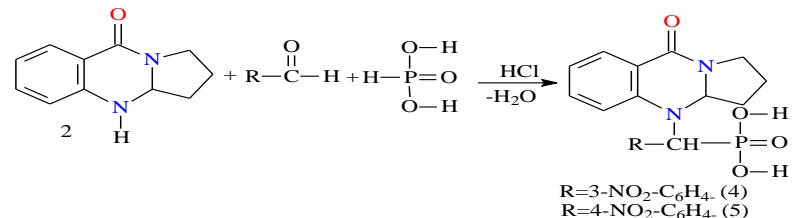
In the initial experiments, the one-pot, three-component reaction of 2,3-trimethylene-1,2,3,4-dihydrohinazon-4, p and m-nitro-benzaldehyde, and phosphorous acid was chosen as the model reaction to optimize the reaction conditions. In the present work, the procedures followed for the synthesis of α -aminophosphonates are conventional shown in Table-1, entries 3-5. The products α -aminophosphonates were obtained by solvent-free microwave irradiation of aldehyde, amine, and phosphorous acid for 1 min. In toluene, without any catalyst, the product formed was in a good yield.

Thin layer chromatography (TLC) was employed to monitor reaction progress and to determine the purity of the products. The reaction was carried out using catalytic amount of HCl , in toluene for 30 min. All the title compounds are readily soluble in polar organic solvents.

The IR spectra of compounds (3-5) showed the $\text{N}-\text{CH}_2$ band in the range of 1550 cm^{-1} . The sharp band observed in the range $1240-1291\text{ cm}^{-1}$ is due to the $\nu\text{P}=\text{O}$, and a band for $\text{P}-\text{C}$ stretching occurred in the range $740-770\text{ cm}^{-1}$. All the stretching frequencies are compiled in Table 2. ^1H NMR spectra of the compounds (3-5) were recorded in the $\text{DMSO}-d_6$ solvent. The aromatic protons of α -aminophosphonic acids appeared as a multiplet in the region δ 6.15-8.69. The $\text{P}-\text{C}-\text{H}$ group proton resonated as a multiplet in the range δ 3.77-4.86.



Scheme 3. Reaction with Paraformum



Scheme 4. Reaction with Aromatic Aldehyde

Table 1: Reaction time and percentage yield of 2 in Different Reaction Condition

Entry	Catalyst used	Reaction condition	Reaction time	yield
3	HCl	Toluene/reflux	3	83
4	HCl	Toluene/reflux	3	86
5	HCl	Toluene/reflux	3	89

In toluene, without any catalyst, the product formed was in a good yield, but the time taken was 4 to 5 h, which is considerably longer.

Table 2: Elemental Analysis and IR data of Compounds (1-5)

№	Mol. formula	Elemental analysis found (Calc)			IR spectral data in cm ⁻¹			
		C	H	N	C=O	P=O	P-O	P-C
1	C ₁₀ H ₉ N ₂ O	68,46	4,96	24,55	1718			
2	C ₁₀ H ₁₁ N ₂ O	66,28	5,81	22,56	1760			
3	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₄ P	54,65	4,92	16,74	1695	1210	1040	751
4	C ₁₈ H ₂₀ N ₃ O ₄ P	50,16	4,61	14,46	1670	1268	1070	745
5	C ₁₈ H ₂₀ N ₃ O ₄ P	50,16	4,61	14,46	1685	1263	1030	763

EXPERIMENTAL DETAILS.

Synthesis of hydrochloride of 2,3-trimethylene-3,4-dihydrohinazolon-4 (1).

POCl₃ (90 ml) was dropped to mixture of anthranilic acid (65.3 g, 0.47 mol) and pyrrolidone-2 (47.94 g, 0.564 mol) by stirring at room temperature. Reaction mixture heated at 80-90°C for 4 hours, cooled to room temperature and added 100 ml water. Aqueous solution worked up by 5% NaOH solution to pH 7.5-8. Extracted by chloroform (3x100 ml) and organic phase dried with Na₂SO₄, filtrated and evaporated solvent. Yield of compound 1 is 30.76 g (35%), m.p. 139-140°C. R_f 0.48 (10:1 chloroform-methanol).

To solution of a 28,05 g (0,15 mol) 2,3 - trimethylene - 3,4 - dihydrohinazolon- 4 (1) in 350 mls of alcohol added a 30 g (0,78 mol) of sodium borohydride. Reaction mixture was boiled on water bath during 3H and left on a 1 twenty-four hours. A solvent was driven away, remaining product was dissolved in water and left for 1 hour. Falling out sediment was filtered washed 3 times water, dried and recrystallized from a hexane. Yield of compound 2 is 28.35 g (91%), m.p. 140-142°C. R_f 0.58 (10:1 chloroform-methanol).

Synthesis of compound 3. A mixture of paraphorm (0.005 mol), 2,3-trimethylene-1,2,3,4-tetrahydrohinazolon-4 (0.005 mol) and phosphide acid in dry toluene was stirred for 10 min at room temperature. Then the temperature was raised to reflux for 5H. The reaction was monitored by TLC. After completion of the reaction, toluene was removed by distillation and the residue was purified using column chromatography (5:4, benzene : hexane). Yield of compound 3 is 1.124g (80%), m.p. 167-169°C. R_f 0.4 (5:4, benzene:hexane).

Synthesis of compound 4. A mixture of m-nitrobenzaldehyde (0.005 mol), 2,3-trimethylene-1,2,3,4-tetrahydrohinazolon-4 (0.005 mol) and phosphide acid in dry toluene was stirred for 10 min at room temperature. Then the temperature was raised to reflux for 5H. the reaction was monitored by TLC. After completion of the reaction, toluene was removed by distillation and the residue was purified using column chromatography (5:4, benzene : hexane). Yield of compound 4 is 1.76 g (87%), m.p. 167-169°C. R_f 0.52 (5:4, benzene:hexane).

Synthesis of compound 5. A mixture of p-nitrobenzaldehyde (0.01 mol), 2,3-trimethylene-1,2,3,4- tetrahydrohinazolon-4 (0.01 mol) and phosphide acid in dry toluene was stirred for 10 min at room temperature. Then the temperature was raised to reflux for 5H. the reaction was monitored by TLC. After completion of the reaction, toluene was removed by distillation and the residue was purified using column chromatography (5:4, benzene : hexane). Yield of compound 5 is 1.78g (88%), m.p. 167-169°C. R_f 0.4 (5:4, benzene:hexane).

Conclusions. The new method of preparation of 2,3-threemytilen-1,2,3,4-tetrahydrohinazolon-4 condensation of anthranilic acid with lactam.

Carries out selective renewal of N₁=C₂ double bonds of 2,3-threemytilen-1,2,3,4- tetrahydrohinazolon-4. The synthesis of new α-aminophosphonic acid was achieved in high yields through a one-pot three- component reaction process, a Kabachnik-Filds reaction. It involves the reactions among 2,3-trimethylene-1,2,3,4- tetrahydrohinazolon-4, substituted aromatic aldehydes, and phosphorous acid in dry toluene at reflux temperature. Their structures were determined by elemental analysis IR, 1H-NMR, and mass spectral data.

REFERENCES

1. E. Breuer, The Chemistry of Organophosphorus Compounds, vol. 4, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 1996.

2. Srinivasulu K., Anilkumar M., Nagaraju C., and Reddy C.S. "Synthesis and bioactivity of some new 2 substituted 3,4-dihydro-1-(9H-carbazol-4-yloxy)methyl-3-[2-(2-methoxyphenoxy)ethyl]-1,3,2λ5-oxazaphosphole 2-oxides, sulfides and selenides," *Arkivoc*, vol. 2007, no. 14, pp. 100-109.
3. Prakasha T.K., Day R.O., and Holmes R.R., "New class of bicyclic oxyphosphoranes with an oxaphosphorinane ring: Molecular structures and activation energies for ligand exchange," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 116, no. 18, pp. 8095-8104, 1994.
4. Fest C. and Schmidt K.J., *The Chemistry of Organophosphorus Pesticides*, vol. 12, Springer, 1982.
5. Bhatia M.S. and Pawanjit P., "Phosphorus containing heterocycles as fungicides: synthesis of 2,2' diphenylene chlorophosphonate and 2,2' diphenylene chlorothiophosphonate", *Experientia*, vol. 32, no. 9, p. 1111, 1976.
6. Manne P.N., Deshmukh S.D., Rao N.G.V., Dodale H.G., and Tikar S.N., "Efficacy of some insecticide against *Helicoverpa armigera*", *Pestology*, vol. 34, p 65, 2000.
7. Hendlin D., Stapley E. O., Jackson et al M. "Phosphonomycin, a new antibiotic produced by strains of *Streptomyces*", *Science*, vol. 166, no. 3901, pp. 122-123, 1969.
8. Polozov A.M. and Cremer S.E., "Synthesis of 2H-1,2-oxaphosphorin 2-oxides", *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 646, no. 1-2, pp. 153-160, 2002.
9. Kukhar V.P. and Hundson H.R., *Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids: Chemistry and Biological Activity*, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 2000.
10. Huang J. and Chen R., "HYPERLINK an overview of recent advances on the synthesis and biological activity of αaminophosphonic acid derivatives", *Heteroatom Chemistry*, vol. 11, pp.480-492, 2000.
11. Quin L.D., *A Guide to Organophosphorus Chemistry*, vol. 11, Wiley, New York, NY, USA, 2000.
12. Hiratake J. and ODA J., "Aminophosphonic and aminoboric acids as key elements of a transition state analogue inhibitor of enzymes," *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, vol. 61, no. 2, pp. 211-218, 1997.
13. Xiao L. X., Li K., and Shi D. Q., "A Convenient Synthesis and Herbicidal Activity of N-phosphonoalkylpyrazolo[4,3- e][1,2,4]-triazolo[1,5-d]pyrimidines," *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, vol. 183, no. 12, pp. 3156-3165, 2008.
14. Allen M. C., Fuhrer W., Tuck B., Wade R., and Wood J. M., "Renin inhibitors. Synthesis of transition-state analogue inhibitiros containing phosphorus acid derivatives at the scissile bond," *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 32, no. 7, pp. 1652-1661, 1989.
15. Atherton F. R., Hassall C. H., and Lambert R. W., "Synthesis and structure-activity relationships of antibacterial phosphonpeptides incorporating (1-aminoethyl) phosphonic acid and (aminomethyl) phosphonic acid," *journal of medicinal chemistry*, vol. 29, no. 1, pp. 29-40, 1986.
16. Pratt R. F., "Inhibition of a class C β-lactamase by a specific phosphonate monoester," *Science*, vol. 246, no. 4932, pp. 917-919, 1989.
17. Lavielle G., Hautefaye P., Schaffer C., Boutin J. A., Cudenneq C. A., and Pierre A., "New α-amino phosphonic acid derivatives of vinblastine: chemistry and antitumor activity," *Journal of medicinal chemistry*, vol. 34, no. 7, pp. 1998-2003, 1991.
18. Kafarski P. and Lejczak B., "Biological activity of aminophosphonic acids," *phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, vol. 63, no. 1-2, pp. 193-215, 1991.
19. Ria V. and Namboothiri I. N. N., "Enantioselective conjugate addition of dialkyl phosphites to nitroalkenes," *Tetrahedron Asymmetry*, vol. 19, 20, pp. 2335-2338, 2008.
20. Kuliszewska E., Hanbauer M., and Hammerschmidt F., "preparation of α-aminobenzylphosphonic acids with a stereogenic quaternary carbon atom via microscopically configurationally stable α-aminobenzylolithiums," *Chemistry A*, vol. 14, no. 28, pp. 8603-8614, 2008.
21. Coeffard V., Beaudet I., Evain M., Grogneq E. Le, and Quintard J. P., "Preparation and transmetallation of enantioenriched α-aminoorganostannanes derived from N-boc phenylglycinol: *Organic Chemistry*, vol. 2008, no. 19, pp. 3344-3351, 2008.
22. Cherkasov R. A. and Galkin V. I., "The Kabachnik-fields reaction: synthetic potential and the problem of the mechanism," *Russian Chemical Reviews*, vol. 67, no. 10, pp. 587-882, 1998.
23. Zefirov N. S. and Matveeva E. D., "Catalytic Kabachnik-Fields reaction: new horizons for old reaction," *ARKIVOC*, vol. 1, no. 11, pp. 1-17, 2008.
24. Jacquier R., Hassani M. L., Petrus C., and Petrus F., "Asymmetric synthesis of 1-aminoalkylphosphonic acids," *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, vol. 81, no. 1-4, pp. 83-87, 1993.
25. Jommi G., Miglierini G., Pagliarin R., Sello G., and Sisti M., "Studies toward a model for predicting the diastereoselectivity in the electrophilic amination of chiral 1,2,3-oxazaphospholanes," *Tetrahedron*, vol. 48, no. 35, pp. 7275-7288, 1992.
26. Chakraborty, S. U. B. H. A. B. R. A. T. A., Mukerjee S., and Mukerjee S., "Effect of yttrium doping on the properties of bismuth ferrite: a review." *IJSST 3.1* (2013): 1-10.
27. Hannesian S. and Bennani Y., "Electrophilic amination and azidation of chiral α-alkyl phosphonamides: asymmetric syntheses of α-amino α-alkyl phosphonic acids," *Synthesis*, vol. 1994, no. 12, pp. 1272-1276, 1994.
28. Denmark S. E., Chatani N., and Pansare S. V., "Asymmetric electrophilic amination of chiral phosphorus-stabilized anions," *Tetrahedron*, vol. 48, no. 11, pp. 2191-2208, 1992.
29. El-Hashash, Maher A., And Sameh A. Rizk. "Behaviour Of 4-(4-Acetylamino-phenyl)-4-Oxo-But-2-Enoic Acid Towards Carba-And Aza-Nucleophiles And Some Reaction With The Products." *Technology (Ijcp)* 3.2 (2013): 1-12.
30. Pudovik A. N., "New method of synthesis of esters of phosphonocarboxylic acids and their derivatives," *Doklady Akademii Nauk*, vol. 85, pp. 349-351, 1952.
31. Pudovik A. N. and Konovalova I.V., "Addition reactions of esters of phosphorus (III) acids with unsaturated systems," *Synthesis*, vol. 1979, no. 2, pp. 81-96, 1979.
32. Kabachnik M. I. and Medvel T. Y., "New synthesis of aminophosphonic acids," *Doklady Akademii Nauk*, vol. 83, pp. 689-692, 1952.
33. Fields E. K., "The synthesis of esters of substituted amino phosphonic acids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 74, no. 6, pp. 1528-1531, 1952.
34. Wiemer D. F., "Synthesis of nonracemic phosphonates," *Tetrahedron*, vol. 53, no. 49, pp. 16609-16644, 1997.
35. Ranu B. C. and Hajra A., "A simple and green procedure for the synthesis of α-aminophosphonate by a one-pot threecomponent condensation of carbonyl compound, amine and diethyl phosphite without solvent and catalyst," *Green Chemistry*, vol. 4, no. 6, pp. 551-554, 2002.

УДК: 66.097.661.961

Бехзод ФАРМАНОВ,
доцент Каршинский инженерно-экономический институт
E-mail: behzod_9900@bk.ru

На основе отзыва доцент КИЭИ, к.т.н. Росилов М.С.

CATALYST CARRIERS FOR NATURAL GAS PRIMARY REFORMING AND THEIR GEOMETRY

Annotation

Without nitrogen fertilizers such as ammonium nitrate, urea, ammonium sulfate, it is impossible to meet the needs of the population of our planet for food products. Their production is related to the purification of sulfur compounds in natural gas by absorption into zinc absorbers. Every year, in the process of cleaning natural gas from sulfur compounds, a large amount of waste zinc absorbers of the GIAP brand is produced. Due to the low production of zinc in the country and its high cost, serious attention is paid to the use of industrial catalysts produced in recent years as secondary raw materials.

Keywords: Synthesis gas, carrier, catalyst, spinel, aluminum, nickel, calcium and magnesium.

TABIIY GAZNI BIRLAMCHI ISLOH QILISH UCHUN KATALIZATOR TASHUVCHILAR VA ULARNING SHAKLI

Annotatsiya

Dunyoda ammiakli selitra, karbamid, ammoniy sulfat kabi azotli o'g'itlarsiz sayyoramiz aholisining oziq-ovqat mahsulotlariga bo'lgan ehtiyojini qondirib bo'lmaydi. Ularning ishlab chiqarilishi tabiiy gaz tarkibidagi oltingugurtli birikmalarni rux absorberlariga yuttirish orqali tozalash bilan bog'liq. Har yili tabiiy gazni oltingugurt birikmalaridan tozalash jarayonida katta miqdorda GIAP markali chiqindi rux absorberlar hosil bo'ladi. Mamlakatda rux ishlab chiqarishning kamligi, uning qimmatligi tufayli keyingi yillarda ishlab chiqarilgan sanoat katalizatorlaridan ikkilamchi xom ashyo sifatida foydalanishga jiddiy e'tibor qaratilmoqda.

Kalit so'zlar: Sintez gaz, tashuvchi, katalizator, shpinel, alyuminiy, nikel, kaltsiy va magniy.

НОСИТЕЛИ КАТАЛИЗАТОРОВ ПЕРВИЧНОГО РИФОРМИНГА ПРИРОДНОГО ГАЗА И ИХ ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМА

Аннотация

Без азотных удобрений, таких как аммиачная селитра, мочевина, сульфат аммония, невозможно обеспечить потребности населения нашей планеты в продуктах питания. Их производство связано с очисткой сернистых соединений в природном газе путем абсорбции в цинковых поглотителях. Ежегодно в процессе очистки природного газа от соединений серы образуется большое количество отходов цинковых поглотителей марки ГИАП. В связи с низким производством цинка в стране и его высокой стоимостью серьезное внимание уделяется использованию промышленных катализаторов, произведенных в последние годы, в качестве вторичного сырья.

Ключевые слова: Синтез-газ, носители, катализатор, шпинель, алюминия, никеля, кальция и магния.

Введение. В настоящее время в мире ведутся научные исследования по синтезу катализаторов с высокой прочностью, низким гидравлическим сопротивлением и удельной поверхностью. В этом плане особое внимание уделяется созданию технологии производства собственных высокоэффективных и прочных катализаторов на основе переработки отработанных промышленных катализаторов; разработка технологии извлечения никеля из отработанных промышленных катализаторов; технологии получения высокопрочных носителей катализаторов риформинга и научные основы получения никельсодержащего катализатора на высокопрочном носителе.

Обзор литературы. Основными сырьевыми источниками для процесса синтез-газа являются уголь, природный газ и лёгкие углеводороды, вода и другие.

Схема синтез-газа широко применяются для получения широкого ряда продуктов нефтехимии, а также дизельных, бензиновых и керосиновых фракций (рис. 1).

Производство метанола является одним из основным потребителем синтез-газа, что входит в состав десяти основных химических продуктов [1]. Метанол является сырьевым материалом для синтеза ценных органических соединений, таких как метилтретбутиловый эфир, диметилловый эфир, формальдегид, олефины и др. [2].

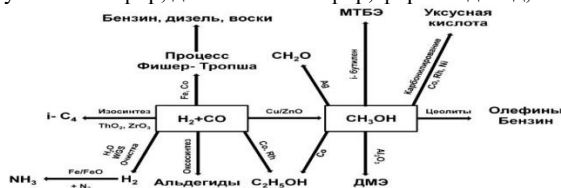


Рисунок 1. Основные направления по применению схемы синтез - газа.

Основное количество синтез-газа расходуется на синтез водорода. Главным потребителем водорода является производство аммиака. Другая его часть используется на нефтехимии для облагораживания нефтяного сырья, в процессах гидроочистки (очистка от серо- и азотсодержащих соединений), гидрокрекинга и других гидрогенизационных процессах, например получение бензина, дизельного и реактивного топлива.

Паровой риформинг - это процесс получения водорода и синтез-газа путем взаимодействия пара и углеводородов в реакторе-реформере при повышенных температурах в присутствии металл содержащих катализаторов. Для этого более подходящим термином подходит данный тип реакции, так называемой «оксигенолиз», что характеризует разрыв С-С и С-Н связей в результате взаимодействия углеводорода с кислородсодержащими частями.

Методика. Химический анализ исходных, промежуточных и конечных продуктов проводили известными методами [3; 280 с., 4; 448 с., 5; 1206 с.].

Содержание никеля определяли фотоколориметрическим методом, основанном на образовании комплекса никеля с димитилглиоксимом малиново-красного цвета (реактив Чугаева). Оптическую плотность растворов измеряли на фотоколориметре макрки ФЭК-3 с зеленым фотофильтром при длине волны 540 нм в кюветках толщиной 1 см.

Алюминий определяли фотоколориметрическим методом, основанном на образовании соединения алюминия с эриохромцианидом R, обладающим ярким красно-фиолетовым цветом. Оптическую плотность растворов измеряли при длине волны 530 нм.

Кальций и магний определяли комплексонометрическим методом, основанным на изменении окраски индикатора (флуорексона при определении кальция и кислотного хром темно-синего при определении магния) при взаимодействии ионов кальция и магния с трилоном Б.

Определение сульфатов проводили весовым методом, основанным на осаждении сульфатов хлористым барием в кислой среде и последующем взвешивании осадка.

Результаты исследований. Современные катализаторы нанесенного типа содержат 7,5÷14% NiO на керамическом корундовом носителе из α -Al₂O₃, применяемого в чистом виде или с добавками основного характера [6; С. 725-730].

