



УДК: 547.982/83/84

Нодира АБДУЛЛАДЖАНОВА,

ЎзР ФА Биоорганик кимё институти етакчи илмий ходими, к.ф.д., профессор

E-mail: anodira73@rambler.ru

Моҳинур ҚУЧЧАНОВА,

Ўзбекистон Миллий Университети магистранти

E-mail: qochchonovamohinur@gmail.com

ЎзР ФА Биоорганик кимё институти етакчи илмий ходими к.ф.д. Н.Г.Абдулладжанова тақризи асосида

ISOLATION OF BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS FROM GRAPE SEEDS AND STUDY OF THEIR CHEMICAL COMPOSITION

Annotation

The chemical composition of grape seed polyphenols, a secondary raw material for the wine industry, was studied. Based on previously developed methods, a collection of polyphenols was extracted from grape seeds by extraction using various organic solvents. The total polyphenols accounted for 5.1% of the dry raw material. Using qualitative reactions, it was determined that the sum of polyphenols contains flavonols and compounds belonging to the class of flavan-3-ols. According to the results of thin-layer and paper chromatograms in the presence of witnesses, the sum of polyphenols contained large amounts of monomeric catechins- (-) – epicatechin-gallate, (+) - catechin, (-) - epicatechins and gallocatechin.

Key words: grape seeds, grape oil, biological activity, polyphenols, extraction, paper chromatography (BX), thin layer chromatography (TLC), organic solvents, catechins.

ВЫДЕЛЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ КОСТОЧЕК ВИНОГРАДА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Аннотация

Изучен химический состав полифенолов виноградных косточек - вторичного сырья винодельческой промышленности. На основе ранее разработанных методов из косточек винограда была извлечена сумма полифенолов, путем экстракции с использованием различных органических растворителей. Сумма полифенолов составил 5,1% от воздушно-сухой массы сырья. Качественные реакции показали наличие флавонолов и соединений флаван-3-ола в составе полифенолах. По результатам тонкослойной и бумажной хроматограмм в присутствии веществ-свидетелей сумма полифенолов содержала большое содержание мономерных катехинов - (-) - эпикатехингаллата, (+) - катехина, (-) - эпикатехина и галлокатехина.

Ключевые слова: виноградные косточки, масло виноградной косточки, биологическая активность, полифенолы, экстракция, бумажная хроматография (БХ), тонкослойная хроматография (ТСХ), органические растворители, катехины.

ЎЗУМ ДАНАГИДАН БИОЛОГИК ФАОЛ БИРИКМАЛАР АЖРАТИБ ОЛИШ ВА УЛАРНИНГ КИМЁВИЙ ТАРКИБИНИ ЎРГАНИШ

Аннотация

Вино ишлаб чиқариш саноатининг иккиламчи хом ашёси бўлган узум данаклари полифеноллари кимёвий таркиби ўрганилди. Аввал ишлаб чиқилган усуллар асосида, турли органик эритувчилар ёрдамида экстракция йўли билан узум данакларидан полифеноллар йиғиндиси ажратиб олинди. Полифеноллар йиғиндиси қуруқ хом ашёга нисбатан 5.1% ни ташкил этди. Сифат реакциялари ёрдамида полифеноллар йиғиндиси таркибида флавоноллар ҳамда флаван-3-оллар синфига кирувчи бирикмалар мавжудлиги аниқланди. Гувоҳ моддалар иштирокида олиб борилган юпка қатламлари ва коғозли хроматограмма натижаларига кўра полифеноллар йиғиндиси таркибида кўп миқдорда мономер катехинлар- (-)- эпикатехингаллат, (+)-катехин, (-)-эпикатехин ва галлокатехин борлиги маълум бўлди.

Калит сўзлар: узум данаги, узум данаги мойи, биологик фаоллик, полифеноллар, экстракция, коғозли хроматография (ҚХ), юпка қатламлари хроматография (ЮҚХ), органик эритувчилар.

Кириш Узум данаги мураккаб таркибга эга бўлиб, таркибида шакар, минерал тузлар, 40% клетчатка, 16% ёғ, 11% оксиллар ва 7% мураккаб феноллар мавжуд. Узум данагидан ажратиб олинган моддалар биологик фаол қўшимчалар таркибига киритилган. Айниқса, узумданагининг мойи мураккаб касалликларни даволашнинг бир қисми сифатида кенг қўлланилади. Ошқозон яраси билан боғлиқ шикастланиш, яъни, шиллиқ қаватнинг яллиғланишига қарши кенг фойдаланилади. Охириги йилларда узум данаги мойи-ажойиб табиий антиоксидантларнинг манбаи, у профилактик восита сифатида муваффақиятли ишлатилади, онкологик касалликлар ва юқумли бўлган мураккаб касалликларни олдини олиш ва даволаш учун самаралидир. Узумданаги мойи фойдали таъсир кўрсатадиган катта миқдордаги Е витаминини ўз ичига олади. Бундан ташқари А, В6, В9, С витаминларига, тўйинмаган кислоталар ва бошқа биологик фаол моддаларга бойдир.

Узум данагидан мой ажратиб олингандан сўнг қолган қисмидан полифеноллар олиш мақсадида фойдаланилади. Узум данаги полифенолларга бой ҳисобланиб, улар антиоксидант, антигипоксик, яллиғланишга қарши таъсирларга эга [1]. Узум данаклари- полифенолларга, айниқса, проантоцианидинларга бой. Табиий полифеноллар кенг спектрли биологик фаолликка эга. Улар вирусларга, юрак-қон томир касалликлари, ошқозон ва ўн икки бармоқли ичак яраси, асаб тизимидаги бузилишлар каби касалликларга қарши дори воситаси яратишнинг потенциал манбаи бўлиб ҳисобланади. Аниқланишича, фенол моддалар организмдаги холестерин миқдорини камайтириб, склерозни даволашда

ишлатилиши мумкин, шунингдек антибактериал ва яраларни битириш хусусиятларига ҳам эга [2]. Замоновий тиббиётда қўлланилувчи дори воситалари орасида узум данаги полифеноллари асосида яратилган препаратлар кенг ўрин олмоқда. Уларнинг асосий афзаллиги кам заҳарлилиги ва ноғўя тасирларга эга эмаслигидир [1-3]. Узум данаги полифеноллarning эркин радикаллари бириктириб олиш хусусияти уларга биологик системаларда перекисли оксидланишга асосланган реакцияларга ингибиторлик қилиш имконини беради [4]. Полифеноллarning икки валентли темир ионларини бириктириб олиш хусусияти уларнинг биологик фаолликларини аниқлашда катта аҳамиятга эга. Узум таркибидаги проантоцианидинлар антиоксидантлик фаолликка эга ва улар қон томирлари тўқималарини боғлашда иштирок этувчи икки протеин - коллагеннинг стабилизациясида ҳамда эластиннинг мустақамлигини таъминлашда катта рол ўйнайди [5-7]. Аниқланишича, сурункали яллиғланиш тўқима боғланишларини деградацияга олиб келади. Одатда, бундай ҳолатларни даволашда яллиғланишга қарши стероид бўлмаган воситалар ва кортикостероидлар (глюкокортикоидлар) қўлланади. Бироқ, бундай воситалардан узоқ вақт фойдаланиш ноғўя салбий оқибатларга олиб келади. Узум данакларидан ажратиб олинган проантоцианидинларнинг яллиғланишга қаршилиқ кўрсатиш фаоллиги ва механизми тадқиқотчилар томонидан тасдиқланган [8-9]. Олимларнинг аниқлашларича, узум данакларидан ажратиб олинган проантоцианидин капилар қон томирлари мустақамлигини оширади ва уларни кенгайтириш хусусиятига эга [10-12].

Бир сўз билан айтганда табиий манбалардан таркибида антиоксидант, антигипоксик каби бир қанча фаолликка эга бўлган бирикмаларни ажратиб олиш ва уларни тиббиёт соҳасида турли хил касалликларни олдини олиш ва даволаш амалиётга жорий қилиш кенг имкониятлар яратади.

Тадқиқот объекти ва қўлланилган услублар: Тадқиқот иши учун биз вино ишлаб чиқариш саноатининг чикиндиси ҳисобланган узум данагидан фойдаландик. Узум данагидан полифеноллари ажратиб олишда асосий усул сифатида органик эритувчилар-хлороформ, ацетон, этилацетат иштирокида экстракция усулидан фойдаландик.

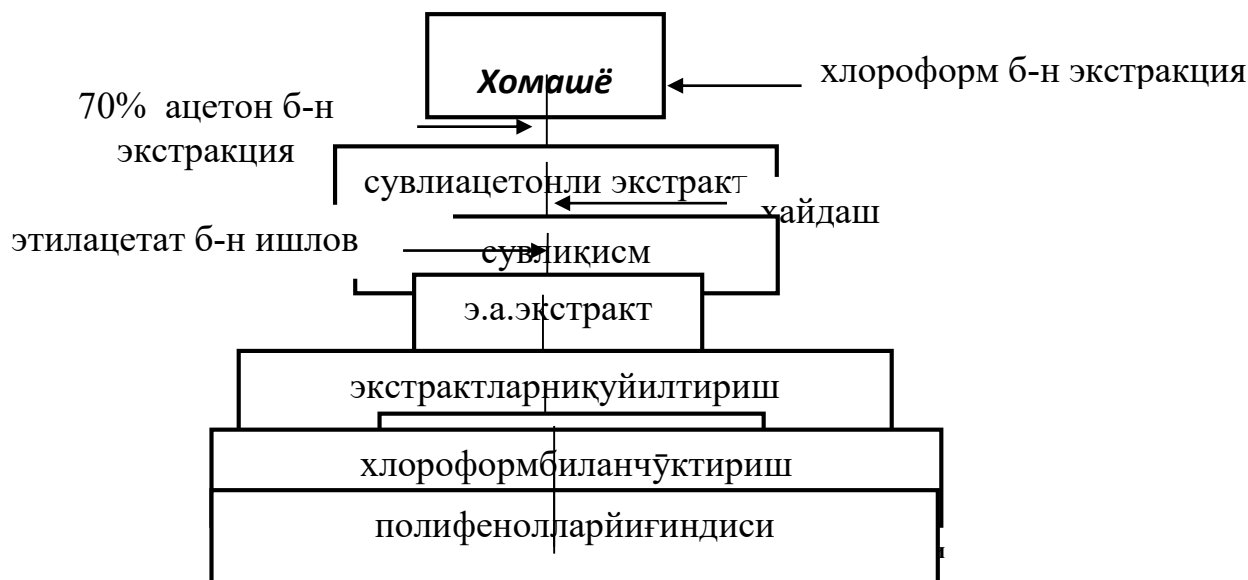
Хом ашёни экстракция қилиш учун «Himreaktivkomplekt» (Ўзбекистан) эритувчиларидан ҳамда Реахим (Россия) реактивларидан фойдаланилди. Қоғоз хроматографияси учун Filtrak» маркали қоғозларда, ЮҚХ Silufol UV – 254 силуфол пластикаларда олиб борилди.

ЮҚХ учун эритувчилар системаси - бензол и ацетон-9:4.

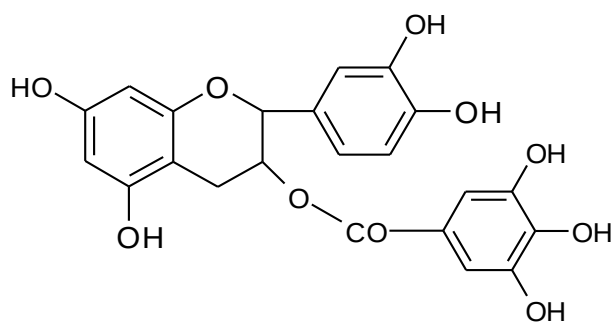
ҚХ учун: н-бутанол-сирка кислота-сув (40:12:28); 2) ва 2% сирка кислотаси.

Очиштирувчи сифатида: ванилиннинг конц. H_2SO_4 даги 1% ли эритмаси, $FeCl_3$, КОН эритмаси.

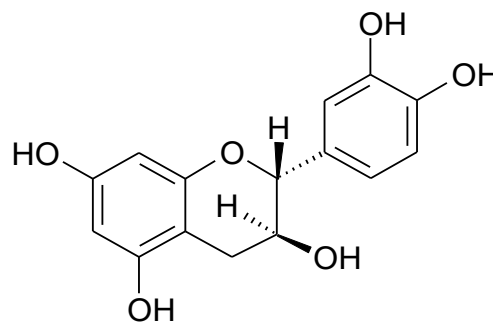
Олинган натижалар ва уларнинг таҳлили. Узум данаги фенол бирикмалари таркибини ўрганиш мақсадида ундан аввалдан маълум усуллар бўйича полифеноллар йиғиндисини ажратиб олдик [13-14]. Бунда дастлаб узум данакларини липофил бирикмалардан тозалаш мақсадида хлороформ билан 3 марта 1:6 нисбатда экстракция қилдик (1-расм) [15]. Сўнг хом ашёни эритувчи хиди кетгунича мўрили шкаф остида қуритдик. Хом ашёдан эритувчи хиди батамом йўқолгач, экстракцияни 70% ли сувли ацетон билан (1:4 нисбатда) давом эттирдик ва сувли-ацетонли экстрактларни ажратиб олдик. Уни вакуум остида 35-40°C ҳароратда роторли буғлатигида ҳайдаб, сувли қисм ажратиб олдик [15-16]. Сувли қисмни ажраткич воронкада этилацетат билан ишлов бердик, кейин этилацетатли фракцияни ротор ёрдамида қуйилтириб, концентрат олдик. Этилацетатли концентратни хлороформ билан қўштириб олдик. Полифеноллари йиғиндисини этилацетатли фракцияда ўсимлик хом ашёсига нисбатан 5.1% ни ташкил этди.



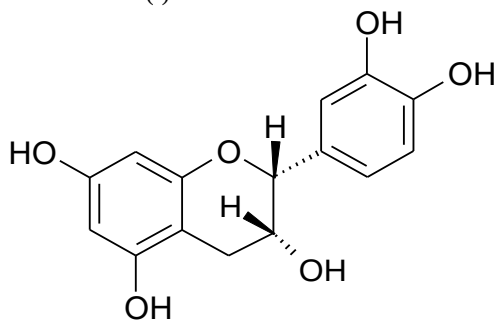
Сифат реакциялари ($FeCl_3$ -тўқ қўқ ранг, конц H_2SO_4 даги ванилиннинг 1% эритмаси- қизил ранг) ва юпқа қатламли хроматография (ЮҚХ), икки ўлчамли қоғоз хроматографияси (ҚХ) усуллари ёрдамида гувоҳ моддалар иштирокида этилацетатли фракция асосан мономер катехинлар аралашмасидан иборатлигини аниқладик. н-Бутанол-сирка кислота-сув (40: 12: 28) ҳамда сирка кислотанинг 6% сувли эритмасида қўйилган икки ўлчамли қоғоз хроматографиясида полифеноллар йиғиндисини (-)-эпикатехингаллат (R_f 0.72), (+)-катехин (R_f 0.64), (-)-эпикатехин (R_f 0.56) ва галлокатехин (R_f 0.49) эканлигини гувоҳ моддалар иштирокида аниқладик.



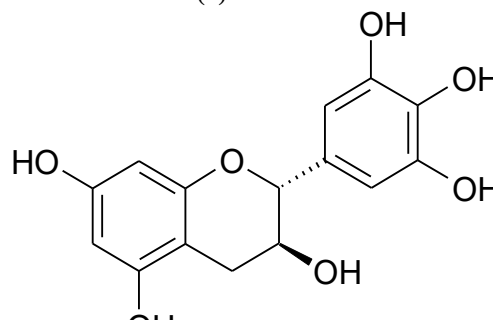
(-)-эпикатехингаллат



(+)–катехин



(-)-эпикатехин



галлокатехин

Ажратиб олинган полифенолларнинг антигипоксик фаоллиги Биоорганик кимё институтининг фармакология лабораторияси ходимлари томонидан ўрганилди. Олинган натижалар асосида, гипоксик гипобарик гипоксия, нормабарик ва цитотоксик гипоксия моделларида полифеноллар антигипоксик сифатида чет эл аналогларига нисбатан 1,5-2 баробар фаолроқ таъсир кўрсатгани маълум бўлди.

Хулоса. Узум данаги полифенолларга бой хом ашё манбаи ҳисобланиб, республикаимиз вино ишлаб чиқариш заводлари иккиламчи чиқиндисини ҳисобланган узум данакларидан юқори унум билан полифеноллар ажратиб олинди ва уларнинг кимёвий таркиби ҳамда биологик фаолликлари ўрганилди. Полифеноллар йиғиндисини флаван-3-оллар комплексидан ташкил топганлиги маълум бўлди ва улар кучли антигипоксик фаолликни намоён қилиб, фаоллигига кўра чет эл аналогларидан қилишмаслигини кўрсатди. Бундан шуни хулоса қилиш мумкинки, биз олган натижалар Ўзбекистонда узум данагидан полифенолларни ажратиб олиш яхши иқтисодий самара бериши мумкинлигини кўрсатади. Шу билан бирга аҳоли саломатлигига ва озик-овқат саноатига ҳам ижобий таъсир кўрсатади. Шуларни инобатга олиб, келгуси тадқиқотларда узум данаги таркибидаги биофаол моддалар асосида биологик фаол қўшимча яратишни жоиз деб топдик.

АДАБИЁТЛАР

1. Kalin R., Righi A., Del Rosso A., Bagchi P., Generini S., Cerinic MM., Das DK. Activin, a grape seed-derived proanthocyanidin extract, reduces plasma levels of oxidative stress and adhesion molecules (ICAM-1, VCAM-1 and E-selectin) in systemic sclerosis. // *Radic. Res.* 2002. Vol.36(8). p.819-825.
2. Khanna S., Venojarvi M., Roy S., Sharma N. Trikha P., Bagchi D., Bagchi M., Sen C. Dermal wound healing properties of redox-active grape seed proanthocyanidins. // *Radic. Biol. Med.* 2002. Vol.33(8). p.1089.
3. Taubert T., Berkels R., Klaus W., Roesen R. Nitric oxide formation and corresponding relaxation of porcine coronary arteries induced by plant phenols: essential structural features. // *J. Cardiovascular Pharmacol.* 2002. Vol.40(5). p.701-713.
4. Okuda T. Systematic and health effects of chemically distinct tannins in medicinal plants. // *Phytochemistry*. 2005, V.66, pp. 2012–2031.
5. Bagchi D., Sen C.K., Ray S.D., Dipak K., Bagchi M., Preuss H.G., Vinson J.A. Molecular mechanisms of cardioprotection by a novel grape seed proanthocyanidin extract. // *Mutation Research*. 2003, 523, p. 87–97.
6. Lila M.A. Anthocyanins and Human Health: An In Vitro Investigative Approach // *J. Biomedicine and Biotechnology*. 2004, V.5, p. 306-313.
7. Зайцев Г.П., Катрич Л.И., Огай Ю.А. Полифенольные биологически активные компоненты красного сухого винограда сорта Каберне-Совиньон и пищевого концентрата «Эноат». // *Виноградарство и виноделие*. 2010, №3, с.25-27.
8. Teixeira S.J. Bioflavonoids: proanthocyanidin and quercetin and their potential roles in treating musculoskeletal conditions. // *Orthop. Sports Phys. Ther.* 2002. Vol.32(7). p.357-363.
9. Li W.G., Zhang X.Y., Wu Y.J., Tian X. Anti-inflammatory effect and mechanism of proanthocyanidins from grape seeds. // *Acta Pharmacol. Sin.* 2001. Vol.22(12). p.1117-1120.
10. Bagchi D., Sen C.K., Ray S.D., Das Dipak K., Bagchi M., Preuss H.G., Vinson J.A. Molecular mechanisms of cardioprotection by a novel grape seed proanthocyanidin extract. // *Mutation Research*, 2003, V. 523, pp. 87–97.
11. Natella F., Bellelli F., Gentili V., Ursini F., Scaccini C. Grape seed proanthocyanidins prevent plasma postprandial oxidative stress in humans. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2002, V.50, pp.7720–7725.

12. Shao ZH, Becker LB, Hoek TLV, Schumacker PT, Li CQ, Zhao D, Wojcik K, anderson T, Qin Y, Dey L, Yuan CS. Grape seed proanthocyanidin extract attenuates oxidant injury in cardiomyocytes.//Pharmacological Research. 2003, V.47, pp. 463–469.
13. Абдулладжанова Н.Г., Мавлянов С.М., Далимов Д.Н. Полифенолы некоторых плодовых растений, выращиваемых в Узбекистане // Химия природ. соедин., 2003. -№ 5. С. 371.
14. Абдулладжанова Н.Г., Мавлянов С.М., Далимов Д.Н. Полифенолы некоторых растений сем. Euphorbiaceae// Химия природ. соедин., 2003. -№4. С.322.
15. Quchchonova M.G', Abdulladjanova N.G. Uzumdan agiyog'ini ajratib olish va uning kimyoviy tarkibini o'rganish // "Xalq tabobati - yulga va kelajagi" Xalqaro ilmiy-amaliy anjuman. 2021 yil 6-7 may, Farg'ona.
16. Мавлянов С.М., Абдулладжанова Н.Г., Пирниязов А.Ж., Далимов Д.Н. Оптимизация методов выделения лекарственных препаратов из растительного сырья // Республиканская научно-практическая конференция «Химическое образование, наука и технология в Республике Узбекистан». Ташкент, 2002. 180 с.
17. Пирниязов А.Ж., Абдулладжанова Н.Г., Мавлянов С.М., Далимов Д.Н. Оптимизация метода выделения полифенолов из растительного сырья // Конференция молодых ученых. Ташкент, 2003. 49 с.



УДК: 666.293.3

Мастура АРИПОВА,

Ташкентский химико-технологический институт,

кафедра "Технология силикатных и редких, благородных металлов" профессор, д.т.н.

E-mail: aripova1957yandex.ru

Шохрух НАИМОВ,

Ташкентский химико-технологический институт,

кафедра "Технология силикатных и редких, благородных металлов" ассистент

E-mail: shoxruhnaimov820@gmail.com

ТХТИ, доцент, к.т.н. Рузубаев Б.Р. на основании обзора

GLASS ENAMEL COATINGS FOR HOUSEHOLD WARE

Abstract

The system $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ for the synthesis of white glass enamel coatings for steel products has been studied, within which it is possible to obtain enamel coatings with increased whiteness; obtained on the basis of quartz sand of the Djerol deposit, the optimal parameters for obtaining soil enamels were determined, the dependence of the adhesion strength of soil enamel using alumina-containing waste on the content of adhesion oxides was revealed.

Key words: glass, steel, protective coating, chemical resistance, frit.

СТЕКЛОЭМАЛОВЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ БЫТОВОЙ ПОСУДЫ

Аннотация

Исследована система $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ для синтеза белых стеклоэмалевых покрытий для стальных изделий, в пределах которой возможно получение эмалевых покрытий с повышенной белизной, установлена закономерность влияния компонентов стекломасс на физико-химические свойства грунтовых эмалей, полученные на основе кварцевого песка Джеройского месторождения, определены оптимальные параметры получения грунтовых эмалей, выявлена зависимость прочности сцепления грунтовой эмали с использованием глиноземсодержащего отхода от содержания оксидов сцепления.

Ключевые слова: стекло, сталь, защитное покрытие, химическая устойчивость, фритта.

ХЎЖАЛИК ИДИШЛАРИ УЧУН ШИША ЭМАЛ ҚОПЛАМАЛАР

Аннотация

Пўлатдан ясалган буюмлар учун шиша эмал қопламаларини синтез қилиш учун $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ тизими ўрганилди, унинг ичида оқлиги ошган эмал қопламаларини олиш мумкинлиги аниқланган. Джерой конининг кварц куми, глинозем сакловчи чиқидидан эмал олишнинг оптимал параметрлари, эмалнинг бирикши бириктирувчи оксид таркибига боғлиқлиги аниқланди.

Калит сўзлар: Шиша, пўлат, химоя қоплама, кимёвий бардош, фритта.

Введение. Эмаль — тонкое стекловидное покрытие на поверхности металла, получаемое высокотемпературной обработкой. Стекловидные эмали — все они, по существу, представляют собой разновидности силикатных покрытий с соответствующими коэффициентами расширения. Эти покрытия наплавляют на поверхность металлов. Шихту в виде порошка (размолотой фритты) наносят на протравленную или подготовленную другим способом поверхность металла, а затем нагревают в печи до температуры, при которой она размягчается и плотно сцепляется с поверхностью. Можно наносить несколько слоев покрытий. Эмалевые покрытия в основном наносят на сталь, однако некоторые из них пригодны также для чугуна, меди, латуни и алюминия.

В условиях современной рыночной экономики важнейшим условием повышения эффективности производства на базе научно-технического прогресса является разработка и внедрение новых технологий, позволяющих получать конкурентоспособную продукцию, не уступающую зарубежным аналогам. Одной из таких задач является выпуск стеклоэмалевых покрытий для эмалирования бытовой посуды самого широкого ассортимента. Так, весьма перспективным является развитие эмалирования бытовой посуды из стали, которая пользуется спросом.

Литературный обзор. Стеклоэмали делятся на грунтовые (более тугоплавкие) и покровные. Грунтовые эмали наносятся непосредственно на поверхность изделий с целью улучшения адгезии[1]. Для нанесения грунтового покрытия, как правило, используется суспензия стеклоэмалевого порошка в воде. Грунтовая эмаль, нанесенная на поверхность изделия распылением или обливом, сушится при температуре 60 - 80°C, а затем обжигается при температуре 850 - 900°C до получения гладкой блестящей поверхности.

Стальные изделия покрываются сначала грунтовой эмалью, а затем на обожженный грунтовой слой наносится покровная эмаль. Подавляющая часть эмалированных изделий выпускается с внутренней белой или светлой эмалью и с наружной цветной эмалью. Таким образом, эмали можно разделить на три большие группы: а) грунтовые, б) внутренние и в) наружные[2].

Грунтовые эмали служат для лучшего сцепления покровной эмали с металлом. Грунтовка создает наилучшие условия для сцепления покровной эмали с защищаемой поверхностью. Сцепление должно быть настолько высоким, чтобы покрывающий слой не мог быть отделен от металла при химическом или механическом воздействии. Поэтому на изделие, после предварительной подготовки его поверхности, наносят грунтовую эмаль, подсушивают и обжигают при 850 - 900, а затем уже наносят покровную эмаль в один или несколько слоев с подсушкой и последующим обжигом при той же температуре[3].

Многими учёными проводились исследования для получения стеклоэмалевых покрытий.

В работе [4] дан анализ различных типов эмалей для стали и чугуна. Приведены их химические составы и основные физико-механические свойства. Рассмотрено современное состояние научных исследований по синтезированию новых видов эмалей и улучшению физико-механических свойств традиционных стеклоэмалей. Показаны возможности замены дорогостоящих сырьевых компонентов эмалей менее дорогими и недефицитными сырьевыми материалами, а также использования вторичных отходов.

На основе глинозема, содержащего отхода синтезированы грунтовые эмали для стали, обладающие повышенной прочностью сцепления. Проведено математическое моделирование и получено уравнение регрессии[5].

Получена эмаль для грунтового покрытия на стали и может быть использовано для эмалирования деталей газовой аппаратуры, а также изделий санитарно-технического и хозяйственно-бытового назначения. Эмалевый шликер грунтового покрытия включает фритту, состоящую из смеси трех фритт, кварцевый песок, глину, буру, соединения натрия, воду и минерал тинькал[6].

Приведены составы и принцип приготовления устойчивых к гелеобразованию стеклообразующих коллоидных растворов на основе тетраэтоксисилана. Рассмотрены процессы, протекающие при нагреве продуктов термоосаждения растворов. С помощью математического планирования эксперимента установлено влияние оксидов молибдена, марганца и меди на прочность сцепления покрытие - подложка. Указаны режимы формования и свойства защитных стекловидных покрытий[7].

Методика исследования. Стекла синтезировали в силитовой печи с нагревателями из карбида кремния. Термообработки выполняли в электрических печах типа СНОЛ, точность поддержания температуры составляла ± 1 °C. Качественный и количественный рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре рентгеновском общего назначения ДРОН - 2, излучение - $\text{CuK}\alpha$; рабочее напряжение и ток - 30 кВ и 20 мА, скорость вращения счетчика - 2 град/мин. Дифференциально-термический анализ (ДТА) выполняли на дериватографе фирмы МОМ. Скорость нагревания составляла 10 К/мин, масса навески в виде порошка - 1г, чувствительность гальванометра ДТА - 1/5, эталон Al_2O_3 , платиновый тигель.

Анализ и результаты. Синтез стекол для грунтовых эмалей при производстве изделий хозяйственно-бытового назначения был осуществлен в лабораторных условиях. Для этого основой послужила система $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$. Компоненты в нужном количестве строго по рецепту взвешивали аналитическими весами и перемешивали в фарфоровой ступке. Использованные сырьевые материалы приведены в табл.1.

Варка стекол осуществляли в силитовой печи при температуре 1320° С с выдержкой 1 час. Расплав сливали в сосуд с холодной водой с целью получения фритты. Химический оксидный состав синтезированных стекол приведен в табл.2.