Катализаторы нанесенного типа не чувствительны к обработке влажным паром. Они весьма термостабильны. В катализаторах фирмы "Haldor Topsoe" используется также носители на основе алюмомагниевого шпинели. Носители, используемые фирмами «Jonhson Matthey» и «Sud-Chemic», состоят из алюмината кальция.

Моноалюминат кальция - СаО- Al₂O₃ можно получить сухим способом по технологии института НИИЦемент реакцией известняка с глиноземом при 1480÷1520°C. Однако удельная поверхность моноалюмината кальция, полученного сухим способом, не превышает 2÷4 м²/г, механическая прочность - 200÷230 кг/см².

Обработкой моноалюмината кальция в различных реакционных средах получены носители и адсорбенты с развитой удельной поверхностью и высокой механической прочностью.

Показано, что по мере гидратации моноалюмината кальция одновременно будет возрастать удельная поверхность и механическая прочность.

Галлюмины, полученные гидратацией моноалюмината кальция имеют поверхность до 260 м²/г, однако сведения о термоустойчивости галлюминов при температуре выше 1000÷1100°C отсутствуют.

Работа посвящена разработке и внедрению технологии производства корундового носителя с насыпной плотностью 0,90÷0,98 кг/дм³, водопоглощением 19÷21,7%, массовой долей Al₂O₃ - 99,5÷99,7%. Опытные партии носителя в количестве 111 т поставлены ОООНПК «Алвиго-КС» в 2001-2004 гг.

Изучено влияние количества Са-содержащего компонента, способа ведения и режимов термообработки корундового носителя катализатора на его свойства. Получен корундовый носитель с добавкой Са-содержащего компонента со следующими показателями свойств: водопоглощение - 23÷24%, предел прочности при сжатии 520÷680 кг/см², удельная поверхность - 2 м²/г. Исходным материалом служил глинозем с определенным содержанием α -Al₂O₃ и гидроксида алюминия в форме гидрагилита.

Добавка СаО способствует повышению прочности до 500÷600 кг/см², при этом водопоглощение находится на уровне 22÷24%, что связано с образованием алюминатов кальция. Корундовый носитель марки ЖК по ТУ 26,2-0019053-232-2003 с вышеперечисленными показателями свойств поставляется для использования на нефтехимических предприятиях. Алюмокальциевый носитель с высокоразвитой удельной поверхностью - 100÷200 м²/г и микропористой структурой можно получить обработкой водой алюминатов кальция.

Таблица 1

Цемент «Талюм» является алюмокальциевым цементом и по фазовому и механическому составу близок высокоглиноземистому цементу

Химический состав, %					Фазовый состав, %			S уд.	
СаО	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₂	Моноалюм. кальция Са	Диалюм. кальция	Корунд	м ² /г	
20,9	78,2	0,48	0,01	0,08	0,33	21	71	7	0,284

Многие авторы предлагают талюм обрабатывать водой и прокалывать при 40°C в течение 5 часов. Обработку - гидратацию талюма проводят при непрерывном перемешивании с водой при соотношении талюм: вода = 1:5 подъемом температуры от комнатной до 80°C в течение 1 часа и далее при 80°C - в течение 2 часов.

В 1980-85 гг. в ГИАП были разработаны и испытаны в опытно-промышленном масштабе катализаторы шахтной конверсии углеводородных катализаторов марок ГИАП-29 и ГИАП-30.

Для приготовления носителя был использован глинозем с добавкой 27% древесной муки и связующего раствора. Связующий раствор готовится смесь из азотно-кислого водного кальция (10%), азотной кислоты с концентрацией 45÷47% (14%) и конденсата (14,7%).

Температура прокалики 1300÷1380°C, продолжительность прокалики после достижения 1300°C составила 4 часа. В составе прокаленного носителя катализатора ГИАП-29/30 содержится 99% корунда (α -Al₂O₃); 0,25% СаО; 0,14% TiO; 0,21% SiO₂; 0,20% Fe₂O₃; 0,2% (Na₂O + K₂O). При этом на рентгенограмме обнаружено небольшое количество алюмината кальция СаО•6Al₂O₃, что повлияло на влагопоглощаемость

и механическую прочность носителя, средняя влагопоглощаемость составила $26,4 \pm 30,1\%$, а механическая прочность - $2 \pm 215,9$ кг/см².

Заслуживает внимание носитель на фарфоровой основе, в частности электротехнического фарфора, отличающегося от обычного фарфора высоким содержанием глины.

Геометрическая форма носителей [7; pp. 264-266]. Снижение гидравлического сопротивления в слое катализатора и одновременное повышение геометрической и удельной поверхности гранул катализаторов позволяют резко повысить производительность агрегатов, или при сохранении нагрузки по газу, снизить затраты на компрессию, значительно увеличить срок службы реакционных труб. Поэтому наиболее эффективными и перспективными являются нанесенные катализаторы сложной геометрической формы - многодырчатые цилиндры с числом отверстий от 4 до 7, однодырчатые цилиндры с наружными канавками, четырехдырчатые цилиндры с наружными канавками и др.

Например, имеется информация о разработке в ГИАП в 1988-90 гг катализатора первичного риформинга на многодырчатом носителе произведенной ВНР. Сопротивление печи на этом катализаторе на 25% меньше, чем на кольцевидном катализаторе ГИАП-19.

При соотношении тальк, каолин и глинозем, которые по содержанию окислов соответствует составу $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, после обжига при 1410°C получается карднеритовый фарфор с высокой термостойкостью и прочностью.

Катализаторы первичного риформинга на основе электротехнического фарфора изготавливают нанесением никеля напылением.

Оксид кальция с оксидом алюминия образует соединения $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, и др. в зависимости от соотношения $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ и температуры обжига. При соотношении $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 354:0,645$ инвариантная точка в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, соответствующая моноалюминату кальция, находится при температуре 1400°C . Следовательно, температура прокалики носителя с добавкой кальция должна быть не ниже 1400°C .

Для равномерного распределения кальция, рекомендуется добавлять кальций в виде раствора азотнокислого водного кальция. Совершенствованию катализаторов паровой конверсии углеводородных газов посвящены ряд изобретений.

Сравнение механической прочности образцов показали, что добавление $3,75 \pm 7,5\%$ MgO в шихту повышает механический прочность катализатора с 15,6 МПа до 24 МПа. Причём нанесение NiO методом пропитки из растворов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ дополнительно повышает механическую прочность ещё на 2 ± 4 МПа. Добавленный в шихту MgO образует с Al_2O_3 соединение MgAl_2O_4 . Следует отметить, что активный компонент катализатора - NiO также при прокалике образует твёрдый раствор с $2\text{Al}_2\text{O}_3$ в виде NiAl_2O_4 и повышает механическую прочность.

Таким образом, введением MgO в шихту носителя катализатора можно получить более прочный носитель.

Прочность катализатора, полученного на упрочненном носителе увеличивается до 24 МПа.

На рис. 2 приведена рентгенограмма готового никельсодержащего катализатора, на котором имеются интенсивные пики $4,65$ и $2,02\text{Å}$, характерные для MgAl_2O_4 , $2,85$ Å для $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2,43$ и $1,42\text{Å}$ для NiAl_2O_4 , $2,08\text{Å}$ для NiO, $1,55\text{Å}$ для $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

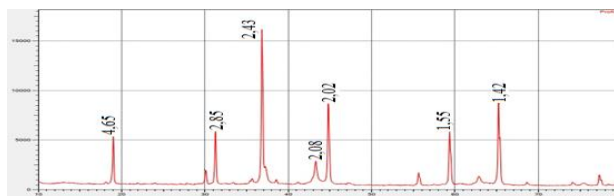


Рис. 2. Рентгенограмма готового катализатора.

Получены микрофотографии сканирующей электронной микроскопии готового никельсодержащего катализатора со снятием штрихрентгенограмм и установлены количественные характеристики, присутствующих в готовых катализаторах, химических элементов. Полученные данные свидетельствует, что основными элементами являются кислород, алюминий, никель, кальций и магний (рис. 3).

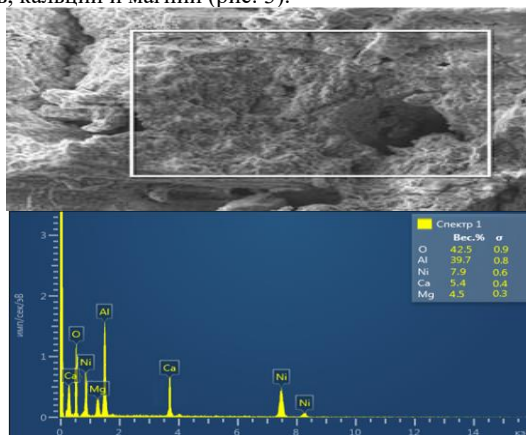


Рис. 3. Микрофотография сканирующей электронной микроскопии готового катализатора.

Содержания кислорода, алюминия, никеля, кальция и магния составляют: 42,57%, 39,7%, 7,87%, 5,36%, 4,5%, соответственно.

Заключение. Обобщением результатов разработки катализатора первичного риформинга на алюмокальциевом носителе и опытно-промышленных испытаний показано, что катализатор по концентрации метана на выходе из трубчатой печи (по активности) отвечает требованиям химической промышленности.

Однако при продолжительная эксплуатация катализатора приводит к увеличению гидравлического сопротивления в трубах. Печи, приводит к растрескованию отдельных труб. При выгрузке катализатора из трубчатой печи обнаружено 25÷30% разрушенных гранул. Одной из причин тому является недостаточная механическая прочность.

Разработана технология получения более прочного носителя путем модификации оксидом магния.

Оксид магния образует Al-Sa-Mg шпинель, проявляющую более высокую прочность, чем Al-Sa шпинель.

Образование Al-Sa-Mg шпинели подтверждено результатами рентгенографических, спектральных исследований, а также снятием электронного изображения катализатора.

Разработана схема опытно-промышленного производства упрочненного катализатора для использования в шахтном конвертере производства синтез - газа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Larminie J., Dicks A., McDonald M. S. Fuel cell systems explained. // Vol 2. Chichester: J. Wiley, 2003. - pp. 32-38.
2. Rostrup-Nielsen J.R. Catalytic steam reforming. 5th ed. // In: Catalysis, Science and Technology. Berlin: Springer, 2004. - pp. 1-117.
3. Крашенинников С.А. Технический анализ и контроль в производстве неорганических веществ. – М.: Высшая школа, 2006. – 280 с.
4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия сточных промышленных сточных вод. - М., Химия, 2004. - 448 с.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. ч. 2. - М.: Химия, 1999. - 1206 с.
6. Farmanov B.I., Dadaxodjayev A.T., Mirzakulov X.CH. Development of technology for preparing strong carriers and nickel catalysts on their basis for primary reforming of natural gas // ACADEMICIA: An International Multidisciplinary Research Journal, ISSN:2249-7137. – 2020. - Vol. 10. - Issue 4. - Impact Factor: SJIF 2020 = 7.13 India-2020 - pp. 725-730. <https://www.saarj.com>.
7. Farmanov B.I., Tavashov Sh.X., Ismailov F.S. Development of production of natural gas primary reforming catalyst. // International Journal on Integrated Education. – 2020. - Volume 3. - Issue 9. – pp. 264-266.



UDK: 622.765/622.023/666.171

Sanjar XALILOV,

O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti tayanch doktoranti,

E-mail: bobur3697171@gmail.com

Azizbek KO'CHAROV,

O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti kichik ilmiy xodimi

E-mail: azizbek.kucharov94@mail.ru

Suxrob YUSUPOV,

O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti tayanch doktoranti

Normuhammad YODGOROV,

O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti professori, kimyo fanlar doktori

O'zbekiston Milliy universiteti katta o'qituvchisi, kimyo fanlari falsafa doktori, L. Azimov taqrizi asosida

USE OF COMPOSITE REAGENTS FOR THE SEPARATION OF NON-FERROUS METALS FROM COALS BY THE FLOTATION METHOD

Annotation

First of all, this research paper presents brief information on the preparation of SFKM-1 and SFKM-2 surfactants based on local raw materials. Information is provided on the optimal ratio of SFKM-2 branded composition, which contains SFKM-1 flotation reagent with sulfanol. When analyzing the physical and chemical properties of Angren lignite of 2BR-B2 and 2BOMSSh-B2 brands, the optimal volume was determined. The surfactant used in coal beneficiation was selected and its efficiency was studied. The positive results of gravity and flotation enrichment of coal using Oxalya T-66 foaming reagent are presented. The quantitative and qualitative composition of the groups of the obtained SFKM-2 composite material was studied using IR-spectroscopy analysis. Information about the analysis of the received IR spectrum is presented.

Key words: Lignite, fuel, peat, amino acids, earth and non-ferrous metals, ore, pulp, flotation reagents, chelators, surfactants.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ОТДЕЛЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ОТ УГЛЕЙ ФЛОТАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Аннотация

Прежде всего, в данной научной работе представлены краткие сведения о получении ПАВ СФКМ-1 и СФКМ-2 на основе местного сырья. Приведены сведения об оптимальном соотношении фирменного состава СФКМ-2, содержащего флотореагент СФКМ-1, с сульфанолам. При анализе физико-химических свойств ангреновского бурого угля марок 2БР-В2 и 2ВОМСШ-В2 определен оптимальный объем. Подобрано ПАВ, используемое при обогащении угля, и изучена его эффективность. Представлены положительные результаты гравитационного и флотационного обогащения угля с использованием пенообразователя Оксалия Т-66. Количественный и качественный состав групп полученного композиционного материала СФКМ-2 изучали методом ИК-спектроскопического анализа. Представлена информация об анализе полученного ИК-спектра.

Ключевые слова: Бурый уголь, топливо, торф, аминокислоты, земляные и цветные металлы, руда, пульпа, флотореагенты, энтеросорбенты, поверхностно-активные вещества.

FLOTATSIYA USULI BILAN KO'MIRLARDAN RANGLI METALLARNI AJRATIB OLISH UCHUN KOMPOZITSION REAGENTLARDAN FOYDALANISH

Annotatsiya

Ushbu tadqiqot ishida birinchi navbatda mahalliy xomashyo asosida SFKM-1 va SFKM-2 markali sirt faol moddaning tayyorlanishi to'g'risida qisqacha ma'lumotlar keltirilgan. SFKM-1 flotoreagentini sulfanol bilan hosil qilgan SFKM-2 markali kompozitsiyasi maqbul nisbati to'g'risida ma'lumotlar keltirilgan. 2BR-B2 va 2BOMSSh-B2 markali Angren qo'ng'ir ko'mirining fizik kimyoviy xususiyatlari tahlil qilinganda, eng maqbul hajm aniqlangan. Ko'mirni boyitishda ishlatiladigan sirt faol modda tanlanib uning unimdorligi o'rganilgan. Oksalya T-66 markali ko'pik xosil qiluvchi reagentdan foydalanib ko'mir gravitatsion va flotatsion boyitilganda ijobiy ko'rsatgichli natijalari keltirilgan. Olingan SFKM-2 kompozit moddasi guruhlarining miqdoriy va sifat tarkibi IQ-spektroskopiya tahlili yordamida o'rganilgan. Olingan IK spektri tahlili haqida ma'lumotlar keltirilgan.

Kalit so'zlar: Qo'ng'ir ko'mir, yonilg'i, torf, aminokislotalar, tuproq va rangli metallar, ruda, pulpa, flotatsiya reagentlari, kompleksonlar, sirt faol moddalar.

Kirish. Dunyoda texnogen chiqindilar tarkibidan nodir va kamyob metallarni ajratib olish texnologiyasini yaratish va takomillashtirishga oid ilmiy tadqiqotlar olib borilmoqda. O'zbekiston Respublikasida kon-metallurgiya sanoatini rivojlantirishga, mineral xomashyoni, xususan, polimetall rudalaridan barcha qimmatbaho metallarni kompleks ajratib olish maqsadida qayta ishlashning takomillashtirilgan texnologiyalarni ishlab chiqishga e'tibor qaratilmoqda. Hozirgi kunda O'zbekiston Respublikasida ko'mir va sanoat chiqindisi tarkibini o'rganish asosida kamyob va rangli metallar miqdorni aniqlash hamda ajratib olish usullarini ishlab chiqish uchun sorbent texnologiyasini yaratish nazariy ilmiy ahamiyatga ega bo'lgan dolzarb muammo hisoblanadi.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. O'zbekistonda hozirda aniqlangan ko'mir zaxirasi 1537,0 mln. tonna qo'ng'ir ko'mir va 45,9 mln. tonn toshko'mir ulushiga to'g'ri keladi. "O'zbekko'mir" AJ yiliga taxminan 4 mln.tonna ko'mir qazib chiqaradi [1].

Konlar atrofidagi tuproqlar tarkibi, jumladan tuproq tarkibidagi gumus, NPK, mexanik tarkib mikroagregatlar, tuproqdagi fermentlar, mikroorganizmlar faolyati yetarlicha o'rganilmagan [2].

Respublika yoqilg'i energetika sohasida 97% neft va gaz, 2,3% — ko'mir, 0,7%- gidroenergetika ulushini tashkil qiladi. Xalq xo'jaligida qo'llash maqsadida ko'mirni qayta ishlash, uni sanoatga joriy etish, kam neftga ega bo'lgan mamlakatlarda strategik yo'nalish etib belgilangan [3]. Ko'mir sintetik gazsimon, suyuq va qattiq yoqilg'ilar ishlab chiqarish uchun eng istiqbolli manbaa, shuningdek, turli kimyoviy moddalar va kompozitsion materiallar olish uchun eng muhim xomashyo hisoblanadi. O'zbekistondagi Angren ko'mir konida ham ko'mir ochiq usulda qazib olinadi. O'zbekistonda qazib olinadigan ko'mirning 85 foizi ushbu konga to'g'ri keladi, hozir konda qazib olish jarayoni 250 metr chuqurlikda olib borilmoqda va bir kunda 10-12 ming tonnagacha ko'mir qazib olinmoqda[4].

Ko'mir va ko'mir chiqindilari (tutun va kul qatlam) mishyak, qo'rg'oshin, simob, nikel, vanadiy, berilliy, kadmiy, bariy, xrom, mis, molibden, Si, selen, radiy kabi 20 ga yaqin toksik moddalarni chiqaradi. Ular atrof-muhitga chiqarilganda xavfli hisoblanadi. Ushbu moddalar aralashma tarkibida mikro element holatida bo'lsada, ko'p miqdorda ko'mir yoqilganda bu moddalarning ham katta miqdori chiqariladi. Agar 100 tonna 2BR-B2 va 2BOMSSh-B2 markali Angren qo'ng'ir ko'miri yoqilsa, 60 tonnasigacha chiqindi ko'mir kuli sifatida qoladi.

Material va metodlar. Tadqiqot uchun materiallar sifatida mahalliy ko'mir namunalari (Sharq'un va Angren konlarining turli xil ko'mir markalari), sulfanol, SFKM-1, SFKM-2, ko'mirni boyitishdan chiqqan chiqindilar olingan.

Bitumning sifatini o'rganishda quyidagi usullardan foydalanildi:

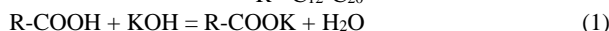
IQ Furye spektroskopiyasi (FTIR) tahlili. IQ spektrlarining tahlili BRUKER VERTEX70 FT-IR qurilmasi yordamida bajarildi. Bunda 1 mg namunani 100 mg namuna bilan aralashtirish orqali KBr reagentidan foydalangan holda 400 dan 4000 sm⁻¹, 8 sm⁻¹ o'lchamdagi to'lqin soni diapazoni va 16 skanerlash vaqti bilan amalga oshirilgan [5].

Potentsiometrik titrlash usuli. Potentsiometrik titrlash usuli qo'ng'ir ko'mirning 2BR-B2 va 2BOMSSh-B2 markalari ko'mirlarining kulidan SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO mineral tarkibini tekshirilgan. Potentsiometrik titrlash - oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi asosida bajariladigan titrlash usuli bo'lib, bu eritmalarni tavsiflash usuli hisoblanadi. Bunda hech qanday ko'rsatkich ishlatilmaydi, balki potentsial tahlil qiluvchi modda, odatda elektrolit eritmasi bo'ylab o'lchanishi bilan foydali va aniqlik darajasi yuqori hisoblanadi [6].

PFP-7 Olovli fotometr. Olovli fotometriya usuli yordamida natriy va kaliy oksidlari (Na₂O, K₂O) aniqlangan. Buning uchun PFP-7 markali fotometrda foydalanilgan. 0,1 g maydalangan kulning alikvoti ISO 26427-85 talablariga muvofiq tayyorlanadi, fotometr (ISO 26148) orqali joylashtiriladi va har bir oksid uchun alohida tekshiriladi [7]. PFP 7 natriy, kaliy, kaltsiy, bariy va litiy konsentratsiyasini muntazam aniqlash uchun mo'ljallangan, past haroratli, bitta kanalli olovli fotometr hisoblanadi. 0,10 g miqdorida ko'mir kuli olinadi va olingan massa xlorid kislotada hamda sulfat kislotada eritilgan. Eritma 250 ml li kolbada tayyorlanadi. 10 ml eritma olinadi, parallel ravishda 2 marta tekshirilgan va xatolik 0,5% gacha bo'lishi ta'minlanadi [8].

Natijalar va ularning tahlili. Sulfanol moddasini sirt faollik qobiliyatini oshirish maqsadida yog'-moy zavodlari chiqindilari yordamida kompozitsiyalar olindi. Bunda dastlab sulfanol moddasi, yog'-moy zavodi chiqindisi (soapstock) va kaliy ishqori suv aralashmasidan kompozitsiya tayyorlandi.

$$R = C_{12}-C_{20}$$



Reaksiya asosida sirt faol modda tayyorlab olinadi. Buning uchun reaksiya to'liq ketishini formula asosida hisoblanadi yani KOH ning 1 mol modda miqdori to'liq reaksiyaga kirishishi uchun 284 gr stearat kislotada reaksiyaga kirishadi. Mavjud soapstockda 30-75% stearat kislotasi borligi uchun quyidagicha hisoblanadi (1-jadval).

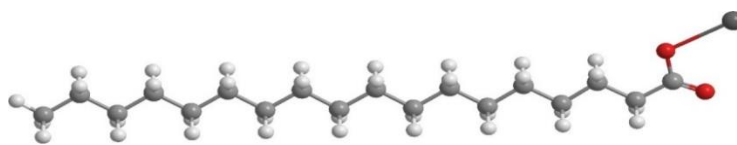
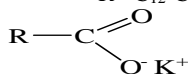
1- jadval

SFKM-1 markali sirt faol moddaning tayyorlanishi

	Tayyorlanilgan SFM xajmi			
	5 l	10 l	20 l	50 l
Soapstock yog'i; l	0.9-1.9	2.5-3.5	5.0-6.0	15-20
KOH; kg	0.10-0.20	0.2-0.4	0.5-0.6	1.2-2.0
KOH eritmasini tayyorlash uchun kerakli suv; l	0.10-0.20	0.30-0.4	0.4-0.6	2.0-3.0
Tayyorlangan SFMni suyultirish uchun kerakli texnik suv; l	3.0-4.0	6.0-7.0	12-14	25-30

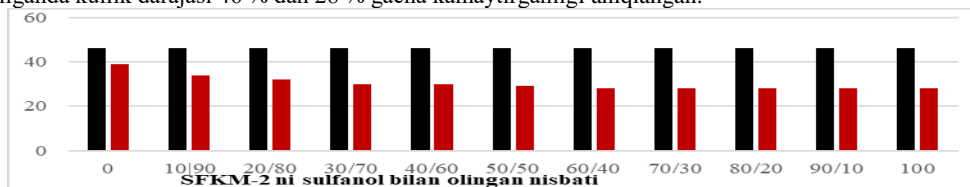
1-jadvaldan ma'lumki, 50 l sirt faol moddani tayyorlash uchun dastlab kamida 70 litrli reaktorda 1,6 kg KOH ni 2 litr suvda eritildi, va 6 soat davomida xona haroratida qo'yildi. Bu vaqt davomida KOH to'liq chin eritma hosil qiladi. So'ngra 18 litr soapstock moddasidan solindi. Soapstock tarkibida 30-70 % orasida yog' kislotalari mavjudligi tufayli doimo sirt faol modda tayyorlanishdan oldin soapstockni kimyoviy tahlil olib boriladi. Tahlil natijasiga ko'ra, ishqor eritmasidan hisoblab solinadi, so'ngra 2 soat davomida reaktorda har minutiga 90-120 marta tezlik bilan aralashtirildi. Aralashma 5-7 sutka davomida xona haroratida ya'ni 15-40 °S haroratda qoldiriladi. Bu vaqt davomida KOH stearat va boshqa yog' kislotalari bilan reaksiyaga kirishib sirt faol modda hosil qiladi. Hosil bo'lgan sirt faol moddani 40 litr suv bilan suyultiriladi. So'ngra esa 2 soat davomida 80-100 marta tezlik bilan meshalka yordamida aralashtiriladi natijada SFKM-1 markali sirt faol modda olishga erishiladi. SFKM-1 markali sirt faol moddaning Avagadro dasturi orqali tayyorlangan 3D modeli (1-rasm) da anion sirt faol modda mavjudligi ma'lum.

$$R = C_{12}-C_{20} \dots \dots \dots (2)$$



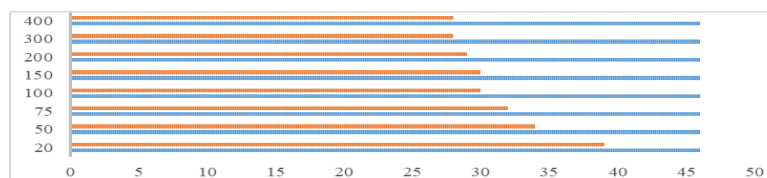
1-rasm. SFKM-1 ning Avagadro dasturida tayyorlangan 3D tasviri

Bunda SFKM-1 markali sirt faol modda sulfanol moddasi bilan modifikatsiya qilinadi va SFKM-2 markali flotoreagent olinadi. Bunda SFKM-1 ning karboksil guruhidagi yoki sulfanol tarkibidagi kislorod va radikal tarkibidagi vodorodlar orasida vujudga keladigan vodorod bog'lanishlar natijasida turli xil kompozitsiyalar hosil bo'lgan. Olingan kompozitsiyaning fizik kimyoviy xususiyatlari o'rganilgan. Natijada, sirt faollik xususiyati va flotoreagentlik xossalardan kelib chiqib 2BR-B2 va 2BOMSSh-B2 markali Angren qo'ng'ir ko'mirlarini flotatsion boyitish jarayoni uchun tadqiq qilingan. Olingan natijalarga ko'ra SFKM-1 flotoreagentini sulfanol bilan hosil qilgan SFKM-2 markali kompozitsiyasi maqbul nisbati 50/50 ekanligi aniqlandi (2-rasm). Olingan kompozitsiyaning sirt faollik xususiyati tufayli 2BR-B2 va 2BOMSSh-B2 markali Angren qo'ng'ir ko'miri boyitilganda kullik darajasi 46 % dan 28 % gacha kamaytirganligi aniqlangan.



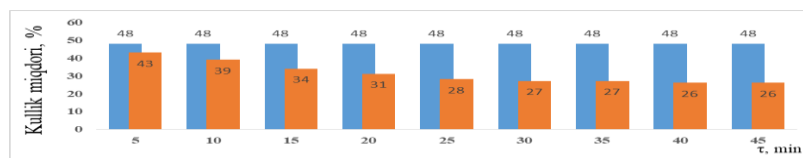
2-rasm. SFKM-1 ni sulfanol bilan xosil qilgan SFKM-2 markali kompozitsiyasini kullik darajasini kamaytirishga tassiri

Bundan ko'rinib turibdiki 50/50 nisbatda olingan kompozitsiyada sirt faolligi kuchli va flotoreagent sifatida ishlatilishi maqsadga muvofiq deb topilgan. SFKM-2 markali flotoreagentni sarfini aniqlash uchun 100 l suspenziyaga bir xil vaqt davomida turli xil hajmdagi flotoreagentlar solingan. O'zgarma vaqt birligi sifatida 15 min tanlangan. Natijada boyitilgan 2BR-B2 va 2BOMSSh-B2 markali Angren qo'ng'ir ko'mirining fizik kimyoviy xususiyatlari tahlil qilinganda, eng maqbul hajm 50 ml ekanligi aniqlangan (3 rasm). Bunda 50 ml reagent qo'shilganda yuqori iqtisodiy samarali va energiya tejamarlikka erishilishi kuzatildi.



3-rasm. SFKM-2 moddasini 100 l suspenziyaga qo'shiladigan miqdori

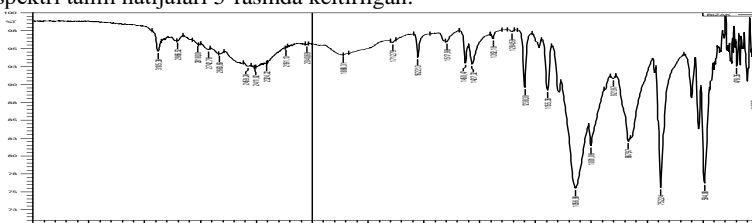
SFKM-2 moddasini 100 l suspenziyaga vaqt davomida qo'shilishi bo'yicha yuqori natijaga erishish natijasini kuzatish uchun 50 ml reagentga turlicha vaqt davomida reaksiyalar olib borildi, bunda sifat va miqdorini tekshirib turilganda 20 minut vaqt hisobi eng maqbul variant sifatida tanlandi. Bunda 20 minut davomida reaksiya olib borilganda iqtisodiy samarali ya'ni energiya tejamarlikka Angren ko'mirini O'zDSt talabiga ko'ra kullik darajasini 34% gacha kamaytirish orqali erishildi (4-rasm). Tajribada ko'mirni boyitishda ishlatiladigan sirt faol modda tanlanib uning unimdorligi o'rganilgan. Buning uchun sifatli va flotatsiya jarayonida ishlatiladigan ko'pik hosil qiluvchi reagent sifatida SFKM-2 tanlab olinib bir xil vaqt va bir xil miqdorda qo'shiladi.



4-rasm. SFKM-2 moddasini 100 l suspenziyaga qo'shiladigan vaqti

Olingan natijalardan ko'rinib turibdiki, Oksalya T-66 markali ko'pik hosil qiluvchi reagentdan foydalanib ko'mir gravitatsion va flotatsion boyitilganda ijobiy ko'rsatgichli natijaga erishilgan. Ammo bu reagent qimmatligi hamda import qilinuvchi mahsulot hisoblanganligi sababli maxalliy xom ashyolardan tayyorlangan SFKM-2 moddasi maqbul variant hisoblanadi. Chunki asosiy xomashyo hisoblanadigan va boyitish jarayonida detergent sifatida foydalanish mumkin bo'lgan sulfanol moddasi O'zDSt talablariga javob beradigan mahalliy xom ashyo hisoblanadi. Bu modda asosida olingan SFKM-2 yordamida gravitatsion va flotatsion boyitilganda O'zDSt talablariga mos ko'mir namunalari olindi (3.9-rasm). 2BR-B2 va 2BOMSSh-B2 markali Angren qo'ng'ir ko'mir namunalari ishlab chiqilgan tajriba qurilmasida boyitilgan. Flotatsion reaktorda ko'mir namunalari mazkur usulda mineral qismlardan tozalanadi. Flotatsiya jarayonini tezlashtirish va sifatini yaxshilash uchun ko'mirli suspenziya meshalka yordamida (meshalkaning aylanish tezligi bir minut uchun 150-220) aralashtirib turiladi yoki bosim bilan barbotaj orqali havo yuboriladi. Flotatsion reaktorda har ikki usulni qo'llashning imkoni mavjud. Flotatsiya natijasida qurilmaning pastki qismida mineral qism ya'ni qum, kaltsiy va alyuminiy birikmalari cho'kib tushadi. Ko'mir esa suspenziya bilan tindirish bosqichiga o'tkazilib, tindirish bosqichida filtrlanadi. Mazkur suvni ajratib olib, qayta ishlatishi iqtisodiy va ekologik jihatdan muhim hisoblanadi.

Olingan SFKM-2 kompozit moddasi guruhlarining miqdoriy va sifat tarkibi IQ-spektroskopiya tahlili yordamida o'rganilgan. Olingan IK spektri tahlil natijalari 5-rasmda keltirilgan.



5-rasm. SFKM-2 kompozit moddasi IK-spektri tasviri

Hosil qilingan SFKM-2 kompozit moddasining IK-spektri tahlilidan ma'lumki, 600-800 cm⁻¹ oralig'ida cho'qqining bo'lishi organik metall yoki C-galogenid borligini bildiradi. 900-1200 cm⁻¹ oralig'ida cho'qqi esa bo'lishi C-O-C bog'larining mavjudligini ko'rsatadi. 1400-1600 cm⁻¹ da cho'qqining ko'zatilishi $-C\equiv N$, $N=O$, $R-NO_2$ $C=O$ guruhlari borligini ko'rsatadi. 3200-3500 cm⁻¹ dagi cho'qqining bo'lishi modda tarkibida ON guruhi borligini ko'rsatadi.

Xulosa. Ushbu maqolada Angren qo'ng'ir ko'miri va tuproqlarda mikroelementlarning (As, Cd, Cu, Ti, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb va Zn) umumiy konsentratsiyasi ko'rib chiqiladi. Ushbu yelementlarning o'rtacha konsentratsiyasi juda katta farq qiladi, ammo bu qiymatlarning aksariyati dunyo fon tuproqlaridagi tegishli qiymatlaridan yuqori ekanligini ilmiy izohlash mumkin. Demak, tadqiqot ishida ko'mirni boyitishda ishlatiladigan sirt faol modda tanlanib, uning unumdorligi o'rganilgan. Sifatli va flotatsiya jarayonida ishlatiladigan ko'pik xosil qiluvchi reagentlar tanlanib, ularning xossalari o'rganilgan. Import sifatida ishlatiladigan ko'pik hosil qiluvchi reagentlar bilan solishtirilganda ijobiy natijaga erishilgan. Bundan tashqari flotatsiya jarayoni borishi uchun flotatsion reaktor ishlash mexanizmi va yuboriladigan havo bosimining normalari ham o'rganildi.

ADABIYOTLAR

1. Халилов Санжар, and Азизбек Кўчаров. "кўмир таркибидagi рангли ва қора металлarnи экологияга таъсирини илмий тадқиқи натижалари." *Journal of Experimental Studies* 1.3 (2023): 8-12.
2. Юсупов, Фарход Махкамович, et al. "Свойства сферических гранул на основе оксида алюминия." *Universum: химия и биология* 3-1 (69) (2020): 59-63.
3. Kucharov, Azizbek, et al. "Development of technology for water concentration of brown coal without use and use of red waste in this process as a raw material for colored glass in the glass industry." *E3S Web of Conferences*. Vol. 264. EDP Sciences, 2021.
4. САИДМУРОДОВ, Рашид, and Фарход ЮСУПОВ. "ишлатилган цеолитларни термик ишлаш орқали табиий газни куриштириш жараёнига боғлиқлигини таҳлили натижалари." *Journal of Experimental Studies* 1.4 (2023): 1-9.
5. Юсупов, Фарход Махкамович, et al. "Улучшение качества бурых углей марки 2бр-в2 и 2бомш-б2 с помощью химической обработки." *Universum: технические науки* 3-2 (72) (2020): 43-46.
6. Хурсанов, Бобомурод Шухратович, Азизбек Алишер ўғли Кўчаров, and Фарход Махкамович Юсупов. "исследование свойств сернистого битума, полученного на основе модифицированной полимерной серы." *Universum: технические науки* 12-6 (105) (2022): 21-25.
7. Zhang L, Tao YJ, Yang L, et al. Spatial distribution of fine high-sulfur lean coal in enhanced gravity field. *Energ Source Part A* 2017;39:2098–104. <https://doi.org/10.1080/15567036.2017.1403513>
8. Soong Y, Schoffstall MR, Link TA. Triboelectrostatic beneficiation of fly ash. *Fuel* 2001;80:879–84. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00150-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00150-2)



UDK: 541.64: 66.095.26

Islomjon XUDOYBERDIYEV,

O‘zbekiston milliy universiteti stajyor – tadqiqotchisi

E-mail: xudoyberdiyevi935@gmail.com

Nigora ABDULLAYEVA,

EMU universiteti Kimyo fanlari kafedrasida katta o‘qituvchisi, PhD.

E-mail: nigora00577@gmail.com

Muzaffar MAHKAMOV,

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

E-mail: muz_m77@mail.ru

Umid MIRZAQULOV,

O‘zbekiston Milliy universiteti o‘qituvchisi

E-mail: mr.mirzaqulov@bk.ru

O‘zbekiston Milliy universiteti dotsenti, k.f.d. A.Yarqulov taqrizi asosida

STUDY OF THE KINETICS OF THE OXIDATIVE POLYMERIZATION OF ANILINE IN AQUEOUS SOLUTIONS

Annotation

In this work, the oxidative polymerization of aniline in aqueous solutions in the presence of various oxidizing agents was studied. It has been shown that not only the redox potential of the oxidizing agent used, but also the pH value of the solution and the temperature have a noticeable effect on the polymerization of aniline. The kinetic parameters of the process were determined and the general equation for aniline polymerization was derived.

Key words: Conductive polymers, aniline, polyaniline, cationic polymerization, polymerization kinetics, polymerization mechanism.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АНИЛИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Аннотация

В работе исследована окислительная полимеризация анилина в водных растворах в присутствии различных окислителей. Показано, что на полимеризацию анилина заметное влияние оказывают не только окислительно-восстановительный потенциал использованного окислителя, но и значение pH-среды раствора и температура. Определены кинетические параметры процесса и выведена общая уравнение полимеризации анилина.

Ключевые слова: Электропроводящие полимеры, анилин, полианилин, катионная полимеризация, кинетика полимеризации, механизм полимеризации.

SUVLI ERITMALARDA ANILINNING OKSIDLANISHLI POLIMERLANISH KINETIKASINI TADQIQ QILISH

Annotatsiya

Ishda suvli eritmalarda anilinning turli oksidlovchilar ta'sirida oksidlanishli polimerlanish kinetikasi tadqiq qilingan. Natijada anilinning oksidlanishli polimerlanishiga nafaqat oksidlovchining oksidlanish-qaytarilish potentsiali, shuningdek eritma pH-qiymati va haroratning ham ta'siri katta ekanligi ko'rsatib berilgan. Jarayonning kinetik parametrlari aniqlangan hamda anilinni polimerlanishining umumiy tezlik tenglamasi keltirib chiqarilgan.

Kalit so'zlar: Elektr toki o'tkazuvchi polimerlar, anilin, polianilin, kation polimerlanish, polimerlanish kinetikasi, polimerlanish mexanizmi.

Kirish. Elektr toki o'tkazuvchi polimerlar ma'lum sharoitlarda o'zidan elektr toki o'tkazish xususiyatiga ega bo'lib, bu ulardan elektrotexnika sohasida foydalanish uchun katta imkoniyatlar ochadi [1,2]. Shuning uchun ham so'nggi yillarda elektr toki o'tkazuvchi polimerlar va ular asosidagi turli kompozitsiyalar elektroyuminissent diodlar, plyonkasimon tranzistorlar, datchiklar, elektron displeylar, quyosh batareyalari elementlari, qattiq akkumulyatorlar va boshqalar qurilmalarning komponentlari sifatida amaliyotda keng ishlatila boshladi [3]. Elektr o'tkazuvchi polimerlar orasida polianilin (PANI) alohida o'ringa ega. Chunki PANI turli tashqi ta'sirlarga barqarorligi va dopirlangan shakllarining yuqori o'tkazuvchanlikka ega ekanligi bilan boshqa to'k o'tkazuvchi polimerlardan ajralib turadi. PANI asosidagi materiallarni batareya elektrodleri va tranzistor elementlari, azot oksidi, is gazi va boshqa gazlarni aniqlashda yuqori samarali sensorlar, antikorrozion qoplamalar, turli moddalarni bir-biridan ajratish uchun membranalar sifatida, tibbiyot qurilmalarida foydalanish mumkinligi ko'rsatib berilgan [4-6]. PANI asosan anilinni (ANI) suvli eritmalarda turli oksidlovchilar ishtirokida oksidlanishli polimerlash orqali olinadi. PANIning ushbu sintez usuli ancha vaqtdan buyon ma'lum bo'lishiga qaramay hozirda bu jarayonning borish mexanizmi to'g'risidagi ko'pchilik adabiy ma'lumotlar bir biriga zid bo'lib, bu sohada chuqurroq tadqiqotlarni olib borishni talab qiladi. Chunki PANIning elektr o'tkazuvchanligi va bir qator fizik-kimyoviy xossalari uning olish sharoiti bilan bog'liq [7]. Shuning uchun ham ushbu tadqiqotning maqsadi anilinning oksidlanishli polimerlanishiga turli omillarning ta'sirini o'rganish hamda jarayon mexanizmini yanada to'laroq ochib berishdir.

Foydalanilgan reagentlar va tajribalar olib borish metodikasi. ANI (ACS reagent, Sigma-Aldrich) foydalanishdan oldin ikki marta haydab olish yo'li bilan tozalandi. Reaksiyalarda foydalanilgan FeCl_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ kabi reagentlar "analitik toza" markali bo'lgani uchun to'g'ridan to'g'ri ishlatildi.

ANIning polimerlash jarayoni termostatga ulangan maxsus shisha idishlarda olib borildi. Hosil bo'lgan polimer suvda erimaydi, shuning uchun uni eritmadan ajratib olishdan avval bir necha marotaba distillangan suv bilan yuvildi va sentrifugalash usuli bilan ajratib olindi.

Eritma pH-qiymati pH/Ion meter SevenDirect SD 50 (Mettler Toledo) asbobi yordamida aniqlandi. Polimer hosil bo'lish unumi (X) quyidagi tenglama yordamida hisoblandi:

$$X = [H^+]/[Ani]; \text{pH} = -\lg[H^+]$$

bu yerda: [Ani]-anilinning konsentratsiyasi, mol/l; $[H^+]$ -protonlar konsentratsiyasi, mol/l. Polimerlanish tezligi (V) va polimerlanish tezligi konstantalari (K) qiymatlari quyidagi tenglamalar yordamida hisoblab topildi:

$$V = \frac{X \cdot [Ani]}{3600 \cdot 100}, \quad K = \frac{V}{[Ox] \cdot [M]^{1,8}}$$

Namunalarning IQ-spektrlari «Agilent Technologies Cary 640 Series» FTIR, Raman spektrlari esa InVia RAMAN spektrometrlari yordamida olindi.