Таблица 1

Минералогический состав стекольной шихты

Сырьевые материалы	Масс %							Fe_2O_3	п.п.п
	SiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	Al_2O_3	B_2O_3	TiO_2		
Кварцевый песок	98,36	0,3	0,5	0,197	0,2	-	-	0,03	-
Сода кальц.	-	57,20	-	-	-	-	-	-	42,80
Поташ	-	-	56,56	-	-	-	-	-	43,48
Борная кислота	-	-	-	-	-	55,0	-	-	45,0
TiO_2	-	-	-	-	-	-	99,0	-	1,0
Al_2O_3	-	-	-	-	99,12	-	-	-	0,88

Таблица 2

Химический состав синтезированных стекол

Состав №	Химический состав, масс %										
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	TiO_2	P_2O_5	MgO	NiO	Fe_2O_3	B_2O_3
1	43,7	3,1	11,4	3,9	0,1	16,6	1,2	1,7	-	-	-
2	42,2	3,2	17,8	1,4	15,7	0,3	-	-	1,7	0,2	-
3	38,5	4,1	19,7	2,9	7,9	0,3	-	-	1,0	2,3	-
4	32,0	0,1	17,5	-	6,0	8,4	6,1	3,0	-	-	18,4
5	41,4	2,9	15,3	1,6	-	17,3	3,0	2,0	-	-	16,5
6	41,0	6,0	22,0	-	4,0	2,3	6,0	-	1,5	3,2	12,0

Было синтезировано ряд стекол, которые имели прозрачность и глушенность. Стекло №6 имело прозрачность которое объясняется с меньшим содержанием TiO_2 . Стекла № 2 и №3 также были прозрачные с меньшим содержанием TiO_2 . Синтезированные стекла №1,4,5 были глушенными, которые объясняются с большим содержанием TiO_2 .

По требованиям к разрабатываемым покрытиям грунтовых стеклокристаллические покрытия для стали должны иметь: температуру обжига - не более 720°С; степень белизны (коэффициент диффузного отражения КДО) - не ниже 80 %; блеск - не менее 70 %.

В соответствии с поставленными требованиями определены физико-химические свойства синтезированных стекол на основе системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$ последующей ее модификацией.

Учитывая экологический фактор в состав эмали не вводились соединения фтора, хотя они и присутствуют практически во всех белых эмалях промышленного назначения.

Как известно, полищелочной эффект с участием трех щелочных оксидов предусматривает селективность щелочных катионов к отдельным фрагментам анионной матрицы. Это обстоятельство находит свое отражение при исследовании кристаллизации стекол и позволяет более широко варьировать свойствами стекол с целью выбора оптимальных составов.

В соответствии с литературными данными и предварительными исследованиями соотношение стеклообразующих оксидов B_2O_3 и SiO_2 взято 1:2. Кроме того, в соответствии с задачей исследования разрабатываемые эмали должны быть белого цвета и поэтому необходимо определить область стеклообразования в системе, а затем изучить способность синтезированных стекломатриц к глушению при термообработке. Для изучения характера и степени глушения в условиях, приближенных к эксплуатационным, в установленной области полученные стекломатрицы подвергали термообработке при температурах 650-780 °C в зависимости от состава в течение 10 мин. Результаты приведены в табл.3.

Таблица 3

Характер и степень глушения стекол

Состав №	Внешний вид
№ 1	Прозрачны, плохо заглушены
№ 2	Прозрачны, хороший блеск
№ 3	Слабая поверхностная кристаллизация
№ 4	Сильно закристаллизованы
№ 5	Сильно заглушены, без блеска
№ 6	Слабая заглушены,

Оптимальными по степени заглушенности являются составы 1, кроме того, выявлено минимальное содержание TiO_2 (16 мас. %) по показателям белизны ~ 78 % и блеска ~ 40 %, значения которых увеличивается с ростом содержания щелочного компонента. Вследствие возможности получения эмалей с улучшенными свойствами за счет максимального использования в стеклах полищелочного эффекта изучено влияние соотношения концентраций трех щелочных оксидов (CaO , Na_2O , K_2O) на химическую стойкость образцов стекол составов из области. В результате установлено, что оптимальным соотношением $Na_2O:K_2O:CaO$ для стекол данной системы является соотношение 1,0 : 0,4 : 0,5 (мас. %) в интервале суммарного содержания $R_2O = (25 - 40)$ мас. % для улучшения физико-механических свойств эмали и химической стойкости.

Для выявления состава кристаллизующихся соединений и степени связности кремнекислородного каркаса негрунтовых эмалевой покрытий также проведены исследования в оптимальной области в псевдотройной системе $K_2O - SiO_2 - B_2O_3$, в котором пределы концентраций SiO_2 и K_2O по результатам выше приведенных исследований ограничены содержанием 25-40 мас. %, B_2O_3 - 5-20 мас. %.

Для выявления состава и структуры кристаллизующихся при глушении фаз проведен комплекс физико-химических исследований, таких как кристаллооптический анализ.

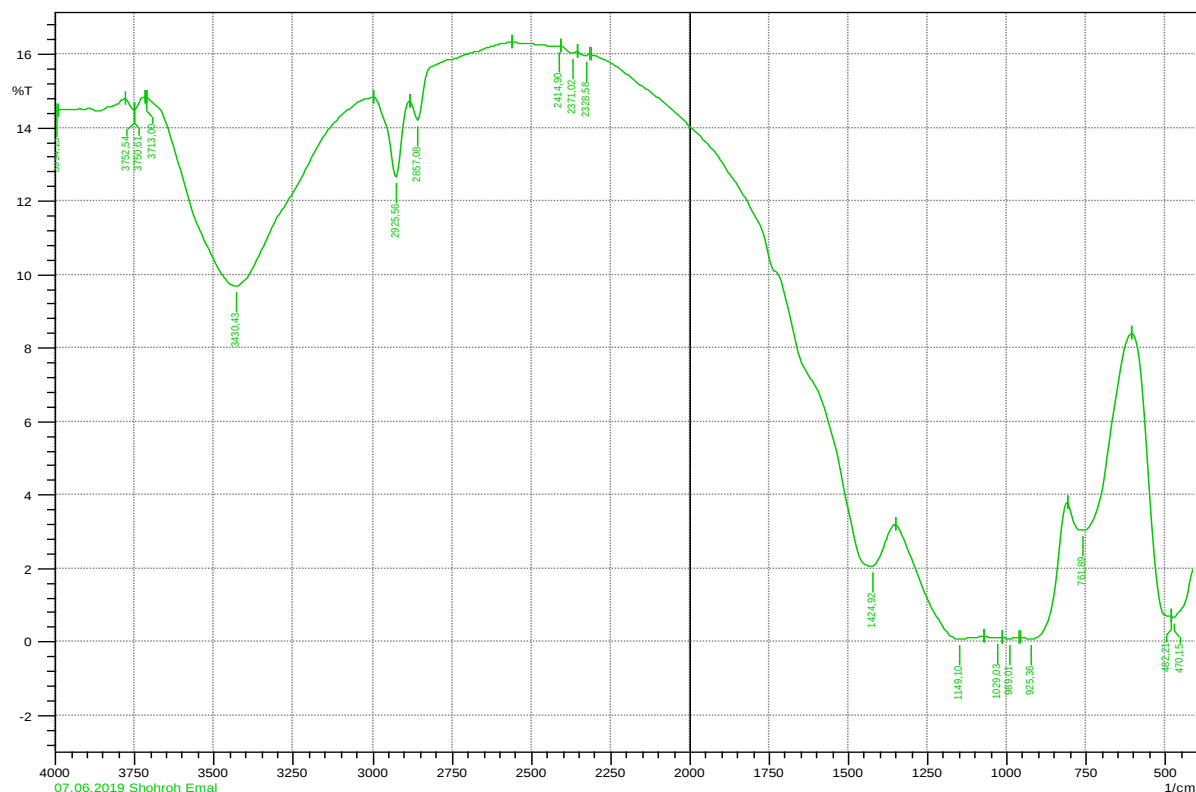


Рис.1. ИК-спектральный анализ синтезированных стекол

Таблица 5

№	см ⁻¹	мк
1	761,89	3,037
2	925,36	0,093
3	1149,10	0,074
4	1424,92	2,061
5	2328,58	15,979
6	2371,02	16,035
7	2414,90	16,223
8	2857,08	14,220
9	2925,56	12,653
10	3430,43	9,691
11	3713,00	14,823
12	3752,54	14,502
13	3994,13	14,481

Наличие полос в области 3800-2800 см⁻¹ может свидетельствовать о присутствии AlO₄. Здесь, а также и для других спектральных областей важное значение имеет следующее правило: если в определенном спектральном диапазоне никаких полос поглощения нет, то в молекуле этих групп не существует. Обратное значение этого правила недействительно, и если в какой-нибудь спектральной области присутствует характеристическая полоса поглощения определенной функциональной группы, то для ее уверенного отнесения должны быть получены дополнительные сведения в других спектральных областях.

Полосы в области 2550-2050 см⁻¹ могут быть отнесены к колебаниям AlO₆ связи, октаэдриполиси. Окончательное подтверждение той или иной связи может быть получено при рассмотрении других областей спектра.

Полосы в области 3500-3400 см⁻¹ и 8,5-11 мк могут быть отнесены к колебаниям SiO₁₈. Наличие пиков в этих областях свидетельствует о кремнеземных связях.

Выводы и предложения. В результате исследований выбраны 6 составов синтезированных по режиму: температура варки - 1200-1320°C, выдержка 0,5 ч.; последующая термообработка: температура 730-800°C, выдержка 5-7 мин. Также для всех составов рассчитана степень связанности стеклообразующей сетки, являющейся важнейшим структурным фактором. Анализируя результаты расчетов и эксперимента можно сделать вывод о зависимости степени заглущенности стекол от коэффициента связности.

На основе результатов исследования стеклообразования в синтезированных грунтовых стеклофриттах с использованием оксида алюминия установлена зависимость взаимного влияния стеклообразователей (SiO₂, B₂O₂) и модификаторов (Na₂O, K₂O) на способность синтезированных фритт к стеклообразованию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ходский Л.Г. Химически устойчивые стеклоэмали. Минск.: Навука і тэхніка. 1991. 111 с.
2. Литвинова Е.И. Металл для эмалирования. М.: Металлургия. 1964
3. Рябова А.В. Белые легкоплавкие однослойные стеклоэмалевые покрытия для стали; Автореф. дис. канд. техн. наук.- Новочеркасск 1999.
4. Минько Н. И., Матвеева Т. А. Стеклоэмали для стальных и чугунных изделий. Стекло и керамика № 11 (НОЯБРЬ) 1999.
5. Земляная Е.Б. Разработка составов и технологии грунтовых и однослойных эмалей для стали с использованием глиноземсодержащего отхода: Автореф. дис. канд. техн. наук.- Новочеркасск 2005.
6. Никитенко А. В. Процесс формирования качественного эмалевого покрытия // Стекло и керамика – 2001.
7. Зубехин А. П., Веропаха Н. В., Яценко Е. А. Получение силикатных покрытий из стеклообразующих коллоидных растворов № 3 (МАРТ) 2000.



УДК: 543.43: 546.3:54.412.2

Муножот БОБОМУРОВА,

Ташкентский Государственный Технический Университет
экология и охрана окружающей среды кафедры базовой докторантуры.
e-mail : kimyogar512009@ mail.ru

Камола ДОНИЕВА,

Каршинский государственный университет - независимый исследователь.

На основании рецензии Рахимовой Л.С. к.т.н., доц кафедры Экологии и ООС ТашГТУ

ИММОБИЛИЗАНГАН АРСЕНАЗО III НИНГ СИМОБ ИОНЛАРИНИ АНИҚЛАШДА ИШЛАТИЛИШИ

Аннотация

Мақолада симоб ионлари учун аналитик реагент сифатида полиэтилен полиамин (ППА-1) билан модификацияланган полиакрилонитрил толага иммобилизанган арсеназо III дан фойдаланиш имконияти кўрсатилган. Иммобилизаш ва комплекс ҳосил бўлиш оптимал шароитлари топилган. Табиий ва чиқинди сувларда симобни каттик фазали спектрофотометрик аниқлаш усули таклиф қилинган.

Калит сўзлар: иммобилизаш, симоб, спектрофотометрия, арсеназо III.

APPLICATION OF IMMOBILIZED ARSENAZO III FOR SORPTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF MERCURY

Abstract

The possibility of using arsenazo III immobilized on the polyacrylic fiber modified by polyethylene polyamine (PPA) as reagent for mercurium ions determination was shown. Optimal conditions of immobilization and complex formation were determined.

Key words: immobilization, mercury, spectrophotometry, arsenazo III.

ПРИМЕНЕНИЕ ИММОБИЛИЗОВАННОГО АРСЕНАЗО III ДЛЯ СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ

Аннотация

В статье показана возможность использования арсеназо III, иммобилизованного на полиакрилонитрильном волокне, модифицированном полиэтиленполиамин (ППА), в качестве аналитического реагента на ионы ртути. Найдены оптимальные условия иммобилизации и комплексообразования. Предложена методика твердофазно-спектрофотометрического определения ртути в природных и сточных водах.

Ключевые слова: иммобилизация, ртуть, спектрофотометрия, арсеназо III.

Ввод. Определение микроколичеств ртути(II) в природных и сточных водах, почвах относится к числу важных аналитических задач в связи с возможным поступлением данного токсиканта в объекты окружающей среды в дозах, превышающих ПДК. Металлургические предприятия ежегодно выбрасывают огромное количество различных мутагенов, канцерогенов, токсичных металлов и их соединений. В настоящее время сжигается до 5 млрд. тонн горючих ископаемых. Почти все металлы можно найти в золе угля и нефти в концентрациях, экономически оправданных извлечение из неё элементов. Одним из распространённых видов антропогенных загрязнителей является поступление в почву ртути [1].

- **Анализ соответствующей литературы.** Главными антропогенными источниками ртути (II) являются промышленные отходы: выбросы предприятий черной металлургии (60% всех выбросов ртути), машиностроения и металлообработки (23%), цветной металлургии (9%), многочисленных мелких источников, например, сварочных работ [2].

Поступление ртути в организм человека в дозах, превышающих допустимые, неблагоприятно сказывается на деятельности центральной нервной системы, ртути различаются между собой по степени токсичности и по их воздействию на нервную, пищеварительную и иммунную системы, а также на легкие, почки, кожу и глаза. Избыток ртути проявляется невротическими синдромами, повышенной утомляемостью, гипотиреозом и др [3].

Актуальным представляется разработка простой в исполнении, экспрессной и не требующей привлечения дорогостоящего оборудования методики определения ртути (II) в природных и сточных водах. Для определения ртути в водах предложены много фотометрических методов с использованием органических реагентов дитизона [4, 5], 4-(2-пиридилазо-) резорцина [6], фталексона S [7], родамина C [8], п-фенолазо-3-аминороданина [9] и др. Недостатком данных методик является низкая чувствительность и селективность. Для улучшения селективности и чувствительности определения ртути с дитизоном использовали поверхностно-активное вещество (ПАВ) хлорид N-цетилпиридиния, при этом поглощение комплекса ртути наблюдается при 555нм. При добавлении цетилпиридиния сдвиг максимума светопоглощения составляет 75 по сравнению с комплексом без него [10].

-**Экспериментальная часть.**

Растворы, реагенты, сорбенты. Исходный 0,01 М раствор ртути готовили растворением точной навески 8,57 г $Hg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ или 8,34 г $Hg(NO_3)_2 \cdot 0,5H_2O$ помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве дистиллированной

воды, приливают 1 см³ концентрированной азотной кислоты, помещают в мерную колбу на 1000 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Рабочий раствор с содержанием 5мкг/мл Hg(II) готовили разбавлением исходного раствора 0,01 М HNO₃

Раствор органического реагента - арсеназо III (Арс. III) готовили растворением г навески препарата в бидистиллированной воде, (C=1·10⁻³ моль/л). Буферные растворы готовили из соответствующих солей и кислот квалификации х.ч. [11]. Для проведения эксперимента использовали бидистиллированную воду. Соли металлов и другие реагенты имели квалификацию х.ч. или ч.д.а. и дополнительной очистке не подвергались. Их концентрированные растворы готовили точным разбавлением исходных бидистиллятом перед началом выполнения эксперимента.

Аппаратура. Кислотность и основность растворов регулировали ацетатно-аммиачными буферными растворами, pH растворов измеряли на иономере И-130 и pH метр pH/ mV/ TEMP Meter P25 EcoMet Корейского производства. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-46, КФК-3, спектр отражения на колориметре «SPEKORD». ИК-спектры реагента, носителя и иммобилизованного ОР регистрировали на спектрометре «Avatar sistem 360 FT-IR» фирмы «Nikolet Justrument Corporation» (США).

Методика иммобилизации:

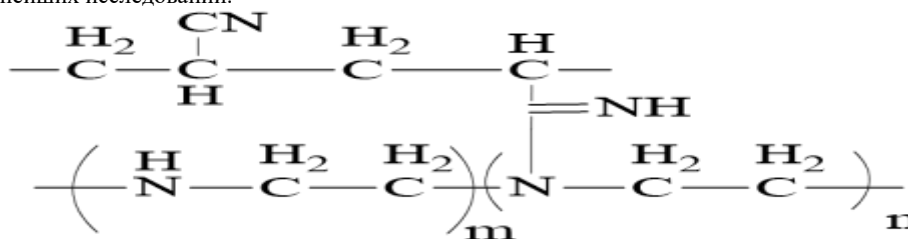
Иммобилизацию проводили перемешиванием 0,2000 г сорбента с 10 мл раствора реагента с концентрацией 1·10⁻⁴ М в течение 4-5 минут с последующим промыванием носителей дистиллированной водой. Иммобилизованные носители хранили в чашках Петри во влажном состоянии. Влияние pH, концентрации металла, состав буферной смеси, содержание реагента в твердой фазе изучали при скорости потока 5мл/мин.

В качестве носителя использовали волокнистый материал, синтезированный по методике [12] модифицированный различными анионообменными группами (данные сорбенты синтезированы на кафедре химии полимеров НУУз). Иммобилизованные полимеры не растворяются в растворителях ПАН, что свидетельствует о протекании в них сшивки с участием молекул модификаторов. Полиакрилонитрильный сорбент массой 20-30 мг и диаметром 2 см промывали 50 мл 0,1 М HCl, 10 мл ацетона, погружали на 10 мин. в 10 мл 1·10⁻³ М раствор Арсеназо, затем иммобилизованный носитель хранили в чашках Петри во влажном состоянии. Содержание реагента на носителе определяли спектрофотометрически по изменению оптической плотности исходного раствора реагента при 590 нм до и после иммобилизации. Однако в ряде случаев батохромный сдвиг полосы поглощения иммобилизованных реагентов по сравнению с реагентами в растворе не ухудшает контрастности их реакций с ионами металлов.

Методика проведения исследования. Работу проводили в статическом и динамическом режимах. В статическом режиме в колбы на 50.0 мл вводили по 10.0 мл 1·10⁻⁴ М раствора реагента (pH>4), опускали диск носителя в него, перемешивали в течение 4-5 мин. Придерживая стеклянной палочкой носитель, сливали реагент, промывали дистиллированной водой иммобилизованный носитель и опускали его в анализируемый раствор. В динамическом режиме через иммобилизованный носитель со скоростью 10 мл/мин пропускали анализируемый раствор, а затем приступали к проведению исследования.

Результаты и их обсуждение

Сравнение значений коэффициентов диффузного отражения иммобилизованного на различных носителях реагента при 540 нм показало, что минимальное значение R соответствует системе Арс и ППА 1; она и была выбрана для дальнейших исследований.



Волокнистые

анионообменные полимерные материалы на основе полиакрилонитрила, иммобилизованные органическим реагентом, при контакте с ионами ртути в растворе образуют окрашенные комплексы в полимерной фазе. Носитель с иммобилизованным реагентом имеет фиолетовый цвет, после пропускания через диски носителя раствора металла цвет изменяется на розовый. Условия получения полимерного носителя следующие: температура 373 К, [ПЭПА] = 50%, время реакции 3 часа, модуль упругости ванны 1:40. СОЕ = 5,3 мг-экв / г.

Таблица 1

Выбор носителя для иммобилизации Арсеназо III. [ППА 1- λ_{max}=490, t = 4-5 мин, универсал буфер pH=1-2, m_{сорб}=0,2000 г]

Носители	R	Носители	R
МХ-1	0,3	СМА-1	0,33
ВИОН-АН-1	0,2	СМА-2	0,4
ППА-1	0,8	ППМ-1	0,7

Установлено, что арсеназо III закрепляется на всех типах носителей (табл.1). (Рис.1) За аналитический сигнал принимали относительное значение коэффициента диффузного отражения (R) или функции Кубелки-Мунка F(R) [13]. Сравнение относительных значений коэффициентов диффузионного отражения иммобилизованного арсеназо III (ИМАРС III) при 540 нм показало, что минимальное значение R соответствует системе ППА-1: АРС III, она и была выбрана для дальнейших исследований (рис.1).

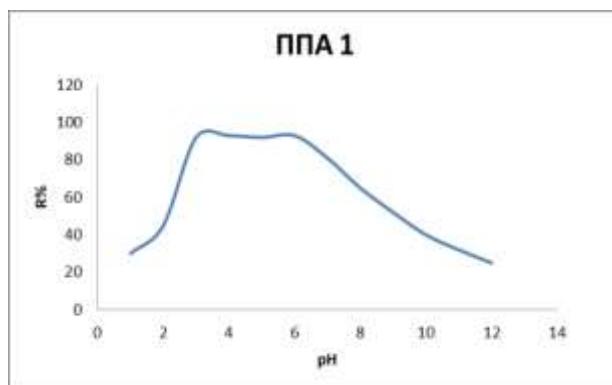


Рис.5 Спектры отражения комплекса с ионами ртути. [ППА 1 учун $\lambda_{\max}=400$, $t = 4-5$ мин, универсал буфер].

Изучено влияние концентрации реагента в водной фазе, pH-процесса, время контакта сорбент-реагент. Из данных найдено, что наилучшие результаты достигаются при выдерживании носителя в $1,0 \times 10^{-4}$ М растворе реагента при pH=6,5 в течение 4-5 минут. Найденная нагрузка носителя составляет 0,20 мг/г.

Зависимость аналитического сигнала комплекса иммобилизованного реагента со ртутью от pH, времени и концентрации ртути изучали в статическом и динамическом режимах. Влияние кислотности изучали в интервале pH от 2 до 10. Обнаружено, что происходит сдвиг максимумов в спектрах комплексов на 100 нм, коэффициент диффузного отражения минимален при pH=3-6, т.е. иммобилизация приводит к сдвигу pH комплексообразования на две единицы в более кислую область.

Зависимость отклика чувствительного элемента от содержания ионов ртути изучали в интервале концентраций 0,02-10,00 мкг/мл. Постоянный отклик формируется через различные промежутки времени.

График зависимости коэффициента диффузного отражения от концентрации ионов ртути лежит в интервале концентраций 0,08-10,00 мкг/мл. Предел обнаружения ртути составляет 20 мкг/мл. S_г не превышает $6,6 \times 10^{-2}$.

Методика определения ртути в водах. В мерную колбу емк. 50 мл вводили раствор пробы, содержащей 2–50 мкг металла, добавляли универсальный буферный раствор с определенным pH, 1.0 мл маскирующей смеси и пропускали через иммобилизованный реагент на носителе. Содержание металла определяли по градуировочному графику, построенному в координатах коэффициент отражения–концентрация, $F = f(c)$.

Таблица 5.

Результаты (%) определения ртути в реальных образцах вод ИМОР ($n = 5$, $P = 0.95$)

Объект анализа	ГОСТ*		Разработанная методика	
	Найдено	S _г	Найдено	S _г
Вода Бухара текстил	1,9950	0,004	1,990	0,005
Вода Алмалик ГМК	1,1180	0,005	1,1030	0,0075

*Атомно-абсорбционный метод.

Выводы. Определение ионов металлов с использованием иммобилизованных реагентов повышает точность и эффективность метода. Разработан новый метод разделения и обнаружения на основе местного сырья, который позволяет обнаруживать ионы ртути при pH = 2 в количестве 0,505 мкг / л.

ЛИТЕРАТУРА

- Бестемьянов Г.Г., Кроток Ю.А. Предельно допустимые концентрации веществ в окружающей среде.- Л;Химия; 1985. -528 с.
- Гурьева Р. Ф. , Саввин С. Б. Тест-метод определения ртути на поверхности полимерного носителя. Журн. аналит. химии. 2003. т 58. № 10. С. 1104-1108.
- В.Г. Колесов, О.К. Андреева, О.Л. Лахман и др Психоэмоциональные расстройства системы в отдаленном периоде хронической ртутной интоксикации // Бюл. ВСНЦ СО РАМН. -2003. - № 2. - С. 93-95.
- Tietz Textbook of Clinical Chemistry and Molecular Diagnostics. 4 ed. Ed. Burtis C.A., Ashwood E.R., Bruns D.E. Elsevier. New Delhi. 2006. 2412 p.
- Амелин В.Г., Третьяков А.В. Ткани из искусственных и натуральных волокон с иммобилизованными реагентами в химических тест-методах анализа // Журн. аналит. химии. 2006. Т.61. №4. С. 430-435.
- Гафурова Д.А., Хакимжонов Б.Ш., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. Синтез ионообменных материалов на основе нитрона и их применение. Вестник ТашГУ; 1999.т.54 . № 2. С. 27-29.
4. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М. Химии. 1962. С. 213-214.
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.Химия. 1971. С.230-238.
- Альбота Л.А., Сердюк Л.С., Заверач М.М. Фотометрическое определение ртути дитизоном и хлоридом–цетилпиридиния//Журн.аналит.химии 1981т.36№2.С.270-274.
- Саввин С.Б., Чернова Р.К., Кудрявцева Л.М., Журн. аналит. химии 1979. Т.34, №6 С.66-70
- Сманова З.А. Экспрессное определение ртути иммобилизованным на полимерные материалы аналитическим реагентом // Энциклопедия инженера-химика. Санкт-Петербург. 2010.-№9.-С.40-45.
- Сманова З.А., Мулдаметов З.М. Иммобилизованный на полимерные материалы аналитический реагент ААНС-2,6 для экспрессного определения ртути.// Известия НАН РК. Серия химическая. –Астана, 2009.-№5.-С.51-54.
- Мясоедова Г.В., Швиева О.П., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. Наука. Москва 1984.
9. Васильев В.П. Практикум по аналитическое химии.М: Химия 2000. С-90-91

15. 10. Гафурова Д. А., Мусаев У. Н., Хакимжанов Б. Ш., Мухамедиев М. Г. Синтез ионообменных волокнистых материалов на основе нитрона и их применение. // Вестник ТашГУ. – 1999. - №2. -С. 27-29.
16. 23. Гафурова Д. А., Хакимжанов Б. Ш., Мухамедиев М. Г., Мусаев У. Н. Химическая модификация нитрона гексаметилендиамином. // Узб хим.журн. - 2000. - № 1. - С. 54-57.
17. Сманова З. А., Геворгян А. М., Гафурова Д. А. Экспресс определение ртути иммобилизованным на полимерные материалы аналитическим реагентом. // Энциклопедия инженера химика. – 2010. - № 9. - С. 40 - 45.
18. Накамото Кацуо. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото; Пер. с англ. Л. В. Христенко; Под ред. Ю. А. Пентина. - М.: Мир, 1991. - 535 с.
19. Казицина Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии М:1979



UDK: 636.087.8:633.49:338.439.542

Nasiba IBRAGIMOVA,
Urganch davlat universiteti katta o'qituvchisi
E-mail: muminovna83@mail.ru
Sayyora MURADOVA,
O'zbekiston Milliy universiteti professori
E-mail: smuradova@rambler.ru
Nodira RO'ZMETOVA,
Xorazm Ma'mun akademiyasi kichik ilmiy xodimi
E mail: nodira.ruzmetova@bk.ru

BIOPREPARATION AND PROCESSING TECHNOLOGY TO INCREASE THE STORAGE OF POTATO PRODUCTS

Annotation

In this article, information has been given about the effect on the shelf life and the technology of prolonging the shelf life of potato tubers grown on saline soils of Khorezm region (Inoyat-Jumaniyaz farm) on the technology of storage of biopreparation Zamin-M (based on strains of *Bacillus subtilis*, *Bacillus megaterium* and *Pseudomonas stutzeri*) listed. The dependence of the storage period on the temperature regime of the treatment of potato tuber with biopreparation has been shown.

Research on the storage of potato tubers was carried out in the limited liability company "Khorezm Bakht Taminot" in Urgench, Khorezm region. The treatment period of potato tubers treated with biopreparation was carried out at a temperature of 19 °C for 10-15 days. The cooling period was reduced to 1 °C every 2 days at a temperature of 14-18 °C, and after 32 days it was transferred to the winter period. The winter temperature regime was 3 °C and the humidity was 85-95%.

During the treatment of potato storage technology using biopreparations, a technological scheme of a new spraying device for drug treatment was developed and a recommendation was made based on its operating parameters.

Key words: potato, dormancy period, biopreparations, Zamin-M, treatment period, storage period.

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ И БИОПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ХРАНЕНИЯ КАРТОФЕЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ

Аннотация

В статье приведена информация о влиянии биопрепарата Замин-М (на основе штаммов *Bacillus subtilis*, *Bacillus megaterium* и *Pseudomonas stutzeri* на клубни картофеля, выращенных на засоленных почвах Хорезмской области (фермерском хозяйстве Иноят-Джуманияз) и технологии повышения срока хранения после обработке. Показано, что срок хранения клубней с биопрепаратом зависит от температурного режима.

Исследования по хранению клубней картофеля проводились в ООО «Хорезм Бахт ТаминоТ» г. Ургенч Хорезмской области. Обработку клубней картофеля биопрепаратом, проводили при температуре 19 °C в течение 10-15 дней. Период охлаждения снижали на 1 °C каждые 2 дня до температуры 14-18 °C, а через 32 дня переводили на период покоя. температура периода покоя составляла 3 °C, влажность 85-95%.

При усовершенствовании технологии хранения картофеля биопрепаратом была разработана технологическая схема нового опрыскивателя для обработки и дана рекомендация по параметрам его использования.

Ключевые слова: картофель, период покоя, биопрепараты, Замин-М, срок обработки, срок хранения.

KARTOSHKKA MAHSULOLARINI SAQLANUVCHANLIGINI OSHIRISHDA BIOPREPARAT VA ISHLOV BERISH TEXNOLOGIYASI

Annotatsiya

Mazkur maqolada Xorazm viloyatining (Inoyat-Jumaniyoz fermer xo'jaligi) sho'rlangan tuproqlarida yetishirilgan kartoshka tuganaklarini, Zamin-M (*Bacillus subtilis*, *Bacillus megaterium* va *Pseudomonas stutzeri* shtamlari asosidagi) biopreparati bilan ishlov berishning saqlash davriga ta'siri va saqlash davrini uzaytirish texnologiyasiga oid ma'lumotlar keltirilgan. Kartoshka tuganagini biopreparat bilan ishlov berib saqlash davrining harorat rejimiga bog'liqligi ko'rsatib berilgan.

Kartoshka tuganaklarini saqlashga oid tadqiqotlar Xorazm viloyati Urganch shahri «Xorazm baxt ta'minot» ma'suliyati cheklangan jamiyatida olib borilgan. Biopreparat bilan Ishlov berilgan kartoshka tuganaklari davolash davri 10-15 kun davomida harorat 19 °C da olib borilgan. Sovutish davri 14-18 °C haroratda har 2 sutkada 1 °C dan pasaytirib borilib, 32 kundan so'ng qishlash davriga o'tkazilgan. Qishlash davri harorat rejimi 3 °C ni va havo namligi esa 85-95% ni tashkil etgan.

Biopreparat yordamida kartoshkani saqlash texnologiyasining davolash davrida preparatlar bilan ishlov berish uchun yangi purkagich qurilmaning texnologik chizmasi ishlab chiqilgan va undan foydalanish parametrlari asosida tavsiyanoma berilgan.

Kalit so'zlar: kartoshka, tinim davri, biopreparatlar, Zamin-M, davolash davri, saqlash davri

Kirish. Hozirgi vaqtda O'zbekiston Respublikasi Davlat reestriga kartoshkaning 100 dan ziyod navlari kiritilgan. Tuganakning saqlanuvchanligi-bu qish-bahor, yoz oylarida kartoshkaning uzoq saqlanish qobiliyati bo'lib, xo'jalikdagi har qanday navning muhim belgisidir[1].

Kartoshkani saqlash vaqtida yo'qotishlarni kamaytirishning eng muhim omili- tuganaklarning sifati: u qanchalik yirik bo'lsa, yaxshi saqlanish ehtimoli ko'proq-birinchii navbatda istemolbop kartoshkani saqlash uchun muhim ahamiyatga ega [9].

Saqlash davrida past sifatli kartoshkadan foydalanilganda optimal saqlash sharoitlari yaratilganda xam uning yaxshi saqlanishini ta'minlash qiyin [2-16].

Kartoshkani saqlashga qo'yishdan oldin uni yetishtirish davridayoq ma'lum choralarni ko'rish talab etiladi. Kartoshkani saqlash davriga yog'ingarchilik miqdori ayniqsa tuganaklarni pishish davrida muhim ahamiyatga ega [17,18].

Pisarev B.A. [19,20] ta'kidlashicha namlik yetishmasligi o'simliklarning o'sishi va rivojlanishining kechikishiga olib kelishi mumkin, bu kartoshka tuganaklariga tozalash va ishlov berishda mexanik shikastlanishlarning oshishiga olib keladi, tuganaklarning kasallanilish darajasini oshiradi.

Kartoshkaning saqlash davrini belgilaydigan omillar saqlash muddati va yo'qotish xajmi hisoblanib, tuganaklarning yig'ib olinganidan keying tinim davrini o'tagan (fiziologik tinim davri) dan keying biologik xususiyati hisoblanadi. Uning davomiyligi 1-3 oygacha davom etib nav, yetishtirish sharoiti va saqlash sharoitiga bog'liq bo'ladi [21,22]. Tinim davri kartoshkani saqlash texnologiyasini belgilashda katta ahamiyat kasb etadi. Tinim davri mexanizmi hujayraning maxsus strukturaviy o'zgarishlari va metabolizmi bilan bog'liqdir. Bunda asosiy rol o'sish va rivojlanish aktivatorlari va ingibitorlariga to'g'ri kelib, ularning miqdori tuganaklarning fiziologik holati bilan ifodalanadi.

Tadqiqotning maqsadi. Mazkur tadqiqot ishining maqsadi Xorazm viloyati sharoitida kartoshkaning biopreparatlar bilan ishlov berish orqali saqlash texnologiyasini takomillashtirishdan iborat.

Tadqiqotning ob'ekti Xorazm viloyatining turli darajada, shor'langan tuproqlarida yetishtirilgan kartoshka ekinlari, Zamin-M (*Bacillus subtilis*, *Bacillus megaterium* va *Pseudomonas stutzeri* shtammlari asosidagi) biopreparati, Arizona va Evolyushn kartoshka navlari.

Tadqiqot ob'ektlari va usullari. Tadqiqotlarni Xorazm viloyati Urganch shahri «Xorazm baxt ta'minot» ma'suliyati cheklangan jamiyatida olib borildi.

Kartoshkani saqlash uchun umum qabul qilingan usullar asosida bakterial preparatlar bilan ishlov berilib, ushbu texnologiyaga ko'ra kartoshkani saqlashni 14 sutka davomida 18 °C haroratda omborda davolash davri davom ettirildi. Davolash davrini o'tagach haroratni sekin tushurish yo'li bilan 0,5-1 °C sutka davomida intensiv pasaytirib borildi. So'ngra barcha tajriba variantlarini istemolbop kartoshkani saqlash uchun tavsiya etilgan 4±1 °C da havoning nisbiy namligi 90-95 °C da 1 oy davomida saqlandi [23].

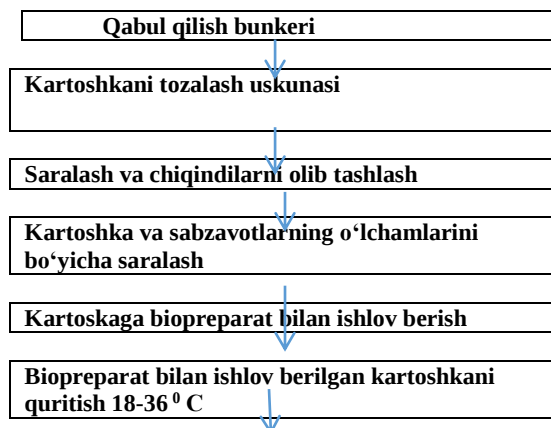
Omborga tajriba va nazorat variantlari qo'yildi, ishlov berish ikki xil haroratda: davolash davri 18 ± 1 °C -14 kun va saqlash davri 3 ± 1 °C da 21 kun davomida iste'molbop kartoshkani saqlash tavsiya etilgan usulda amalga oshirildi [24].

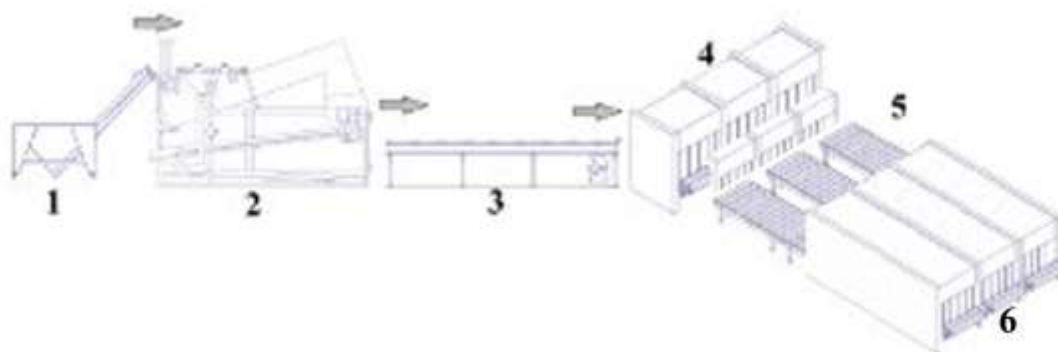
Tadqiqot natijalari va ularning muhokamasi

Olib borilgan tadqiqotlar natijasida kartoshka tuganaklarini saqlash natijalari tahlil qilindi. Bunda boshqa preparatlarga nisbatan tadqiqot o'tkazilgan joy sharoiti uchun maqbulroq deb topilgan Zamin-M biopreparati asosida takomillashtirilgan texnologiy bosqichlari sxemasi tuzildi. Biz taklif qilayotgan biopreparat asosida kartoshka tuganagini saqlash texnologiyasi mavjud an'anaviy saqlash texnologiyalaridan asosiy farqi, tirik mikroorganizmlar asosidagi vositadan foydalanilganligida aks etdi. Kartoshka tuganaklariga biopreparat asosida ishlov beruvchi qurilmaning yangi zamonaviy texnologiyasi yaratildi. Bu texnologiyaning afzalligi kartoshka saqlashning yuqoriligidadir.

Biopreparat yordamida kartoshkani saqlash texnologiyasi bo'yicha kartoshkani saqlash jarayoni quyidagi sxema bo'yicha amalga oshirildi: kartoshkaga biopreparat bilan ishlov berish → davolash → saqlash → qishlash rejim bo'yicha amalga oshirildi.

Biopreparat yordamida kartoshkani saqlash texnologiyasiga asoslangan prinsipial sxemasi 1-rasmda keltirildi.





1-rasm. Biopreparat yordamida kartoshkani saqlash texnologiyasi

1-qabul qilish bunker, 2-tozalagich, 3- saralagich va chiqindilarni olib tashlagich, 4- o'lgamlari bo'yicha saralagich uskunasi, 5- biopreparat bilan ishlov berish purkagichi, 6- quritish qurilmasi

Biopreparat yordamida kartoshkani saqlash texnologiyasi 1-rasmda keltirilgan tizim bo'yicha quyidagi jarayonlarni o'z ichiga oladi:

Xom ashyo (kartoshka) qabul qilish bunker (1) dan tozalagich (2) orqali saralagich va chiqindilarni olib tashlagich (3) ga uzatiladi. O'lgamlari bo'yicha saralagich uskunasi (4) da fraksiyalarga ajratiladi va keyin biopreparat bilan ishlov berish (4) purkagichida 1:1000 nisbatda kartoshka tuganagiga biopreparatning ishchi suyuqligi sepiladi. Ishlov berilgan kartoshka hamma taraflari yopiq holatda 30 °C da quritiladi. Tayyor bo'lgan kartoshka 10-15 kun 19 °C da saqlash omborda qo'yiladi. Sovutish davri 14-18 °C harorada har 2 sutkada 1 °S dan pasaytirib borilib, 32 kundan so'ng qishlash davriga o'tkazildi. Qishlash davri harorat rejimi 3±1 °C ni va havo namligi esa 85-95% ni tashkil etadi.

Aktiv ravishda shamollatib turiladi, harorat va gaz miqdorini havo va tuganaklar oralig'ida tavsiya etilgan darajada ushlab turiladi. Ushbu saqlash texnologiyasi Xorazm viloyati Urganch shahri "Xorazm Baxt ta'minoti" MCHJ da olib borildi.

Saqlash vaqtida kartoshka massasining tabiiy pasayishi Zamin-M biopreparat bilan ishlov berilgan Arizona va Evolyushn kartoshka navlari ayrim ko'rsatkichlari tahlili quyidagi jadval 2da keltirilgan.

1- Jadval.

Saqlash vaqtida kartoshka tuganaklarining tabiiy massasining kamayishi, %

Kartoshka navi	Saqlashdan oldingi vazni, kg	Saqlashdan keying vazni, %	Berilgan nisbiy namlik, %
2021 yil			
Evolyushn	3,5	91	85-95
Evolyush(biopreparat)	4,7	92	85-95
Arizona	2,15	82	85-95
Arizona (biopreparat)	2,20	94	85-95

Zamin-M biopreparat bilan 1:1000 nisbatda kartoshka tuganaklariga ishlov berish saqlash vaqtida tuganaklar tabiiy massasining (aprel-iyul) kamayishi ga (%) ta'siri o'rganilganda Evolyushn kartoshka navida nazoratga nisbatan 1 % yuqori bo'ganligi kuzatildi, Arizonada navida esa 12 % yuqori bo'lganligi aniqlandi. Tajribadan ko'rinib turibdiki, ishlov berilgan kartoshka navlari ichida Arizona navi uchun qo'llanilganda biopreparat eng yuqori natijani ko'rsatdigan.

Kartoshka tuganaklarini saqlashga oid tadqiqotlar Xorazm viloyati Urganch shahri «Xorazm baxt ta'minoti» ma'suliyati cheklangan jamiyatida olib borilgan. Biopreparat bilan ishlov berilgan kartoshka tuganaklari davolash davri 10-15 kun davomida harorat 19 °C da olib borilgan. Sovutish davri 14-18 °C haroratda har 2 sutkada 1 °C dan pasaytirib borilib, 32 kundan so'ng qishlash davriga o'tkazilgan. Qishlash davri harorat rejimi 3 °C ni va havo namligi esa 85-95% ni tashkil etgan.

Biopreparat yordamida kartoshkani saqlash texnologiyasining davolash davrida preparatlar bilan ishlov berish uchun yangi purkagich qurilmaning texnologik chizmasi ishlab chiqilgan va undan foydalanish parametrlari asosida tavsiyanoma berilgan.

ADABIYOTLAR

1. Toshkent davlat sharqshunoslik universiteti. 100 kitob to'plami. Kartoshka yetishtirish. 2-kitob. Tarjimonlar: "Tarjima va til markazi" tarjimonlar guruhi. 100 bet. 24 bet)
2. Волкин, И.Л. Промышленная технология хранения картофеля, овощей и плодов / И.Л. Волкин. - М.: Агропромиздат, 1987. - 218 с.,
3. Гусев С.А. Температура хранения и сорт. Картофель и овощи.-1972.-№1.-С.11-14.
4. Гусев С.А., Метлицкий Л.В. Хранение картофеля. - М.: Колос, 1982.-223 с.
5. Дьяченко В.С. Хранение картофеля, овощей и плодов. - М.: Агропромиздат, 1987. - 190с.
6. Жижина, А. В. Совершенствование технологии хранения и товарной
7. обработки картофеля. Автореф. дис. канд. техн. наук. -Л., 1990.- 17 с.,
8. Засорина Э.В., Кизилев А.А. Применение стимуляторов роста в семеноводстве картофеля. Совершенствование технологии возделывания картофеля: сб. науч. тр. - Пенза, 2000 - С. 104-107.
9. Зейрук В. Н., Пшеченков К. А. Как снизить потери картофеля при уборке и хранении. Картофель и овощи. - 2001.- № 4.-С. 6-8.
10. Зейрук В. Н., Пшеченков К. А., Сидякина И. И. Пути снижения потерь картофеля при хранении. Защита и карантин растений.-2001.-№9.-С. 40-41.

11. Зейрук В. П., Пшеченков К. А. Как сократить потери картофеля. Картофель и овощи. - 2005.- JVb 7. - С. 25.
12. 11.Котлярова Л.Л. Картофель в Западной Сибири. Омск: Омск. кн. изд-во, 1981 - 88 с.
13. Кудряшева, А.А Микробиологические основы сохранения плодов и овощей. - М.: Агропромиздат, 1986. -190с.
14. Пшеченков К.А., Давыденкова О.Н. Подготовка картофеля к хранению. Защита и карантин растений. - 2000. - № 9.-С.52-53.
15. 14.Рослов Н. Н. Хранения Картофеля. - М.: Агропромиздчт 1988, - 9 с.
16. Рослов Н. Н. Условия успешного хранения картофеля. Картофель и овощи, - 2000. -№ 5. - С, 15-16.
17. Дмитриева З. А. и др. Справочник картофелевода. - Минск: Ураджай, 1989. - 304 с.
18. Луковникова Г. А. Влияние метеорологических условий на содержание сухого вещества и крахмалистость картофеля. Вест. С-х наук. -1988. - № 11.- С. 26-29.
19. Зейрук В. П., Пшеченков К. А., Сидякина И. И. Хранения картофеля, подвергшегося длительному воздействию засухи. Картофель и овощи. - 1999. - № 5. - С. 9.
20. Писарев Б.А. Особенности агротехники раннего картофеля. // Картофель и овощи. -1985. -№ 2. - С. 13-15.
21. 20.Писарев Б. А. Сортовая агротехника картофеля. Свойства сорта и их разрешение по зонам. Картофелеводство: межвед, тематич. сб. / Белорус. НИИКХ. - Минск, 1985. - С. 152-155.
22. Веселовский И.А. Период покоя у клубней картофеля. Вестник сельскохозяйственной науки. -1965.-№2.-С.144-146.,
23. Пшеченков, К.А., Давыденкова О.Н. От периода покоя клубней зависит технология хранения. Картофель и овощи. -2000.-Л1-6.-С.5.
24. Пшеченков К. А., Зейрук В. Н., Еланский С. Н., Мальцев С. В. Технологии хранения картофеля. Издательство "Картофелевод", 2007. 192 с.71 с.
25. 24.Чеботарь В.К., Кипрушкина Е.И. Применение микробных препаратов в технологиях хранения картофеля. Chebotar V.K., Kiprushkina E.I. Application of microbial preparations in potato storage technologies. Dostizheniya nauki i tekhniki APK. 2015. T.29. №1. pp. 33-35 (In Russ)



УДК: 678.278:541.68.63.(615.022)

Собит ИНАГАМОВ,

Тошкент фармацевтика институти техника фанлари доктори, профессор,

Умнатжон АСРОРОВ,

Тошкент давлат педагогика институти ассистенти

Гафуржан МУХАМЕДОВ,

Чирчик давлат педагогика институти ректори, кимё фанлари доктори, профессор,

Э-mail: sabitjan1957@mail.ru,

ЎЗМУ профессори Холмўминов А.А тақризи асосида

НАТРИЙ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА ВА ПОЛИАКРИЛАМИД АСОСИДА ИНТЕРПОЛИМЕР КОМПЛЕКСЛАРИНИ ОЛИНИШИ

Аннотация

Бу ишда натрий карбоксиметилцеллюлоза ва полиакриламид асосида олинган интерполимер комплексини биринчи марта олинган ва унинг структура ва хоссалари потенциометрик титрлаш, ИК-спектроскопик усуллари ёрдамида ўрганилган. Натрий карбоксиметилцеллюлоза ва полиакриламид полиэлектролитлари ўзаро боғланиши асосида янги индивидуал модда интерполимер комплекси олинганлиги потенциометрик усул ёрдамида исботлаб берилди ва ИК-спектроскопик усул орқали тасдиқланди.

Kalit soʻzlar: polikompleks (PK), polikompleks kompozitlarini (PKK), natriy-karboksimitilsellyuloza (Na-KMS), poliakrilamid (PAA), polielektrolit, monoxloruksus kislotasi, potensiometrisk titrlash.

ПРОИЗВОДСТВО ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИМЕТИЛЛЕУЛА НАТРИЯ И ПОЛИАКРИЛАМИДА

Анотация

В данной работе впервые получен интерполимерный комплекс на основе натрий карбоксиметилцеллюлозы и полиакриламида, а его структура и свойства изучены методами потенциометрического титрования, ИК-спектроскопии. Образование нового индивидуального интерполимерного комплекса веществ на основе взаимодействия натрий карбоксиметилцеллюлозы и полиакриламидных полиэлектролитов доказано потенциометрическим методом и подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: поликомплекс (ПК), поликомплексные композиты (ПКК), карбоксиметилцеллюлоза натрия (Na-KMC), полиакриламид (ПАА), полиэлектролит, монохлоруксусная кислота, потенциометрическое титрование.

PRODUCTION OF INTERPOLYMER COMPLEXES ON THE BASIS OF SODIUM CARBOXYMETHYLCELLULOSE AND POLYACRYLAMIDE

Anatation

In this study, an interpolymer complex based on sodium carboxymethylcellulose and polyacrylamide was obtained for the first time and its structure and properties were studied using potentiometric titration, IR spectroscopic methods. The formation of a new individual substance interpolymer complex based on the interaction of sodium carboxymethylcellulose and polyacrylamide polyelectrolytes was proved by potentiometric method and confirmed by IR spectroscopic method.

Key words: polycomplex (PC), polycomplex composites (PCC), sodium-carboxymethylcellulose (Na-CMC), polyacrylamide (PAA), polyelectrolyte, monochloroacetic acid, potentiometric titration.

Кириш. Замон талабига жавоб берадиган янги, халқ эҳтиёжи учун зарур бўлган маҳсулотларни олиш, янги модда ёки материалларни яратиш амалий муаммоларни ҳал қилишда жуда катта аҳамият касб этади. Бунга халқ хўжалиги учун зарур бўлган поликомплекс (ПК) ва поликомплекс композитларини (ПКК) мисол қилиб кўрсатиш мумкин, улар ўзининг бир қатор муҳим хусусиятлари билан ажралиб туради. Бундай моддалар сўнги вақтларда фармацевтика йўналишида қуюқлаштирувчи, стабилловчи модда сифатида, таъсири узайтирилган дори воситалари олишда, капсула, таблеткалар учун пленка ҳосил қилувчи воситалар сифатида, юмшоқ дори воситалари учун асос сифатида ва бошқа шу қабиларда кенг миқёсда қўлланилмоқда [1,2].

Бу борада натрий карбоксиметилцеллюлоза (Na-KMC) ва полиакриламид (ПАА) асосида олинган поликомплекс ва поликомплекс композитлари олиш, уларни ўрганиш ва ишлаб чиқаришга тадбиқ қилиш долзарб ҳисобланади.

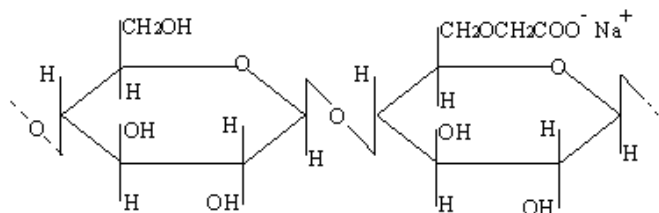
Илмий – тадқиқот ишини бажариш учун асосан маҳаллий, арзон ва талабга жавоб берадиган хом ашёлар бўлган натрий карбоксиметилцеллюлоза ва полиакриламид полиэлектролитлари асосида фармацевтика саноати учун зарур бўлган дори воситаларини ташувчи ёрдамчи моддалар ва дори воситалари учун асосларни яратиш мақсад қилиб қўйилди.

Методлар. Илмий – тадқиқот ишининг асосий объекти сифатида Наманган кимё заводида ишлаб чиқарилган, тозаланган, тиббиёт учун ишлатиладиган ёғоч целлюлозасини монохлоруксус кислотаси билан этерификация қилиш

асосида олинган қуйида тузилиш схемаси тасвирланган, алмашилиш даражаси (АД) 70 га полимерланиш даражаси (ПД) 450 га тенг бўлган, ГОСТ 5.588–79 асосида чиқарилган Na–КМЦ дан фойдаланилди.

Na–КМЦ ни ишлатишдан аввал қуйи молекуляр бирикмалардан, ҳар хил қўшимча модда ва аралашмалардан тозаланди.

Na–КМЦ кучсиз поликислота бўлиб унинг диссоциацияланиш константаси алмашилиш даражасиги бог'лик бўлади ва унинг АД 10 дан 80 гача оралиқда бўлганда унинг диссоциацияланиш константаси $5,25 \cdot 10^{-7}$ дан $5 \cdot 10^{-5}$

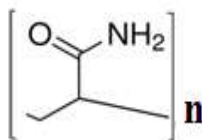


оралиқда ўзгариб туради.

Na–КМЦ – оқ ва озгина сариксимон ҳидсиз, толасимон порошок бўлиб, унинг зичлиги $1,59 \text{ г/см}^3$ га ва синдириш кўрсаткичи 1,515 га тенг. Na–КМЦ 170°C да юмшаб эрий бошлайди ва ундан юқорироқ температурада парчланади. У иссиқ ва совуқ сувда яхши эриш хусусиятига эга бўлиб концентрацияси юқорироқ бўлганда катта ички ишқаланиш коэффитсиентига эга бўлади. Сувли эритмада полиэлектролитлик хусусиятини намоён қилади ва у тиббиётда, фармацевтика ва озиқ-овқат саноатида дори воситалри ва озиқ-овқат маҳсулотларини қуйилтирувчи, боғловчи восита сифатида кенг микёсда ишлатиш учун рухсат берилган.

Интерполимер комплексини иккинчи компонентаси сифатида таркибида азот элементи бўлган акриламидни полимеризацияси асосида олинган полиэлектролит полиакриламиддан фойдаланилди. Унинг тузилиш структураси қуйида келтирилган.

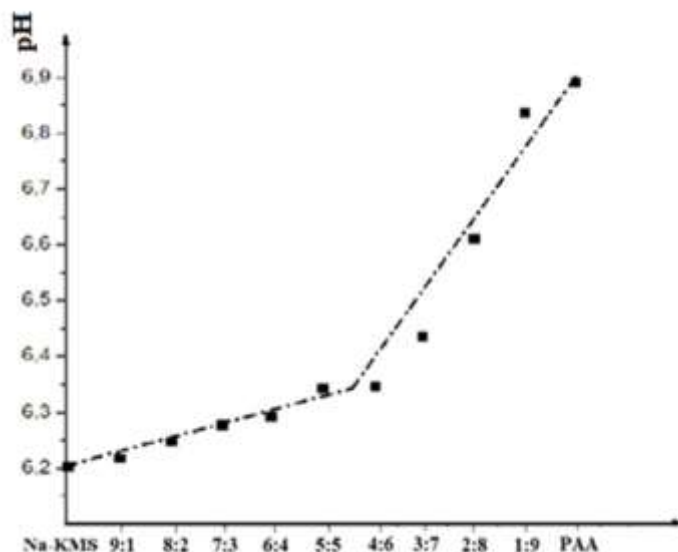
Полиакриламид каттиқ аморфсимон, оқ – сариксимон рангга эга бўлган ҳидсиз модда бўлиб, унинг молекуляр массаси $10^4 - 10^7$ га (олиниш шароитига қараб) тенг бўлади.



Полиакриламиднинг зичлиги хона температураси атрофида, яъни $22 - 24^\circ\text{C}$ ларда $1,302 \text{ г/см}^3$ га тенг бўлади. Шишланиш температураси 190°C атрофида бўлади. Полиакриламид гигроскопик хусусиятга эга бўлган, зарарли бўлмаган, сувда эритилганда юмшоқ гел ҳосил қилувчи полиэлектролит ҳисобланади.

Натижалар. Поликомплекс композитлари макромолекулаларнинг ўзаро таъсирлашиши натижасида ҳосил бўладиган маҳсулотдир. Улар иккита қарама-қарши полиэлектролитларнинг ўзаро таъсирлашиши ёки макромолекулали иккинчи полиэлектролит макромолекуласида ўстириш орқали олинади. Қарама-қарши зарядланган полиэлектролитларни ўзаро тасирлашиши натижасида мустаҳкам боғланиш ҳосил бўлади. Макромалекулалар ўртасидаги боғланишнинг мустаҳкамлиги системанинг кооперативлиги билан боғланган [3,4].

Na–КМЦ 0,2 % ли сувли эритмаси тайёрланди. Унинг pH кўрсаткичи 7 га тенг бўлиб pH кўрсаткичи 6,2 тенг бўлган концентратсияси 0,2 % ли полиакриламиднинг сувли эритмаси билан аралаштириш асосида нейтрал ва кучсиз кислотали муҳитда ($\text{pH} = 6-7$) интерполимер комплекси олинди. Бунда натрий карбоксиметилселлюлоза таркибидаги карбоксилатанион гуруҳи билан полиакриламид таркибидаги амин гуруҳи ўртасида ўзаро та'сирлашиш мавжудлиги аниқланди. Na–КМЦ-ПАА ўртасидаги реакция боришини, я'ни интерполимер комплексларини ҳосил бўлиш жараёнини ўрганиш учун кенг қўлланиладиган потенциометрик титрлаш усулидан фойдаланилди. Na–КМЦ эритмасини полиакриламид билан нейтрал ва кучсиз кислотали муҳитда титрланганда, тажриба натижалари полиэлектролит комплекси ҳосил бўлишини кўрсатди (1-расм).