Olingan natijalar va ularning taxlili. Tadqiqotlarda dastlab turli oksidlovchilarning ANIning suvli eritmada oksidlanishi polimerlanishiga ta'siri o'rganildi. Oksidlovchilar (Ox) sifatida H_2O_2 , HClO_3 , FeCl_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ kabi kimyoviy birikmalardan foydalanildi. Olingan natijalar 1-jadvalda keltirilgan.

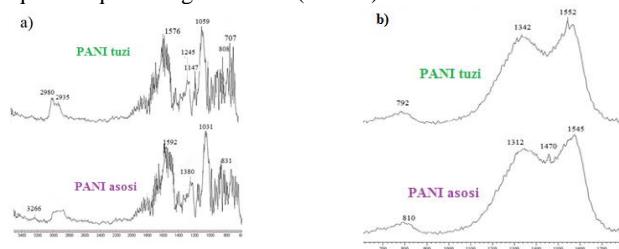
1-jadval

ANIning polimerlanish unumiga oksidlovchi (Ox) tabiati va konsentratsiyasining ta'siri (Vanna moduli: 30:1); T= 297 K, t=24 soat

[Ox]	Oks.pot., V	[Ani]:[Ox]	Unum, %	[Ox]	Oks.pot., V	[Ani]:[Ox]	Unum, %
FeCl_3	0,77	1,00:0,75	10	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1,36	1,00:0,75	12
		1,00:1,00	20			1,00:1,00	38
		1,00:1,25	24			1,00:1,25	40
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	2,01	1,00:0,75	38	H_2O_2	1,78	1,00:0,75	18
		1,00:1,00	76			1,00:1,00	40
		1,00:1,25	86			1,00:1,25	44
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	2,06	1,00:0,75	42	HClO_3	1,45	1,00:0,75	12
		1,00:1,00	81			1,00:1,00	28
		1,00:1,25	88			1,00:1,25	32

1-jadvalda keltirilgan natijalardan ko'rinib turibdiki, ANIning polimerlashda foydalanilgan oksidlovchi turi polimer hosil bo'lish unumiga katta ta'sir ko'rsatadi. Ya'ni foydalanilgan oksidlovchining oksidlanish-qaytarilish potentsiali ortib borishi bilan ANIning polimerlanish unumi ham ortib bormoqda. Jadvaldan shuningdek, PANIning hosil bo'lish unumiga dastlabki reaksiyon aralashmadagi ANI va oksidlovchi konsentratsiyalarining nisbatlari ham katta ta'sir qilishi kuzatildi. Bunda ANIning oksidlanishi polimerlanishida foydalanilgan barcha oksidlovchilarning monomerga nisbati, ya'ni [Ani]:[Ox] nisbati 1,00:1,25 ga teng bo'lganda polimer hosil bo'lish unumi hamma holatlarda ham boshqa o'rganilgan nisbatlarga qaraganda yuqoriroq ekanligi kuzatildi. Demak, anilinni $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ va $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ kabi oksidlovchilar ishtirokida polimerlash natijasida hosil bo'lgan polimerlarning unumlari ko'proq ekanligini ularning oksidlanish-qaytarilish potentsiallarini ishda foydalanilgan boshqa oksidlovchilarnikiga nisbatan yuqori ekanligi bilan tushuntirish mumkin. Shuning uchun ham keyingi tadqiqotlar davomida ANIning suvli eritmada polimerlanishini o'rganish va polimer materiallar olish jarayonlarida oksidlovchilar sifatida $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ va $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ dan foydalanildi.

Tadqiqotlar jarayonida sintez qilingan PANIning emeraldin asos va tuz shakllarining identifikatsiyasi ularning IQ-Furье-hamda Raman spektrlarini tahlil qilish orqali amalga oshirildi (1-rasm).



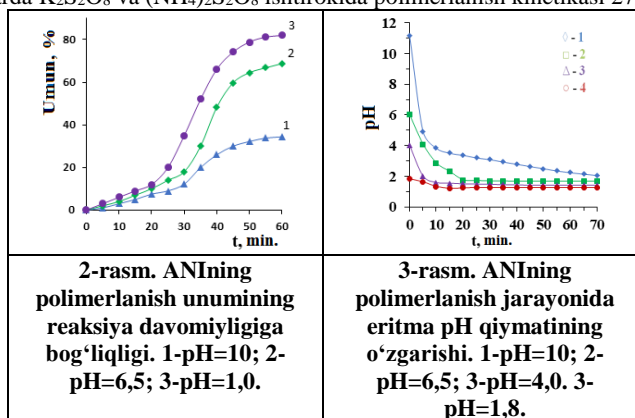
1-rasm. PANIning emeraldin asos va tuz shakllarining IQ- (a) va Raman (b) spektrlari

PANIning asos shaklini IQ-spektrida kuzatilgan 3266 cm^{-1} sohadagi cho'qqi polimer zanjiridagi aromatik halqalar bilan bog'langan $-\text{NH}-$ guruhlar uchun xos hisoblanadi. PANIning tuz shaklini IQ-spektridagi 2980 cm^{-1} sohadagi cho'qqi protonlagan imin $-\text{NH}^+=$ guruhlar uchun xosdir. Polimer zanjiridagi xinoid va benzoid shakllari tarkibidagi $\text{C}=\text{C}$ bog' uchun harakterli cho'qqilar emeraldin asosida 1592 cm^{-1} , tuz shakli uchun esa 1576 cm^{-1} sohalarida kuzatiladi. Polimerning asos shakliga tegishli spektrdagi 1380 cm^{-1} sohadagi cho'qqi $\text{C}_{\text{benz}}-\text{N}=\text{C}_{\text{halqa}}$ bog'larning tebranishi uchun xos. Polimerning tuz shakli spektridagi 1245 cm^{-1} sohadagi cho'qqi esa uning qutblangan $\text{C}-\text{N}^+$ bog'ning tebranishi (qo'sh yoki oddiy bog') hisobiga yuzaga keladi.

PANIning Raman spektrlaridagi 1545 cm^{-1} (polimerning asos shakli) va 1552 cm^{-1} (polimerning tuz shakli) sohalaridagi cho'qqilar $-\text{C}=\text{C}-$ (benzoid va xinoid shakllardagi) guruhlar uchun xos. Polimer zanjiridagi $-\text{C}=\text{N}-$ guruhlar esa mos ravishda

1342 cm^{-1} (polimerning tuz shakli) va 1312 cm^{-1} (polimerning asos shakli) sohalarida sochilish cho'qqilarini hosil qiladi. Emeraldin asosining $\text{C}=\text{N}$ bog'i 1470 cm^{-1} sohada cho'qqi bersa, tuz shaklining qutbli $\text{C}-\text{N}$ bog'i uchun xos cho'qqi nisbatan yuqori sohaga siljishini, ya'ni 1342 cm^{-1} sohada cho'qqi berganini ko'rish mumkin.

ANIning suvli eritmalarida $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ va $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ishtirokida polimerlanish kinetikasi 273 K haroratda o'rganildi.



Natijada, anilinning suvli eritmada $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ va $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ishtirokida oksidlanishli polimerlanish jarayonida polimerning hosil bo'lish unumi reaksiya davomiyligi ortishi bilan oshib borishi aniqlandi. Tadqiqotlar davomida reaksiyon aralashma pH qiymati ANIning polimerlanish unumiga katta ta'sir qilishi aniqlanib, eng yuqori unum kislotali sharoitda hosil bo'lishi kuzatildi. Shu bilan birgalikda anilinning polimerlanish jarayoni avtotezlanish bilan borishi ko'rsatib berildi. Ushbu holat ANIni kislotali va ishqoriy muhitga ega bo'lgan eritmalarida polimerlanish jarayoniga ham taaluqli.

ANIning oksidlanishli polimerlanish jarayoniga reaksiyon aralashma harorati tasirini o'rganish natijalari 2-jadvalda keltirilgan.

2-jadval

PANI hosil bo'lish unumiga reaksiyon aralashmadagi $[\text{Ani}]:[\text{Ox}]$ mol nisbati va harorat ta'siri ($[\text{HCl}]=0,1 \text{ mol/l}$, $[\text{Ani}]=0,5 \text{ mol/l}$, $t=22 \text{ soat}$)

[Ox] konsentratsiyasi, 0,5 mol/l	Unum, %		
	273K	283K	297K
(NH₄)₂S₂O₈			
2,50	24,50	19,80	18,20
3,75	42,20	41,20	39,20
5,00	81,50	68,50	59,70
6,25	88,10	76,80	76,80
K₂S₂O₈			
2,50	22,50	21,60	18,90
3,75	38,80	34,40	31,60
5,00	76,50	62,80	60,60
6,25	86,10	77,70	72,20

2-jadvaldagi keltirilgan natijalardan ko'rinib turibdiki, eritma haroratining ortishi bilan polimer hosil bo'lish unumi kamayib bormoqda. Bu monomerlarning kation mexanizmida polimerlanishi uchun xos xususiyat hisoblanadi.

ANIning polimerlanish jarayonini o'rganish davomida reaksiyon eritma pH qiymatining kamayishi kuzatildi (3-rasm), bu eritma pH qiymatining o'zgarishini aniqlash orqali monomerning polimerga aylanish darajasini hisoblab topish imkonini beradi.

Shuning uchun ham anilinning umumiy polimerlanish tezligi boshlang'ich bosqichlardagi polimerlanish tezligi reaksiyon aralashmaning pH muhiti qiymatining o'zgarishini aniqlash yordamida olingan natijalar asosida hisoblab topildi va uning qiymati har ikki oksidlovchi ishtirokida ham bir xil ko'rinishga ega bo'lib, quyidagi tenglama bilan ifodalanadi: $V=K^*[\text{Ox}] \times [\text{Ani}]^{1,8}$.

Ishda ANIning kation polimerlanish kinetikasi turli haroratlarda ham o'rganilib, jarayonning ba'zi bir kinetik parametrlarining qiymatlari hisoblab topildi (3-jadval).

3-jadval

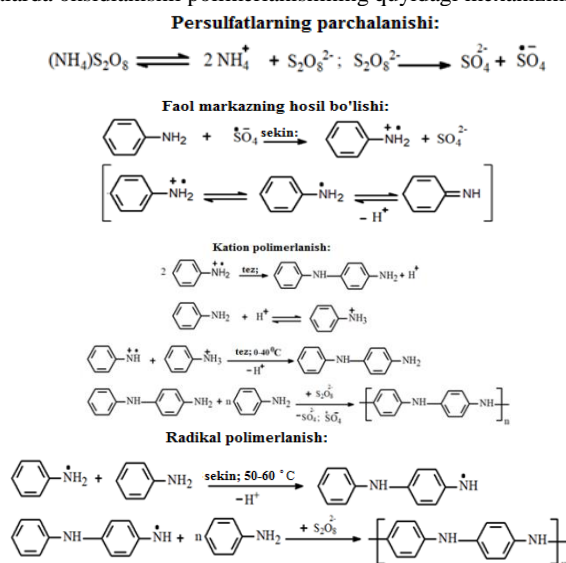
ANIning turli oksidlovchilar ishtirokida kation polimerlanish jarayonining kinetik parametrlari. $[\text{Ani}]=0,5 \text{ mol/l}$, $[\text{Ox}]=0,5 \text{ mol/l}$

T, K	$V \cdot 10^5, \text{ mol/l}\cdot\text{s}$	$K_m \cdot 10^5$	$E, \text{ kJ/mol}$
Oksidlovchi-(NH₄)₂S₂O₈			
73	5,33	1,94	6,07
283	4,53	1,65	
297	4,33	1,58	
Oksidlovchi-K₂S₂O₈			
273	4,98	1,82	15,03
283	4,04	1,48	
297	2,93	1,07	

3-jadvalda keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ishtirokida ANIning suvli eritmalarida kation polimerlanish tezligi $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ishtirokida olib borilgana nisbatan yuqoriroq. Bu holatni jarayonning umumiy faollanish energiyasini kichikroq qiymatga ega ekanligi bilan tushuntirish mumkin. Har ikki oksidlovchi ishtirokida ANIning polimerlanish jarayonlarining umumiy faollanish energiyalarining qiymatlari radikal polimerlanish jarayonlarinikiga qaraganda nisbatan ancha kichik bo'lib, bu ion polimerlanishning umumiy faollanish energiyalariga mos keladi.

ANIning oksidlanishli polimerlanish mexanizmiga aniqlik kiritish maqsadida uni suvli eritmada, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ hamda radikal polimerlanish ingibitori sifatida gidroxinondan (para-digidroksibenzol, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) foydalangan holda 273-343 K harorat oralig'ida polimerlanishi tadqiq qilindi. Natijada, ANIning ingibitor ishtirokisiz polimerlanishi o'rganilgan haroratlar oralig'ining barchasida uning polimerlanishi sodir bo'lishi kuzatildi. Lekin, ingibitor ishtirokida esa ANIning polimerlanishi faqat 323 K

haroratgacha sodir bo'lishi aniqlandi. Bu ANning oksidlanishli polimerlanishi 323 K haroratgacha kation, undan yuqori haroratlarda esa radikal mexanizmida borishini ko'rsatadi. Olingan natijalar hamda ilmiy adabiyotlar tahlili asosida ANning persulfatlar ishtirokida suvli eritmalarda oksidlanishli polimerlanishining quyidagi mexanizmi taklif qilindi:



Taklif qilinayotgan mexanizmlardan ko'rinib turibdiki ANI 323 K haroratgacha kation-radikal faol markazlar hosil bo'lishi natijasida kation, undan yuqori haroratlarda esa erkin radikal faol markazlar tomonidan initsirlangan radikal mexanizmida polimerlanishga uchraydi.

Xulosalar. ANning suvli eritmalarda oksidlanishli polimerlanishiga foydalanilgan oksidlovchi turining katta ta'siri borligi aniqlandi. Jarayonda avtotezlanish xodisasi kuzatilib, bu reaksiya natijasida xosil bo'layotgan polimerning ham ANning polimerlanish jarayoniga ma'lum bir darajada ta'siri bor ekanligini ko'rsatadi. Reaksiyon muhit haroratining ortishi polimerlanish tezligini kamayishiga olib kelishi aniqlandi. Tadqiqotlar natijasida ANning oksidlovchilar ishtirokida polimerlanishi past haroratlarda kation mexanizmida, yuqori haroratlarda esa radikal hisobiga boradi deb taxmin qilindi hamda reaksiyaning takomillashgan mexanizmlari taklif qilindi.

ADABIYOTLAR

1. Namsheer K., Chandra S.R.. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications.// RSC Advances. -2021, -V.11(10), -P.5659-5697.
2. Rasmussen S.C.. Conjugated and Conducting Organic Polymers: The First 150 Years.// ChemPlusChem. -2020, -V.85(7), -P.1412-1429.
3. Liu H., Li Q., Zhang S., Yin R., Liu X., He Y., Guo Z. Electrically Conductive Polymer Composites for Smart Flexible Strain Sensors: A Critical Review// JounHal of Materials Chemistry C, 2018, 6, P.12121-12141.
4. Сапурина И.Ю., Полианилин для защиты металлов от коррозии.// Коррозия: материалы, защита. -2003, -Т.5, -С.2-9.
5. Иванова В.Т., Курочкина Я.Е., Иванов В.Ф., Ильина М.В., Трушакова С.В., Шевченко Е.С., Бурцев Е.И., Симаков А.А., Манькин А.А., Носик Н.Н., Шнейдер М.М., Тимофеева А.В., Сапурина И.Ю.. Сорбция вирусов из растворов на полианилин, углеродные нанотрубки и наноккомпозиты на их основе// Вопросы вирусологии. -2011, -Т.4. -С.19-23.
6. Сапурина И.Ю., Шишов М.А. Электропроводящие полимеры для низкотемпературных топливных элементов. Основы водородной энергетики. Санкт-Петербург. Ред. Мошников В.А., Терукова Е.Е. Издательство СПб. «ЛЭТИ». -2010. -Глава 6. -С.141-182.
7. Jin Z., Hongling Z., Quan Q., Yanlian Y., Qingwen L., Zhongfan L., Xinyong G., Zuliang D.. Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes// J.Phys.Chem. B. -2003, -V.107, -P.3712-3718.



UDK: 1032(743)

Fayyoz XURRAMOVA,
Bioorganik kimyo instituti tayanch doktoranti
E-mail-khurramova1988@mail.ru,
Rejepov Quralbay Jadigerovich Bioorganik kimyo instituti katta ilmiy xodimi, k.f.n

Bioorganik kimyo instituti professori, kimyo fanlari doktori A.Matchanov taqrizi asosida

SUPRAMOLECULAR COMPLEX BASED ON NATURAL TRITERPENOIDS

Annotation

In this work, water-soluble supramolecular complexes of glycyrrhizic acid (GK) and glycyrrhizic acid monoammonium salt (MASGA) with different molar ratios were obtained with some anti-tuberculosis drugs.

Key words: Glycyrrhizic acid, monoammonium salt glycyrrhizic acid, supramolecular complex, immunomodulatory, acute toxicity.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОМПЛЕКС НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ

Аннотация

В данной работе приводятся данные по получению водорастворимых супрамолекулярных комплексов глицирризиновой кислоты (ГК) и моноаммонийной соли глицирризиновой кислоты (МАСГК) с противотуберкулезными препаратами в различных молярных соотношениях.

Ключевые слова: Глицирризиновая кислота, моноаммониевая соль глицирризиновой кислоты, супрамолекулярный комплекс, иммуномодулятор, острая токсичность.

TABIYI TRITERPENOIDLAR ASOSIDA SUPRAMOLEKULAR KOMPLEKSLAR

Аннотация

Ushbu maqolada sil kasalligiga qarshi ishlatiladigan dori vositalari substansiyalari bilan gliksirizin kislotasi (GK) va gliksirizin kislotasi monoammoniyli tuzi (GKMAT)ning turli xil molyar nisbatlardagi suvda eruvchan supramolekular komplekslari olindi.

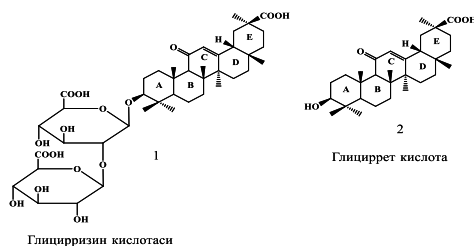
Kalit sozlar: Gliksirizin kislotasi, gliksirizin kislotasi monoammoniyli tuzi, supramolekular kompleks, sil, immunomodulyatorlik, o'tkir zaharlilik.

Kirish. Hozirgi kunda sil kasalligi aholi salomatligini tashvishga soladigan eng keng tarqalgan yuqumli kasalliklardan biri hisoblanadi. JSSTning 2022 yildagi ma'lumotlariga ko'ra dunyo aholisining 1/3 qismi faol bo'lmagan sil kasalligi bilan kasallangan hamda dunyo bo'yicha bu kasallik o'limning to'qqizinchi asosiy sababchisidir. Sil kasalligida qo'llaniladigan dorilarning ko'pchiligi sintetik dori vositalari va ularning organizm uchun ma'lum darajada nojo'ya ta'sirlari bor. Shuning uchun sintetik dori vositalarining salbiy holatlarini yo'qotish maqsadida o'simliklardan ajratib olingan biologik faol moddalar bilan modifikatsiya qilish orqali ularni suvda eruvchan holatga olib kelish, ta'sirchanligini oshirish, zaharligining kamaytirish va ularga sinergetik xususiyat berish imkoniyatlarini izlab topish dolzarb mavzulardan hisoblanadi.

Mavzuga doir adabiyotlar tahlili. Sil kasalligi – bu sil mikobakteriyalarini havo-tomchi yo'li orqali organizmga kirib borishi bilan rivojlanuvchi yuqumli kasallikdir [1]. Sil bakteriyasining hujayra yuzasida asosan, mikolik kislotasi mavjudligi sababli noodatiy mumsimon qoplamaga ega ekanligi aniqlangan [2]. 25% hollarda bakteriya qon oqimiga kirib, limfa tizimi, siydik-jinsiy yo'l, suyaklar, bo'g'imlarga ta'sir qilishi mumkin (Rivers va Mancera, 2008). Mycobacterium tuberculosis faol shaklda patogendir, lekin u immunitet tizimining reaksiyasini oldini olish uchun asosan xost ichida yashirin patogen bo'lmagan, ya'ni faol bo'lmagan shaklda yashirinadi. Faol bo'lmagan shakl granulomalarning rivojlanishi bilan bog'liq. Faol shaklga o'tishi esa mezbora immunitet himoyasining zaiflanishi bilan bog'liq (Dusati va boshq., 2006). Sil kasalligining yashirin infeksiyasi odatda bitta antibiotik bilan davolanadi. Biroq bakteriyalarning antibiotiklarga chidamliligi xavfini kamaytirish uchun faol sil kasalligini davolashda bir nechta antibiotiklarning kombinatsiyasi qo'llaniladi. Sil kasalligiga qarshi dorilarni doimiy ravishda qabul qilish jiddiy yon ta'sirlarga olib keladi. Masalan, izoniazid va pirazinamidni ortiqcha qabul qilish jigar yetishmovchiligini keltirib chiqaradi, bu esa izoniazid almashinuvi jarayonida gidrazinning ortiqcha hosil bo'lishi tufayli o'limga olib keladi. Etambutoldan doimiy foydalanish oftalmik muammolarni keltirib chiqaradi [3].

Sil kasalligini davolash 6-8 oygacha bo'lgan vaqt oralig'ida antibiotiklar kombinatsiyasini qabul qilish bilan kechadi. Sil kasalligida qo'llaniladigan birinchi toifali dorilar – izoniazid (INH), rifampitsin (RIF), pirazinamid (PZA) va etambutolgidroxlarid (EMB)dir. Agar bakteriya shtampi bu dorilarga chidamli bo'lib qolsa, ikkinchi qatorli dorilar qo'llaniladi. Bularga streptomitsin, kanamitsin, florxinolonlar, etionamid va paraaminosalitsil kislotasi kiradi. Odatda ikkinchi darajali dorilar birinchi darajali dorilarga qaraganda samarasi past va toksikligi yuqoriroqdir [4].

Hozirgi kunda ko'plab farmakologik faol dori vositalari tabiiy resurslardan ya'ni, dorivor o'simliklardan olinayotganligi barchamizga ma'lum. Dorivor o'simliklar inson va jamiyat salomatligi uchun katta ahamiyatga ega. Ana shunday o'simliklardan biri shirinmiya (Glycyrrhiza glabra) o'simligidir. Bu shifobaxsh o'simlik juda qadim zamonlardan ma'lum. Shirinmiya o'simligi ildizi tarkibidagi asosiy biologik faollikni beradigan triterpenoidlar bu – Gliksirizin kislotasi (18β-Glycyrrhetic acid-GA) va Gliksirret kislotasi (Glycyrrhizin-GI), ko'plab farmakologik xususiyatlarga ega. Masalan, viruslarga, yallig'lanishga, o'sma kasalliklariga, bakteriyalarga qarshiligi va hattoki, sil kasalligini davolashi mumkinligi adabiyotlarda keltirilgan [5,6].

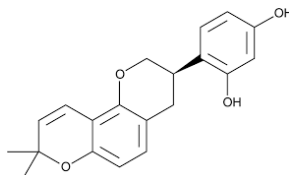


erimaydigan yoki umuman erimaydigan ko'pgina dori vositalari GK va uning tuzlari ishtirokida suvda eruvchan holatga o'tishi ko'rsatilgan.

So'ngi tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki, GIKning C-30 holatidagi modifikatsiyalangan GIK va uning piperazin analogi izoniazid, rifampitsin va streptomitsin bilan birgalikda sil kasalligiga qarshi samarali vosita bo'lishi mumkin. GIKning ushbu dori vositalari bilan modifikatsiyalari *Mycobacterium bovis* ga qarshi faollikni namoyon etgan [7]. YAMR-spektroskopiya metodi orqali, GK ni sil kasalligiga qarshi tubazid va ftivazid moddalari bilan kompleks hosil qilish mexanizmi o'rganilgan. Tubazid va ftivazid GK bilan donor-akseptor bog'lari orqali bog'langanligi aniqlangan. Bu yerda elektron juftlari donor o'rnida, azotning pirimidin halqasi ishtirok etishi ko'rsatilgan. α -protonlar signallarining kengayishi azot atomining GK uglevod qismi bilan o'zaro molekulararo vodorod bog'i orqali bog'lanishi aniqlangan [8].

Shunday qilib, adabiyotlar tahlilidan shuni ko'rish mumkinki, ushbu ajoyib birikmalarni qo'llanilish sohaslarini kengaytirish, GK va GKMAT asosida yangi preparatlarni ishlab chiqarish va yana ma'lum bo'lgan dorivor vositalarni GK va uning hosilalari yordamida modifikatsiyalash va ularni biologik faolligini o'rganish zarurligini ko'rsatmoqda.

Sil kasalligiga qarshi qo'llaniladigan dorilarning zararli yon ta'sirlari va uzoq davom etishi silga qarshi kurashish muommasini yanada murakkablashtiradi. Friis-Moller va boshqalar (2002) Xitoyda o'suvchi shirinmiya o'simligi ildizlaridan ajratilgan flavonoidlar – likoxalkonlar bir nechta sil kasalligi turlariga *M. bovis*, *M. tuberculosis*, *M. kansasii* va *M. marinum* turlariga qarshi faollik ko'rsatganligini ta'kidlaydilar [9]. Gupta va boshqalar (2008) *Glycyrrhiza glabra* tarkibida mavjud bo'lgan asosiy flavonoid – glabridinning 1,3 holatlarida ikkita fenol guruhi borligi sababli mikroblarga qarshilik ko'rsatish mumkinligi haqida ma'lumot bergan.



Ularning tadqiqodi shirinmiya ildizi tarkibidagi - glabridinning *M. Tuberculosis* ga qarshi faolligini o'rganishga qaratilgan edi. Biologik faollikni nazorat qilish bilan fitokimyoviy tahlillar shuni ko'rsatdiki, glabridin 29,16 g/ml konsentratsiyada *Mycobacterium tuberculosis* ning H37Ra va H37Rv shtamplariga gram-musbat va gram-manfiy bakteriyalariga qarshi faollik ko'rsatgan [10].

Foydali birikmalarga boy bo'lgan shirinmiya ildizidan samarali foydalanish maqsadida yana bir guruh olimlar tomonidan shirinmiyaning atsetonli ekstraktini in vitro usullar orqali sil kasalligiga qarshi faolligini o'rgandilar. Ekstraktning in vitro faolligi Resazurin Microtiter Plate Assay (REMA) usuli va koloniyalarni hisoblash usuli bilan sinovdan o'tkazilgan. Sil kasalligiga qarshi faollikni qo'shimcha baholash uchun model sifatida inson makrofagi U937 hujayra liniyalari tanlangan, chunki *Mycobacterium tuberculosis* asosan infeksiyaning dastlabki bosqichlarida makrofaqar ichida joylashgan bo'ladi [11].

Glitsirritsin kislotasi (18- β GK) ma'lum faollikka ega bo'lgan shirinmiya ildizi tarkibidagi asosiy biologik komponentdir. Tadqiqotlarga ko'ra 18- β GKning piperazin bilan olingan kompleksi *Mycobacterium bovis*ga qarshi kuchli antimikobakterial xususiyatlarga ega ekanligi aniqlangan. Muhimi shundaki, 18 β GK bilan dorilarga chidamli shtamlarga qarshi birinchi qator dori vositalari izoniazid (INH), rifampitsin (RIF) va streptomitsin (SM)lar bilan sinergetik ta'sir ko'rsatgan [12].

Tadqiqot metodologiyasi. Tadqiqot ob'ekti shirinmiya o'simligi tarkibidagi asosiy triterpenoidlar (GK va GKMAT) hamda sil kasalligiga qarshi qo'llaniladigan dori vositalari substansiyalari olingan.

Buning uchun GKni 96%li etil spirtida eritib olindi va intensiv aralashtirilib turilgan holda preparatlarni substansiyalari etanolga 10% li eritmasi va ustiga 1:1 nisbatga yetguncha distillangan suvdan hamda tegishli dori vositalari substansiyalari qo'shildi. Reaksiyon aralashma 5-6 soat davomida aralashtirilib turildi va organik qism rotorli haydagichda haydab olindi, suvli qoldiq esa liofil usulda quritib olindi. O'rtacha unum 87-95% tashkil qildi.

GKM-PI (4:2:1) molekular kompleksini olish; Dastlab 200 ml tubi yassi kolbaga 3,292 gr (4 mmol) GKMAT ni solib 50 ml etanolga to'liq eritildi va unga 0,246 gr (2 mmol) pirazinamid hamda 0,137 gr (1 mmol) izoniazid preparatlari substansiyalari qo'shildi, so'ngra magnit aralashtirgichda intensiv aralashtirilgan holda 50 ml suv qo'shilib xona haroratida 5-6 soat aralashtirildi. So'ngra rotorli bug'latgichda 500S haroratda spirtli qism haydab olindi va suvli qism suyuq azot muhitida muzlatib liofil uskunasi yordamida quritib olindi. Olingan modda och sariq rangli kukunsimon. T.suyuq.(parch) 175-1800S. UB, λ max, nm(lge) 260(5.01), IQ spektr; (ON)=3318, ν (SN, SN2, SN3)=2925, ν (S11=O, C=C)=1657, ν (SOO-)=1593, δ (SN2, SN3)=1456, 1417, δ (NH4+)=1366, δ (SN)=1212, 1169, δ (S-O-S, S-ON)=1043, δ (=CH)=981.

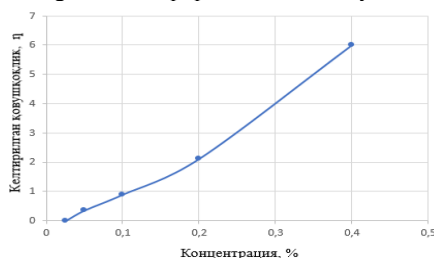
Yuqoridagi usul asosida GK va GKMATlarning sil kasalligiga qarshi ishlatiladigan dori preparatlari substansiyalari bilan tkrlil xil nisbatda supramolekular komplekslari olindi.

Tahlil va natijalar. Glitsirritsin kislotasi (GK) va glitsirritsin kislotasi monoammoniyli tuzi (GKMAT)ning sil kasalligiga qarshi qo'llaniladigan dori vositalari substansiyalari bilan supramolekular komplekslari olindi. Olingan kompleksning ba'zi fizik-kimyoviy kattaliklari suyuqlanish haroratlari, eruvchanligi aniqlandi. Yupqa qatlamli xromatografiya uchun sistemalar tanlanib, moddaning Rf qiymatlari hisoblandi. Hidrodinamik xususiyatlari o'rganildi hamda komplekslarning UB va IQ spektrlari olindi va natijalari tahlil qilindi. Olingan komplekslarning kukunli difraktometriya usuli asosida kristallik va amorflik darajasi aniqlandi. Olingan natijalar 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval. Olingan supramolekular komplekslarning ayrim fizik-kimyoviy kattaliklari

Комплекслар	Мол нисбати	R _f киймати	T.с., °C (парч)	УБ, λmax, нм(лге)	Кристаллик ва аморфлик даражаси %
ГК-ПИ	4:2:1	0,51	187-189	260 (5,02)	13,03 86,97
ГКМ-ИЛПР	6:0,5:1,5:2:1	0,54	175-180	259 (5,15)	9,80 90,20
ГКМ-ИРПЭ	6:1:2:5:3,9	0,46	160-165	226 (4,06)	8,36 91,64
ГКМ-ИЭ	4:1:2	0,52	180-185	262 (4,90)	14,63 85,37
ГК-ИРПЭ	6:1:2:5:3,9	0,48	155-160	265 (5,23)	9,14 90,86

Olingan komplekslarning gidrodinamik xususiyatlarini tadqiq qilish maqsadida GK va GKMAT asosida olingan komplekslarning qovushqoqligi o'rganildi. Dastlabki GKMAT asosida olingan kompleksning keltirilgan qovushqoqligini konsentratsiyaga bog'liqligi o'rganildi. Keltirilgan qovushqoqlik konsentratsiya oshishi bilan ortib borishi kuzatildi.



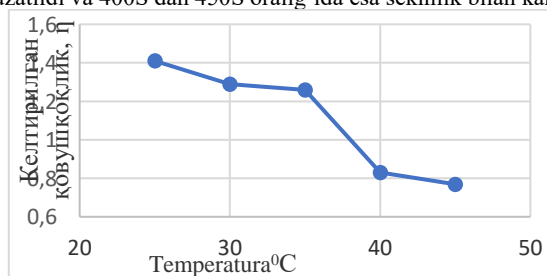
1-расм. ГКМ-ПИ 4:2:1 нисбатда олинган комплекснинг сувли эритмаси келтирилган қовушқоқлигининг концентрацияга боғлиқлиги (25°C)

Комплекс бирикмаларнинг қовушқоқлигига муҳит мочеви́на (молекулараро водород боғларни парчаловчи) ва ксило́за (системадаги гидрофоб таъсирлашувни экранловчи) ҳамда КСl (электролит) эритмаларидаги қовушқоқликлари ҳамда ҳароратнинг таъсирлари ҳам ўрганилди.



2-расм. 0,01M мочеви́на муҳитида ГКМ-ПИ 4:2:1 нисбатда олинган комплекснинг келтирилган қовушқоқлигини консентратсияга боғлиқ егри чизиг'и (25 °C)

Olingan komplekslarning 0,1% li suvli eritmasi qovushqoqligining haroratga bog'liqligi o'rganildi. Bunda 250S dan 350S harorat oraliq'ida kompleksning keltirilgan qovushqoqligi kamaydi, 350S dan 400S gacha bo'lgan oraliqda keltirilgan qovushqoqlik keskin kamayib borishi kuzatildi va 400S dan 450S oraliq'ida esa sekinlik bilan kamayib bordi.



3-расм. GK-PI 4:2:1 нисбатда олинган комплекснинг сувли эритмаси келтирилган қовушқоқлигининг ҳароратга боғлиқлиги егри чизиг'и.

Odatda moddalarning qovushqoqligi polimer moddalariga xos bo'lib, bu holat ularning bo'kishi hisobiga sodir bo'ladi. Lekin, supramolekular komplekslar quyimolekular moddalardir. Bundan shuni xulosa qilish mumkinki: kompleks hosil bo'lishida odatdagi ta'sirlashuvlardan boshqa kuchlar ham bor ularga ma'lum harorat berilganda hosil bo'lib, harorat ortganda esa o'zgarishi mumkin. Bu xuddi molekular o'rtasidagi "oriyentatsion ta'sir"ga o'xshaydi. Issiqlik ta'sirida molekulaning qutbli qismlaridagi zaryadlar qisman oshadi, natijada qarama-qarshi zaryadlar bir-biridan itarilishi hisobiga mitsellaning hajmi kattalashadi, oquvchanlik kamayib, qovushqoqlik esa ortishi mumkin.

Olingan komplekslarning biologik faolligi o'rganildi. Barcha tadqiqotlar kamida 10-14 kun karantinda bo'lgan sog'lom hayvonlarda o'tkazildi. O'tkir zaharlanishni o'rganish umumiy qabul qilingan usul bo'yicha 18-22 g og'irlikdagi oq sichqonlarda (har ikkala jinsda) o'tkazildi, har bir guruhda 6 ta hayvon (oltita tajriba va bitta buzilmagan guruh), jami 42 ta hayvon ishlatilgan. Eksperimental hayvonlarning o'limi natijalariga asoslanib, biz sinovdan o'tgan preparatning LD50 aniqladik.

GK-IRPE preparatning o'tkir toksikligi ko'rsatkichlarini o'rganish natijalari: LD50=6600(3882÷11220)mg/kg. GK-IRPE preparatning o'tkir zaharliliği ko'rsatkichlarini o'rganish natijalari: LD50=4050(3375÷4860) mg/kg.

Xulosa va takliflar.

1. Birinchi bor GK bilan sil kasalligiga qarshi qo'llaniladigan dori vositalari asosida turli xil molyar nisbatlardagi suvda eruvchan supramolekular kompleks birikmalari olindi.

2. Olingan kompleks birikmalarning fizik-kimyoviy xususiyatlari va kimyoviy tuzilishi, hamda hosil bo'lishida ishtirok etadigan bog'larning tabiati optik spektroskopiya usullari asosida tahlil qilindi.

3. GK-IRPE (GK) va GKM-ILPR (GKMAT) preparatlarining o'tkir toksikligi va immunomodulyator faolligi bo'yicha klinikadan oldingi tadqiqotlar o'tkazildi. Preparatning o'tkir toksikligini o'rganish natijasida GK-IRPE (GK) sinov preparati juda zararsiz ekanligi aniqlandi, chunki preparat "Amalda zaharli bo'lmagan" beshinchi toksiklik sinfiga tegishli. Preparatning o'tkir toksikligini o'rganish natijasida GKM-ILPR (GKMAT) sinovdan o'tgan preparatning yuqori xavfsizligi aniqlandi, chunki preparat "Past toksiklik" to'rtinchi toksiklik sinfiga tegishli.

4. Immunomodulyatorlik faollikni o'rganish natijalariga ko'ra, GK-IRPE (GK) preparati va GKM-ILPR (GKMAT) preparati immunomodulyator faollikka ega va immunomodulyator sifatida o'rganish uchun istiqbolli ekanligi aniqlandi.

АДАБИЁТЛАР

1. Hawn T.R, Day TA, Scriba TJ, Hatherill M, Hanekom WA, Evans TG, Churchyard GJ, Kublin JG, Bekker LG, Self SG. Tuberculosis vaccines and prevention of infection. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*. 2014; 78 (4): 650-671.
2. Ryan KJ, Ray CG. *Mycobacteria*. Sherris Medical Microbiology: An Introduction to Infectious Diseases. New York. 2004; 439.
3. Birhanu Mekassa, Priscilla G.L. Baker, Bhagwan Singh Chandravanshi, Merid Tessema. Sensitive electrochemical determination of ethambutol in pharmaceutical formulation and human urine at nicel nanoparticles / electrochemically reduced graphene oxide modified electrode. *Chemical Society of Ethiopia and The Authors*. 2019, 33 (2), 215-228.
4. Current Overview of Anti-Tuberculosis Drugs: Metabolism and Toxicities. *Mycobacterial Diseases* Susmita S., Advaita G., Hoon S. 2016, 6:2.
5. Baltina L.A. Chemical modification of glycyrrhizic acid as a route to new bioactive compounds for medicine. *Current Medicinal Chemistry*. 2003. -V.10.-P.155-171.
6. Толстикова Г.А., Балтина Л.А., Гранкина В.П., Кондратенко Р.М., Толстикова Т.Г. Солодка: Биоразнообразие, химия, применение в медицине. Новосибирск: Гео. – 2007. – 311 с.
7. Zhou X. et al.: Antimycobacterial and Synergistic Effects of 18β-Glycyrrhetic Acid or Glycyrrhetic acid-30-piperazine in Combination with Isoniazid, Rifampicin or Streptomycin against *Mycobacterium bovis*. *Phytother. Res.*, 26, 253, 2012.
8. Хисамутдинов Э.Ф. Изучение механизма комплексообразования глицирризиновой кислоты с противотуберкулезными препаратами: тубазид и фтивазид методами спектроскопии ЯМР //Вып. работа. – Ташкент. 2005.
9. Friis-Moller A, Chen M, Fuursted K, Christensen SB, Kharazami A. In vitro antimycobacterial and antilegionwlla activity of licochalcone A from Chinese licorice roots. *Planta Med*. 2002, 68 (5): 416-419.
10. Gupta VK, Atiya F, Faridi U, Negi AS, Shanker K, Kumar JK, Rahuja N, Lugman S, Sisodia BS, Saikia D, Darorkan MP, Khanuja SP. Antimicrobial potential of *Glycyrrhiza glabra* roots. *J Ethnopharmacol* 2008, 116 (2): 377-380.
11. Smith I. *Mycobacterium tuberculosis* pathogenesis and molecular determinants of virulence. *Clin Microbiol Rev*. 2003; 16(3): 463-496.
12. Xuezhong Zhou, Li Zhao, Xiaoming Liu, Xueqiang Li, Fang Jia, Yuyan Zhang and Yujiong Wang. Antimycobacterial and Synergistic Effects of 18β-Glycyrrhetic Acid or Glycyrrhetic acid-30-piperazine in Combination with Isoniazid, Rifampicin or Streptomycin against *Mycobacterium bovis*. *Phytotherapy research*. 26: 253–258. 8 June 2011.



УДК: 66.097.3+547.362

Рустам ЧОРИЕВ,

Доцент Ташкентский химико-технологический институт

E-mail: choriyevrustam01@gmail.com

Борййхон МУХИТДИНОВ,

Соискатель Ташкентский Государственный технический университет

E-mail: boriyhonmuxiddinov@mail.ru

Садриддин ТУРОБЖОНОВ,

Ректор Ташкентский Государственный технический университет

E-mail: tur_sad@mail.ru tkti.kodirov@mail.ru

Хасан КАДИРОВ

Профессор Ташкентский химико-технологический институт

E-mail: tkti.kodirov@mail.ru

Рецензент профессор М.Махкамов

THE SELECTION OF CATALYSTS FOR THE SYNTHESIS OF ACETONITRILE FROM ACETYLENE AND AMMONIA

Annotation

A single-stage, continuous catalytic method for the synthesis of acetonitrile based on acetylene and ammonia is proposed. For the first time mixed multifunctional catalysts were used in the synthesis of acetonitrile. New highly active, stable catalytic systems based on zinc, chromium, iron and aluminum compounds have been developed. Optimal process parameters were found. The dependence of the activity of the catalyst on its composition has been established. It is shown that by creating active centers on the surface and regulating the catalyst, it is possible to direct the reaction towards the formation of the target product.

Key words: Acetylene, ammonia, acetonitrile, paraffin phase, catalysis, catalyst, selectivity, conversion, regeneration, diffusion region

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОДБОРА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА АЦЕТИЛЕНА И АММИАКА

Аннотация

Предложен одностадийный, непрерывный каталитический метод синтеза ацетонитрила на основе ацетилена и аммиака. Впервые в синтезе ацетонитрила использованы смешанные полифункциональные катализаторы. Разработаны новые высокоактивные, стабильные каталитические системы на основе соединения цинка, хрома, железа и алюминия. Найден оптимальные параметры процесса. Установлена зависимость активности катализатора, от его состава. Показано, что созданием активных центров на поверхности и регулированием катализатора можно направить реакцию в сторону образования целевого продукта.