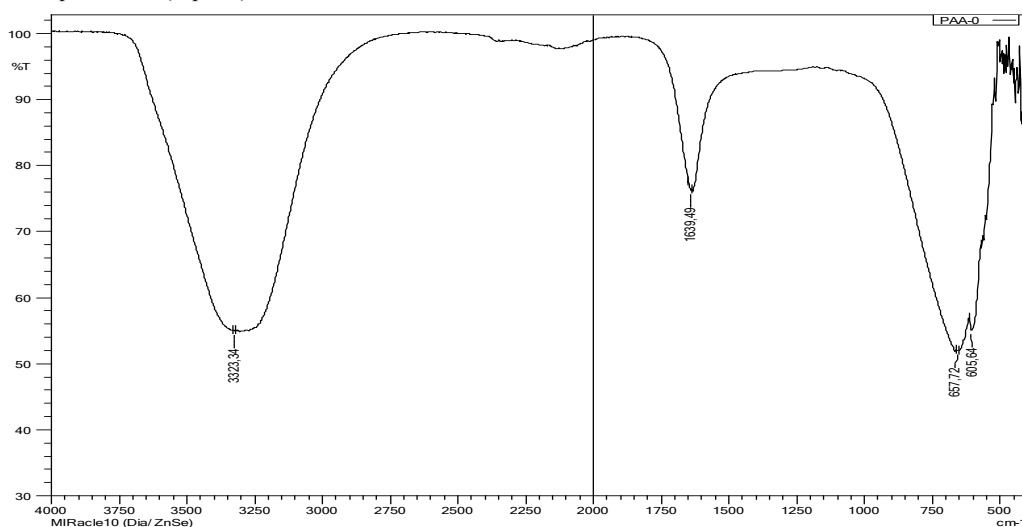


1-расм. Na–KMЦ ва ПАА асосида олинган интерполимер комплексининг эритманинг pH кўрсаткичига боғлиқлик графиги.

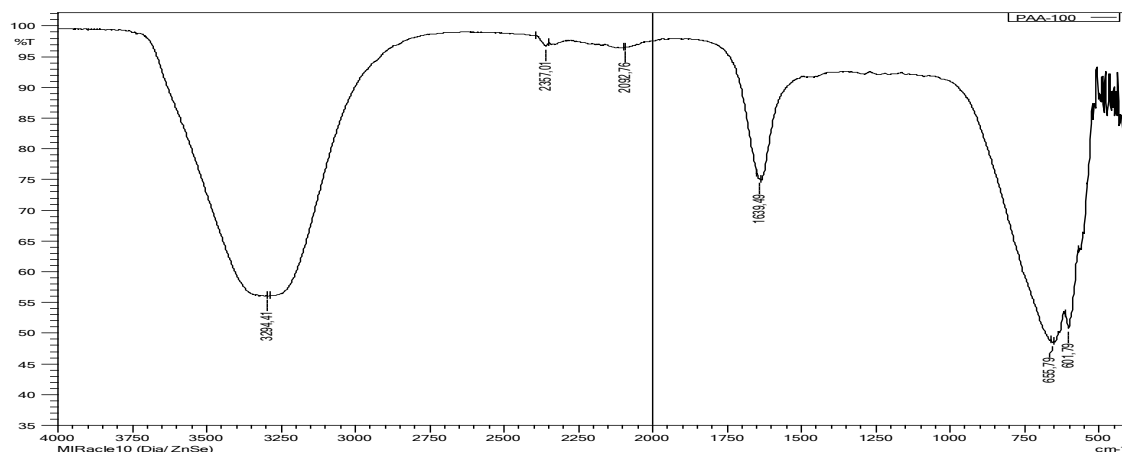
Na–KMЦ ва полиакриламиднинг сувли эритмалари аралаштирилганда полиамин ва полианионларда бўладиган реакциялар каби, pH кўрсаткичининг ошиб бориши ва Na–KMЦ ва полиакриламиднинг миқдорий нисбатлари 60:40 га тенг бўлганда боғланишда кескин синиш ҳосил бўлганини кузатиш мумкин. Ундан кейинги миқдорий нисбатларда эритмаларнинг pH кўрсаткичини кескин кўтарилишини кузатиш мумкин. Интерполимер комплексларининг pH кўрсаткичини уларни таркибига боғланиши бўйича тажриба натижаларидаги бундай ўзгаришларни кузатилиши улар ўртасида кучсиз ион боғланиши мавжудлигини кўрсатади. Нейтрал ва кучсиз кислотали муҳитда ҳосил бўлган интерполимер комплекси асосан, Na–KMЦ таркибидаги карбоксилатанион ва полиакриламид таркибидаги амин гуруҳи ўртасида электростатик боғланиш борлигини билдиради. Бу боғланишдаги pH кўрсаткичининг аддитивликга нисбатан максимал ўзгариши 1–1,4 pH кўрсаткичини ташкил қилади (1-расм).

Юқорида келтириб ўтилган тажриба натижаларини тасдиқлаш мақсадида Na–KMЦ ва полиакриламиднинг ҳар хил миқдорий нисбатда олинган интерполимер комплекслари ИҚ-спектроскопик усул ёрдамида ўрганилди.

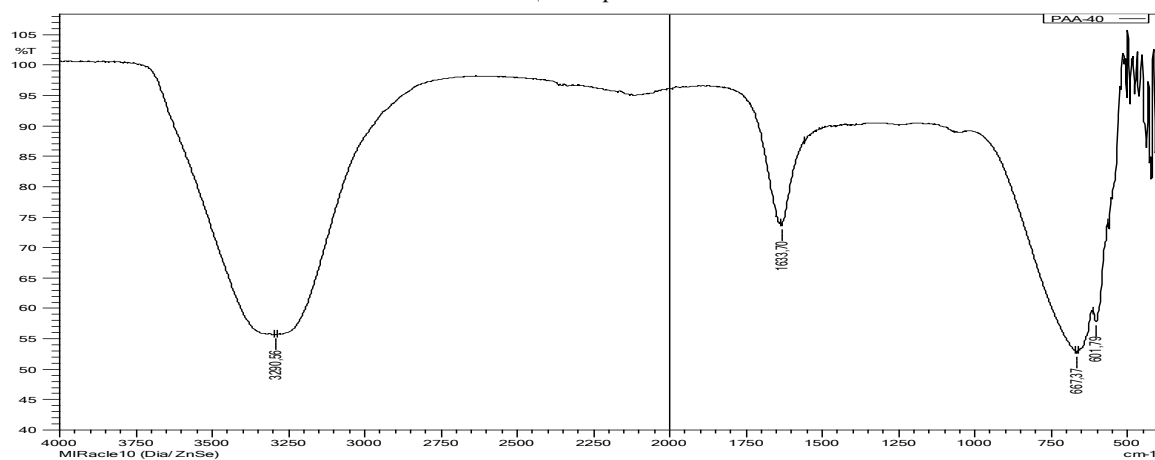
Олинган ИҚ-спектроскопик усулдаги натижаларни таҳлил қилиш учун аввал Na–KMЦ ни хоссаларини кўрсатиб берадиган структур катталиклари тўғрисида тўхталиб ўтамыз. Na–KMЦ полиэлектролити юқори молекуляр бирикмаларга хос бўлган полидисперсликдан ташқари, композицион ва кимёвий нобиржинсликка эга, яъни макромолекула таркибида турли миқдордаги функционал гуруҳларнинг қийматига ва уларни звенодаги ҳар хил жойлашишига эга. Шунинг учун Na–KMЦ полиэлектролитини иккита кўринишдаги звенодан иборат деб, яъни: Д – глюкопираноза ва глюкопиранозагликол кислотаси. Кислотали муҳитда, яъни $\text{pH} \leq 5$ бўлганда Na–KMЦ макромолекуласининг таркибида алмашинмаган гидроксил гуруҳлари ва ион ҳолдаги, ион ҳолатига ўтмаган карбоксил гуруҳлари иштирок этади (2-расм).



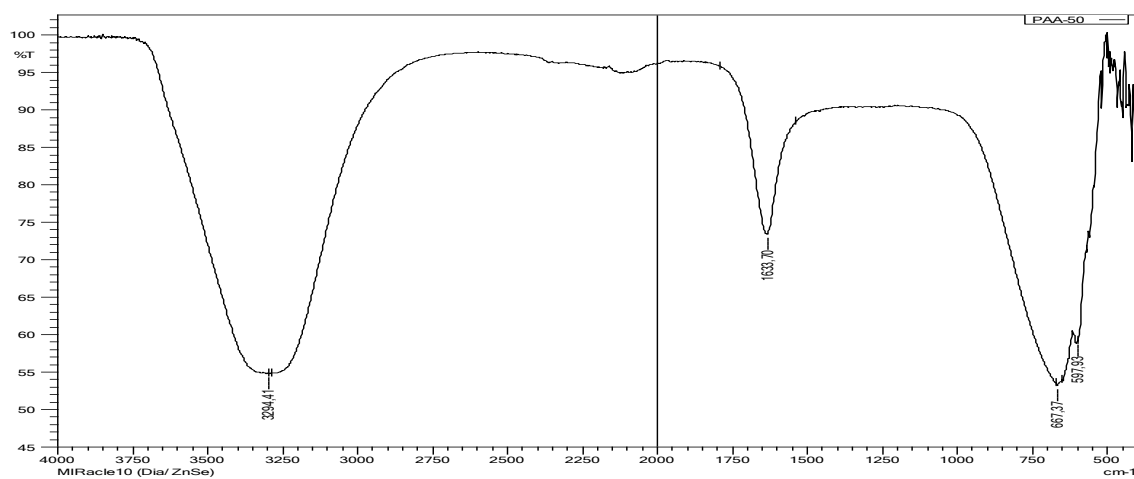
2-расм. Натрий карбоксиметилселлюлозанинг pH кўрсаткичи 7.0 да олинган пленкасининг ИҚ-спектри.



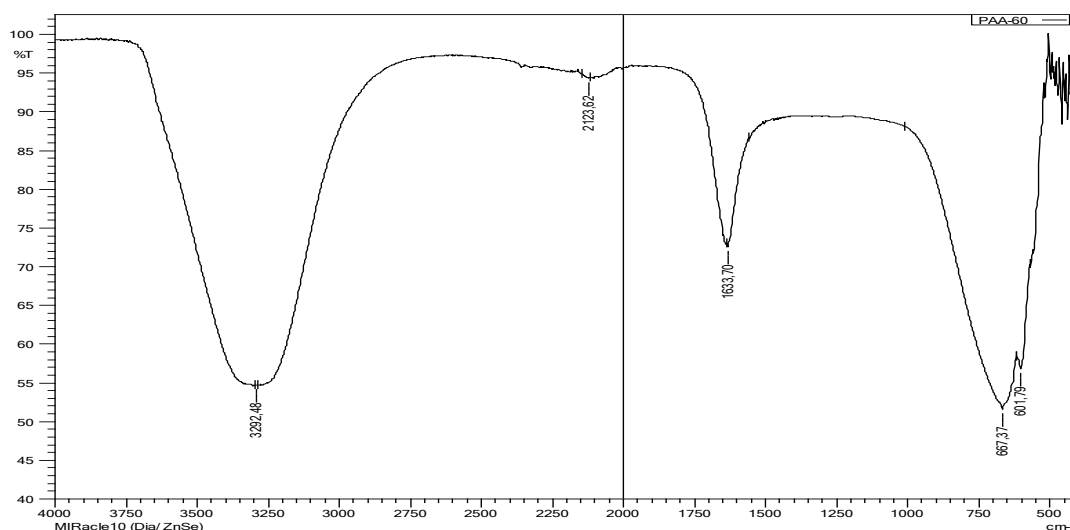
3-расм. Полиакриламиднинг pH= 6,0 да олинган пленкасининг ИҚ-спектри.



4-расм. Na-КМЦ ва полиакриламиднинг 60:40 нисбатда, pH=6,0 да олинган ИПК нинг ИҚ-спектри.



5-расм. Na-КМЦ ва полиакриламиднинг 50:50 нисбатда, pH=6,0 да олинган ИПК нинг ИҚ-спектри.



6-расм. Na–KMЦ ва полиакриламиднинг 40:60 нисбатда, pH=6,0 да олинган ИПК нинг ИҚ-спектри.

Мунозара. Na–KMЦ ва полиакриламид ИҚ-спектрларини функционал гуруҳларини тебраниш частоталари бўйича микдорий анализ қилиш уларни қайси частота ва қайси полосада мавжудлигини кўрсатиб берди (жадвал 1) [5-7].

. Олинган ИҚ-спектр натижалари ва адабиётларда келтириб ўтилган натижаларга асосан Na–KMЦ полиэлектрוליити таркибда карбоксилатанион гуруҳининг ютилиш полосаси 1600 см^{-1} и 1410 см^{-1} ($\delta\text{ COO}^-$), гидроксил гуруҳини ютилиш тўлқин узунлиги $3300 - 3450\text{ см}^{-1}$ да эканлигини кўрсатди. Полиакриламидда эса карбоксилат гуруҳига 1640 см^{-1} ($\delta\text{ COO}^-$), гидроксил гуруҳига тегишли ютилиш тўлқин узунлиги $3200 - 3300\text{ см}^{-1}$ (OH^-) оралиғида ва амин гуруҳига тегишли тўлқин узунлиги мавжуд эканлигини кўрсатди (3-6-расмлар).

Шундай қилиб, юқорида келтириб ўтилган интерполимер комплексларини ташкил қилувчи компонентларни ИҚ-спектроскопик натижалари шуни кўрсатадики, Na–KMЦ ва полиакриламид полиэлектрוליитлари полифункционал полиэлектрוליитлар бўлиб, уларни таркибдаги NH , NH_2 гуруҳлари ва COO^- , COOH^- гуруҳлари уларга полиэлектрוליитларга хос бўлган хусусиятларни беради [7].

Бу иккита компонентни нейтрал ва кучсиз кислотали муҳитда ўзаро аралаштириш орқали сувда эрувчан интерполимер комплекслари ҳосил бўлишини кўрсатди. ИҚ-спектроскопик натижалардан аниқландики, Na–KMЦ таркибдаги карбоксилат анион гуруҳи ва полиакриламид таркибдаги амин гуруҳи ўртасида ион боғланиши мавжудлиги уларга тегишли бўлган ютилиш полосасининг $20\text{-}30\text{ см}^{-1}$ юқори частота областига силжишини кўрсатди. Na–KMЦ ва полиакриламид полиэлектрוליитлари асосида олинган интерполиэлектрוליит комплекси индивидуал, янги олинган комплекс модда бўлиб, бу олинган янги модданинг структура ва хоссалари уни ташкил қилувчи компонентларнинг хоссаларидан тубдан фарқ қилади. Na–KMЦ таркибдаги карбоксилатанион (COO^-) ва полиакриламид таркибдаги амин гуруҳлари (NH_2) ўртасида ион боғлари ҳосил қилишини кўрсатди.

Хулоса: Шундай қилиб, тажриба натижалари шуни кўрсатадики, натрий карбоксиметилселлюлоза ва полиакриламид асосида олинган интерполимер комплекси Na–KMЦ таркибдаги карбоксилатанион ва полиакриламид таркибдаги амин гуруҳлари ўртасида ион боғлари асосида боғланганлигини ва олинган комплекснинг pH кўрсаткичини микдорий нисбатга боғлиқлиги ва ИҚ-спектроскопик натижалари асосида кўрсатиб берилди. Na–KMЦ ва полиакриламид полиэлектрוליитлари ўртасидаги электростатик боғланишларни уларни микдорий нисбатларини ўзгартириш орқали бошқариш мумкин эканлиги кўрсатиб берилди. Бу боғланишларни ўзгартириш орқали Na–KMЦ ва полиакриламид асосида олинган полиэлектрוליит комплексларини тузилиши ва хоссаларини бошқариш мумкин.

АДАБИЁТЛАР

1. Мустафин Р.И., Протасова А.А., Ван ден Моотер Г., Кеменова В.А. Модифицирование хитозана включением его в интерполиэлектрוליитный комплекс с эудрагитом L. // Хим-фарм. Журнал., Т 40. - № 6. - 2006. - С.35-38.
2. Мустафин Р.И., Бобылёва О.Л., Бобылёва В.Л., Ван ден Моотер Г., Кеменова В.А. Потенциальные носители для контролируемой доставки лекарственных веществ на основе интерполиэлектрוליитных комплексов с участием Eudragit®-типов ЕРО/L100-55. Часть 1: Синтез и сравнительная физико-химическая оценка Хим - фарм. Журнал., Т 44. - № 6 - 2010. - С.33-37.
3. Сулейманов И.Э., Будтова Т.В. м др. Полимерные гидрогели в фармацевтике - Алматы - Санкт-Петербург, 2004. 210 с.
4. Бектуров Е.А., Сулейменов И.Э. Полимерные гидрогели. Алматы. 2003. 240 с.
5. Инагамов С.Я. Журнал «Фармацевтический вестник Узбекистан»- 2006.-№1.-С.30-34.
6. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания.- Ленинград, - 1988.- С.118.
7. Инагамов С.Я. Мухамеджанова М.Ю., Мухамедов Г.И Журнал: «Журнал прикладной химии». Санкт-Петербург. - 2008. - т.81. - вып.2. - С.320-326.



УДК: 547.919.2:615.014.67

Юсуф ИСАЕВ,

Доцент кафедры химии Андижанский государственный университет

кандидат химических наук

E-mail: yusufjon_67@inbox.ru

АДУ профессори, к.ф.н. Абдуллоев Ш.Х. тақризи асосида

OBTAINING SALTS OF GLYCYRRHIZINIC ACID WITH BIOGENOUS METALS

Abstract

The development of new compounds with biologically active properties based on local raw materials is an urgent task. In this regard, biologically active substances obtained from medicinal plants are of great importance. One of these plants, widely used in folk medicine, is licorice, the preparations of which are included in the medical practice of modern medicine for the treatment of various diseases. Until now, numerous biologically active derivatives of glycyrrhizinic acid have been synthesized. However, in the literature there is very little information about its derivatives with biogenic metals. Based on this, diglycyrrhizines of biogenic metals, as well as their derivatives with ammonia, ethylenediamine, sodium and potassium, were obtained based on the potassium salt of glycyrrhizinic acid.

Key words: glycyrrhizinic acid, ammonia, ethylenediamine, biogenic metals, IR spectroscopy.

ГЛИЦИРРИЗИН КИСЛОТАСИНИ БИОГЕН МЕТАЛЛАР БИЛАН ТУЗЛАРИНИ ОЛИНИШИ

Аннотация

Маҳаллий хом ашё асосида биологик фаол хоссаларга эга янги бирикмалар ишлаб чиқиш ва амалиётга татбиқ этиш долзарб вазифалардан ҳисобланади. Бу соҳада доривор ўсимликлардан олинadиган биологик фаол моддалар катта аҳамиятга эга. Халқ табobatiда кенг қўлланилган доривор ўсимликлардан бири ширинмия бўлиб, ҳозирда ҳам бу ўсимликдан олинган препаратлар тиббиётда турли хил касалликларни даволаш амалиётга киритилган. Ҳозирги кунгача ширинмия илдизининг таркибий қисми бўлган глицирризин кислотасининг турли хил биологик фаол бирикмалари синтез қилинган. Бироқ, адабиётларда унинг биоген металллар тутувчи бирикмалари ҳақида маълумотлар жуда кам. Бундан келиб чиқиб, глицирризин кислотасининг калийли тузи асосида биоген металлларнинг диглицирризинатлари, уларнинг аммиак, этилендиамин, натрий ва калийли ҳосилалари олинди.

ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ С БИОГЕННЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Аннотация

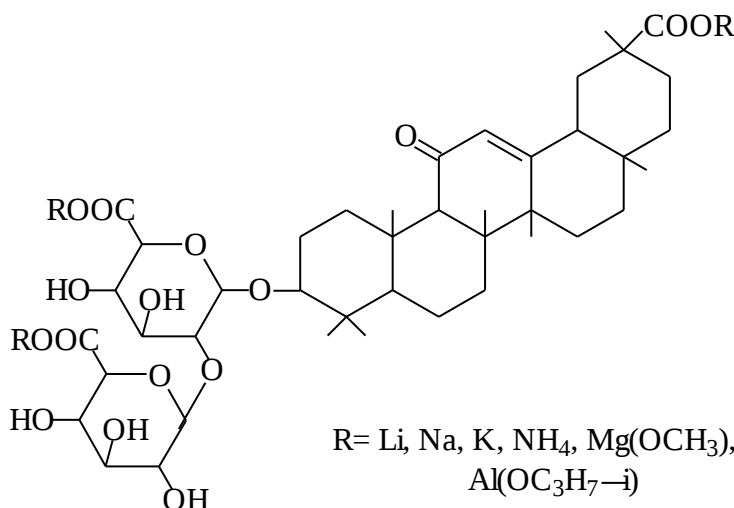
Разработка новых соединений с биологически активными свойствами на основе местного сырья является актуальной задачей. В этом плане, большое значение имеют биологически активные вещества, получаемые из лекарственных растений. Одним из таких растений, широко применяемый в народной медицине, является солодка, препараты которой включены в лечебную практику современной медицины, для исцеления различных заболеваний. До настоящего времени синтезированы многочисленные биологически активные производные глицирризиновой кислоты. Однако, в литературе очень мало сведений о её производных с биогенными металлами. Исходя из этого, на основе калиевой соли глицирризиновой кислоты получены диглицирризинаты биогенных металлов, а также их производные с аммиаком, этилендиамином, натрием и калием.

Ключевые слова: глицирризиновая кислота, аммиак, этилендиамин, биогенные металлы, ИК-спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ. Известно, что корень солодки является широко применяемым в народной и традиционной медицине природным средством. Одним из основных действующих компонентов корня считается трехосновная глицирризиновая кислота (ГК), систематическое исследование физиологического действия которой началось в 40-ых годах прошлого века.

Для разработки методов выделения и новых лекарственных форм получен ряд солей ГК. В этом направлении ощутимые результаты достигнуты такими учеными, как Н.К.Абубакиров, Г.А.Толстиков, И.А.Муравьев, Zh.Zeng и др. [1-3].

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ. Так как ГК является трехосновной кислотой, она образует трехзамещенные соли. В частности, получены ее литиевые, натриевые, калиевые и аммонийные соли. Для получения этих солей раствор ГК в ацетоне или спирте обрабатывают спиртовым раствором щелочей или концентрированным раствором аммиака. Образующиеся при этом тризамещенные соли ГК после перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты переходят в монозамещенные соли [1,2]. Также получены смешанные литиевые, натриевые и калиевые соли ГК, установлено, что эти соли проявляют противовоспалительные свойства и ускоряют заживление пораженной кожи [4-7]. Динатриевая соль ГК в комплексе с тебуконазолом улучшает проникаемость последнего в зерна пшеницы, тем самым способствует оздоровлению зерен от корневой гнили [7].



Кроме этого получены магниевые и алюминиевые соли ГК в виде алкокси-солей [8].

Соли ГК этим не ограничиваются. Также получены соли ГК с Pb(II) состава $\text{GAPb} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, с La, Nb, Sm, Er, Lu и Y общей формулы $(\text{GA})_2\text{L} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{GAL}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, соли с Ca(II) в составе $(\text{GA})_2\text{Ca}$ и $\text{GAFc} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, с пиридином, нафтиламинами, фенилендиамини, диазобикклооктаном (ДАБЦО) и другими органическими основаниями [3,9].

Как отмечалось, в литературе не встречаются сведения о получении диглицирризинатов таких биогенных металлов как Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn и изучения их биологической активности. Вместе с тем, в научной литературе приводится большое число публикаций, посвященных получению комплексных соединений переходных металлов с различными органическими лигандами, солей органических кислот и азотистых оснований. Исходя из этого, нами были получены диглицирризинаты приведенных металлов.

Целевые соединения получены взаимодействием монокальевой соли ГК (МКСГК) с хлоридами соответствующих биогенных металлов. Реакции проводили в нейтральной водно-спиртовой среде в соотношении реагентов 2:1 [10-12]. Самым высоким выходом получен диглицирризинат кобальта (табл. 1).

Строение полученных соединений анализировали УФ- и ИК-спектроскопическими методами. Так, в УФ-спектрах исходного МКСГК и диглицирризинатов максимум поглощения, характерный системе 11-ен-12-он агликона обнаруживается при 250-260 нм.

В ИК-спектрах полученных соединений при 1700 см^{-1} можно наблюдать характерную полосу поглощения $>\text{C}=\text{O}$ карбоксильных групп, при $1650\text{-}1550 \text{ см}^{-1}$ характерные полосы поглощения $>\text{C}^{11}=\text{O}$ и $-\text{COO}^-$. Из этого можно сделать вывод о том, что в реакциях происходит замещение иона калия на ион двухвалентного металла.

Наличие ионов металлов определяли методом бумажной хроматографии, их количественное определение осуществляли методом термического разложения.

Полученные диглицирризинаты оказались труднорастворимыми веществами, что характерно для солей сапониновых кислот с двух- и трехвалентными металлами [13]. Не достаточная растворимость полученных диглицирризинатов видимо связано с образованием хелатных соединений за счет внутримолекулярных координационных связей между ионом металла и карбоксильными группами углеводной части.

Таблица №1

Физико-химические показатели полученных диглицирризинатов
($\text{C}_{42}\text{H}_{61}\text{O}_{16}$)₂M

M	Выход %	Т.пл. °C	R _f (система)	ИК-спектр ν, см ⁻¹ C=O	Найдено %		Вычислено %	
					C	H	C	H
Mg	87,0	>300	-	1590-1550 1700-1670	59.80	7.42	60.40	7.20
Ca	81,0	280-285	-	1600-1560 1700-1680	59.05	7.35	59.80	7.12
Mn	68,0	170-175	0.10 (C)	1600-1560 1690-1650	59.22	7.05	59.40	7.19
Fe	56,0	125-130	0.57 (A)	1580-1550 1690-1650	59.64	7.55	59.20	7.18
Co	81,5	135-140	0.52 (B)	1600-1580 1700-1680	59.05	6.96	59.19	7.17
Cu	66,0	182-185	0.12 (C)	1590-1550 1690-1650	58.70	7.52	59.09	7.14
Zn	48,5	220-225	0.44 (C)	1580-1550 1700-1680	58.78	7.47	59.05	7.13

Система: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-5\text{н HCl}$ 5:1 (A), $\text{CHCl}_3-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{HCl}$ 8:1:1 (B), $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$ 6:1:1:2 (C),

Продолжая исследования по получению новых производных ГК, получены аминоксоединения диглицирризинатов с аммиаком и этилендиамином. Вышеуказанные соединения получали взаимодействием эквимолярных количеств диглицирризинатов с аммиаком и этилендиамином в водной среде. Строение полученных соединений анализировали с помощью ИК-спектров, сравнивая с спектрами исходных диглицирризинатов. Так, полоса поглощения, характерная карбонилу ассоциированной карбоксильной группы ($-\text{COOH}$) при 1700 см^{-1} , в спектре аминоксоединений не наблюдается. Кроме этого, в спектрах аминоксоединений в области $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ и $1600\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ можно видеть уширение полос и появление новой малоинтенсивной полосы поглощения в области $3220\text{--}3180\text{ см}^{-1}$. По видимому, это связано со связыванием аминогрупп.

Таблица №2

Некоторые физико-химические показатели аминоксоединений диглицирризинатов

Соединение	Выход %	Т.пл. °C	УФ-спектр λ_{max} (lgε)	ИК-спектр ν , см^{-1} NH	Найдено %	Вычисл. %
					N	N
$(\text{C}_{42}\text{H}_{61}\text{O}_{16})_2\text{Mg}(\text{En})_2$	63,0	300 (разл.)	258 (4.11)	3150	5.65	5.87
$(\text{C}_{42}\text{H}_{61}\text{O}_{16})_2\text{Mg}(\text{NH}_3)_4$	75,0	>300	255 (4.22)	3200	5.75	6.22
$(\text{C}_{42}\text{H}_{61}\text{O}_{16})_2\text{Ca}(\text{En})_2$	58,0	190-192	260 (4.30)	3150	5.35	5.82
$(\text{C}_{42}\text{H}_{61}\text{O}_{16})_2\text{Ca}(\text{NH}_3)_4$	77,0	240-245	256 (4.15)	3210	5.80	6.19
$(\text{C}_{42}\text{H}_{61}\text{O}_{16})_2\text{Mn}(\text{En})_2$	55,0	250-255	258 (4.21)	3180	5.60	5.78
$(\text{C}_{42}\text{H}_{61}\text{O}_{16})_2\text{Mn}(\text{NH}_3)_4$	69,0	300 (разл.)	255 (4.16)	3220	5.75	6.10
$(\text{C}_{42}\text{H}_{61}\text{O}_{16})_2\text{Fe}(\text{En})_2$	52,0	300 (разл.)	256 (4.39)	3190	5.90	5.77
$(\text{C}_{42}\text{H}_{61}\text{O}_{16})_2\text{Fe}(\text{NH}_3)_4$	75,0	>300	255 (3.80)	3210	5.22	6.10
$(\text{C}_{42}\text{H}_{61}\text{O}_{16})_2\text{Co}(\text{En})_2$	66,0	>300	257 (4.21)	3180	5.50	5.76
$(\text{C}_{42}\text{H}_{61}\text{O}_{16})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4$	70,0	230	255 (4.20)	3220	6.00	6.09
$(\text{C}_{42}\text{H}_{61}\text{O}_{16})_2\text{Cu}(\text{En})_2$	72,0	190-192	257 (4.29)	3200	6.08	5.75
$(\text{C}_{42}\text{H}_{61}\text{O}_{16})_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$	94,0	215-200	257 (4.29)	3200	6.25	6.08
$(\text{C}_{42}\text{H}_{61}\text{O}_{16})_2\text{Zn}(\text{En})_2$	85,0	300 (разл.)	256 (4.24)	3180	5.85	5.75
$(\text{C}_{42}\text{H}_{61}\text{O}_{16})_2\text{Zn}(\text{NH}_3)_4$	58,0	300 (разл.)	258 (4.25)	3220	5.80	6.08

Исходя из полученных спектральных данных можно сделать вывод о том, что амины в первую очередь образуют соответствующие соли с карбоксильными ($-\text{COOH}$) группами, затем координационно связываются с ионом металла.

Данные ИК-спектров показали наличие свободных карбоксильных групп в молекуле диглицирризинатов. Исходя из этого, с целью получения новых легко растворимых и биологически значимых производных ГК нами получены натриевые и калиевые производные диглицирризинатов.

Анализ ИК-спектров полученных солей показал отсутствие характерных полос поглощения карбоксильных групп в области $1710\text{--}1700\text{ см}^{-1}$. Следовательно, в результате взаимодействия диглицирризинатов с соответствующим карбонатом происходит замещение ионов водорода на ион натрия или калия. Это подтверждается выделением углекислого газа.

Таблица №3

Физико-химические показатели натриевых и калиевых солей диглицирризинатов

Соединение	Выход %	Т.пл. °C	ИК-спектр ν , см^{-1} >C=O	Найдено %		Вычислено %	
				C	H	C	H
$(\text{C}_{42}\text{H}_{57}\text{O}_{16})_2\text{MgNa}_4$	60,0	136-140	1600-1550	56.72	7.38	57.27	6.93
$(\text{C}_{42}\text{H}_{57}\text{O}_{16})_2\text{CaNa}_4$	68,0	146-150	1590-1550	56.45	7.05	56.75	6.87
$(\text{C}_{42}\text{H}_{57}\text{O}_{16})_2\text{FeNa}_4$	73,8	190-192	1600-1560	55.80	7.05	56.37	6.70
$(\text{C}_{42}\text{H}_{57}\text{O}_{16})_2\text{CoNa}_4$	56,0	168-170	1590-1550	55.90	6.93	56.32	6.69
$(\text{C}_{42}\text{H}_{57}\text{O}_{16})_2\text{CuNa}_4$	67,0	154-156	1600-1550	55.85	6.83	56.28	6.67
$(\text{C}_{42}\text{H}_{57}\text{O}_{16})_2\text{ZnNa}_4$	73,0	126-130	1600-1550	56.00	6.58	56.28	6.87
$(\text{C}_{42}\text{H}_{57}\text{O}_{16})_2\text{MgK}_4$	73,0	180-184	1600-1560	54.93	6.88	55.26	6.69
$(\text{C}_{42}\text{H}_{57}\text{O}_{16})_2\text{CaK}_4$	68,0	190-192	1590-1550	54.22	6.71	54.78	6.63
$(\text{C}_{42}\text{H}_{57}\text{O}_{16})_2\text{FeK}_4$	68,0	156-158	1600-1560	53.55	6.79	54.31	6.57
$(\text{C}_{42}\text{H}_{57}\text{O}_{16})_2\text{CoK}_4$	79,0	160-162	1600-1560	53.70	6.38	54.22	6.56
$(\text{C}_{42}\text{H}_{57}\text{O}_{16})_2\text{CuK}_4$	73,0	136-140	1600-1550	53.58	6.28	54,18	6,50
$(\text{C}_{42}\text{H}_{57}\text{O}_{16})_2\text{ZnK}_4$	62,0	120-122	1600-1550	53,45	6,22	54,25	6,36

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ спектры сняты на спектрофотометре СФ-26 (Россия), ИК-спектры на спектрофотометре Specord 75IR (Германия). Монокалиевую соль ГК выделяли из экстракта солодкового корня.

1. Получение диглицирризината кобальта. В водно-спиртовой раствор 2,7 г (3 ммоль) монокалийной соли ГК при перемешивании добавили раствор 0,36 г (1,5 ммоль) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 2 мл воды. Реакционную смесь выдерживали в водяной бане при $90\text{--}95^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. По охлаждению до комнатной температуры из смеси выделился красноватый осадок. Осадок отфильтровали, промывали водой, затем ацетоном и высушивали до постоянной массы. Выход 2,2 г (81,5% от теор.). Т.пл.= $135\text{--}140^\circ\text{C}$ (разл.). R_f 0,52.

Остальные диглицирризинаты получали аналогичным образом (табл. №1).

2. Способ получения производных диглицирризинатов с аммиаком. К суспензии 0,5 ммоль диглицирризината в 3 мл воды при перемешивании добавили 0,5 мл 25% -ного NH_4OH и в течение 1 ч выдерживали на водяной бане при 90-95°C. Образовавшийся раствор охлаждали до комнатной температуры, затем выливали в стакан с 50 мл ацетона. Выделившийся осадок промывали чистым ацетоном и высушивали.

3. Способ получения производных диглицирризинатов с этилендиамином. К суспензии 0,5 ммоль диглицирризината в 3 мл воды при перемешивании добавили 0,3 мл свежеперегнанного 70% -ного $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ и в течение 1 ч выдерживали на водяной бане при 90-95°C. Образовавшийся раствор охлаждали до комнатной температуры, затем выливали в 50 мл ацетона. Выделившийся осадок промывали чистым ацетоном и высушивали.

4. Способ получения натриевых производных диглицирризинатов. 0,5 ммоль диглицирризината растворяли при комнатной температуре в 10 мл 0,002 М раствора NaHCO_3 . Образовавшийся раствор выливали в 30 мл ацетона. Выделившийся осадок промывали чистым ацетоном и высушивали.

5. Способ получения калиевых производных диглицирризинатов. 0,5 ммоль диглицирризината растворяли при комнатной температуре в 10 мл 0,001 М раствора $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Образовавшийся раствор выливали в 30 мл ацетона. Выделившийся осадок промывали чистым ацетоном и высушивали.

ВЫВОДЫ. Таким образом, впервые получены диглицирризинаты Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cu и Zn. На основе ИК-спектральных данных и результатов химического анализа предложены вероятные формулы строения полученных соединений.

В результате проведенных экспериментов получены производные диглицирризинатов с аммиаком, этилендиамином, а также натриевые и калиевые соли диглицирризинатов. Определены некоторые физико-химические показатели, на основе ИК-спектров предложены наиболее вероятные схемы реакций и строение полученных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абубакиров Н.К., Яцын В.К. Получение глицирризиновой кислоты. Мед. пром. СССР. 1960. №5. С.30-31.
2. Толстиков Г.А., Горяев М.И. Глицирретовая кислота. А-ата. Наука. 1966. С.70-71.
3. Толстиков Г.А., Балтина Л.А., Гранкина В.П., Кондратенко Р.П. СОЛОДКА: биоразнообразие, химия, применение в медицине. Новосибирск. Изд. ГЕО. 2007.
4. Балтина Л.А., Давыдова В.А., Толстикова Т.Г. и др./Тризамещенные соли β -глицирризиновой кислоты, обладающие противовоспалительной и противоязвенной активностью//Хим-фарм. Журнал. 1991. №3. С.45-48.
5. Давыдова В.А., Толстикова Т.Г., Балтина Л.А., и др./ Соли β -глицирризиновой кислоты - стимуляторы репаративной регенерации кожи//Хим.-фарм. Журнал. 1991. №5. С.39-41.
6. А.с. 1536785. СССР. МКИ C07J 63/00, A61K 31/705. Мононатриевая соль 18- β -глицирризиновой кислоты обладающая противоязвенным действием и стимулирующая репаративную регенерацию кожи /Л.А.Балтина, В.А.Давыдова, Ю.И.Муринов, Т.Г.Толстикова, И.Г.Чикаев, М.Ю.Муринов, Г.А.Толстиков, Д.Н.Лазарева// опубл. 07.05.91. Бюл. №17. 1991.
7. Душкин А.В., Метелева Е.С., Хомиченко Н.Н., Власенко Н.Г., Теплякова О.И., Халиков М.С., Халиков С.С. Новый пестицидный препарат на основе комплексов тебуконазола и производных глицирризина. Успехи современного естествознания. – 2016. – № 11 (часть 2) – С. 296-300. DOI:10.17513/use.36227.
8. А.с. 1513880. СССР. МКИ C07J 63/00, A61K 31/705. Трискислоты, проявляющие противовоспалительную и противоязвенную активность/ Л.А.Балтина, Ф.В.Шарипова, В.А.Давыдова, Ю.И.Муринов, Т.Г.Толстикова, М.Ю.Муринова, Г.А.Толстиков//Опубл. 07.05.91. Бюл. №17. 1991.
9. E.A.Dikumar, V.I.Potkin, N.G.Kozlov, R.A.Gadzhily, R.T.Tlegenov, A.P.Yuvchenko, R.A.Zheldakova. Synthesis and Study of the Fungicidal Activity of Amine Salts of Glycyrrhizic Acid. Russian Journal of Bioorganic Chemistry, 2012, Vol. 38, No. 7, pp. 736–739.
10. Исаев Ю.Т., Далимов Д.Н., Аскарлов И.Р. /Синтез диглицирризинатов некоторых микроэлементов// Хим. природн. соед. 1998. Спец. выпуск. С.71-72.
11. Далимов Д.Н., Исаев Ю.Т., Аскарлов И.Р. /Айрим биоген металлларнинг диглицирризинатлари уларнинг аммиак ва этилендиамин билан комплекс бирикмалари синтези// Ўзбекистон кимё журналы. 1999. 5-6. Б. 24-25.
12. Исаев Ю.Т., Далимов Д.Н., Тўхтабоева Н.Н. Глицирризин кислотасининг таркибида металл ионлари тутувчи ҳосилаларини чигитнинг унвчанлиги таъсири. АДУ илмий хабарнома. 2015. №1. Б. 21-24.
13. Д.А.Муравьева, И.А.Самылина, Г.П.Яковлев. Фармакогнозия. 4-е изд. М., Медицина. 2002. С.321.



UDC: 547.898.639.362.5.07

Lyubov KOZINSKAYA,
National University of Uzbekistan (Tashkent), Uzbekistan
PhD, Associate Professor
E-mail: lubasha_1985@mail.ru

Review from DSc. Mirkhamitova D.X.

SYNTHESIS OF TERTIARY ACETYLENIC ALCOHOLS DIBENZO-18-CROWN-6 BY THE GRIGNARD REACTION

Abstract

The interaction of acetylene and its homologues with 4',4''-diacetyldibenzo-18-crown-6 was carried out by the Grignard reaction. A number of tertiary acetylenic alcohols based on dibenzo-18-crown-6 have been synthesized. The depends of the nature of the solvents and the reaction time on the yield of the target product are considered. The rate of formation of acetylenic alcohols is practically the same regardless of the length and electronic influence of the R substituent in the acetylene fragment. The reaction center is equally active. The obtained compounds were identified using ^1H - and ^{13}C -NMR spectra and elemental analysis, the main characteristics of the structures are given.

Key words: acetylenic alcohols, dibenzo-18-crown-6, Grignard reaction.

СИНТЕЗ ТРЕТИЧНЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 ПО РЕАКЦИИ ГРИНЬЕРА

Аннотация

Проведено взаимодействие ацетилена и его гомологов с 4',4''-диацетилдibenzo-18-краун-6 по реакции Гриньяра. Синтезирован ряд третичных ацетиленовых спиртов на основе дибензо-18-краун-6. Рассмотрено влияние природы растворителей и время проведения реакции на выход целевого продукта. Скорость образования ацетиленовых спиртов практически одинакова вне зависимости от длины и электронного влияния заместителя R в ацетиленовом фрагменте. Реакционный центр одинаково активен. Полученные соединения идентифицированы с помощью ^1H - и ^{13}C - ЯМР спектров и элементного анализа, приведены основные характеристики структур.

Ключевые слова: ацетиленовые спирты, дибензо-18-краун-6, реакция Гриньяра.

ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6НИНГ УЧЛАМЧИ АЦЕТИЛЕН СПИРТЛАРИНИ ГРИНЬЕРА РЕАКЦИЯ АСОСИДА СИНТЕЗИ

Аннотация

4',4''-диацетилдibenzo-18-краун-6ни Гриньяр реакцияси бўйича ацетилен ва унинг гомологлари билан таъсири амалга ошири, дибензо-18-краун-6 асосида бир қатор учламчи ацетилен спиртлари синтез қилинган. Махсулот унумига эритувчи табиати ва реакция ўтказиш вақти таъсири аниқланган. Ацетилен спиртлари ҳосил бўлиши амалда ацетилен фрагментидаги R-ўринборсаларнинг узунлиги ва электрон таъсирига боғлиқ эмаслиги аниқланди. Олинган моддалар ^1H - ва ^{13}C - ЯМР спектрлар, элемент таҳлил ёрдамида идентификация қилинди, асосий хусусиятлари аниқланди.

Қалит сўзлар: ацетилен спиртлар, дибензо-18-краун-6, Гриньяр реакцияси.

Introduction. Based on the Strategy of Actions for the Further Development of the Republic of Uzbekistan, the most important tasks are: "further modernization and diversification of industry by transferring it to a qualitatively new level, aimed at the advanced development of high-tech processing industries, primarily in the production of finished products with high added value based on deep processing of local raw materials. Mastering the production of fundamentally new types of products and technologies "and" further strengthening the country's food security, expanding the production of environmentally friendly products " are identified as priority areas. In this aspect, the development of leading sectors of the economy, including the chemical industry, the study of the Grignard reaction to obtain new derivatives of dibenzo-18-crown-6 and their application, is also a priority.

Literaturereview. Acetylenic alcohols are widespread in various natural resources: in plants, fungi, bacteria, algae and in sponges [1-4]; possess several reaction centers [5-8], have an OH- and acetylene group, are potential donors of hydrogen bonds, as well as acceptors [9], exhibit anticorrosive properties [10, 11].

Acetylene lipids have been created to determine the configurations of aminoalkanes [12] and others [13]. Lipid alkynyl carbinols constitute a class of potential antitumor compounds [14].

The introduction of an ethynylcarbonyl fragment leads to an increase analgesic properties and a decrease toxicity [15].

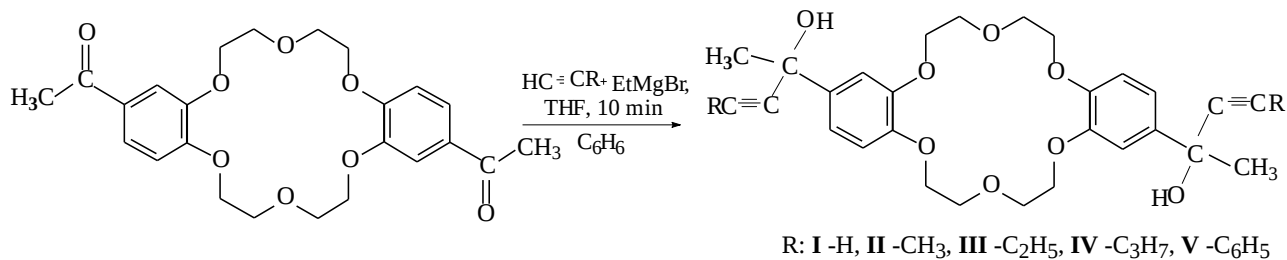
Acetylenic alcohols are of considerable interest due to the wide spectrum of their useful properties; in addition, these compounds serve as objects for the study of many fundamental problems of organic chemistry.

Acetylene compounds has an important role as unique synthons with a high synthetic potential, since the triple bond is prone to electrophilic, radical, and bipolar addition reactions, as well as transformation involving the methine hydrogen atom with abnormally high acidity. There are many ways to introduce the $\text{C}\equiv\text{C}$ fragment into an organic molecule. [16]

The literature describes classical methods for the introduction of an acetylenic group into aromatic molecules by chemical transformations of ether aldehydes, double bond groups. Many works on the synthesis of acetylenic compounds of benzocrown

ethers are based on the Heck-Sonogashira reaction [17], the cross-coupling of terminal alkynes with aryl halides, which has been found widespread use even for low-reactive aryl halides [18]. Terminal alkynes of benzocrown ethers have found wide application in works [19].

Research Methodology. The target of this research is to develop the synthesis of tertiary acetylenic alcohols by the interaction of 4',4''-diacetyldibenzo-18-crown-6 with alkynylmagnesium bromides by the Grignard reaction:



Analysis and results. With a reaction time of 3 hours, acetylene and its derivatives react rather quickly with 4',4''-diacetyldibenzo-18-crown-6 to form tertiary acetylenic alcohols dibenzo-18-crown-6 in good yields. The rate of formation of acetylenic alcohols is insensitive to the electronic effect of substituents R in the acetylene moiety on the reaction center.

With an increase in the reaction time to 10 h, a decrease in the yield of products occurs, which can be explained by parallel reactions of oligomerization, polymerization, or condensation of the starting materials. Diethyl ether and lipophilic benzene were used as solvents. Due to the complexing properties of cyclic polyester 4',4''-diacetyldibenzo-18-crown-6 in benzene increases the polarity of the medium, active complexes are formed as a result of the transition of the metal cation into the macrocycle cavity, forming favorable catalytic conditions for the formation of active centers and, hence, increasing the yield of products.

The structures of the obtained compounds were proved by modern physicochemical methods (table 1,2,3).

¹H- and ¹³C-NMR spectra were obtained in a CDCl₃ solution on a Bruker VXR-400 spectrometer at an operating frequency of 400 MHz, using a TMS solvent as an internal standard (7.27 ppm by TMS)

Melting points were determined in the usual way in a metal block. 4', 4''-diacetyl-dibenzo-18-crown-6 was obtained according to [20]. Yield 5.0g (82%) m.p. 196-205°C. Lit. data. [20] m. p. 194-201°C.

Table 1

Some characteristics of a series of 4', 4''-di-tertiary acetylenic alcohols based on dibenzo-18-crown-6									
№	Compound R=	m.p., °C	Yield, %	Found, %		Gross formula	Calculated, %		
				C	H		C	H	O
I	H	164-168	42	67.93	6.44	C ₂₈ H ₃₂ O ₈	67.75	6.45	25.80
II	-CH ₃	183-186	48	68.75	6.87	C ₃₀ H ₃₆ O ₈	68.70	6.87	24.43
III	-C ₂ H ₅	196-200	50	69.30	7.28	C ₃₂ H ₄₀ O ₈	69.56	7.25	23.19
IV	-C ₃ H ₇	211-214	54	71.65	7.62	C ₃₄ H ₄₄ O ₈	70.34	7.59	22.07
V	-C ₆ H ₅	178-181	70	73.96	6.14	C ₄₀ H ₄₀ O ₈	74.08	6.17	19.75

The obtained elemental analysis data are in agreement with the calculated data. The increase in the melting point of the homologous series of acetylenic alcohols dibenzo-18-crown-6 is similar to the homologous series of alkynes.

Table 2

Data of ¹H-NMR spectra of 4',4''-di-tertiary acetylenic alcohols based on dibenzo-18-crown-6 (δ, ppm)

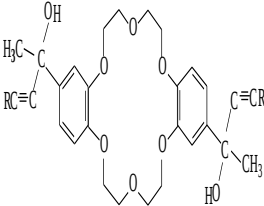
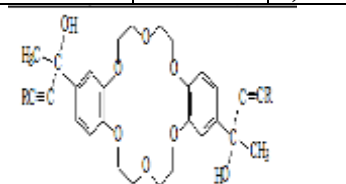
№	Compound Individual		α -CH ₃	-OH	β -O-CH ₂	α -O-CH ₂	Ar-CH 6',6''	Ar-CH 3',3'	Ar-CH 5',5''
	 R=								
I	H	3.21 (2H, s) ≡CH	1.82 (6H, s)	2.65 (2H, s)	3.87-3.92 (8H, m)	4.09-4.26 (8H, m)	6.71-6.73 (2H, m)	6.84 (2H, d)	6.87-6.89 (2H, m)
I I	- CH 3	1.84 (6H, d) ≡C-CH ₃	1.82- 1.84 (6H, s)	2.73 (2H, s)	3.89-3.94 (8H, m)	4.09-4.25 (8H, m)	6.71-6.72 (2H, d)	6.81- 6.84 (2H, d)	6.86-6.87 (2H, d)
I I I	- C ₂ H ₅	1.07-1.11 (6H, s) ω-CH ₃ 2.25-2.31 (4H, m) - CH ₂ -	1.82 (6H, s)	2.76 (2H, s)	3.89-3.92 (8H, m)	4.07-4.28 (8H, m)	6.69-6.71 (2H, d)	6.78- 6.79 (2H, d)	6.82-6.84 (2H, t)
I V	- C ₃ H ₇	0.93-0.97 (6H, d.t.)ω-CH ₃ 1.46-1.54 (4H, m) - CH ₂ - 1.78 (6H, d) -CH ₂ -	1.81 (6H, s)	3.23 (2H, s)	3.90-3.98 (8H, m)	4.11-4.23 (8H, m)	6.72-6.74 (2H, d)	6.83- 6.86 (2H, d)	6.88-6.90 (2H, d)
V	- C ₆ H ₅	7.20-7.23 (2H, s) Ar 4''' 7.24-7.28(4H, m) Ar 3''',5''' 7.29-7.30(4H, m) Ar 2''',6'''	1.88 (6H, s)	3.37 (2H, s)	3.82-3.99 (8H, m)	4.07-4.31 (8H, m)	6.74-6.76 (2H, m)	6.86- 6.89 (2H, m)	6.90-6.92 (2H, d)

Table 3

Data of ¹³C-NMR spectra of 4',4''-di-tertiary acetylenic alcohols based on dibenzo-18-crown-6 (δ, ppm)

№ Compound	Individual I			-CH ₃ (2C, s)	 (2C, s)	β -O- CH ₂ (4C,s) α -O- CH ₂ (4C, s)	-C≡CR (2C, s)	-C≡CR (2C, s)	Ar-CH 3',3'' (2C, s)	Ar-CH 6',6'' (2C, s)	Ar-CH 5',5'' (2C, s)	Ar-C- 4',4'' (2C, s)	-C-O- CH ₂ (4C, s)
 R=													
I	-H		32.63	66.25	69.62 70.32 - 70.98	82.83	73.10	112.13	114.78	121.74	137.31	147.61 - 151.36	
II	-CH ₃	3.22 (2C, s) -	33.10	66.86	69.64 70.49 - 71.06	85.31	80.48	111.79	114.73	121.40	137.35	147.60 - 151.36	
III	-C ₂ H ₅	13.71- 14.21 (4C, d)	33.24	67.08	69.54 70.42 - 71.06	87.20	83.01	111.60	113.99	121.21	137.15	147.64 - 151.57	

IV	- C ₃ H ₇	13.42 (2C, s) 21.30- 21.99 (4C, d - CH ₂)	33.71	67.41	69.61 70.49 - 71.08	89.29	87.06	111.61	114.68	121.22	137.24	147.60 - 151.26
V	- C ₆ H ₅	123.40 (2C,s) C ¹ 127.44 (4C,s) C ^{3,5} 128.78 (2C, s) C ⁴ 131.91 (4C,s) C ^{2,6}	33.51	67.45	69.02 70.51 - 71.16	92.31	85.93	112.26	114.54	121.87	137.92	147.32 - 151.12

The ¹³C-NMR spectra show new signals characteristic of the C≡C bond of the quaternary substituted carbon, acetylenic carbons and individual signals of radicals.

4', 4''-di- (methylethynylloxymethyl) -dibenzo-18-crown-6 (I). To 0.5 g (1.126 mmol) of 4', 4''-diacetyl-DB18C6 in 50 ml of benzene, 2.7 g (11.26 mmol) of magnesium was added and the mixture was heated for 20-30 min, then acetylene 63 ml (2.815 mmol) was passed. boiled for 3 hours. The progress of the reaction was monitored by TLC on silufol in the acetone: hexane, 2: 1 system. Then hydrolysis was carried out in a weakly acidic medium, the precipitate was washed, purified by fractional crystallization from hexane, and dried in an oven at 40°C. Compound **I** was obtained in a yield of 0.235 g (42%), m.p. 164-168°C.

4', 4''-di- (methylpropynylloxymethyl) -dibenzo-18-crown-6 (II). To 0.5 g (1.126 mmol) of 4', 4''-diacetyl-DB18C6, 2.7 g (11.26 mmol) of magnesium, 63 ml (2.815 mmol) of propyne was passed. Yield 0.283 g (48%), mp. 183-186°C.

4', 4''-di- (methyl-n-butynylloxymethyl)-dibenzo-18-crown-6 (III). To 0.5 g (1.126 mmol) of 4', 4''-diacetyl-DB18C6, 6.306 g (11.26 mmol) of potassium hydroxide, 63 ml (2.815 mmol) of n-butyne was passed. Yield 0.311g (51%), mp. 196-200°C.

4', 4''-di- (methyl-n-pentynylloxymethyl) -dibenzo-18-crown-6 (IV). To 0.5 g (1.126 mmol) 4', 4''-diacetyl-DB18C6, 2.7 g (11.26 mmol) magnesium, 13.3 ml (2.815 mmol) of n-pentene $\rho = 0.695 \text{ g / cm}^3$ was passed. Yield 0.353 g (54%), mp. 211-214°C.

4', 4''-di- (methylphenylethynylloxymethyl) -dibenzo-18-crown-6 (V). To 0.5 g (1.126 mmol) of 4', 4''-diacetyl-DB18C6, 2.7 g (11.26 mmol) magnesium, 26.7 ml (2.815 mmol) of phenylacetylene $\rho = 0.93 \text{ g / cm}^3$ was passed. Yield 0.511 g (70%), mp. 178-181°C.

Conclusion. Five homologues of tertiary acetylenic alcohols dibenzo-18-crown-6 were synthesized by the Grignard reaction. The optimal reaction conditions were determined: molar ratios of reagents are 4', 4''-diacetyldibenzo-18-crown-6: alkyne: magnesium 1: 2.5: 10; the solvent is benzene; the duration of the reaction is 3 hours. Control method - TLC on silufol, acetone: hexane 2: 1 system. Purification method - recrystallization from hexane. The yields of tertiary acetylenic alcohols are 48-70%.

REFERENCE

1. C. Ross, K. Scherlach, F. Kloss, C. Hertweck, The molecular basis of conjugated polyene biosynthesis in phytopathogenic bacteria // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, -V.53, -P. 7794-7798.
2. Jiang, Y. Liu, Q. Guo, Z. Jiang, C. Xu, C. Zhu, Y. Yang, S. Lin, Acetylenes and fatty acids from *Codonopsis pilosula* // *J. Acta Pharm. Sin.* 2015, -V. 5, -P. 215-222.
3. N.R. Gundaju, R. Bokam, N.R. Yalavarthi, K. Shaik, M.G. Ponnappalli. Asymmetric Total Synthesis of 16-Methyleicos-(4E)-en-1-yn-3-ol from the Marine Sponge *Cribrochalina vasculum*: Establishment of Absolute Configuration of Chiral Centers // *Chemistry Select* 2019, -V.4, -P. 399-402.
4. Y. Hu, X. Xin, B. Wan, Cyclization reactions of propargylic amides: mild access to N-heterocycles // *Tetrahedron Lett.*, 2015, -V. 56, -P. 32-37.
5. J. L. Wright, T. F. Gregory, S. P. Kesten, P. A. Boxer, K. A. Serpa, L. T. Meltzer, L. D. Wise, S. A. Espitia, C. S. Konkoy, E. R. Whittemore, R. M. Woodward, Iron-catalyzed ene-type propargylation of diarylethylenes with propargyl alcohols // *J. Med. Chem.*, 2000, -V. 43, -P. 3408-3412.
6. D. Roy, P. Tharra and B. Baire, Intercepted Meyer-Schuster Rearrangements in Organic Synthesis *Asian // J. Org. Chem.*, 2018, -V. 7, -P. 1015-1019.
7. T. Ryu, D. Eom, S. Shin, J.-Y. Son, P. H. Lee, Synthesis of Multisubstituted Allenes, Furans, and Pyrroles via Tandem Palladium-Catalyzed Substitution and Cycloisomerization // *Org. Lett.*, 2017, -V.19, -P. 452-455.
8. S. Yarangorla, P. Rajesh. Regiospecific formal [3 + 2] annulation of tert-propargyl alcohols with acyclic 1,3-diketones via the cycloisomerization of homoallenyl ketones // *Org. Biomol. Chem.*, 2019, -V.17, -P.1924-1928.
9. D. Mani, T. Fischer, R. Schwan, A. Dey, B. Redlich, A. F. G. Van Der Meer, G. Schwaab, M. Havenith, A helium nanodroplet setup for mid and far-infrared spectroscopy using pulsed-free-electron lasers: vibrational spectra of propargyl alcohol // *RSC Adv.*, 2017, -V.7, -P. 54318-54325.
10. Ya. G. Avdeev, Yu. I. Kuznetsov, Physicochemical aspects of inhibition of acid corrosion of metals by unsaturated organic compounds // *Russ. Chem. Rev.*, 2012, -V. 81, (12), -P. 1133-1145.
11. Yong B.Ch., Dawei S., Xin Zh., Chee Y.Y., Jinglei Y. Robust multifunctional microcapsules with antibacterial and anticorrosion features // *Chemical Engineering Journal*, 2019, -V. 372, -P. 496-508.
12. A. Norrie Pearce, Cameron A. E. Hill, Michael J. Page, Robert A. Keyzers, and Brent R. An Acetylenic Lipid from the New Zealand Ascidian *Pseudodistoma cereum*: Exemplification of an Improved Workflow for Determination of Absolute Configuration of Long-Chain 2-Amino-3-alkanols // *Copp Journal of Natural Products*, 2019, -V. 82, -P. 2291-2298.