Ключевые слова: Ацетилен, аммиак, ацетонитрил, парафазная фаза, катализ, катализатор, селективность, конверсия, регенерация, диффузионная область

ATSETILEN VA AMMIK ASOSIDA ATSETONITRIL SINTEZI UCHUN KATALIZATORLAR TANLASHNING NAZARIY ASOSLARI

Annotatsiya

Atsetilen va ammiak asosida atsetonitрил синтез qilishning bir bosqichli, uzluksiz katalitik usuli tavsiya qilingan. Ilk bor atsetonitрил синтезida aralash polifunksional katalizatorlardan foydalanilgan. Rux, xrom, temir va alyuminiy birikmalari asosida barqaror, yuqorisamarali katalitik sistemalar taribi tavsiya etilib, atsetonitрил синтез qilishning mabql sharoitlari aniqlangan. Katalizator faoligi va tarkib orasidagi bog'liqlik aniqlanib, katalizator ta'sir yuzasida faol markazlarning hosil qilinishi bilan reaksiyani masadli qo'natirish mumkinlii asoslangan.

Klyucheviye slova: Atsetilen, ammiak, atsetonitрил, bug' faza, kataliz, katalizator, selektivlik, konversiya, regeneratsiya, diffuzion soha,

Разработка безотходной, ресурсосберегающей технологии переработки местного сырья и промышленных отходов, с целью получения импортозамещаемых, продуктов является одной из актуальных задач науки и техники.

Ацетилен является ценным сырьём для получения многих практически важных соединений. На его основе выпускаются сотни видов важнейших продуктов и полупродуктов тонкого и основного органического синтеза.

В АО «Навоизот» существуют пиролизные установки, которые на базе природного газа позволяют вырабатывать до 30 тысяч тонн ацетилена в год.

С вводом в действие Шуртанского газо-химического комплекса появляется возможность получить дополнительно до 2,5 тысяч тонн ацетилена, который образуется в качестве побочного продукта в производстве этилена.

В связи с этим, весьма целесообразным является поиск новых технологий переработки ацетилена. Одной из перспективных направлений переработки ацетилена является получение на его основе ацетонитрила.

Ацетонитрил это, обычно используемый полярный апротонный растворитель для органических реакций и производства фармацевтических препаратов, пестицидов и парфюмерии; используется как подвижная фаза в ВЭЖХ; доступны в различных классах реагентов [1-3].

Широкое промышленное применение ацетонитрила задерживается из-за отсутствия дешевых и удобных методов его получения. Поэтому создание новых методов синтеза ацетонитрила из более доступных соединений и подбор активных катализаторов, обладающих высокой селективностью и производительностью, является актуальной задачей.

Целью настоящего исследования является изучение механизма и некоторых закономерностей образования ацетонитрила на основе ацетилен в присутствии гетерогенных катализаторов.

Первые синтезы ацетонитрила из ацетилен и аммиака приведены в работах известных химиков [4-6], которые, пропуская смесь ацетилен с аммиаком или синильной кислоты без катализатора в раскаленную трубку, получили ацетонитрил, смесь азотсодержащих оснований и др.

Изучением реакции конденсации ацетилен с аммиаком занимались в начале XX века известные русские химики - органики Чичибабин А.Е. и Мошкин П.А., которые, пропуская смесь ацетилен с аммиаком над катализаторами, содержащими оксиды алюминия, хрома, железа, выделяли ацетонитрил, смесь пиридиновых оснований, этиламины, смолу и др. [7,8].

После исследований Чичибабина А.Е. появились несколько работ, в основном, патентного характера, посвященных изучению каталитической конденсации ацетилен с аммиаком. Основными продуктами реакции были либо ацетонитрил, либо смесь пиридиновых оснований. Газофазной конденсацией ацетилен с аммиаком в присутствии гетерогенных катализаторов усиленно занимались немецкие, японские и американские исследователи. Основное внимание было направлено на подбор катализаторов. Выделение продуктов реакции проводили дистилляцией, а идентификацию веществ - по температурам кипения низких фракций. В некоторых работах приводятся температуры кипения широких фракций, что не дает никаких представлений о составе строения и выходе индивидуальных соединений. Недостаточно изучено влияние различных факторов на ход процесса: температура, объемная скорость, соотношение исходных компонентов, состав катализатора и т.д. Исходя из вышеизложенного, указанные работы не вышли за рамки лабораторных исследований.

Изучив реакции ацетилен с аммиаком в присутствии солей меди, ртути, цинка, кадмия и железа на носителях при 290 – 400 °С, авторы работы [9] получили смесь ацетонитрила с пиридиновыми основаниями. При этом содержание ацетонитрила в катализате колебалось до 30%. Испробованы оксиды различных металлов в качестве катализаторов данного процесса. В присутствии оксидов кадмия и цинка на носителях получен катализат, содержащий от 10 до 90% пиридиновых оснований [10]. Однако состав и строение полученных продуктов не установлены, отсутствуют данные о сроке службы применяемых катализаторов. При использовании в качестве контакта для указанной реакции хлоридов цинка, кадмия, железа и меди [11] из 100 литров ацетилен и 100 литров аммиака получено 90-95 г катализата, состоящего из ацетонитрила, этил-, диэтил- и триэтиламинов, пиридиновых оснований, смол и др.

В присутствии оксида цинка на оксиде алюминия, промотированного небольшим количеством (0,2 %) оксида хрома, из уксусной кислоты и аммиака в качестве главного продукта получили ацетонитрил [12]. Замена оксида хрома на молибдат аммония в контактной массе приводит к сдвигу направления процесса в сторону образования гетероциклических либо ацетонитрил, либо смесь пиридиновых оснований. Газофазной конденсацией ацетилен с аммиаком в присутствии гетерогенных катализаторов усиленно занимались немецкие, японские и американские исследователи. Основное внимание было направлено на подбор катализаторов. Выделение продуктов реакции проводили дистилляцией, а идентификацию веществ - по температурам кипения низких фракций. В некоторых работах приводятся температуры кипения широких фракций, что не дает никаких представлений о составе строения и выходе индивидуальных соединений. Недостаточно изучено влияние различных факторов на ход процесса: температура, объемная скорость, соотношение исходных компонентов, состав катализатора и т.д. Исходя из вышеизложенного, указанные работы не вышли за рамки лабораторных исследований.

Экспериментальная часть. Катализаторы готовили методом «горячей пропитки». Для получения носителя гидроксид алюминия (ППП - 78 %) и (ИПП - 33 %) пептизировали, добавляя раствор азотной кислоты с массовой долей 54 - 56 % или растворы соляной, плавиковой или уксусной кислоты (3 - 5 %-ные растворы). Интенсивно перемешивали до образования однородной пасты. Приготовленную пасту формовали под давлением около 0,2 МПа, продавливая ее через фильтры диаметром 3 мм. Полученные цилиндры провяливали на воздухе в течение 16 - 24 часов, измельчали до размера 2,5 × 2 мм или 4 × 5 мм, просушивали при температуре 120 °С восемь часов, прокаливали при 450 °С в течение четырех часов.

Для получения катализатора горячей пропиткой носитель - Al_2O_3 нагревали до температуры 300-350 °С и быстро засыпали в раствор активных компонентов. При этом происходит бурное выделение оксидов азота. Катализатор положили в муфельную печь и при перемешивании продолжали нагревание до полного исчезновения оксидов азота. Катализатор прокаливали при температуре 360 - 450 °С в течение 3 часов, выдерживая при 450 °С 2 часа. Готовый катализатор отсеивали от пыли.

Обсуждение результатов. Реакция конденсации ацетилен с аммиаком и другими органическими соединениями является сложным последовательно - параллельным многостадийным процессом, включающим несколько стадий, главными из которых являются: подвод реагентов к поверхности катализатора; ориентация молекул в поле поверхности; адсорбция, активация реагентов; химическое превращение активировано адсорбированными молекулами; десорбция; отвод продуктов реакции от поверхности в объем.

Очевидно, что для такого процесса катализатор должен иметь систему разных каталитически активных центров или, при небольшом наборе компонентов, сочетать различные каталитические свойства, обладать способностью вступать в одну и ту же реакцию многократно, саморегенерируясь, малыми контактами изменять большое количество реагентов.

При **выборе** катализатора также следует учитывать, что ацетилен реагирует с комплексообразователем по типу донорно-акцепторного взаимодействия, т.е. активация ацетилен характеризуется, с одной стороны, его деформацией вследствие частичного смещения пары sp -электронов ацетилен на свободные s -орбиты иона, и с другой стороны,

образованием так называемой дативной или донорной π -связи, заключающейся в переходе электронов с d-орбиты иона металла на разрыхляющую орбиту ацетилена.

При этом катализатор должен быть способен к активации не только ацетилена, но и присоединяемой к нему молекулы аммиака.

Активация ацетилена в отношении присоединяемого к нему нуклеофила (NH_3) при повышенных температурах может быть обеспечена апротонными кислотными центрами Al_2O_3 , AlF_3 и соединениями Zn (II), Cd (II), Cr (III), Ni (II), Fe (II, III). Соединения этих металлов увеличивают свои электронно-акцепторные свойства именно с повышением температуры. Основными центрами катализатора, способствующими отщеплению протона от аммиака и образованию нуклеофила (NH_2^-), связанного с металлом, могут служить атомы кислорода оксидов, поверхностные группы и галогенид-ионы (F^-). Протонные кислотные центры поверхности вряд ли могут участвовать в активации ацетилена из-за большого различия в основности аммиака и ацетилена.

Рассмотрим подробнее известную информацию о применении различных катализаторов в рассматриваемой реакции и о некоторых их свойствах. Наиболее распространенными среди высокотемпературных катализаторов, применяющихся в различных реакциях, является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который проявляет умеренную активность и в синтезе ацетонитрила из ацетилена и аммиака. При относительно низких температурах 350-400 °C, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализирует реакцию аммонолиза ацетилена в направлении образования сложной смеси азотсодержащих гетероциклов. Повышение температуры до 500 - 550 °C направляет реакцию в сторону образования ацетонитрила. При относительно низких температурах преобладает, по-видимому, реакция дегидроциклизации образовавшегося промежуточного виниламина или его изомера - этилиденимина до пиридиновых оснований, повышение же температуры способствует протеканию реакции дегидрирования виниламина или этилиденимина до ацетонитрила. Оксид алюминия может катализировать реакцию присоединения аммиака к ацетилену в интервале 350 - 550 °C. В чистом виде оксид алюминия, как катализатор реакции получения ацетонитрила, уступает известным катализаторам. Синтез ацетонитрила улучшается в результате промотирования оксида алюминия небольшими количествами щелочи. Но и в этом случае наблюдаются полимеризация и крекинг ацетилена, вследствие чего на катализаторе образуются кокс и смола, приводящие к снижению длительности его работы. Обработка оксида алюминия минеральными и органическими кислотами увеличивает кислотность катализатора, конверсию исходных веществ и уменьшает удельную поверхность: обработка оксида алюминия 2,8 - 6,0 % - ным раствором фтористоводородной кислоты приводит к уменьшению удельной поверхности от 240 до 170 м²/г, возрастанию кислотности от 0,53 до 0,8 мл 0,1 н - бутиламина на 1 г катализатора и увеличению степени конверсии в 5-6 раз.

Усиление каталитических свойств оксида алюминия при обработке фтористоводородной кислотой может быть с появлением более сильных апротонных центров типа $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}$, способных активировать и ацетилен, и аммиак, а также более сильных основных центров (OH^- , F^-), обеспечивающих отрыв протона от аммиака.

Относительно большую каталитическую активность во многих реакциях проявляют d-металлов побочной подгруппы VI группы периодической системы. В литературе мало данных по использованию соединений подгруппы хрома в качестве контактов в реакции ацетиленовых соединений с аммиаком. Юсуповым Д. и др. показано, что соединения хрома, в особенности - оксид хрома (III), проявляют большую активность в данной реакции на катализаторе $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Из ацетилена и аммиака получен ацетонитрил с 46 %-ным выходом. Причиной образования ацетонитрила на хромовом катализаторе является то, что оксид хрома обладает хорошими дегидрирующими свойствами. Промежуточное соединение, образующееся из ацетилена и аммиака, быстро дегидрируется в ацетонитрил.

В ходе исследования промотирования соединений кадмия и цинка фторидами и свойств других полифункциональных каталитических систем рентгенографическим анализом было установлено, что фториды цинка, кадмия, железа, алюминия и других металлов во время приготовления частично гидролизуются и образуют гидроксифториды состава: $\text{Cd}(\text{OH})\text{F}$, $\text{Zn}(\text{OH})\text{F}$, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}$ и др., которые создают на поверхности катализаторов активные центры и, судя по всему ответственны за высокую каталитическую активность получаемых катализаторов.

Экспериментально установлено, что при наличии оксидов цинка и хрома (железа) в составе катализатора 3-5% масс, наряду с гидроксифторидами цинка и кадмия, катализаторы проявляют достаточную активность и селективность в синтезе гетероциклических соединений из ацетилена и аммиака. Оксиды цинка и хрома на носителях проявляют достаточно высокую активность в синтезе ацетонитрила из ацетилена и аммиака.

В ходе исследования изучали влияние температуры, объемного соотношения аммиака к ацетилену, объемной скорости и др. на выход ацетонитрила. Анализ катализат показал, что в присутствии алюмохромового катализатора из ацетилена и аммиака образуется в основном ацетонитрил. При этом температура процесса снижается до 60 - 140 °C по сравнению с известными катализаторами, например, оксида цинка или оксида алюминия. Катализатор, не снижая свою первоначальную активность, работает в течение 18 часов, после чего требуется его регенерация.

С целью определения ресурса работы катализатора и установления основных параметров процесса выполнена серия экспериментов на одном образце катализатора КФА - 1. Опыты проводили на лабораторной установке в реакторе из нержавеющей стали со 100 см насыпного объема катализатора с общей объемной скоростью 180-200 л/л-кат-час (табл.1).

Таблица 1

Основные показатели работы КФА-1 катализатора

Время от начала опыта, час	Температура, °C	Конверсия ацетилена %	Состав жидких продуктов, % масс			
			Ацетонитрил	2-метилпиридин	4-метилпиридин	Высшие пиридины
8	260	42,0	72,0	15,0	8,0	3,0
16	270	54,0	66,0	18,0	10,0	5,0
26	280	65,0	53,0	26,0	14,0	6,0
43	292	74,0	52,0	34,0	12,0	1,0
48	304	78,0	46,0	36,0	13,0	3,0
60	310	83,0	56,0	26,0	14,0	2,0
72	320	84,0	54,0	28,0	13,0	4,0
86	360	86,0	48,0	34,0	12,0	5,0

Как видно из данных таблицы, конверсия ацетилена при 260-280 °C составляет 42-65 %. С повышением температуры конверсия ацетилена доходит до 86 %. Селективность образования ацетонитрила с истечением повышается избирательности процесса образования 2- и 4-метилпиридинов.

Установлено, что КФА катализатор после первого цикла работы стабилизируется и при этом выход ацетонитрила снижается до минимума и составляет от 5,0 до 10,0 %. Основными продуктами реакции являются смеси пиридиновых оснований, среди которых преобладают 2- и 4-метилпиридины.

Влияние температуры изучали в интервалах 300 - 420 °С (рис. 1).

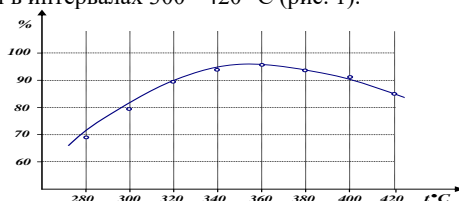


Рис.1. Зависимость выхода ацетонитрила от температуры (в %, на пропущенный ацетилен)

Как видно из данных рис.1, повышение температуры до 360 °С способствует образованию ацетонитрила. Дальнейший рост температуры приводит к уменьшению выхода ацетонитрила за счет побочных продуктов (образование метилпиридинов, разложение ацетилена и др.).

Выводы. На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что реакция ацетилена с аммиаком имеет сложный характер. Независимо от характера используемых катализаторов реакцию можно направить в сторону образования ацетонитрила. Среди исследованных цинк-хром-кадмий-алюминиевые катализаторы, промотированные карбонатом натрия контактные массы, обладают достаточно высокой активностью, избирательностью и стабильностью и они могут быть рекомендованы для использования в промышленных масштабах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Armarego W. L. F., Chai C. L. L. Purification of Laboratory Chemicals. - 6th Ed. - Elsevier, 2009. - С. 91-92. - ISBN 978-1-85617-567-8.
2. Mhamdi M., Khadar-Zine S., Ghorbel A. and etc. Kinetics and mechanisms in ethylene ammoxidation over Co²⁺ modified ZSM-5 catalysts. // 4th World congress on oxidation catalysis, Berlin / Potsdam, 2001. - P.255-258.
3. Восмеригова Л.Н. Конверсия пропан-бутановой фракции на модифицированных пентасилах: Автореф. дисс. канд.хим.наук, Томск, 2001, 24 с.
4. Devar T., Beso arche on the Picoline and Chinoline Bases. Proc. Roy.Soc. Long.
5. Петров А.Д., Химия ацетилена. М.: ИЛ., 1984. С.205-206.
6. Meier R, Wasche H. Pyrosene Acetylene Kodencation. Ber., 1977, Bd. 50, P. 423-441.
7. Чичибабин А.Е. Синтезы с помощью ацетилена. / ЖРФХО, 1915. Т.47. С.703-713.
8. Чичибабин А.Е., Мошкин П.А. Конденсация ацетилена с аммиаком в присутствии окиси алюминия /ЖРФХО, 1924. Т.54. №3. С.611-624.
9. Пат.504238 (Германия). Derstellung organi seller Bases (Nicodemus C. Ch. Zentr. 1930, II, S. 2575
10. Пат. 503132 (Германия). Her stelling. Stechstof holtinges. Kondencations produchte ans Acetylene and Ammoniac /Schlect J., Botger H., 1930.
11. Runge F., Humnul H. Die Katalitische usaltaung von Acetylene mitt ammoniac. Chem. Tech. 1951, Bd. 3, 6, P. 163-168.
12. Сидорова О.И., Галанов С.И., Филимонов В.Д., Процесс каталитического синтеза ацетонитрила из уксусной кислоты и аммиака на γ -Al₂O₃ // Известия Томского политехнического университета. 2007. Т.310. №1. С. 158-161.



УДК:665.345.4

Мадина ШУКУРХОНОВА,

Докторант (PhD) кафедры «Биотехнология». Ташкентского государственного технического университета имени И.А. Каримова
shukurhonovamadina@gmail.com

Раъно АКРАМОВА,

PhD, и.о.проф. кафедры Технологии пищевых продуктов,
Ташкентского химико-технологического института
rapoakr123@gmail.com

Под рецензией профессор Ташкентского химико-технологического института, PhD, профессора Г.З. Джахангирова

DEVELOPMENT OF RECIPES WITH OPTIMAL COMPOSITION OF POLYUNSATURATED FATTY ACIDS.

Annotation

The purpose of this work is devoted to the problem of expanding the range of vegetable oils. A review of literature data concerning the creation of vegetable oils with increased biological efficiency has been carried out. By blending various vegetable oils, products with a balanced composition of polyunsaturated fatty acids ω -6 and ω -3 can be obtained. The fatty acid composition of several samples of vegetable oils was studied. A comparative assessment of the organoleptic and physico-chemical parameters of mixtures has been carried out. The obtained data were compared with the data of studies conducted on the study of lipids growing on the territory of Uzbekistan.

Key words: unrefined crude oil, refined cottonseed oil, refined sunflower oil, safflower oil, essential polyunsaturated fatty acids, organoleptic, physicochemical parameters of the samples, gas liquid chromatography method.

POLITO'YINMAGAN YOG' KISLOTALARINING OPTIMAL TARKIBI BO'LGAN RECEPTLARNI ISHLAB CHIQISH

Annotatsiya

Ushbu ishning maqsadi o'simlik moylari assortimentini kengaytirish muammosiga bag'ishlangan. Biologik samaradorligi yuqori bo'lgan o'simlik moylarini yaratish bo'yicha adabiyot ma'lumotlarini ko'rib chiqib amalga oshirildi. Turli noan'anaviy o'simlik moylarini omixtalash orqali ω -6 va ω -3 poli to'yinmagan yog'li kislotalarning muvozanatli tarkibiga ega mahsulotlarni ishlab chiqish mumkin. O'simlik moylarining bir nechta namunalarining yog' kislotalar tarkibi o'rganildi. Aralashmalarning organoleptik va fizik-kimyoviy ko'rsatkichlarini qiyosiy baholash o'tkazildi. Olingan ma'lumotlar O'zbekiston hududida o'stirilgan lipidlarni o'rganish bo'yicha olib borilgan tadqiqotlar ma'lumotlari bilan taqqoslandi.

Kalit so'zlar: presslangan zig'ir moyi, rafinatsiyalangan paxta moy'i, rafinatsiyalangan kungaboqar moyi, maxsar moyi, poli to'yinmagan yog' kislotalari, organoleptik ko'rsatkichlari, fizik-kimyoviy ko'rsatkichlari, gazli suyuqlik xromatografiyasi usuli.

РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУР С ОПТИМАЛЬНЫМ СОСТАВОМ ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫМИ ЖИРНЫМИ КИСЛОТАМИ.

Аннотация

Целью данной работы посвящена проблеме расширения ассортиментов растительных масел. Проведен обзор литературных данных, касающихся вопросов создания растительных масел с повышенной биологической эффективностью. Путем купажирования различных растительных масел могут быть получены продукты со сбалансированным составом полиненасыщенных жирных кислот ω -6 и ω -3. Изучена жирнокислотный состав несколько образцов растительных масел. Проведена сравнительная оценка органолептических и физико-химических показателей смесей. Полученные данные были сопоставлены с данными исследований, проведенных по изучению липидов, произрастающих на территории Узбекистана.

Ключевые слова: нерафинированное льняное сырое масло, рафинированное хлопковое масло, подсолнечное масло рафинированное, сафлоровое масло, эссенциальные полиненасыщенные жирные кислоты, органолептические и физико-химические показатели образцов, метод газо-жидкостной хроматографии.

Введение. В последнее время всё больше обращают внимание исследователей и производителей пищевых продуктов направлено на создание новых видов продуктов для здорового питания. Такие продукты должны не только удовлетворять потребности человека, но и иметь различные функциональные свойства. Пищевые продукты с функциональными свойствами должны способствовать профилактике различных заболеваний.

Основным источником полезных липидов для человека считаются растительные масла, т.к. они содержат ненасыщенные жирные кислоты. Именно они, обеспечивают определенную пластичность клеточных мембран, образуют необходимый матрикс для функционирования ферментов, способствуют снижению вредного холестерина в организме человека [3]. Полезные свойства растительных масел обусловлены также наличием биологически активных соединений - токоферолов, фосфолипидов, каротиноидов и др.

Свойства растительных масел определяются в основном их жирнокислотным составом и сочетанием кислот в глицеридах. Состав жирных кислот масел, выделенных из одного и того же сырья, бывает различными по

своеобразному характеру масличного и растительного сырья. Каждое из масел обладает индивидуальным составом, отличающие друг от друга.

Путем смешивания различных масел можно получить продукт, содержащий необходимые для здорового питания полиненасыщенные жирные кислоты, фосфолипиды и другие биологически активные вещества в нужном количестве и правильном соотношении.

Таким образом, для создания купажированных масел базовым критерием их пищевой ценности считается жирнокислотный состав. Исследования также направлены в первую очередь на разработку продуктов с оптимальным соотношением полиненасыщенных жирных кислот.

Нетрадиционное растительное льняное масло представляет собой богато жирными кислотами и ценными витаминами. Его можно рекомендовать как диетический, так и профилактический пищевой продуктом

Льняное масло широко применяют, как и в пищевой и легкой промышленности, так и в медицине. Основной проблемой качества льняного масла является повышенная стабильность к окислению. На устойчивость к окислению оказывают влияние токоферолы – витамин Е.

Из литературных источников известно, что срок хранения льняного масла составляет более 6 месяцев [5], но другими учеными был получен следующий результат исследований: срок хранения не должен превышать 2 месяцев, и рекомендовалось держать только в холодном помещении [6].

При изучении состава компонентов исследуемой культуры установлено, что масло из семени льна является лидером по содержанию ω -3 и занимает ведущее место по биологической ценности по сравнению с маслами из других культур [8]. Поэтому применение льняного масла как высококачественного продукта может создавать предпосылки для производства новых функциональных продуктов питания с необходимыми для человека жирными кислотами.

Экспериментальная часть. Объектами для исследования выбрано льняное масло, хлопковое и подсолнечное масла, а также представлен литературный анализ данных по компонентам жирных кислот исследуемого масла. Перед отжимом масла семена льна измельчали на микро мельнице F-306. Далее на лабораторной установке методом холодного отжима получали сырое масло из льняной семени при условиях: шнековый пресс-АЖКР-500, напряжение - 220v, мощность-610w, частота - 5Hz, емкость - 3-6кг, размеры - 42*16*30см.

Нами проведено изучение физико-химические показатели используемых масел до его перемешивания с выбранными нами растительных масел. В целом, высоким выходом масла обычно положительно влияет экстракционный метод, которое позволяет для полного получения липидного состава с помощью органических растворителях - петролейный эфир, ацетон, гексан, хлороформ, бензин. Но выбранные нами растительные масла были получены разными путями: это форпрессовом и экстрагируемым способом.

Нами изучена технологические качества и параметры масел нескольких образцов масел. Технологические показатели и результаты приведены в таблице 1

Таблица 1.

Технологические показатели и показатели качества масел

Наименование	Образцы			
	№-1 (лён)	№-2 (хлопковый)	№-3 (подсолнечный)	№-4 (сафлоровый)
Запах и вкус	Свойствен льняному маслу	Свойствен хлопковому маслу	Свойствен подсолнечному маслу	Свойствен сафлоровому маслу
Выход масла, %	34	22	39	25
Кислотное число, мг КОН/г	1,58	2,7	1,60	1,7
Йодное число, гI ₂ /100	175	105	173	138
Перекисное число, ммоль активного кислорода /кг	0,68	11	1,08	8,09
Массовая доля золь%	0,12	1,9	0,13	0,10

Среди растительных масел выбранными нами существуют не соответствующему по техническим условиям с соотношением ω -6 и ω -3, и с этой целью исследовали изменение жирнокислотного состава купажировании с нерафинированными растительными маслами.

Купажирование растительных масел при различных соотношениях проводили к 70 :30 (хлопковое + льняное); (подсолнечное + льняное); (сафлоровое + льняное).

Жиро-кислотный состав определяли приведенные по ГОСТу следующем образом, перемешанный образец поместили в круглодонную колбу на 50 мл, добавили 20 мл 2н. метанольного раствора КОН и колбу поместили на водяную баню. Омыление липидов вели при кипячении в течение 1 часа.

Для извлечения жирных кислот в водный раствор мыла добавили 50%-ного водного раствора H₂SO₄. Добавление серной кислоты продолжалось до появления розовой окраски по метилоранжу. Жирные кислоты были экстрагированы трижды из полученного кислого раствора с использованием диэтилового эфира объемом 20-30 мл каждый раз. Для очистки эфирных вытяжек использовалась дистиллированная вода до достижения нейтрального pH по метилоранжу, а затем вытяжки были высушены с использованием безводного сульфата натрия. Эфир был отделен с помощью водоструйного насоса в вакууме на роторном испарителе. Чтобы преобразовать жирные кислоты, использовали свежеприготовленный диазометан и полученные метиловые эфиры.

Далее воспользовались методом препаративно тонкослойной хроматографии (ПТСХ) на пластинках с силикагелем. В качестве растворителей использовались гексан и диэтиловый эфир в соотношении 4:1, повторено дважды. Зону МЭЖК на сорбенте проявляли в парах J₂, удаляли с сорбента и десорбировали многократным элюированием хлороформом. Полученные МЭЖК растворяли в гексане и анализировали на газожидкостном хроматографе.

Результаты и их обсуждение. Для изучения наличия количественных жирнокислотного состава нескольких образцов масла смесей идентифицировали с помощью методом ГХ хроматографии на основании ГОСТ 31665-2012 «Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных кислот» с использованием высокоточного оборудования: «Agilent 6890 N» с пламенно ионизационным детектором, используя капиллярную колонку 30 м x 0.32 мм с неподвижной фазой HP - 5, газ-носитель - гелий, температура программирования 150 - 270°C.

Результаты анализа исследуемых масел по определению жирнокислотного состава представлены в табл.2.

Таблица 2.

Показатели жирно кислотного состава масла смесей при соотношении 30:70.

Наименование	Образцы			
	(лён-кудряш)	№-1 (лён+хлопковый) 30:70.	№-2 (лён+подсолнечный) 30:70.	№-3 (лён+сафлоровый) 30:70.
Пальмитиновая	5,38	16,03	4,08	6,39
Стеариновая	3,74	2,94	3,57	2,74
Олеиновая	19,49	17,59	16,25	11,79
Линолевая	15,67	31,98	63,27	79,08
Линоленовая	55,72	29,22	5,98	следы

Как видно из приведенных данных при купажировании растительных масел можно получить обогащенную смесь с наличием ω -6 и ω -3 с жирными кислотами. Нами разработанная смесь полученные из нерафинированных масел послужит хорошим источником жирорастворимых витаминов.

Далее изучены характеристика исходного при купажировании масел разработанного нами.

Исходные показатели растительных масел приведены в таблице 3.

Таблица 3

Исходные данные после купажиования растительных масел.

Наименование показателей	№-1 (лён+хлопковый)	№-2 (лён+подсолнечный)	№-3 (лён+сафлоровый)
Кислотное число	4,5	3,8	3,2
Перекисное число	8,5	7,3	7,8

Из табл.3 следует отметить, что перекисное число и кислотное число практически одинаковы, что подтверждает правильному подбору при соотношении купажиования масел.

Как видно из результатов проведенного опыта, определенный в лабораторных условиях состав смеси, имеет соотношение омега-6/омега-3 в разработанной нами смесей. Данное расхождение можно принять как на рынке республики, так как не существует смесей масел с хотя бы близкие к 10/1 соотношением омега-6/омега-3. Также в природе нет растительного масла, где бы соотношение омега-6/омега-3 было 10/1.

Заключение. С помощью, разработанной нами рецептур растительных сбалансированных масел, для достижения специализированных задач с известным процентным содержанием жизненно важные жирных кислот, а также количество, рекомендованное для удовлетворения суточной потребности в полиненасыщенных жирных кислотах. Это позволит создать новые смеси масел диетического характера и качественного продукта, которое может удовлетворят все требования современного норма рационального питания. Также важен тот факт, что возможность к оптимизируемых и ограничиваемых параметров при корректировке требований к нормам питания, что особенно актуально с учетом перераспределении в соотношении жирных кислот смешиваемых масел в результате селекции или в связи с изменением климатических условий при выращивании масличных культур республике Узбекистана.

ЛИТЕРАТУРА

- Обухова Л.А., Гарагуля Е.Б. Растительные масла в питании. Сравнительный анализ. «Здоровое питание. Растительные масла» // [Электронный ресурс]. - zdorovoepitanie.prom.ua. 13.10.2018. <https://argo-tema.ru/article-9182.html> Дата обращения: 23.03.2023.
- Долголюк И.В., Терещук Л.В., Трубникова М.А., Старовойтова К.В. Растительные Масла – Функциональные Продукты Питания // Техника и технология пищевых производств. –2014. № 2. – С.35-37.
- Евстигнеева Р.П., Звонкова Е.Н., Серебрянникова Г. А. и др. Химия липидов. – М.: Химия, 1983. –296 с.
- Нечаев А.П., Кочеткова А.А. Растительные масла функционального назначения // Масложировая промышленность. – 2005. – №3. – С. 20-21.
- Ладыгин, В.В. К вопросу об окислительной стабильности пищевого льняного масла // Научное обеспечение инновационных технологий производства и хранения сельскохозяйственной и пищевой продукции: сборник трудов. - 2014. - С. 150-152.
- Yang, R. A review of chemical composition and nutritional properties of minor vegetable oils in China / R. Yang, L. Zhang, P. Li [et al.] // Trends in Food Science & Technology. - 2018. - Vol. 74. – P. 26–32.
- А.Н. Остриков, Н.Л. Клейменова, И.Н. Болгова, М.В. Копылов, Е.Ю. Желтоухова // Исследование жирнокислотного и витаминного состава льняного масла холодного отжима. - Пищевая промышленность 8/2020.-С. 52-55.
- Tanska, M. Comparison of the effect of sinapic and ferulic acids derivatives (4-vinylsyringol vs. 4-vinylguaiacol) as antioxidants of rapeseed, flaxseed, and extra virgin olive oils / M. Tanska, N. Mikolajczak, I. Konopka // Food Chemistry. – 2018. - Vol. 240. – P. 679–685.
- Быкова, С.Ф. Перспективы развития сырьевой базы масложирового комплекса России / С.Ф. Быкова, Е.К. Давиденко, С.Г. Ефименко, С.К. Ефименко // Пищевая промышленность. – 2017. – Т. 5. – С. 20–24.
- Adel, G. Abdel-Razek. Enhancement the Stability, Quality and Functional Properties of Rapeseed Oil by Mixing with Non-conventional Oils / Adel G. Abdel-Razek, M.M. Minar Hassanein, Magdalena Rudzińska [et al.] // American Journal of Food Technology. - 2017. Vol. 11 (5). – P. 228–233.
- Пилипенко, Т.В. Изучение качественных характеристик растительных масел различными методами / Т.В. Пилипенко, В.В. Астафьева, Н.Ю. Степанова // Известия Санкт-Петербургского государственного аграрного университета. - 2015. - Т. 39. - С. 90-96.
- Воловик, В.Т. Сравнение жирнокислотного состава различных пищевых масел. / В.Т. Воловик, Т.В. Леонидова, Л.М. Коровина [и др.] // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. - 2019. – Т. 5. – С. 147–152.
- Sun, X. Fatty acid profiles-based adulteration detection for flaxseed oil by gas chromatography mass spectrometry / X. Sun, L. Zhang, P. Li [et al.] // LWT – Food Science and Technology. – 2015. – Vol. 63 (1). – P. 430–436.



UDK: 546.41;546.46;541.64;678.745

Xurshidbek ESHQULOV,

O'zbekiston Milliy universiteti Kimyo fakulteti magistranti

E-mail: xurshidbek060895@gmail.com

Dilshod MANSUROV,

O'zbekiston Milliy universiteti Kimyo fakulteti magistranti

E-mail: mansurovdilshod789@gmail.com

Dilnoza ISMAILOVA,

O'z.R.FA O'simlik moddalari kimyosi instituti katta ilmiy xodimi

E-mail: d.jalilova@mail.com

Hamza TOSHOV,

O'zbekiston Milliy universiteti katta o'qituvchisi, PhD

E-mail: khamzats1985@gmail.com

O'z.R.FA O.S. Sodiqov nomidagi Bioorganik kimyo instituti katta ilmiy hodim, PhD R.S. Esonov taqrizi asosida

STUDY OF THE BIOLOGICAL ACTIVITY OF DI(PARA-AMINOPHENYL-1,3,4-OXADIAZOLTHION-2)GOSSYPOL SCHIFF BASE AGAINST CANCER, HERPES, AND ZIKA VIRUSES USING THE AUTODOCK TOOLS SOFTWARE

Annotation

In this study, we investigated the biological activity of di(para-aminophenyl-1,3,4-oxadiazolthione-2)gossypol Schiff's base against cancer, herpes, and Zika viruses using AutoDock Tools.

Keywords: Gossypol, para-aminophenyl-1,3,4-oxadiazolthione-2, Schiff base, molecular docking, cancer, herpes, Zika, protein, ligand, binding energy.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ДИ(ПАРА-АМИНОФЕНИЛ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛТИОН-2)ГОССИПОЛ ШИФФА БАЗЫ ПРОТИВ РАКА, ГЕРПЕСА И ВИРУСОВ ЗИКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММЫ AUTODOCK

Аннотация

В данном исследовании мы изучали биологическую активность ди(пара-аминофенил-1,3,4-оксадиазолтион-2)госсиполя в отношении Шиффа в отношении рака, герпеса и вирусов Зика с использованием метода молекулярного докинга с помощью программы AutoDock Tools.

Ключевые слова: Госсипол, пара-аминофенил-1,3,4-оксадиазолтион-2, основание Шиффа, молекулярный докинг, рак, герпес, Зика, белок, лиганд, энергия связывания.

DI(PARA-AMINOFENIL-1,3,4-OXSADIAZOLTION-2)GOSSIPOL SHIFF ASOSINING SARATON, GERPES VA ZIKA VIRUSLARIGA NISBATAN BIOLOGIK FAOLLIGINI AUTODOCK TOOLS DASTURI YORDAMIDA O'RGANISH

Аннотация

Ushbu izlanishimizda di(para-aminofenil-1,3,4-oksadiazoltion-2)gossipol Shiff asosining saraton, gerpes va zika viruslariga nisbatan biologik faolligini AutoDokk Tools dasuri yordamida o'rgandik.

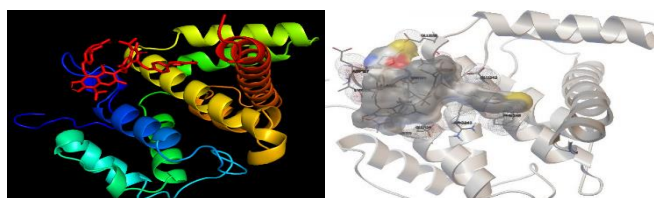
Kalit so'z: Gossipol, para-aminofenil-1,3,4-oksadiazoltion-2, Shiff asosi, Molekulyar doking, saraton, gerpes, zika, oqsil, ligand, bog'lanish energiyasi.

Kirish. Hozirgi kunda butun dunyo bo'yicha keng tarqalib borayotgan bir qancha virusli kasalliklarga nisbatan, biologik faol bo'lgan modalarni aniqlash, ajratib olish va sintez qilish hamda kvant kimyoviy kompiyuter dasturlari bo'yicha nazariy jihatdan hisoblashlar o'tkazish ommaviy tus olgan [1-3]. Shu jumladan Molekulyar doking dasturi kimyoviy modda(ligand)larning parametrlari virus oqsili bilan bog'lanishi yoki yaqinligini hisoblash orqali bog'lanish energiyasini aniqlashga asoslangan [4-6]. Dastur oqsil va ligandning funksional guruhlarini hisobga olgan holda eng optimal fazoviy strukturasi yaratish orqali bu ikki molekula o'rtasidagi o'zaro ta'sir energiyalari orqali bog'lanish energiyasini hisoblaydi. Bog'lanish energiyasini aniqlash jarayoni quyidagi 2 ta asosiy bosqichni o'z ichiga oladi:

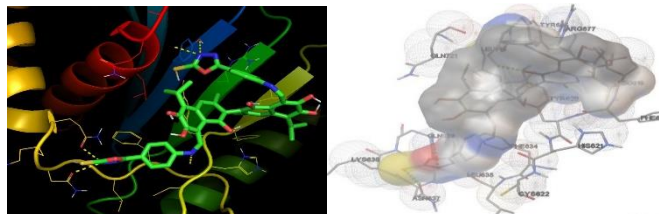
- oqsil va ligandning konformatsiyasini yaratish
- hosil bo'lgan konformatsiyaning bog'lanish yaqinligini aniqlash [7-8]

Bog'lanish energiyasi-oqsil va ligand o'rtasidagi o'zaro ta'sir kuchini aniqlash uchun ishlatiladigan Molekulyar doking dasturining asosiy parametri hisoblanadi. Bog'lanish energiyasi virus oqsilining, ligand retseptori bilan bog'langanda sodir bo'ladigan energiya o'zgarishini hisoblaydi va kilokaloriya(kkal/mol) yoki kilojoul(kJ/mol) larda ifodalaydi [9-10].

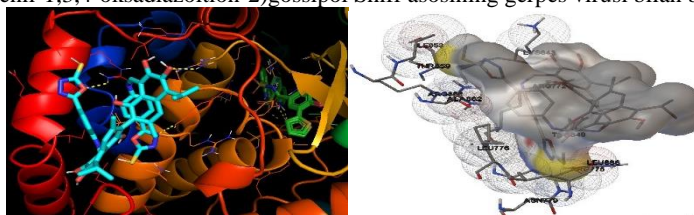
Olingan natijalar tahlili. Gossipolning para-aminofenil-1,3,4-oksadiazoltion-2 bilan hosil qilgan Shiff asosining biologik faolligini Molekulyar doking dasturida aniqlash maqsadida, hozirgi kunda havfli bo'lgan saraton, gerpes hamda zika virusli kasalliklari tanlab olindi. Di(para-aminofenil-1,3,4-oksadiazoltion-2)gossipol Shiff asosi saraton, gerpes hamda zika viruslariga nisbatan biologik faolligi Molekulyar doking dasturi bo'yicha AutoDock Tools usuli yordamida o'rganilib natijalar olindi.



1-rasm. Di(para-aminofenil-1,3,4-oksadiazoltion-2)gossipol Schiff asosining saraton virusi bilan bog'lanish konformatsiyasi



2-rasm. Di(para-aminofenil-1,3,4-oksadiazoltion-2)gossipol Schiff asosining herpes virusi bilan bog'lanish konformatsiyasi



3-rasm. Di(para-aminofenil-1,3,4-oksadiazoltion-2)gossipol Schiff asosining zika virusi bilan bog'lanish konformatsiyasi

Yuqoridagi rasmlardan ko'rinib turibdiki, ligand oqsil tarkibidagi aminokislotalar bilan bog'lanish hosil qiladi.

Di(para-aminofenil-1,3,4-oksadiazoltion-2)gossipol Schiff asosi bilan vodorod bog'lanishda ishtirok etgan hamda ishtirok etmagan saraton, herpes va zika viruslarining oqsili tarkibidagi aminokislotalar aniqlandi.