13. P. Borowieckia, M. Drankab // *Bioorganic Chemistry*, 2019 , -V. 93, -P. 101-112.
14. El Arfaoui D, Listunov D, Fabing I, Oukessou M, Frongia C, Lobjois V, Samson A, Ausseil F, Ben-Tama A, El Hadrami EM, Chauvin R, Génisson Y. // *ChemMedChem.*, 2013, -V. 8, (11), -P. 1779-86.
15. S. G. Stepin, E. D. Skakovsky. An unexpected occurrence of the Yocic reaction // *Pharmacy Bulletin*, 2016, -V. 1, (71), -P. 40-43.(Russ)
16. Matsuda T., Kikukawa K., Wada F., Ikeda T. // *Chem. Abstr*, **1984**, -V. 101, -P. 191865- 191871.
17. Sonogashira Y., Tohda K., Hagihara N. Palladium-Catalyzed Sonogashira Coupling Reaction of 2-Amino-3-Bromopyridines with Terminal Alkynes// *Tetrahedron Zett*, **1975**, -V. 50, -P. 4467-4470.
18. 18. Trofimov B.A., Vasilevsky S.F., Gusarova N.K., Malysheva S.F., Baranov D.S., Mamatyuk V.I., Gatilov Y.V. Complex of tris(Z-styryl)phosphine with PdCl₂ as a new catalyst for the Sonogashira reaction Mendelev Communications// 2008, -V.18, (6), -P. 318-319.
19. Salazar-González RA, Zhang X, Doll MA, Lykoudi A, Hein DW. Role of the human N-acetyltransferase 2 genetic polymorphism in metabolism and genotoxicity of 4, 4'-methylenedianiline// *Arch Toxicol*. 2019 , -V. 93, (8), -P. 2237-2246.
20. Tashmukhamedova A.K., Abdullaeva R.A., Stemnevskaya I.A., Sayfullina N.Zh., Adylbekov M.T. Getting diacyl derivatives 2,3; 11,12-dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadeca-2,11-diene// *Bioorgan. chem.*,1978, -V. 4, (6), -P. 806-812 (Russ).



УДК:541.64.678.58.002.61

Kamaridin KOMILOV,
Chirchiq Davlat pedagogika institute dotsenti
E-mail: qkomil65@mail.ru,
Aypara KURBANOVA,
Chirchiq Davlat pedagogika institute "Kimyo" kafedrası mudiri
E-mail: kaypara@list.ru,
Jumaqul ALLAYEV,
Chirchiq Davlat pedagogika institute dotsenti

ChDPI professori b.b.,t.f.d. Axmedjanov D.G' taqrizi ostida

GETTING COMPOSITION MATERIALS AND STUDYING THEIR PROPERTIES

Abstract

The article provides composite materials for the dispersion fillers (phosphogips-FG and sand) in the polymer-polymer complex (PPC) based on the urea salt of the urea-formaldehyde (KFS) and sodium salts of carboxymethyl-cellulose (KMS - Na). Many of the properties of the composite material, including the dispersion fillers in the PPC, have been shown to vary with their physical, chemical and mechanical properties. The resulting composite material was studied by an electron microscope, showing the locations of pores and the sizes. In addition, the composite material obtained was investigated by infrared spectrophotometric and thermogravimetric methods. It describes changes in the location of functional groups.

Key words: karbamido-formaldegid with(KFW), carboxymethylcellulose - Na (CMH-Na), interpolymeric complexes (IPC), fosfogips (FG), kompozitsionnıy material(KPM).

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Аннотация

В статье показано получение композиционного материала на основе интерполимерного комплекса (ППК) – состоящей из карбамидо-формальдегидной смолы (КФС) и натриевой соли-карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ-Na) и дисперсных наполнителей (фосфогипс и песок). Обосновано изменение физико-химических, механических свойств композиционного материала при добавлении ППК дисперсных наполнителей. Приведены показатели и строение пор полученного композиционного материала, изученного на электронном микроскопе. Кроме этого композиционный материал изучен инфракрасным спектрофотометрическим и термогравиметрическим методами. В частности приводятся изменения в расположении функциональных групп.

Ключевые слова: карбамидо-формальдегидная смола (КФС), натриевая соли-карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ-Na), интерполимерный комплекс (ППК), фосфогипс (ФГ), композиционный материал (КМ).

KOMPOZITSION MATERIALLAR OLISH VA ULARNING XOSSALARINI O'RGANISH

Annotatsiya

Maqolada karbamido-formaldegid smolasi (KFS) va karboksimetil-selyulozaning natriyli tuzi (KMS - Na) asosida olingan polimer-polimer kompleksga (PPK) dispers to'ldiruvchilar (fosfogips-FG va qum) qo'shib kompozitsion materiallar olish ko'rsatib berilgan. PPK ga dispers to'ldiruvchilar qo'shib olingan kompozitsion materialning qo'pgina xossalari: fizik – kimyoviy, mexanik xossalari o'zgarib ketishi ko'rsatib o'tilgan. Olingan kompozitsion material, elektron mekroskop orqali o'rganilib, undagi g'ovaklarni joylashishi, o'lchamlari ko'rsatib berilgan. Bundan tashqari olingan kompozitsion material infraqizil spektrofotometrik va termogravimetrik usullarda tadqiqot qilingan. Unda funktsional guruhlarni joylashishini o'zgarishlari ko'rsatib o'tilgan.

Kalit so'zlar: karbomido-formaldegid smolasi (KFS), karboksimetilselyulozaning natriyli tuzi (KMS - Na), interpolimer kompleks (IPK), fosfogips (FG), kompozitsion material (KM).

Kirish. Kompozitsion material (KM) larning kompleks xossalarini yaxshilash usullaridan biri bu ularning tarkibiga turli to'ldiruvchilar kiritish yo'li bilan fizikaviy modifikatsiyalash hisoblanadi. Bu bilan KM ning mustahkamligi, qattiqligi, issiqlikka chidamliligi, suv ta'siriga bardoshlilik va boshqa bir qator boshqa muhim xossalarini yaxshilanishiga olib keladi.

- **Mavzuga oid adabiyotlarning tahlili (Literature review).** Ta'sirlashuvchi komponentlarning molekulararo bog'larining tabiatini o'zgartirish yo'li bilan interpolimer kompleks (IPK) larning xossalarini boshqarish mumkinligi haqida adabiyotlarda [1,2] aytib o'tilgan. Boshlang'ich moddalarni ekvimol tenglikda ta'sirlashuvi natijasida IPK lar, moddalardan birining ortiqcha kiritilishi natijasida esa nestexiometrik interpolimer kompleks (NIPK) lar hosil bo'ladi.

Keyingi yillarda modifikatsiyalangan polimer materiallar – polimer-polimer komplekslar (PPK) ning takomillashtirilishida etarli yutuqlarga erishildi, bu kompozitsion materiallar fizik-kimyosi yo'nalishini yangi qirralarini ochilishi imkonini yaratdi. Biz olgan PPK larni tashkil etuvchi polimer – polimer komplekslar asosida karboksimetilselyulozaning Na li tuzi va karbomidoformaldegid smolasi yotadi. PPK lar kompozitsion materiallarning yangi keng sinfiligi bilan tanilmoqda, ular dispers tizimlarning struktura xosil qiluvchisi (tuproq, grunt, dispers ma'danlar), yarim o'tkazgich membranalar, yuza to'shalmalari, samarador folukulyantlar, oqsilni parchalanishi jarayonida va boshqalarda tibbiyotda mo'ljalangan va dori vositalari uchun materiallar sifatida amalda qo'llanilmoqda.

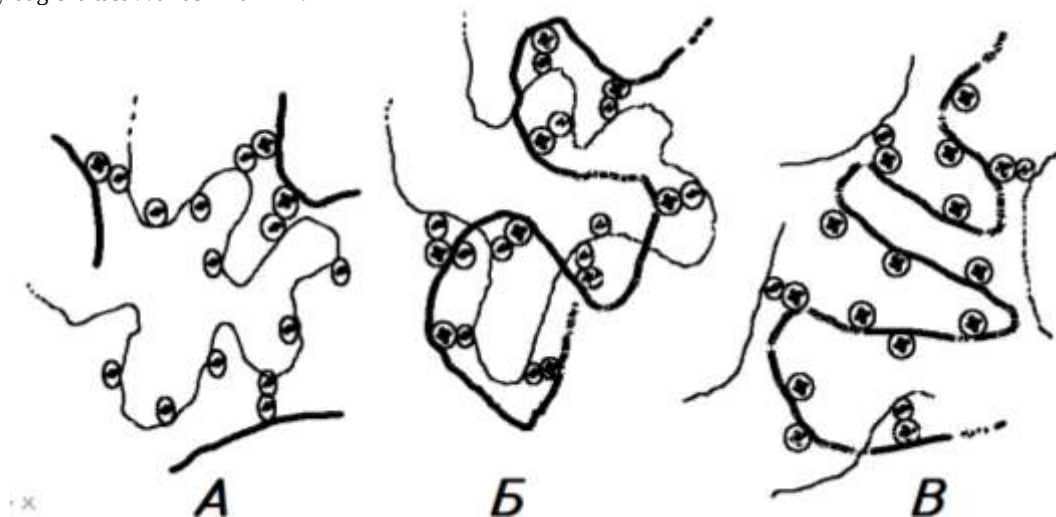
Ilmiy ishda tuzli interpolimerlar va vodorod bog'lar bilan barqarorlashtirilgan polifunksional polielektrolitlarni hosil bo'lishi o'rganildi, shu bilan birga u yoki bu tipdagi bog'larni miqdorini keng chegarada ushlab turish mumkinligi aniqlandi. Ushbu tadqiqotlar IPK larni oldindan kutilayotgan xossalarga ega qilib olish imkoniyatini ilmiy asoslangan yondoshuvini ochib berish mumkinligini ko'rsatib berdi. Olib borilgan tadqiqotlar natijalari polikompleksdagi molekulararo bog'lar kooperativ tavsifligini ko'rsatdi. Ko'rsatib berildiki, polimer makromolekularida aminoguruhlar ulushini oshishi bilan IPK pardasi mustahkamligi ortadi. Polikomplekslar tarkibi ekvimol holatiga yaqinlashtirilganda pardalarning mustahkamligi nisbatan yaxshi bo'ladi [1].

Shu narsa yangilik ediki, polkation(PK)ning kiritilishi, uning polianion(PA)ga qanday ta'sir ko'rsatadi va moslashuv darajasi qanday bo'ladi. Polimerlarni bir – biriga moslashuvi haqidagi nisbatan aniqroq ma'lumotlarni termodinamik usul orqali olish mumkin. Tizimdagi polimerlarni bir-biriga moslashuvi, ularning o'rtacha ozod energiyasining siljishi bo'yicha aniqlanadi [1,2,7,8].

- **Tadqiqot metodologiyasi (Research Methodology).** Tadqiqotlar natijasida aniqlandiki, o'zaro ta'sirlashayotgan komponentlardan birining ortiqchaligi interpolimer kompleksli kompozit (IPKK) ga nisbatan ortiqcharoq sorbsion qobiliyatga ega bo'lish imkonini beradi. Bunda PK:PA = 1:1 hajmiy nisbatlarida olingan IPK nisbatan kamroq bo'ladi. PK va PA larning sorbsion izotermasi ular oralig'ida joylashadi. IPK tarkibida PK miqdorini oshishi bilan uning sorbsion qobiliyati ortadi. PK:PA = 1:1 tarkibli polikompleksiga mos keladigan izotermasi holati qiziqdir. Sorbsion qobiliyatining kamayishi, ko'rinishicha, turli kimyoviy tabiatga ega polimer komponentlari zanjiridan tashkil topgan, va ularning bir-biriga va erituvchiga bo'lgan moyilligi, IPK strukturasi zichlashishi va makromolekularlar yig'ilish zichligini oshishi bilan tushuntiriladi. Izoterma ning joylashishini bunday tavsif, sorbsiyaning murakab mexanizmini aks ettiradi. U o'z navbatida sorbant va sorbent molekularini kimyoviy tuzilishi, shu bilan birga zanjirning egiluvchanligi va sorbent strukturasi bilan aks etadi.

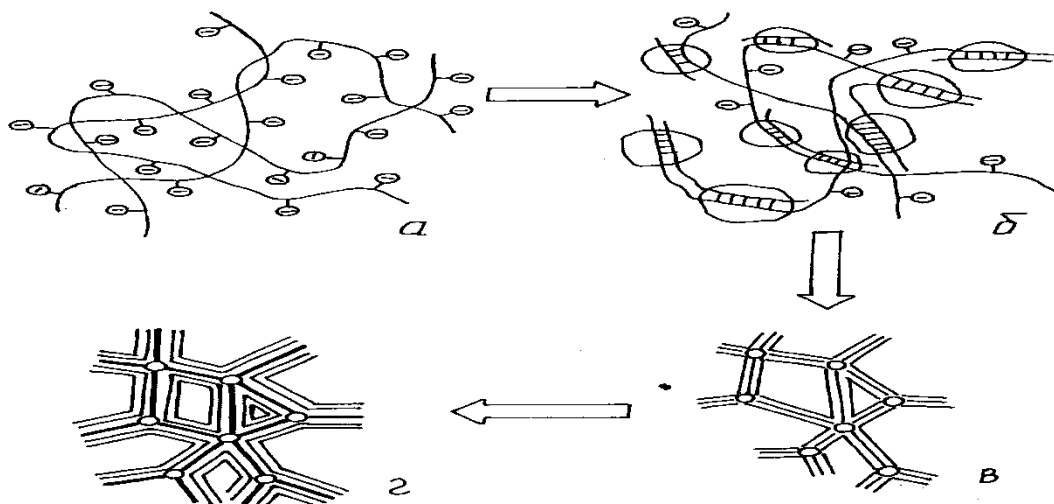
Bu elektron mikroskopik va bo'ktirish metodlari bilan olingan, IPK va IPKK mahsulotlarini strukturasi o'zgarishi haqidagi ma'lumotlar yuqorida keltirilgan ma'lumotlarga mos keladi [3,4].

MFS va Na-KMS tarkibli polikompleks 1:1 (monomer zvenolarga hisoblaganda) polikompleks, shu bilan birga, o'z ichiga polikompleks va u yoki bu polimer komponentini ortiqcha tutgan material birinchi bo'lib, suvli eritmada mochevina va formaldegidni Na-KMS ga matritsali polimerlanishi hisobiga olingan va PAK [5]. Ushbu strukturaviy o'zgarishlarni chizma ko'rinishi quyidagicha tasavvurlash mumkin:



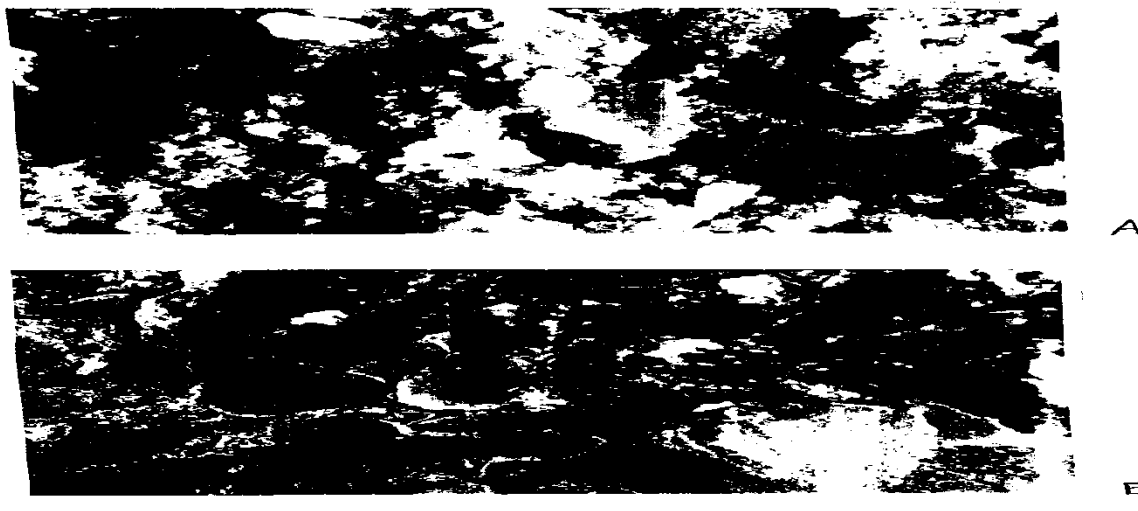
1-rasm. Bu tarkiblar quyidagicha xulosalanadi: A – tarkibli strukturada PA ortiqcha miqdorda, B – strukturada IPK hosil bo'ladi, V- strukturada esa PK ortiqcha miqdorda bo'ladi.

2-rasm. Na-KMS ishtirokida karbamid va formaldegidni matritsali polikondensatsiyasi mahsulotlarini shakllanish



chizmasi: a – matritsaning etarli konsentratsiyali eritmasi; b – gel hosil bo'lishi (o'z tarkibiga polikompleks va Na-KMS ortiqcha miqdorini kiritgan mahsulot); v - KFS- Na-KMS ning stexiometrik polikompleksi; g – polikompleks va ortiqcha KFS o'zida saqlagan.

- **Tahlil va natijalar (Analysis an results).** Mahsulotning shakllanish chizmasi 2 - rasmda keltirilgan. 2a – rasmda matritsa va monomerlarni boshlang'ich eritmasida (faqat polimer-matritsa ko'rsatilgan) birinchi bo'lib gel hosil bo'lishi, ya'ni u suvda bo'kuvchi qolmagandan so'ng, suvda bo'lgan polikompleks qoladi (2v-rasm) va shundan keyin polikondesatsiya davom etadi, lekin bu matritsa nazoratida bormaydi, va polikompleks va KFS tashkil topgan mahsulot shakllanadi, ya'ni IPK (2 g-rasm) [6].



3 - rasm. Mikrofotoqraf PPK va PPK-MFS ning fosfogipsning (10-15m.q.) (a) va qumning (35m.q) (b) (x55), 25°S haroratda olingan mikrorasmlari .

KFS ning fosfogips bilan o'zaro spetsifik ta'sirlashishi natijasida KM tarkibida katta g'ovaklarning (yoriqlar to'liq yo'qoladi) miqdori kamayadi. KM ning morfologik strukturasini shakllanish jarayonida, KFS makromolekulasida azot atomlarining mavjudligi, uni elektron juftga egaligi va fosfogips tarkibida kalsiy kationlarini borligi, molekulalararo o'zaro ta'sirlashishni kuchayishiga olib keladi. kamayadi. KM ning morfologik strukturasini shakllanish jarayonida, KFS makromolekulasida azot atomlarining mavjudligi, uni elektron juftga egaligi va fosfogips tarkibida kalsiy kationlarini borligi, molekulalararo o'zaro ta'sirlashishni kuchayishiga olib keladi. Undan so'ng esa IPK + FG tarkibiga qo'shimcha to'ldiruvchi bo'lgan qumni kiritdik va KM ning xossalarini o'rgandik. Qum (35 m.q.) qo'shib olingan KM, etarlicha mustahkam mikrostrukturaga ega. Bu tarkib haqida shunday deyish mumkinki, unda ko'zga tashlanadigan defektlari yo'q deyish mumkin (3b-rasm).

Bunday tarkibning yuza shlifi, nisbatan monolit ko'rinadi, zarrachalar(qum)ning tarqalishi ko'proq toshlarni terilganligidek ko'rinishga ega. Zarrachalar o'zaro bir-biri bilan matritsali eritma orqali bog'langan. Elektron mikroskop ostida ko'rinishicha namuna yuzasida 0,2-0,02 mm o'lchamli alohida g'ovaklarni ko'rish mumkin.

Ma'lumki, KM ko'pgina fizik-kimyoviy va mexanik xossalari morfologik strukturasiga, shu qatorda uning g'ovaklanish darajasiga bog'liqdir. SHu sababli KM tarkibiga kiritiladigan IPK ning xossalarini o'rganish maqsadida biz tomonimizdan turli g'ovaklik darajasidagi KM namunalarini oldik. Olingan bunday KM texnik ekinlarni sug'orishdagi o'rni, ya'ni sug'orma suvlar sarfini kamaytirishda foydaliligini aniqladik. 4-rasmda KM ning (IPK-KFS ni fosfogips -20 m.q. va qum – 10 m.k.) na'munalari olindi. Uning mikrostrukturasi o'rganilganda, bir jinsliligi aniqlandi, 0,1 dan 0,6 gacha bo'lgan o'lchamli g'ovaklar birtekisda joylashgan va yuza shlifining 20% tashkil etadi. Mayda g'ovaklar (0,1 mm kichik) bilan matritsali material to'liq qoplangan. 4b-rasmda keltirilgan KM namunalarida (20 m.q. - fosfogips, 25 m.q. - qum) nisbatan mayda mikrostruktura kuzatiladi. Yuza shlifida keng maydonlar ko'proq bo'lib, g'ovaklar ham nisbatan kattadir (0,6 mm gacha). Hajmning asosiy qismini 4a-rasmdagi namunaga nisbatan kam tartibdagi mikrog'ovaklar saqlovchi matritsa tashkil etadi. To'ldiruvchi va matritsali materialning zarralarini nisbatan bir tekisda tarqalishi 4v-rasmdagi namuna mikrorasmlarida kuzatiladi. Ushbu namuna uchun, juda katta bo'lmagan g'ovaklarni(0,2-0,3 mm) mavjudligi bilan tavsiflanadi. Qumning miqdorini 50 m.q. dan oshirilishi namunalarning yanada mo'rtlashishiga olib keladi. Yuqorida keltirilganlardan shunday xulosaga kelish mumkinki, olinadigan materialning ichki morfologik strukturasiga, shu bilan birga fizik-mexanik xossalari to'ldiruvchiga katta ta'sir ko'rsatadi. YA'ni, ularning faolligiga ko'p xossalar bog'liq ekan.

To'ldiruvchilarning kimyoviy faolliligi birinchi o'rinda, ularning yuza tavsifnomalariga, ya'ni interpolimer komplekslarning faol guruhlari bilan o'zaro ta'sirlashadigan, faol yuza markazlarining mavjudligiga bog'liq.

Adabiyotlarda keltirilishicha, amalda har qanday to'ldiruvchining yuzasida faol markazlar (OH-guruhlari, metallarning to'yinmagan – koordinatsion atomlari, V - va F- markazlar, ozod radikallar va boshqalar.) bo'ladi.

Aynan, shunday markazlar polimer bilan kimyoviy o'zaro ta'sirlashish qobiliyatiga ega. Bundan tashqari, to'ldiruvchining kimyoviy faolliligiga, to'ldiruvchi bilan aloqaga kiradigan polimer tabiatini muhiti, ya'ni to'ldiruvchi yuzasidagi faol markazlari bilan to'g'ridan-to'g'ri o'zaro kimyoviy ta'sirlashishga qobiliyatiga ega PPK dagi guruhlarni mavjudligi ta'sir etadi [2].

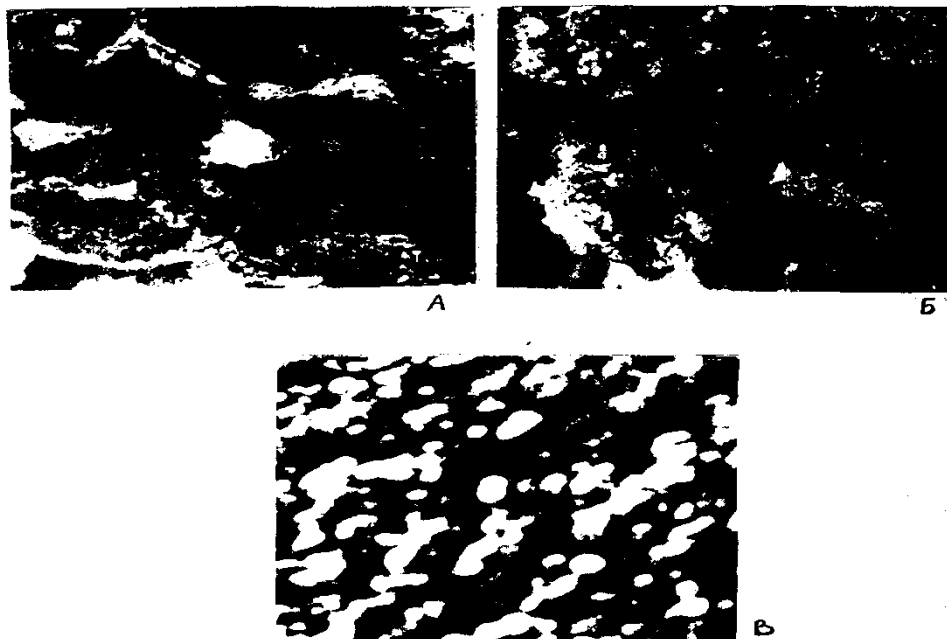
IQ – spektroskopiya metodi yordamida PPK strukturasi o'ziga xosligi ochib berildi. Olinadigan PPK ni strukturaviy baholash maqsadida biz tomonimizdan uning boshlang'ich komponentlar va PPK ning IQ – spektrlari o'rganildi. Na-KMS va KFS ning adabiyotlarda keltirilgan IQ spektrlari ma'lumotlari shundan dalolat beradiki, 800 – 3450 cm^{-1} yutilish chiqiziqlari diapozonida turli funksional guruhlarini mavjudligidan dalolat beradi.

4-rasm. KM (PPK-MFS, fosfogips : : qum = 20 : 10 v.ch. (A) : 20 : 25 v.ch. (B) i 20:20 v.ch. (V)) na'munalarining to'ldiruvchilarni miqdorlari o'zgartirilib olingan mikrorasmlari.

- **Xulosa va takliflar (Conclusion/Recommendations).** Undagi guruhlarining o'rganilishi, olingan PPK va PPKK barqarorligi undagi ionlarning molekulararo kuchlar bilan bog'langanligidir degan fikrga kelish mumkin. Ion bog'lar miqdorining o'zgartirilishi PPK asosida yupqa pardali materiallar, ularga to'ldiruvchi (fosfogips)ni kiritilishi bilan turli modifikatsiyadagi g'ovak materiallar imkonini berdi. Bu materiallarning fizik-kimyoviy xossalari boshqa materiallarga nisbatan taqqoslaganda yaxshi natijalar ko'rsatdi [3].

Bunday xossalari PPK dagi konsentratsiyaga bog'liq bo'lib, ionlarga qarshilik ekstremal tavsifnomaga ega.

Olib borilgan tadqiqotlar natijalari juda muhimdir. IPK ning fosfogips bilan o'zaro ta'sirini o'rganish birinchidan, fazalar oralig'ida makromolekulalarni adsorbsiyasi bo'lib o'tadigan jarayonlarni tushinish nuqtai nazaridan qiziqarlidir. Bu jarayonlar



yordamida kolloidlarning flokulyasiya va barqarorlashuv jarayonlari samarasini oson tushuntirish mumkin.

PPK bilan fosfogips zarralarining o'zaro ta'sirlashuvi, kimyoviy muvozanat nuqtai nazaridan tadqiqot qilindi. Olingan ma'lumotlar shundan dalolat beradiki, fosfogipsning fosforli guruhlari va KFS ning amino guruhlari orasida vodorod bog'lar hosil bo'lishi faraz qilinadi.

Shunday qilib, biz tomonimizdan PPK ning olinishi va ishlatilishining samarador texnologiyasini kelib chiqishiga fundamental yondoshuv rivojlantirildi.

ADABIYOTLAR

1. Muxamedov G.I., Xasanxanova M.N., Xafizov M.M., Iskandarov S.I., Zezin A.B. // UzR FA ma'ruzalari. 1989. T. 306. № 2. 257 b.
2. Xafizov M.M., Mirziyoev SH.M., Muxamedov G.I. // UzR FA ma'ruzalari. 1999. № 4. 32 b.
3. Belyaeva V.V., Skushnikova A.I., Pavlova A.L., Domina E.S., Brodskaya E.I. // Yuqori molekulyar birikmalar. J. 1989. T. A.31 № 9. 1988. 76 b.
4. Xafizov M.M., Muxamedov G.I., Mirziyoev SH.M. // Ozbekiston kimyo jurnalil. 1999. № 4. 41 b.
5. Xafizov M.M., Muxamedov G.I. [Polymer - New polymer composites based on polymer complexes] Polimer – polimer komplekslar asosida yangi polimer kompozitlar. [Respublika ilmiy-amaliy konferentsiyasi materiallari. Toshkent, 1994. 174 b
6. Komilov K.U. [Polymer-polymer complexes are protected in the environment] Polimer-polimer komplekslar atrof - muhit himoyasida. [Collection of materials of the Republik Scientific Conference «Innovatsiya-2001»] «Innovatsiya-2001» ilmiy konferentsiyasi materiallari. 2001. Toshkent. 233-235 bb.
7. Ниёзов Х.А., Курбонов Ж.Э., Мухамедов Г.И. Использование фосфогипса для улучшения мелиоративных свойств почвы. Academic Research in Educational Sciences. Vol. 1 No. 1, 2020. 92-101.
8. Инханова А. Полимер-полимер комплексар асосида модификацияланган интерполимер материаллар. Academic Research in Educational Sciences. Vol. 1 No. 2, 2020. 44-48.



УДК: 541.64.678

Шерзод КАСИМОВ,

доцент кафедры неорганической и аналитической химии
Термезского государственного университета,
доктор философии по химическим наукам.
Email: qosimovsh@tersu.uz

Хайит ТУРАЕВ,

декан химического факультета
Термезского государственного университета,
доктор химических наук, профессор.
Email: hhturaev@rambler.ru

Ибрагим УМБАРОВ,

декан архитектурно-строительного факультета
Термезского государственного университета,
доктор технических наук, доцент.
Email: i_umbarov@mail.ru

Лутфулла БОЗОРОВ,

заместитель декана химического факультета
Термезского государственного университета
E-mail: bozorov.lutfulla@mail.ru

На основе рецензии профессора НУ Уз, д.х.н. Ш.Ш. Даминовой

PREPARATION OF A SORBENT BASED ON COVALENT IMMOBILIZATION OF A NITROGEN-CONTAINING LIGAND IN A POLYMER MATRIX AND SORPTION OF COPPER (II)

Annotation

The article studies the conditions for obtaining a nitrogen-containing sorbent based on the covalent immobilization of hydrazine hydrate on a urea-formaldehyde matrix. The optimal conditions for the synthesis of the sorbent have been determined and studies have been carried out on the influence of the molar ratios of the initial substances on the composition and physicochemical properties of the synthesized sorbent. The values of the specific volume, static exchange capacity of the synthesized sorbent are investigated, and the presumptive structure and reactions of sorbent formation are proposed based on the results of IR spectroscopy.

Key words: copper (II) ion, hydrazine hydrate, covalent immobilization, urea-formaldehyde matrix, sorbent, static exchange capacity, IR spectroscopy.

AZOT SAQLOVCHI LIGANDNI POLIMER MATRITSAGA KOVALENT IMMOBILASH ASOSIDA SORBENT OLISH VA MIS (II) SORBSIYASI

Annotatsiya

Maqolada gidrazin gidratni karbamidformaldegid matrisaga kovalent immobilash asosida tarkibida azot bo'lgan sorbent olish sharoitlari o'rganilgan. Sorbentni sintez qilishning optimal sharoiti aniqlangan va sintez qilingan sorbent tarkibi hamda fizik-kimyoviy xossalriga dastlabki moddalar mol nisbatlarining ta'siri bo'yicha tadqiqotlar o'tkazilgan. Sintez qilingan sorbentning solishtirma hajmi, statik almashinish sig'imi tadqiq etilgan va IQ-spektroskopiya natijalari asosida sorbentning taxminiy tuzilishi hamda hosil bo'lish reaksiyalari taklif etilgan.

Kalit so'zlar: mis (II) ion, gidrazin gidrat, kovalent immobilash, karbamidformaldegid matrisa, sorbent, statik almashinish sig'imi, IQ-spektroskopiya.

ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ КОВАЛЕНТНОЙ ИММОБИЛИЗАЦИИ АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО ЛИГАНДА В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ И СОРБЦИЯ МЕДИ (II)

Аннотация

В статье изучены условия получения азотсодержащего сорбента на основе ковалентной иммобилизации гидразина гидрата на карбаминоформальдегидной матрице. Определены оптимальные условия синтеза сорбента и проведены исследования по влиянию мольных соотношений исходных веществ на состав и физико-химические свойства синтезированного сорбента. Исследованы значения удельного объема, статической обменной емкости синтезированного сорбента и предложена предположительная структура и реакции образования сорбента по результатам ИК - спектроскопии.

Ключевые слова: ион меди (II), гидразингидрат, ковалентная иммобилизация, карбаминоформальдегидная матрица, сорбент, статическая обменная емкость, ИК-спектроскопия.

Введение (Introduction). Иониты широко применяются в гидрометаллургии для сорбционного концентрирования ионов металлов, а также для утилизации отходов, содержащих вредные компоненты, какими могут являться ионы тяжелых металлов, связанных с созданием большого ассортимента ионообменных и

комплексобразующих полимеров и полимерных материалов. Промышленными методами получения таких ионитов, как известно, являются поликонденсация, полимеризация и сополимеризация функциональных мономеров. Поскольку по мере протекания процесса поликонденсации функциональные группы мономеров претерпевают изменения, часто наблюдается неидентичность составов исходных мономеров и звеньев полученного полимера.

Анализ литературы по теме (Literature review). Поликонденсационные иониты в большинстве случаев получают из сложных смесей полифункциональных соединений неконтролируемого состава. Помимо не вступивших в реакцию исходных мономеров в их состав входят олигомеры с неодинаковым числом звеньев, различным содержанием и взаимным расположением функциональных реакционноспособных групп [1]. Зачастую состав исходных мономеров неизвестен и к тому же не всегда постоянен, считается, что предсказывать структурные параметры поликонденсационных ионитов нельзя. К тому же считается, что комплексы полученные путем полимераналогичных превращений различных сополимеров, обладают рядом недостатков, к которым следует отнести невысокую механическую прочность и осмотическую стабильность зерна, неравномерность распределения ионогенных групп в зерне полимера, появление побочных групп и сшивок в результате химических превращений [2-4].

Таким образом, целью исследования является синтез и исследование азотсодержащего сорбента на основе ковалентной иммобилизации гидразина гидрата на карбамидоформальдегидной матрице и изучение его сорбционных свойств.

Методология исследования (Research Methodology). Объектом исследования является полученный сорбент на основе ковалентной иммобилизации гидразина гидрата на карбамидоформальдегидной матрице и изучение его сорбционных свойств.

В работе применялись реактивы марки «ч» и «х.ч.». Растворы реактивов готовились растворением точной навески в известном объеме растворителей.

Синтез сорбента. В трёхгорлую колбу, снабжённую обратным холодильником и механической мешалкой помещали 6 г мочевины (0.1 моль) предварительно растворённой в 15.8 мл (0.2 моль) формалина при температуре 40°C. После чего прикапывали 5 г (0.1 моль) гидразина гидрата. Затем температуру повышали до 100-110 °C и при этой температуре через 1,5-2 часа образовывалась смолообразная масса, которую переносили в фарфоровую чашку и сушили в сушильном шкафу при 80-90°C в течении 24 часов. Высушенный полимер измельчали, отмывали от низкомолекулярных веществ 5%-ным раствором NaOH, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Полученный продукт представляет собой мелкий, пористый, бледно жёлтые гранулы. Выход 85%.

Определили влажность синтезированного сорбента по ГОСТ 10898.1–84, насыпной вес по ГОСТ 10898.2–84, плотность сорбента в гидратированном состоянии по ГОСТ 10898.3–84, удельный объём набухшего сорбента по ГОСТ 10898.4–84, статическую обменную ёмкость – ГОСТ 20255.1–89 [4, 5].

Потенциометрическое титрование ионита проводили на pH-метре ОР-211/1. Одинаковые навески ионита (0.25 г) в OH-форме заливались 0.1N раствором NaCl уменьшающими порциями и 0.1 N раствором HCl увеличивающими порциями, так что суммарный объём в каждой колбе оставался равным 25 мл. Растворы с навесками оставляли на 7 суток. По полученным данным pH равновесного раствора строили кривые потенциометрического титрования, зависимость pH от количества добавленной кислоты в мл.

ИК – спектры поглощения исходных веществ и ионита записывали в области 400-4000 см⁻¹ на спектрометре AVIATAR-360 фирмы «Nicolet». Образцы применялись в виде прессованных таблеток с KBr.

Анализ и результаты (Analysis and results). Получен сорбент (ионообменного комплексита) поликонденсационного типа путем полимераналогичных превращений направленный на регулирование свойств сорбентов и придания им улучшенных показателей.

Проведены исследования по изучению влияния температуры на процесс поликонденсации мочевины, формальдегида и гидразина гидрата. Процесс поликонденсации изучали при температурах: 70, 80, 90 и 100 °C. При этом устанавливали продолжительность реакции, удельный объём анионита в воде и величину статической обменной емкости (COE) по 0.1 N раствору HCl. Данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние температуры поликонденсации на свойства ионитов

№	Температура реакции t, °C	Продолжительность реакции τ, час	Удельный объём набухшего в воде ионита в OH-форме, мл/г	Обменная ёмкость COE, по 0,1 N р-ру HCl мг-экв/г
1.	70	10	2,2	3,9-4,1
2.	80	6,5-7	2,0	4,9
3.	90	3,5-4	1,3-1,5	6,2
4.	100	2,5	1,4	4,8-5,0

Из данных табл.1 следует, что при температуре 70 °C продолжительность реакции поликонденсации составляет 10 часов, обменная ёмкость ионита 3,9-4,1 мг-экв/г. Это объясняется малой активностью реагирующих веществ при данной температуре. С повышением температуры реакции до 100 °C процесс поликонденсации протекает бурно и время реакции снижается до 2,5 часов, однако величина обменной емкости и набухаемость ионита также снижаются. Это по-видимому связано с тем, что при данной температуре структура получаемого ионита становится более плотной, вследствие чего затрудняется подвижность ионогенных групп.

За оптимальную температуру поликонденсации приняли 90 °C, время реакции при этом составляет 3,5-4 часа, течение реакции более равномерное и величина обменной емкости по 0.1 н раствору HCl достигает 6,2 мг-экв/г.

С целью выяснения влияния структуры и свойств исходных веществ на структуру и свойства ионита и выбора вариантов синтеза ионита с высокими показателями эксплуатационных свойств, было изучено влияние соотношения исходных веществ при получении ионита.

Формальдегид при взаимодействии с мочевиной и гидразина гидрата является не только конденсирующим агентом, но также и сшивающим агентом и от его концентрации зависят основные сорбционные и физико-химические свойства полученного ионита. Для получения ионита с различным числом поперечных связей были синтезированы различные образцы ионитов [6, 7]. Реакцию поликонденсации проводили при мольном соотношении реагирующих веществ: мочевины, формальдегида и гидразина гидрата от 1:2:1 до 1:3:1 соответственно. Результаты исследований влияния количества формальдегида на свойства ионита приведены в табл.2

Таблица 2

Зависимость свойств ионита от мольного соотношения мочевины: формальдегида : гидразина гидрата

Наименование показателей	Ед. изм.	Соотношение мочевины : формальдегида : гидразина гидрата, в молях		
		1:2:1	1:2.5:1	1:3:1
Удельный объём набухшего в воде ионита в ОН-форме	мл/г	2.0	1.8	1.5
Насыпной вес	г/мл	0.68	0.6	0.5
Статическая обменная ёмкость по 0.1 N растворам:	мг-экв/г			
NaOH	-/-	4.3-4.5	5-5.5	3.7-4.0
NaCl	-/-	0.7-0.78	1-1.2	0.5-0.57
HCl	-/-	4.0-4.2	4.8-5.0	3.5-3.9
H ₂ SO ₄	-/-	5.9-5.95	6.5	4.5-4.7
HNO ₃	-/-	3.1	4.5-4.6	2.6
CuSO ₄	-/-	2.2	2.8	1.85

Из табличных данных видно, что с увеличением содержания количества формальдегида обменная ёмкость постепенно снижается. Это можно объяснить уменьшением радиуса пор ионитов, где появляются геометрические препятствия для диффузии ионов, а также уменьшением набухаемости. На основании проведенных исследований иониты с лучшими показателями получены при 1:2.5:1 соотношении мочевины, формальдегида и гидразина гидрата соответственно.

Трёхмерное строение полученных ионообменных полимеров определило необходимость использования при исследовании структуры и основных свойств, наряду с химическими методами анализа, также физико-химических. С целью установления структуры полученных ионитов была использована ИК-спектроскопия.

ИК спектры полученного соединения содержат полосы в области 3415 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям вторичный N-H групп. Появление полос в области 1639 см⁻¹ свидетельствует о связанной группе C=O, а в области 1437, 1385 см⁻¹ мы наблюдаем разрешенные резонансы групп CH₂- (табл.3, рис.).

Таблица 3

Частоты колебаний в ИК-спектрах исходных соединений и полученного ионита

Частоты колебаний в ИК спектрах, см ⁻¹			Отнесение
Карбамид	Карбамид формаль-дегидная матрица	Карбамид формальдегидная матрица модифициро-ванная с гидразином (ионит)	
3440	3423	3415	ν_{NH}
3346	-	-	ν_{NH_2}
3254	-	-	$\nu_{C=NH}$
1678 1621	1643	1639	$\nu_{C=O}$, полоса обусловлена взаимодействием ν_{C-N} и $\nu_{C=O}$
-	1546, 1513	1550	Составные частоты δ_{NH} и колебаний ν_{C-N} , вторичные амиды. ν_{N-N} , в симметричных транс-азосоединениях не наблюдается из-за запрета по симметрии

1463	1383	1437, 1385	δ_{CH}
	1265	1245	ν_{C-N} в кольцо
1151, 1060	1182, 1018	1134, 1035	ν_{C-O}
789	839, 806, 773	774	Внеплоскостные колебания δ_{CH}
724			Внеплоскостные веерные колебания δ_{NH}
	618	648	δ_{OH}
560			δ_{CN}

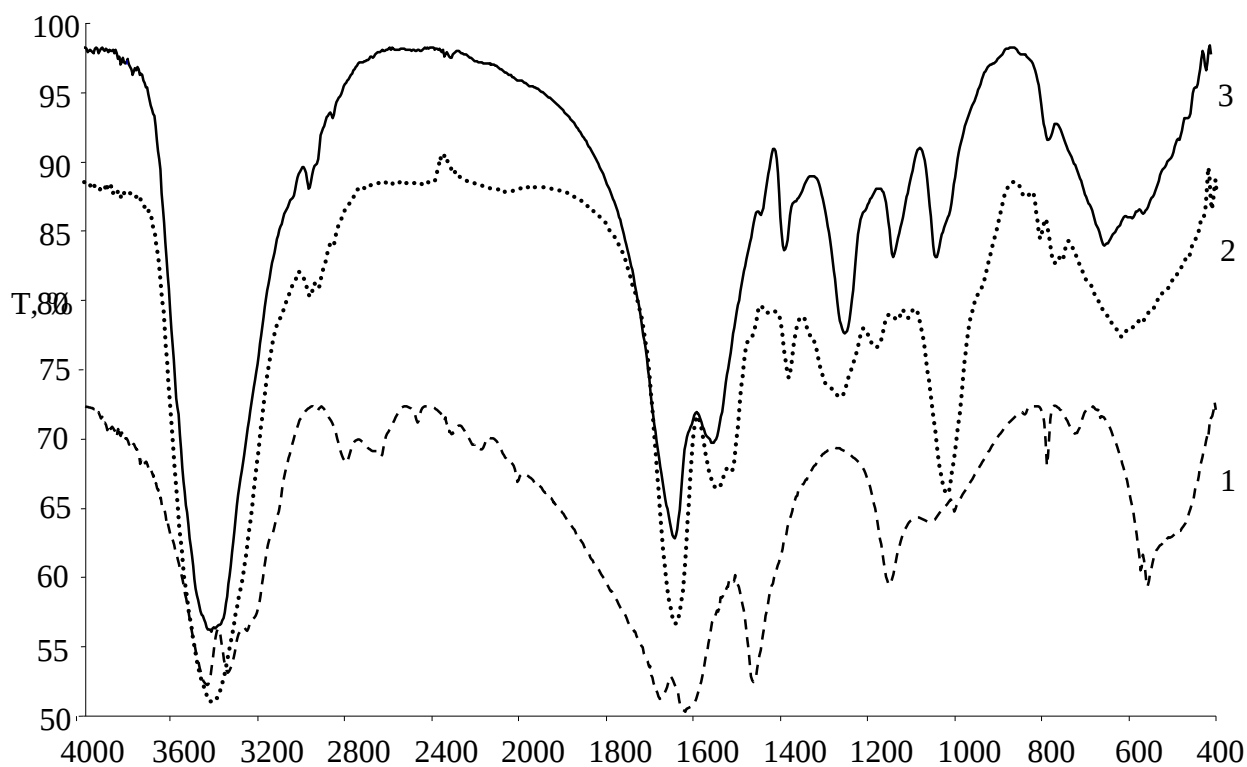
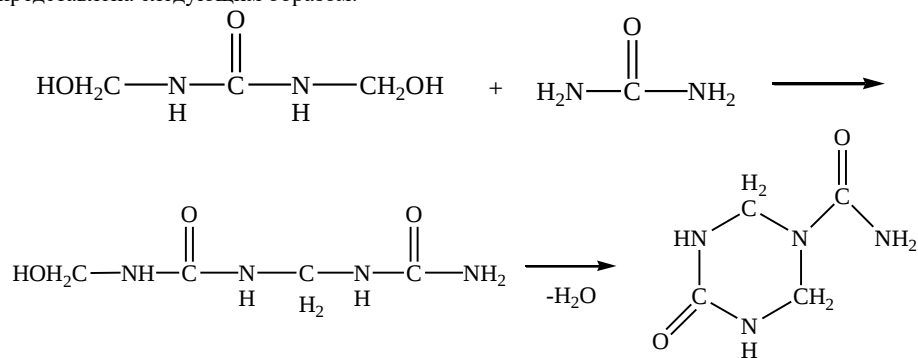
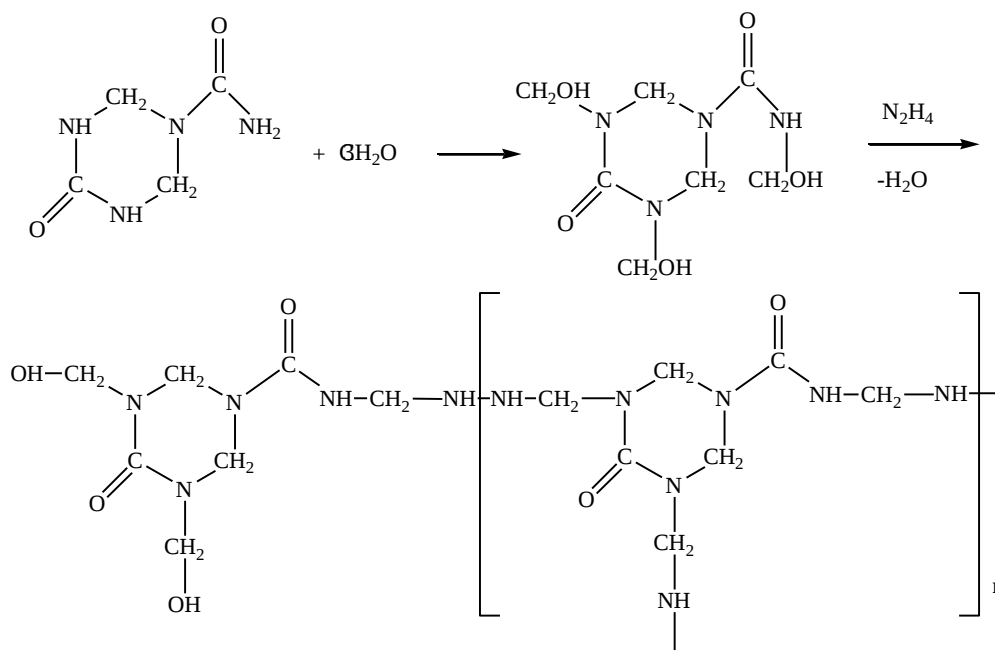


Рис. ИК спектры исходных веществ и полученного сорбента: 1-карбамид, 2-карбамид формальдегидная матрица, 3-карбамид формальдегидная матрица модифицированная с гидразином (сорбент)

Согласно полученным результатам выполненных исследований и литературным данным [8-10], реакция синтеза ионита может быть представлена следующим образом:





При синтезе сорбента мы постарались учесть все вышеперечисленные требования к ионитам, предъявляемые гидрометаллургической промышленностью. Как уже было отмечено, исследование сорбционных, физико-химических, кинетических и механических свойств ионообменных полимеров имеет важное значение, позволяющее определить области применения, преимущества и недостатки полученных ионитов.

Выводы и предложения (Conclusion/Recommendations):

1. Получен азотсодержащий сорбент на основе ковалентной иммобилизации гидразина гидрата на карбамидоформальдегидной матрице.
2. Определены оптимальные условия синтеза сорбента и исследованы влияния мольных соотношений исходных веществ на состав и физико-химические свойства синтезированного сорбента.
3. Исследованы физико-химические свойства синтезированного сорбента, такие как, удельный объём, статическая обменная ёмкость.
4. Предложена предположительная структура и реакции образования азот- и кислородсодержащего сорбента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдугалипова Н.М., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Мухамедова М.А. Исследование комплексообразующей способности ионитов поликонденсационного типа // VII Всероссийская интерактивная конф.(с международным участием) молодых учёных / Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии, Саратов, -2010. - С.235-236.
2. Волков В.П., Никитин Н.В., Михайленко М.А. Сорбенты крупного зёрнения в свете развития и модернизации сорбционной технологии // Цветные металлы. – 2010. – № 8. – С. 41-42.
3. Sukhishvili S., Kharlampieva E., Izumrudov V. Where polyelectrolyte multilayers and polyelectrolyte complexes meet // Macromolecules №26, -2006, -Т.39. - С.8873-8881.
4. Таджикходжаев З.А. «Разработка ионообменных и композиционных материалов многофункционального назначения на основе вторичных продуктов производств и технологии их получения». Автореф. дисс. докт. техн. наук., Ташкент, -2002. – 32 с.
5. Муталов Ш.А., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Поликонденсационные аниониты на основе местного сырья//Сб.трудов научно-тех. конф. ТХТИ-2003,Ташкент, -2003. – С.40-42.
6. Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Эшкурбонов Ф.Б., Касимов Ш.Ш. Изучение физико-химических свойств синтезированного комплексообразующего анионита// Узб.хим.журн. – 2013. -№1. – С.10-12.
7. Джалилов А.Т., Эшкурбонов Ф.Б. Синтез и свойства новых комплексообразующих ионитов. III международная конференция по химии и химической технологии, 16-20 сентября, Ереван, – 2013. - С. 444-446.
8. Рахматуллаева Г.Д. Синтез и разработка технологии новых комплексонов и их применение // Автореф. дисс. канд. техн. наук., Ташкент, -2000. – 19 с.
9. Касимов Ш. А., Тураев Х. Х., Джалилов А. Т. Исследование процесса комплексообразования ионов некоторых двухвалентных 3d-металлов синтезированным хелатообразующим сорбентом //Universum: химия и биология. – 2018. – №. 3 (45).
10. Nigora, Chorjeva; Nilufar, Ermuratova; Khayit, Turaev; and Sherzod, Kasimov (2021) "Synthesis and research of chelate forming sorbent based on carbamide, formaldehyde, diizone //Chemistry and Chemical Engineering: Vol. 2020 : No. 4 , Article 4. DOI: 10.51348/RWHC6586



УДК: 547.51: 661.728.87

Хусниддин ҚИРҒИЗБАЕВ,

Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академияси

Биоорганик кимё институти таянч докторанти

E-mail: kirgizbayev.husniddin@gmail.com

Бахтиёр МУХИТДИНОВ,

Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академияси

Биоорганик кимё институти

кимё фанлари номзоди, катта илмий ходим

E-mail: muhitdinov.bahtiyor@gmail.com

Дилноза АМОНОВА,

Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академияси

Биоорганик кимё институти катта илмий ходим

E-mail: amonovadilnoza@gmail.com

Аббасхан ТУРАЕВ,

Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академияси

Биоорганик кимё институти

кимё фанлари доктори, академик, бош илмий ходим

E-mail: abbaskhan@mail.ru

Азизбек БОЙДАДЕВ,

Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академияси

Биоорганик кимё институти кичик илмий ходим

E-mail: azizbek_boydadayev92@mail.ru

Бобур СИНДАРОВ,

Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академияси

Биоорганик кимё институти кичик илмий ходим,

e-mail: bobursindarov1@gmail.com

Жахонгир БЕКМИРЗАЕВ,

Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академияси

Биоорганик кимё институти кичик илмий ходим

E-mail: jahongir_9890@mail.ru

Биоорганик кимё институти к.ф.д. Ш.А.Шомуротов тақризи асосида

STUDY OF STRUCTURES OF LOW-MOLECULAR WEIGHT HYALURONANS

Annotation

In these studies, low-molecular weight hyaluronic acid samples (DP=36-48, Mw=14.5-19.3 kDa) were obtained by acidic depolymerization (HCl 0.1 mol/L) of a high-molecular weight hyaluronic acid sample (DP=725, Mw=274.6 kDa). The structures of the obtained low-molecular weight hyaluronic acid samples were studied using IR- and ¹³C NMR spectroscopy methods. The results showed that the basic structure of the polysaccharide chain is preserved during acid depolymerization.

Key words: low molecular weight hyaluronic acid, structure, IR spectroscopy, NMR spectroscopy.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУР ГИАЛУРОНАНОВ С НИЗКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ

Аннотация

В данном исследовании путем кислотной деполимеризации (HCl 0,05-1,0 моль/л) образца высокомолекулярной гиалуроновой кислоты (ПД=725, Mw=274,6 кДа) получены образцы низкомолекулярной гиалуроновой кислоты (ПД=36-48, Mw=14,5-19,3 кДа). Методами ИК- и ¹³C ЯМР-спектроскопии исследованы структуры полученных образцов низкомолекулярной гиалуроновой кислоты. Показано, что в результате кислотной деполимеризации основная структура полисахаридной цепи сохраняется.

Ключевые слова: низкомолекулярная гиалуроновая кислота, структура, ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия.

КИЧИК МОЛЕКУЛЯР МАССАЛИ ГИАЛУРОНАНЛАРНИНГ СТРУКТУРАЛАРИНИ ЎРГАНИШ

Аннотация

Ушбу тадқиқотларда юкори молекуляр массали гиалурон кислота намунасини (ПД=725, Mw=274,6 кДа) кислотали деполимерлаш (HCl 0,1 моль/л) оркали кичик молекуляр массали гиалурон кислота намуналари (ПД=36-48, Mw=14,5-19,3 кДа) олинди. Олинган кичик молекуляр массали гиалурон кислота намуналарнинг структуралари ИҚ- ва ^{13}C ЯМР спектроскопия усуллари ёрдамида тадқиқ қилинди. Натижалар кислотали деполимерланишда полисахарид занжирининг асосий структураси сақланишини кўрсатди.

Калит сўзлар: кичик молекуляр массали гиалурон кислота, структура, ИҚ спектроскопия, ЯМР спектроскопия.

1. Кириш: Полисахаридлар табиий полимерлар бўлиб, уларнинг кўпчилиги биопарчаланувчанлиги, биокелишувчанлиги, захарсизлиги ва хужайра лектинлари билан специфик боғлана олиши сабабли турли биологик фаол бирикмаларни самарадорлигини ошириш ва етказиб беришда истиқболли бирикмалар сифатида қаралади. Сувда эрувчан кичик молекуляр ўлчамли полисахарид намуналарини олиш, уларни тиббиёт мақсадларида қўллашда кенг имкон очиб беради. Полисахарид конформациялари, структуралари, ҳамда қўлланилувчи деполимерланиш усулларига боғлиқ равишда, турли структура ҳамда молекуляр массавий катталиклардаги деполимерланиш махсулотлари олиш мумкин [1]. Ушбу ҳолат кичик молекуляр массали полисахарид ва олигосахаридлар олишда турли полисахарид намуналари учун уларнинг структураларига кўра турлича деполимерлаш усулларида фойдаланиш зарурлигини кўрсатади. Гиалурон кислотанинг молекуляр массаси, олиниш усули ҳамда манбасига боғлиқ. Гиалурон кислота макромолекуласи чизикли тузилишга эга бўлиб, таркиби ўзаро β -(1,3)-гликозид боғлари билан боғланган D-глюкурон кислота ва N-ацетил D-глюкозамин қолдиқларидан иборат дисахарид бирликларида ташкил топади. Ушбу дисахарид бирликлари эса полисахарид занжири бўйлаб ўзаро β -(1,3)-гликозид боғлари оркали боғланади. Макромолекула таркибида ўзаро β -(1,3)-гликозид боғлари билан боғланган дисахарид бирликлари, узунлиги 10 нм гача бўлган турли узунликдаги, молекуляр массаси 10-20000 кДа бўлган спиралсимон тузилишли занжирлар ҳосил қилади [2]. Ҳозирги кунда гиалурон кислотани бириктирувчи тўқималар таркибидаги фаол бўлмаган макромолекула эмас, организмда турли биокимёвий ва физиологик жараёнларда фаол иштирок этувчи, биологик фаол метаболитлар ҳосил қилувчи биополимер эканлиги аниқланган [5]. Гиалурон кислота тўқималардаги кўплаб муҳим физиологик жараёнлар, жумладан пролиферация, дифференциация каби метабolik жараёнларни нормал амалга ошириш учун зарур бўлган хужайра матрицасининг таркибий қисми бўлиб хизмат қилади [3,4]. Гиалурон кислотанинг структуравий, физик, физик-кимёвий ва биопарчаланувчанлик хоссалари унинг молекуляр массасига боғлиқ. Бундан ташқари, гиалурон кислотанинг молекуляр массаси унинг биологик фаолликлари ва организмдаги функцияларини белгиловчи асосий омил ҳисобланади.