1-jadval

Di(para-aminofenil-1,3,4-oksadiazoltion-2)gossipolning oqsil va ligand o'rtasidagi vodorod bog'lanishda ishtirok etgan va ishtirok etmagan aminokislotalar

T/r	Sarton		Gerpes		Zika	
	bog'langan	bog'lanmagan	bog'langan	bog'lanmagan	bog'langan	bog'lanmagan
1	Aminokislotalar		Aminokislotalar		Aminokislotalar	
2	SER130	ASP127	TYR505	ARG577		THR859
3	GLU242	SER126	GLY639	LEU618		ARG358
4		GLU235	ASN637	LEU635		ALA862
5		ASN239		LYS638		LYS843
6		VAL131		PHE634		ARG772
7		GLU136		CYS622		LEU776
8		ARG242		HIS621		LEU886
9		PHE246		TYR620		ASN779
10		LYS120				ARG775
11						TYR840

Dastur oqsil va ligand sutukturasi optimal fazoviy tuzilishini aniqlab, bog'lanish mumkin bo'lgan va bog'lanish uchun minimal energiya talab qiladigan oqsil+ligand konformatsiyasini hosil qiladi.

Oqsil va ligand o'rtasida yuzaga kelgan bog'lanish energiyasini – vodorod bog'lanish energiyasi, Van-der-valls energiyasi, elektrostatik energiyasi hamda erish nergiyalari qiymatlarining yig'indisi hosil qiladi.

Di(para-aminofenil-1,3,4-oksadiazoltion-2)gossipol Schiff asosining saraton, herpes hamda zika viruslari bilan hosil qilgan bog'lanish energiyasi(kJ/mol) Molekulyar doking dasturining AutoDock Tools usulida aniqlandi. 2-jadval.

2-jadval

Di(para-aminofenil-1,3,4-oksadiazoltion-2)gossipolning oqsil va ligand o'rtasidagi bog'lanish energiyasi (ΔG , kkal/mol)

T/r	Sarton	Gerpes	Zika
1	-6.28	-5.88	-6.81
2	-5.26	-4.99	-4.74
3	-4.33	-4.31	-4.30
4	-3.74	-3.29	-3.83
5	-3.49	-3.24	-2.96
6	-3.37	-3.13	-2.23
7	-3.29	-2.49	-2.10
8	-1.99	-2.42	-1.45
9	-1.61	-1.59	-0.81
10	-0.61	-1.15	+0.22

Molekulyar doking dasturi ligandning oqsil strukturasi bilan bog'lanishini, bog'lanish energiyasi eng kichik qiymatlarga ega bo'ladigan 10 hil oqsil+ligand konformatsiyasini yaratish bilan amalga oshiradi. Ligandning bog'lanish energiyasi qanchalik kichik bo'lsa, biologik aktivligi shunchalik yuqori bo'ladi.

Xulosa. Gossipolning para-aminofenil-1,3,4-oksadiazolion-2 bilan hosil qilgan Shiff asosini Molekulyar doking dasturining AutoDock Tools usulida saraton, herpes va zika viruslariga nisbatan bog'lab o'rganildi. Bog'langan va bog'lanmagan aminokislotalar aniqlandi. Saraton hamda herpes virusi tarkibida bog'langan aminokislotalar mavjudligini, zika virusi tarkibida esa bog'langan aminokislotalar mavjud emasligini ko'rishimiz mumkin. 2-jadvalda keltirilgan ma'lumotlar asosida di(para-aminofenil-1,3,4-oksadiazolion-2)gossipol Shiff asosi saraton va herpes virusiga qaraganda zika virusiga nisbatan biologik faol ekanligini, bog'lanish energiyasining kichik qiymatga ega ekanli bilan tushuntiriladi.

ADABIYOTLAR

1. Forli S. et al. Computational docking of proteins and ligands and virtual drug screening using the AutoDock package // *Protocols Nature*. - 2016. - T. 11. - No 5. - S. 905-919.
2. Morris G. M. et al. AutoDock4 and AutoDockTools4: Automated docking with selective receptor flexibility // *Journal of Computational Chemistry*. - 2009. - T. 30. - No. 16. - S. 2785-2791.
3. Raschka S. Molecular docking, estimating free energies of binding, and Autodock's semi empirical force field // can be found under http://sebastianraschka.com/Articles/2014_autodock_energycomps.html#table-of-contents. - 2014.
4. Vieira T. F., Souza S. F. Comparison of AutoDock and Vina in ligand/bait discrimination for virtual screening // *Applied Sciences*. - 2019. - T. 9. - No. 21. - S. 4538.
5. Shoikhet B. K., Lich A. R., Kunts I. D. Solvation of ligands in molecular docking // *Proteins: structure, function, bioinformatics*. - 1999. - T. 34. - No 1. - S. 4-16.
6. Doman T. N. et al. Molecular docking and high-throughput screening of new inhibitors of protein tyrosine phosphatase-1B // *Journal of Medical Chemistry*. - 2002. - T. 45. - No. 11. - S. 2213-2221.
7. Kromer R. T. Structure-oriented drug design: docking and scoring // *Modern science about proteins and peptides*. - 2007. - T. 8. - No 4. - S. 312-328.
8. Morris G. M. et al. AutoDock4 and AutoDockTools4: Automated docking with selective receptor flexibility // *Journal of Computational Chemistry*. - 2009. - T. 30. - No. 16. - S. 2785-2791.
9. Li X. et al. Performance evaluation of four molecular docking programs on a diverse set of protein-ligand complexes // *Journal of computational chemistry*. - 2010. - T. 31. - No 11. - S. 2109-2125.
10. Cross J.B. Comparison of several molecular docking programs: posture prediction and accuracy of virtual screening // *Journal of chemical information and modeling*. - 2009. - T. 49. - No 6. - S. 1455-1474.



УДК: 621.762+669

Сухроб ЮСУПОВ,

Докторант Институт общей и неорганической химии АН РУз

E-mail: suhrob090990@gmail.com

На основе отзыва старшего научного сотрудника ИОНХ АН РУз к.т.н., Бектурдиева Г.М.

НОВЫЕ РЕАГЕНТЫ ВСПЕНИВАТЕЛИ СК-1, СК-2 ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДРАГМЕТАЛЛОВ ИЗ УГЛЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Аннотация

В статье указаны данные о результатах синтезированных вспенивателей СК-1, СК-2 применяемые при обогащении и флотации цветных и благородных металлсодержащих углей месторождений Республики Узбекистан. Ди- и триэтаноламин являются основами вспенивателей, которые получены в аналогичных условиях. Реагенты эффективно понижают поверхностное натяжение раствора до $\sigma = 28,5$ МН/м и имеют устойчивую пенообразующую способность $v = 265$ мл; поверхностное натяжение реагента СК-2 $\sigma = 30,5$ МН/м; пенообразующая способность $v = 260$ мл. Для определения эмульгирующих свойств полученного вспенивателя был использован сталогмометрический метод. Разработана схема извлечения металлов, состоящая из: дробления, крупность угля доводится до раскрытия зерен минералов и серы; обжига в печи при температуре 500°C , улутучиванием карбоксильных групп и серных компонентов, в результате чего металлы, переходят в сульфатную группу; процесс измельчения – уголь в шаровых мельницах доводится до крупности 150 мкм; процесс выщелачивания – извлечение металлов и их соединений в раствор с использованием HCl и HNO_3 , затем разделяются и выделяются металлы; Предлагаемые вспениватели СК-1, СК-2 позволяет комплексное использование природного угля и может решить важную проблему утилизации золошлаковых отходов и значительно сократить выбросы в атмосферу токсичных элементов.

Ключевые слова: бурый уголь, торф, soapstock, аминоспирты, редкоземельные и цветные металлы.

NEW REAGENTS SK-1, SK-2 BLOWERS FOR EXTRACTION OF PRECIOUS METALS FROM COAL DEPOSITS

Annotation

The article contains data on the results of synthesized blowing agents SK-1, SK-2 used in the enrichment and flotation of non-ferrous and precious metal-containing coals from deposits of the Republic of Uzbekistan. Di- and triethanolamine are the bases of foaming agents, which were obtained under similar conditions. The reagents effectively reduce the surface tension of the solution to $\sigma = 28.5$ MN/m and have a stable foaming capacity $v = 265$ ml; surface tension of reagent SK-2 $\sigma = 30.5$ MN/m; foaming capacity $v = 260$ ml. The stalagmometric method was used to determine the emulsifying properties of the foaming agent obtained. A scheme for the extraction of metals has been developed, consisting of: crushing, the size of coal is brought to the opening of grains of minerals and sulfur; firing in an oven at a temperature of 500°C , volatilization of carboxyl groups and sulfur components, as a result of which the metals pass into the sulfate group; grinding process - coal in ball mills is brought to a particle size of 150 microns; leaching process - extraction of metals and their compounds into solution using HCl and HNO_3 , then the metals are separated and isolated; The proposed blowing agents SK-1, SK-2 allow the integrated use of natural coal and can solve the important problem of ash and slag waste disposal and significantly reduce emissions of toxic elements into the atmosphere.

Key words: brown coal, peat, soap stock, amino alcohols, rare earth and non-ferrous.

KO'MIR KONLARIDAN QIMMATBAHO METALLARNI AJRATIB OLISH UCHUN YANGI SK-1 VA SK-2 KO'PIRTIRUVCHILAR

Annotatsiya

Maqolada O'zbekiston Respublikasi ko'mir konlaridan kamyob va nodir metallarni flotatsiya va boyitishda qo'llaniladigan ko'pirtiruvchi SK-1 va SK-2 larni sintezlab olish haqida natijalar berilgan. Di- va trietanolamin ko'pirtiruvchilar asosi bo'lib, ular analogik sharoitda olingan. Reagentlar eritmaning yuza tarangligini $\sigma = 28,5$ MN/m gacha samarali kamaytirib barqaror ko'pik hosil qiluvchi xususiyatga ega $v = 265$ ml; SK-2 reagentining yuza tarangligi $\sigma = 30,5$ MN/m; ko'pik hosil qiluvchi xususiyati $v = 260$ ml. Olingan kopirtiruvchining emulgirash xususiyatini aniqlash uchun stalogmommetrik usuldan foydalanilgan. Metallarni ajratib olish sxemasi ishlab chiqilib, u quyidagilardan iborat: bo'linish – metallarni va oltingugurt zarralarini ochilish darajasigacha olib borish; pechda karboksil guruhlari va oltingugurt komponentlarini metallar sulfat guruhiga o'tishiga qadar 5000°C haroratda qizdirish; maydalash jarayoni – ko'mir kattaligi 150 mkm gacha sharli tegirmonda maydalash; ishqorlash jarayoni – metallar va ularning birikmalarini HCl va HNO_3 qo'llab eritmaga o'tkazish, so'ng metallar ajratilib olinadi; Tadbqiq etilayotgan SK-1 va SK-2 ko'pirtiruvchilari tabiiy ko'mirni kompleks qo'llash va ko'mir kukunlarini (chiqindilarini) utilitatsiya qilish muammolarini hal qilish imkonini beradi va atrof muhitga zararli toksik chiqindilarni chiqarishni kamaytirishga yordam beradi.

Kalit so'zlar: qo'ng'ir ko'mir, torf, soapstock, aminospirtlar, kamyob va nodir metallar.

Введение. Природный уголь рассматривается не только как топливное сырьё, но и как источник ценных металлов. С истечением времени при образовании угольных пластов они обогащаются некоторыми видами металлов. Происходит поглощение металлов (сорбция) пористым углем в виде комплексных ионов [1]. Содержание металлов в

углях определялось различными методами. Ведутся различные исследования и разрабатываются методы и способы по их извлечению из мелочей бурых и каменных углей предприятий цветной металлургии [2].

По результатам проведённых ряд исследований было выявлено, что бурые и каменные угли содержат: золото, серебро, платину, а также элементы платиновой группы палладий, осмий, иридий, скандий, бериллий, стронций цирконий и др., а также имеются высокие содержания Ge, Re, Sb, W, Mo, Rb, Cs [3].

Впервые учёными института минеральных ресурсов Узбекистана были исследованы металлоносные угли и их вред, представляющий окружающей среде. Ими были проведены ряд анализов проб из углей с разных месторождений республики. Проведены опробования бороздовым методом отбором проб углей. Отдельные угольные пласты и месторождения с содержаниями Ge, Si, Sc, Au, Ag, V, Co и лантаноидов, являются сырьевым источником этих металлов [4]. Большая часть бурого угля находится в Ангрене, а каменных углей – в Сурхандарье. В углях Сурхандарьинского месторождения обнаружены - Pb, Ge, Zr, Rb, Y, Sc и редкоземельные элементы (La, Yb, Lu, Ce, Nd, Sm, Eu), U, Th [5].

Количество содержания редких металлов в углях Шаргунь превышает в 7 раз, чем в других месторождениях и является одной из причин детального изучения этих углей. По содержанию редко земельных и драгоценных металлов являются угольные бассейны Шаргунь, Бойсун, Кугитанг, Санжар, Хауз и др. Сурхандарьинского (табл. 1) месторождений, которые отличаются в строении и составе под действием химических и физических причин. Они относятся к маркам СС, ССКОМ, ОС, Т, К, А. По результатам анализов этих углей следует, что в результате разработки технологии по извлечению ценных металлов существенно решаются проблемы и приумножаются их продуктивная ценность [6].

Таблица 1

Содержание германия, скандия и суммы РЗЭ в углях различных месторождений Сурхандарьинского угольного бассейна

Месторождение	Марка угля	Зольность, %	Содержание, г/т		Содержание суммы РЗЭ
			Ge	Sc	
Шаргунь	СС, ССКОМ	28,0	21,0	25,4	411,8
Бойсун	Т	18,8	8,9	24,8	86,2
Кугитанг	ПА, А, Т	5,0	5,2	2,3	34,8
Санжар	Т	17,5	10,6	19,1	163,3
Хауз	Т, К	22,3	15,8	24,8	259,9
	Среднее	18,3	12,3	19,28	170,09

Экспериментальная часть. Разработана технологическая схема, по извлечению (схема1) металлов и их концентратов, а также ультрадисперсного угля. Ультрадисперсный уголь это смесь, состоящий из водоугольных (ВУС) или спиртоугольных смесей (СУС). ВУС и СУС - заменяет бензин и дизельное топливо [7].

Выщелачивание – двухэтапный процесс: 1) групповое извлечение металлов и их соединений. Используют HCl и HNO₃, при этом металлы в углях переходят в вытяжку. 2) разделение и выделение индивидуальных элементов. Для извлечения подходят методы цементации, сорбции, экстракции, электроэкстракции, электролиз и др. При выщелачивании получают концентраты металлов, считающиеся сырьём для металлургического производства. **Облучение СВЧ-энергией.** Под действием СВЧ-энергии к угольной массе получается водоугольная смесь. Ход процесса идёт следующим образом: уголь, при нагревании до температуры кипения воды, разрывается на мелкие частички под давлением насыщенных паров. В результате получается ультрадисперсный уголь с размером частиц менее 20-30 мкм. **Получение водоугольной смеси.** После очищения от серы, азота и цветных металлов уголь, подвергается на стадию получения товарного продукта - ВУС, СУС. При смешивании с водой или спиртом образуется коллоидный раствор, который является аналогом дизельного топлива.

По разработанному методу природный уголь может комплексно применяться и решит проблему утилизации золошлаковых отходов и значительно сократит выбросы в атмосферу токсичных элементов, которые опасны для окружающей среды.

Обсуждения результатов. Учёными ИОНХ АН РУз лаборатории «Химической технологии, переработки газа и ПАВ» синтезированы вспениватели СК-1и СК-2, которые получены из хлопкового мыла Каттакурганского МЖК и аминок спиртов (моно-ди-и триэтаноламин). Вспениватели СК-1 и СК-2 получены в аналогичных условиях и имеют положительные технологические характеристики [8].

Эксперименты проводили следующим образом: мокрое измельчение углей проводили в лабораторной мельнице. Отделяется твердый остаток от раствора, сушат его и определяют содержания вещества по известной методике [9, 10]. Синтезированные вспениватели исследованы в сравнении со вспенивателем Т-80, который применяется при обогащении и флотации цветных и благородных металлосодержащих углей.

По результатам исследований и изучения поверхностного и пенообразующего свойства 1 % го водного раствора реагента СК-1 видно, что реагенты эффективно понижают поверхностное натяжение раствора до $\sigma = 28,5$ МН/м и показывают устойчивую пенообразующую способность $v = 265$ мл. Поверхностное натяжение реагента СК-2 $\sigma = 30,5$ МН/м; пенообразующая способность $v = 260$ мл. Вспениватель Т-80 имеет трудноразрушающую пену. При концентрации реагента СК 1000 мг/л с Т-80 образуется примерно 1,7 раза больше пены. В интервале рН от 8,0 до 10,0 изменение щелочности не влияет на пенообразующую способность реагента. Определены расход реагентов вспенивателей, которые варьировались от 25 до 150 г/т. По выходам концентратов оценивался результат, т.е. образованием пенных продуктов, контролировали путём титрования остаточных кислот [11].

В ходе экспериментов выяснено, что после сжигания и обогащения в отходах обнаружены элементы редких и драгоценных металлов: алюминий 1 - 8% на тонну, вольфрам (1,25%).

Флотационная способность СК-1 и СК-2 практически одинаковы с импортными реагентами Т-80, по величине извлечения драгоценных и цветных металлов из бурых и каменных углей [12].

В таблицах (3, 4, 5) и в графиках (1, 2, 3) показаны данные состава и количества извлечённых металлов с использованием новых реагентов СК-1 и СК-2, полученные с помощью элементного анализа испытуемых проб углей с разных месторождений.

Таблица 3

Элементный состав угля проб после использования реагентов СК-1 и СК-2 с Байсунского участка № 38

Элемент	Вес. %	Сигма Вес. %
C	84.05	0.79
O	10.16	0.75
Al	1.21	0.09
Si	2.87	0.13
S	0.39	0.07
K	0.35	0.08
Ca	0.37	0.08
Fe	0.60	0.15
Сумма:	100.00	

Таблица 4

Элементный состав угля проб после использования реагентов СК-1 и СК-2 с Шаргуньского участка № 25

Элемент	Вес. %	Сигма Вес. %
C	42.79	0.75
O	36.71	0.58
Mg	0.12	0.04
Al	8.63	0.15
Si	10.16	0.17
S	0.16	0.03
K	0.55	0.04
Ti	0.61	0.05
Fe	0.27	0.06
Сумма:	100.00	

Таблица 5

Элементный состав угля проб после использования реагентов СК-1 и СК-2 с Ангреновского участка № 38

Элемент	Вес. %	Сигма Вес. %
C	59.83	0.92
O	28.37	0.78
Mg	0.38	0.06
Al	3.03	0.11
Si	4.27	0.14
S	0.89	0.06
K	0.49	0.05
Ca	1.25	0.07
Fe	0.26	0.09
W	1.24	0.29
Сумма:	100.00	

Проведены исследования по определению содержания металлов после сорбции углей Ангреновского, Шаргуньского и Байсунского месторождений. Результаты исследований показали, что при флотации вышеуказанных углей с использованием флотореагентов СК-1, СК-2 получены следующие данные, обработанные из 1 тонны угольных образцов содержание цветных металлов: Al – 30 кг, W – 10 кг, Fe – 2,6 кг, Mg – 3,8 кг.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крапивенцева В.В. Металлоносность углей Приамурья Тихоокеанская геология, 2005, том 24. -№1. -С.73-84.
2. Гавриленко В.В. Экологическая минералогия и геохимия месторождений полезных ископаемых / Санкт-Петербургский горный ин-т. СПб, 1993. 151 с.
3. Юдович Я.Э. Неорганическое вещество углей /Я.Э.Юдович, М.П.Кэтрис; УрО РАН. Екатеринбург, 2002.423 с.
4. Кулибин К.А. Драгоценные металлы в каменном угле Золото и платина, 1908. № 24. С. 510–511.
5. Омонов Х.А., Турамуратов И.Б. Проблема геохимической специализации углей Республики Узбекистан. Ж.: Геология и минеральные ресурсы, № 2, 2021. 83-88.
6. Юсупов Ф.М., Ёдгоров Н., Омонов Х.А., Байматова Г.А. Металлоносность угольных бассейнов и месторождений республики Узбекистан. Universum: химия и биология. Выпуск: 12(102) Декабрь 2022 Часть 3.22-27 ст.
7. Юсупов Ф.М., Ёдгоров Н., Омонов Х.А., Байматова Г.А. Металлоносность угольных бассейнов и месторождений республики Узбекистан. Universum: химия и биология. Выпуск: 12(102) Декабрь 2022 Часть 3.22-27 ст.
8. Рошин Г.С. Разработка технологии переработки низкокачественного угля с целью извлечения из него цветных металлов. Записки Горного института. Т 173. С-Петербург 2007. 144-146 с.
9. И.В.Авгушевич, Е.И.Сидорук, Т.М. Броневец. Стандартные методы использования углей. Классификация углей. Москва. 2018 г.
10. Петров Н.А. и др. «Эмульсионные растворы в нефтегазовых процессах». М.: «Химия», 2008 г. 439 с.
11. Guro, V.P., Yusupov, F.M., Ibragimova, M.A., Rakhmatkarieva, F.G. Выбор оптимального связующего для гранулирования молибденитового концентрата. Цветные металлы. (Москва, РФ). – 2016 г. - №2 с. С.68-73.
12. Юсупов Ф.М., Юсупов С.К., Ёдгоров Н. Новые эффективные вспениватели для флотации руд. Сборник материалов Республиканской научно-технической конференции. Ташкент, 2021 г. 3 ноября, 422-423.