Ушбу тадқиқотларда кислотали деполимерлаш оркали олинган кичик молекуляр массали гиалурон кислота намуналарининг структуралари ИҚ- ва ^{13}C ЯМР спектроскопия усуллари ёрдамида тадқиқ қилинди. Шунингдек, кислотали деполимерланиш реакциясида полисахаридни асосий структурасидаги ўзгаришлар ўрганилди.

2. Материяллар ва методлар**2.1. Гиалурон кислотани деполимерлаш**

Гиалурон кислотанинг хлорид кислота (0,1 моль/л) эритмасидаги 1,0 мг/мл концентрацияли эритмаси (150 мл) тайёрланди. Гиалурон кислота эритмада тўлиқ эригандан сўнг реакцион аралашма мой ҳаммомига жойлаштирилди. Реакциялар 80°C ҳароратда 180-240 минут давомида олиб борилди. Реакция тугагандан сўнг эритма хона ҳароратигача совутилди. Эритма муҳити NaOH нинг 1,0 моль/л эритмаси билан pH=9,0 га етказилди. Деполимерланиш махсулотлари таркибидаги ортикча хлорид кислота ва қўшимча моддалардан диализ усулида (диализ мембрана 1000 Da MWCO, Spectrum laboratories, АҚШ) тозаланди. Олинган намуналар диализдан сўнг филтрланди ва лиофил қуритгич ёрдамида қуритилди.

2.2. Молекуляр массани аниқлаш

Намуналарнинг молекуляр масса (Mw) қийматлари ва молекуляр массавий катталиклари гель хроматография усулида аниқланди. Тажрибалар Jasco PU-980 насос (JASCO GmbH, Германия), Suprema 3000 Å ва 30 Å колонкалари (PSS Polymer Standards Service GmbH, Германия), SLD7100 MALLS, UV-VIS ҳамда Jasco RI-930 рефрактив индекс (RI) детектори билан жиҳозланган гель хроматография системасида 25°C да олиб борилди. Тадқиқотларда элюент сифатида 0,1 M NaNO₃ нинг сувли эритмасидан фойдаланилди ва колонкалар пуллулан стандартлари (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Германия) билан калибровка қилинди.

2.2.3. Молекуляр структурасини аниқлаш

Намуналарнинг ИҚ-спектрлари Thermo Nicolet AVATAR 370 FTIR спектрометрида, KBr билан таблеткалаш усули ёрдамида 400-4000 см⁻¹ ютилиш оралиғида олинди. Намуналарнинг ^{13}C ЯМР спектрлари Bruker Avance 400 MHz ва Bruker Avance 600 MHz спектрометрларида 50°C да олинди, эритувчи сифатида D₂O/CD₃COCD₃ қўлланилди.

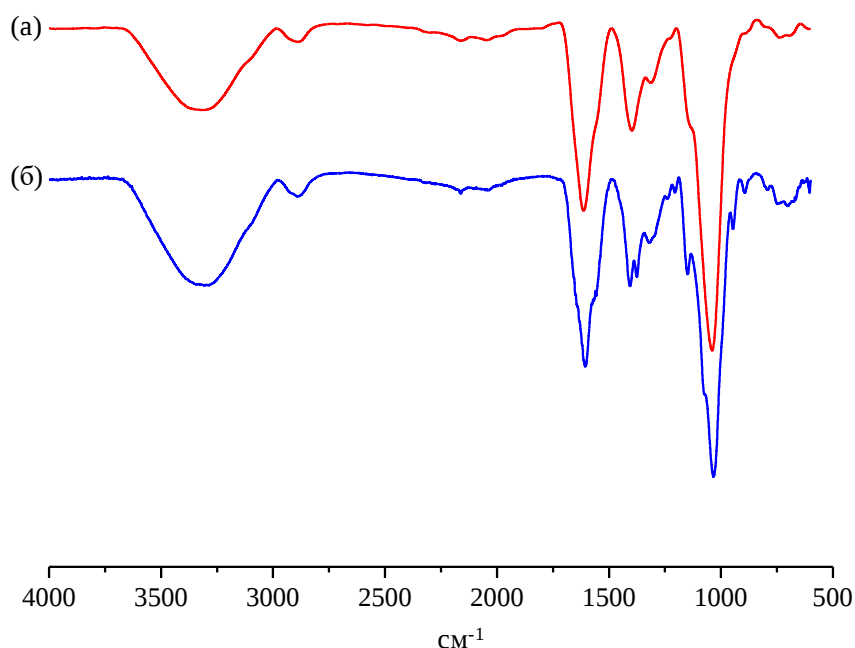
3. Натижалар ва уларнинг муҳокамаси

Тадқиқотларда аниқланган мақбул шароитларда (HCl 0,1 моль/л, реакция давомийлиги 180-240 минут, ҳарорат 80°C) юқори молекуляр массали гиалурон кислота намунасини ($M_w=274,6$ кДа, $\text{ПД}=725$) кислотали деполимерлаш орқали кичик молекуляр массали гиалурон кислота намуналари ($\text{ПД}=36-48$, $M_w=14,5-19,3$ кДа) 69,42-73,1% унум билан олинди.

Гиалурон кислотани кислотали деполимерланиш маҳсулотларининг структуралари тадқиқ қилишда ИҚ- ва ^{13}C ЯМР спектроскопия усулларида фойдаланилди. Гиалурон кислота ва уни кислотали деполимерлаш орқали олинган кичик молекуляр массали гиалурон кислота намунасининг ИҚ спектрлари 1-расмда, кимёвий боғларнинг ютилиш соҳалари эса 1-жадвалда келтирилган.

Олинган натижалар гиалурон кислота ва унинг деполимерланиш маҳсулотларининг ИҚ спектрлари ўхшаш эканлигини кўрсатди. Гиалурон кислота ва унинг олигосахаридлари ИҚ спектрида $3200-3400\text{ см}^{-1}$ соҳасидаги ютилишлар $\text{O}-\text{H}$ ва $\text{N}-\text{H}$ боғларининг валент тебранишларига, ҳамда 2882 см^{-1} соҳадаги ютилишлар эса $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ боғларининг валент тебранишларига мос келади [6]. Спектрларнинг 1651 см^{-1} соҳадаги ютилишлар N -ацетил гуруҳларидаги $\text{C}=\text{O}$ боғларининг валент тебранишлари, 1604 см^{-1} соҳадаги ютилишлар эса карбоксилат ионларидаги $\text{C}=\text{O}$ боғлари учун характерли ҳисобланади [7].

Шунингдек, N -ацетил гуруҳларидаги $\text{C}-\text{N}$ (амид I) боғларига мос келувчи ютилишлар спектрнинг 1556 см^{-1} соҳасида аниқланди. Спектрларнинг 1404 см^{-1} соҳасидаги ютилишлар эса $\text{C}-\text{N}$ (амид II) боғларининг деформацион тебранишларга мос келади [8]. Спектрларнинг 1375 см^{-1} соҳасидаги ютилишлар карбоксилат ионларидаги $\text{C}-\text{O}$ боғларининг валент тебранишлари, 1315 см^{-1} соҳадаги ютилишлар эса N -ацетил гуруҳларидаги $\text{C}-\text{N}$ (амид III) боғлари учун специфик ҳисобланади [9]. Глюкурон кислота ва N -ацетил глюкоза қолдиқлари ҳалқасидаги $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ боғларининг валент тебранишлари хос ютилишлар спектрларнинг 1148 см^{-1} соҳасида аниқланди. Спектрларнинг 1076 см^{-1} соҳадаги ютилишлар гиалурон кислота занжиридаги моносахарид қолдиқлари орасидаги $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ α/β -гликозид боғлари, 1032 см^{-1} соҳадаги ютилишлар эса гидроксил гуруҳлари тутган $\text{C}-\text{OH}$ (карбинол) боғларининг валент тебранишлари учун характерли ҳисобланади [10]. Шунингдек, спектрларда 945 ва 891 см^{-1} соҳалардаги ютилишлар мос равишда β - ва α -гликозид $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ боғларининг деформацион тебранишларига мос келади.

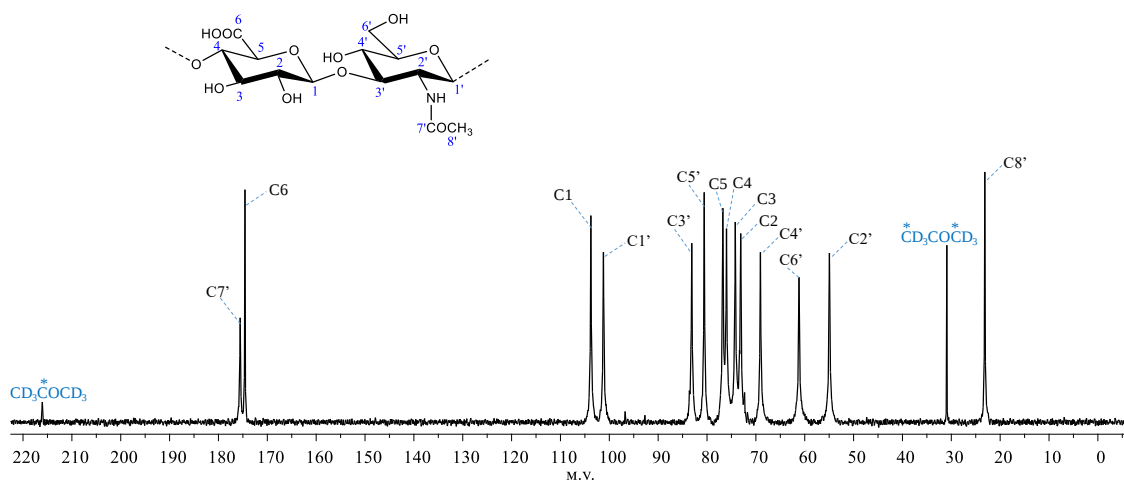


1-расм. Гиалурон кислота ва унинг кислотали деполимерланиш маҳсулотининг ИҚ спектрлари.
(Спектрларда: (а) гиалурон кислота $M_w=274,6$ кДа, $\text{ПД}=725$, $\text{ПДИ}=3,10$, (б) НА-13 $M_w=18,2$ кДа, $\text{ПД}=48$, $\text{ПДИ}=2,46$)

Кислотали деполимерлаш усули ёрдамида олинган гиалурон кислота олигосахариди намунасининг D_2O даги ^{13}C ЯМР спектри 2-расмда, намунадаги углерод атомларига хос кимёвий силжишлар эса 1-жадвалда келтирилган.

Спектроскопик тадқиқот натижаларига кўра, N -ацетилглюкозамин қолдиғидаги $\text{C}8'$ ($-\text{CH}_3$) углерод атомларига хос сигнал 23,14 м.у. да кузатилди. Шунингдек, N -ацетилглюкозамин қолдиғидаги $\text{C}2'$ углерод атомларига хос сигнал 54,94 м.у. да аниқланди. Спектрнинг 61,18 ва 69,06 м.у. соҳаларидаги сигналлар мос

равишда *N*-ацетилглюкозамин қолдиғи C6' ва C4' углерод атомлари учун хос ҳисобланади [11]. Гиалурон кислота таркибидаги глюкурон кислота қолдиғи C2 ва C3 углерод атомлари учун мос келувчи сигналлар мос равишда спектрларнинг 73,10 ва 74,21 м.у. соҳаларида кузатилди.



2-расм. Гиалурон кислотани кислотали деполимерлаш маҳсулотининг ^{13}C ЯМР спектри. Спектрда НА-13 ($M_w=18,2$ кДа, ПД=48, ПДИ=2,46) намунасининг спектри келтирилган

Шунингдек, глюкурон кислота қолдиғидаги C4 ва C5 углерод атомлари учун характерли бўлган сигналлар мос равишда спектрларнинг 76,01 ва 76,76 м.у. соҳаларида аниқланди. Спектрнинг 80,57 ва 83,12 м.у. соҳаларидаги сигналлар мос равишда *N*-ацетилглюкозамин қолдиғидаги C5' ва C3' углерод атомлари учун специфик ҳисобланади. ^{13}C ЯМР спектрларда шунингдек, *N*-ацетилглюкозамин қолдиғидаги C1' углерод атомларига хос сигналлар 101,20 м.у. соҳада, глюкурон кислота қолдиғидаги C1 углерод атомлари учун хос бўлган сигналлар эса 103,77 м.у. соҳада аниқланди. Спектрлардаги кейинги, 174,55 ва 175,55 соҳалардаги сигналлар мос равишда глюкурон кислота қолдиғидаги C6 (карбоксил гуруҳ) ҳамда *N*-ацетилглюкозамин қолдиғидаги C7' (карбонил гуруҳ) углерод атомларига мос келади.

1-жадвал

Гиалурон кислота ва унинг кислотали гидролиз маҳсулотларида кимёвий боғларнинг ИҚ спектрларидаги ютилиш соҳалари ва углерод атомларининг ^{13}C ЯМР спектридаги сигналлари

ИҚ спектр		^{13}C ЯМР спектр (D_2O)	
Кимёвий боғлар	Ютилиш соҳаси, cm^{-1}	Углерод атомлари	Сигнал, м.у.
O–H	3200-3400	C7'	175,55
N–H	3200-3400	C6	174,57
C–H	2882	C1	103,77
C=O (acetyl)	1651	C1'	101,20
C=O (carboxylate)	1604	C3'	83,12
C–N (amide I)	1556	C5'	80,57
C–N (amide II)	1404	C5	76,76
C–O (carboxylate)	1375	C4	76,01
C–N (amide III)	1315	C3	74,21
C–O–C (ring skeletal)	1148	C2	73,10
C–O–C (glycosidic bond)	1076	C4'	69,06
C–OH (carbinol)	1032	C6'	61,18
C–O–C (β -glycosidic bond)	945	C2'	54,94
C–O–C (α -glycosidic bond)	891	C8'	23,14

ИҚ ва ЯМР спектроскопик тадқиқот натижалари ўрганилган кислотали деполимерланиш реакциясида гиалурон кислотанинг асосий структураси сақланиши ҳамда полисахарид занжирида ҳалқанинг очилиши, дегидратланиш каби қўшимча реакцияларнинг содир бўлмаслигини кўрсатди. Ушбу натижалар кислотали

деполимерлаш жараёнида полисахарид занжирининг парчаланиши гликозид боғларининг узилиши ҳисобига содир бўлишидан далолат беради.

4. Хулоса

Олиб борилган ИҚ- ҳамда ^{13}C ЯМР спектроскопик таҳлил натижалари деполимерланиш маҳсулоти бўлган кичик молекуляр массали гиалурон кислота намуналари структура жиҳатдан юқори молекуляр массали гиалурон кислота билан ўхшаш эканлигини кўрсатди. Шунингдек, тадқиқот натижалари кислотали деполимерланиш реакциясида гиалурон кислотанинг асосий сутруктураси сақланиши ва бунда полисахарид занжирининг парчаланиши гликозид боғларининг узилиши ҳисобига содир бўлишини кўрсатди.

АДАБИЁТЛАР

1. B.A. Stone, B. Svensson, M.E. Collins, R.A. Rastall, Polysaccharide Degradation, in: B.O. Fraser-Reid, K. Tatsuta, J. Thiem (Eds.), Glycoscience, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008: pp. 2325–2375. doi:10.1007/978-3-540-30429-6_60.
2. A. Fallacara, E. Baldini, S. Manfredini, S. Vertuani, Hyaluronic Acid in the Third Millennium, Polymers (Basel). 10 (2018) 701. doi:10.3390/polym10070701.
3. E. V. Maytin, Hyaluronan: More than just a wrinkle filler, Glycobiology. 26 (2016) 553–559. doi:10.1093/glycob/cww033.
4. A. Fakhari, C. Berkland, Applications and emerging trends of hyaluronic acid in tissue engineering, as a dermal filler and in osteoarthritis treatment, Acta Biomater. 9 (2013) 7081–7092. doi:10.1016/j.actbio.2013.03.005.
5. M. Assunção, C.H.K. Yiu, H.-Y. Wan, D. Wang, D.F.E. Ker, R.S. Tuan, et al., Hyaluronic acid drives mesenchymal stromal cell-derived extracellular matrix assembly by promoting fibronectin fibrillogenesis, J. Mater. Chem. B. (2021). doi:10.1039/D1TB00268F.
6. B.-P. Jiang, L. Zhang, Y. Zhu, X.-C. Shen, S.-C. Ji, X.-Y. Tan, et al., Water-soluble hyaluronic acid-hybridized polyaniline nanoparticles for effectively targeted photothermal therapy, J. Mater. Chem. B. 3 (2015) 3767–3776. doi:10.1039/C4TB01738B.
7. J. Carneiro, P.M. Döll-Boscardin, B.C. Fiorin, J.M. Nadal, P.V. Farago, J.P. de Paula, Development and characterization of hyaluronic acid-lysine nanoparticles with potential as innovative dermal filling, Brazilian J. Pharm. Sci. 52 (2016) 645–651. doi:10.1590/s1984-82502016000400008.
8. S.A. de Oliveira, B.C. da Silva, I.C. Riegel-Vidotti, A. Urbano, P.C. de Sousa Faria-Tischer, C.A. Tischer, Production and characterization of bacterial cellulose membranes with hyaluronic acid from chicken comb, Int. J. Biol. Macromol. 97 (2017) 642–653. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.01.077.
9. F. Donghui, W. Beibei, X. Zheng, G. Qisheng, Determination of hyaluronan by spectroscopic methods, J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed. 21 (2006) 32–34. doi:10.1007/BF02840874.
10. K. Haxaire, Y. Maréchal, M. Milas, M. Rinaudo, Hydration of polysaccharide hyaluronan observed by IR spectrometry. I. Preliminary experiments and band assignments, Biopolymers. 72 (2003) 10–20. doi:10.1002/bip.10245.
11. M. Chaubey, V.P. Kapoor, Structure of a galactomannan from the seeds of *Cassia angustifolia* Vahl, Carbohydr. Res. 332 (2001) 439–444. doi:10.1016/S0008-6215(01)00104-5.



УДК: 543.381:547.412.721.2

Мухтор МАХМУДОВ,

Бухоро муҳандислик – технология институти доценти, к.ф.д.

E-mail: makhmudov.mukhtor@mail.ru

Тел.: 90 359 09 53

Матнийёз СУЯРОВ,

“Uzbekistan GTL” МЧЖ 1-разрядли стажёри (кичик мутахассис)

E-mail: suyarovmatniyoz_94@gmail.com

Тел.: 99 709 09 59

INCREASING THE DETONATION STABILITY OF AUTOMOTIVE GASOLINES BY BASIC SYNERGISTIC MIXTURES OF OXYGEN COMPOUNDS

Abstract

This article examines the influence of local automobile gasolines AI-80, AI-91 and n-heptane on the detonation stability of standard hydrocarbon mixtures with different isooctane and toluene contents. The results of the research are of great scientific and practical importance in the production of local low-octane gasoline and gasoline additives that meet modern environmental requirements.

Key words: gasoline, isooctane, toluene, n-heptane, methyl tert-butyl ether (MTBE), methyl tert-amyl ether (MTAE), detonation stability.

ПОВЫШЕНИЕ ДЕТОНАЦИОННОЙ СТАБИЛЬНОСТИ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ БАЗОВЫМИ СИНЕРГЕТИЧЕСКИМИ СМЕСЯМИ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Аннотация

В данной статье исследуется влияние местных автомобильных бензинов АИ-80, АИ-91 и н-гептана на детонационную стабильность стандартных углеводородных смесей с различным содержанием изооктана и толуола. Результаты исследований имеют большое научное и практическое значение при производстве местных низкооктановых бензинов и присадок к бензинам, отвечающих современным экологическим требованиям.

Ключевые слова: бензин, изооктан, толуол, н-гептан, метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), метил-трет-амиловый эфир (МТАЭ), детонационная стабильность.

КИСЛОРОДЛИ БИРИКМАЛАР АСОСЛИ СИНЕРГЕТИК АРАЛАШМАЛАР ЁРДАМИДА АВТОМОБИЛ БЕНЗИНЛАРИНИ ДЕТОНАЦИОН БАРҚАРОРЛИГИНИ ОШИРИШ

Аннотация

Ушбу мақолада маҳаллий автомобил бензинлари АИ-80 ва АИ-91 ҳамда н-гептани изооктан ва толуол билан турли нисбатларда қўшиб олинган эталон углеводород аралашмаларининг детонацион барқарорлигига таъсири ўрганилган. Ўтказилган тадқиқотлар асосида олинган натижалар маҳаллий паст октанли товар автомобил бензинлари ва кислородли қўндирмалар асосида замонавий экологик талабларга жавоб берувчи автомобил бензинлари ишлаб чиқаришда катта илмий ва амалий аҳамият касб этади.

Калит сўзлар: бензин, изооктан, толуол, н-гептан, метил-трет-бутил эфири (МТБЭ), метил-трет-амил эфири (МТАЭ), детонацион барқарорлик

Кирриш. Автомобил бензини дунёда кўп ишлаб чиқарилувчи ва бошқа нефт маҳсулотларига нисбатан ишлаб чиқариш технологияси бўйича нисбатан мураккаб технологияларни талаб этувчи нефт маҳсулоти ҳисобланади. Шунингдек, бутунги кунда дунёдаги экологик вазиятнинг оғирлашиб бориши, автомобил бензинларига янада жиддий экологик талабларнинг ишлаб чиқилишига сабаб бўлмоқда.

Ёқилғининг ёниш маҳсулотлари билан атмосферанинг ифлосланиши муаммоси ёқилғидаги энг хавфли олтингугуртли ва ароматик бирикмалар таркибига чекловлар киритилишини талаб қилди. Яхшиланган экологик хусусиятларга эга автомобил бензинларни ишлаб чиқариш учун энг мақбул жараёнлар қуйидагилар: каталитик крекинг, изомеризация, алкилаш қурилмалари ва каталитик крекинг жаёни ёрдамида олинувчи автомобил бензини таркибидаги олтингугурт микдорини камайтиришга имкон берувчи бошқа замонавий гидрокаталитик жараёнлар.

Мавзуга оид адабиётларнинг таҳлили (Literature review). Дунёнинг автомобил ва двигател ишлаб чиқарувчи катта концернлари автобензинларнинг таркиби бўйича ўзларини тақлифларини бирлаштирди ва Бутун жаҳон ёнилғи хартиясида (Worldwide Fuel Charter) чоп этишди. Бунда ёнилғи сифатига регионлардан келиб чиққан ҳолда, тўртта турлича экологик тоифага бўлинди [1-3]:

1-тоифа – заҳарли газлар таркибига қўйилган минимал меъёрлар ёки мавжуд бўлмаган бозорлар;

2-тоифа – заҳарли газлар таркибига жиддий талаблар ёки чекловлар қўйилган бозорлар;

3-тоифа – заҳарли газлар таркибига юқори талаблар ёки чекловлар қўйилган бозорлар;

4-тоифа – заҳарли газлар таркиби ва микдорига энг юқори талаблар ёки чекловлар қўйилган бозорлар.

1-жадвалда Бутун жаҳон ёнилғи хартияси томонидан тавсия этилган автомобил бензинларининг айрим физик-кимёвий, коллоид ва эксплуатацион кўрсаткичлари келтирилган [4].

Бундай жиддий экологик талаблардан сўнг, бугунги кунда энг экологик тоза ёнилғи ишлаб чиқаришга қаратилган йўналишда, бутун дунёда нефтни қайта ишлаш саноати, у пайдо бўлишидан буёнги энг катта ўтиш даврини бошидан ўтказмоқда.

Двигателларнинг техник-иктисодий ва экологик кўрсаткичлари автомобил бензинларини коллоид-кимёвий, физик ва эксплуатацион хусусиятларини яхшиламаслик орқали эришишнинг имкони йўқ. Бу хусусиятлар турли бензин компонентларини яхшилашнинг янги усуллари, бензинлар таркибларига кислород сақлаган бирикмаларни ва турли функционал кўндирмаларни киритиш орқали эришилади [5-7].

1-жадвал

Бутун жаҳон ёнилғи хартияси томонидан тавсия этилган автомобил бензинларининг айрим физик-кимёвий, коллоид ва эксплуатацион хоссалари

Кўрсаткичлар	Сифат тоифаси			
	1	2	3	4
Октан сони, кам бўлмаган				
Тадқиқот усулида (Т.У.)	91 95 98	91	95	98
Мотор усулида (М.У.)	82 85 88	82,5	85	88
Индукцион вақт, мин, кам бўлмаган	360	480		
Олтингугурт концентрацияси, мг/кг, кўп бўлмаган	1000	200	30	5-10
Кўрғошин концентрацияси, г/дм ³	0,005	Мавжуд эмас		
Фосфор ва Мп, Fe ва бошқа металлларнинг концентрацияси, г/дм ³	Мавжуд эмас			
Кислороднинг миқдори, %, кўп бўлмаган	2,7			
Олефин углеводородларнинг миқдори, %, кўп бўлмаган	-	20	10	
Ароматик углеводородларнинг миқдори, %, кўп бўлмаган	50	40	35	
Бензол	5	2,5	1,0	
Смоласимон моддаларнинг миқдори, 100 см ³ /мг бензинда, кўп бўлмаган	70/5		30/5	
15°С даги зичлиги, кг/м ³	715-780	715-770		
Карбюратор тозалиги, балл., кам бўлмаган	8,0	-		
Ёнилғи форсункасини тозалиги, ўтказиш қобилиятини пасайиши %, кўп бўлмаган	10	5		
Кириш клапанининг тозалиги, мг, кўп бўлмаган СЕС F-05-A-93 АСТМ Д 5500 АСТМ Д 6201	9,0 баллдан паст эмас			
		50	30	
		100	50	
		90	50	
Ёниш камерасидаги қурумлар, %, кўп бўлмаган СЕС F-05-A-93, мг/двигател АСТМ Д 6201, % TGA-FLMB BZ 154-01, 450°С ҳароратда, %	- - -	140 3500 20	140 2500 20	

Бензиннинг кимёвий ва углеводород таркибий ўзгаришини даражасини двигател ишчи кўрсаткичларига таъсири, бензин сифатини кўплаб хоссаларини аниқ ва ишончли аниқланмасдан туриб баҳолаш имкони йўқ. Шунинг учун, бензин сифатига қўйилаётган талаблар ва назоратлар доимий кўпайиб бормоқда ва замонавий автобензинларга бугунги кунда турли двигателли, физик – кимёвий, физикавий усулларда аниқланувчи кўрсаткичларни ташкил этади [8-10].

Мавжуд технологиялар асосида жиддий экологик талабларга жавоб берувчи автомобил бензини ишлаб чиқариш ва унинг ресурсини кўпайтиришнинг ягона энг мақбул йўналиши бу – октан сонини оширувчи янги қўшимчаларни излашдир. Тадқиқотнинг иккинчи истиқболли йўналиши уларни қўллашнинг оқилона ёндашувларини излашдир, яъни:

- синергетик таъсири таъминлаш учун ароматик аминларга асосланган оксигенатлар ва қўшимчалардан биргаликда фойдаланиш;

- октан сонини оширувчи қўшимчаларнинг самарадорлигини оширувчи бензинларнинг оптимал кимёвий таркибини аниқлаш ва танлаш;

- кислородли кўндирмалар ва автомобил бензинининг мукобил концентрацияларини аниқлаш.

Тадқиқот методологияси (Research Methodology). Тадқиқот объектлари қуйидагилар фойдаланилган: БНҚИЗ заводида ишлаб чиқарилган АИ-80, АИ-91 товар автомобил бензинлари, изоктан, толуол, гептан ва уларни турли нисбатларда аралаштирилиб олинган намуналар, метил-трет-амил эфири, метил-трет-бутил эфири.

Товар бензини ва биз томонимиздан турли кислородли кўндирмалар асосида олинган янги таркибли автомобил бензин намуналари янги бензин композицияларини детонацион барқарорлиги – ГОСТ 8226-82 бўйича аниқланди [11].

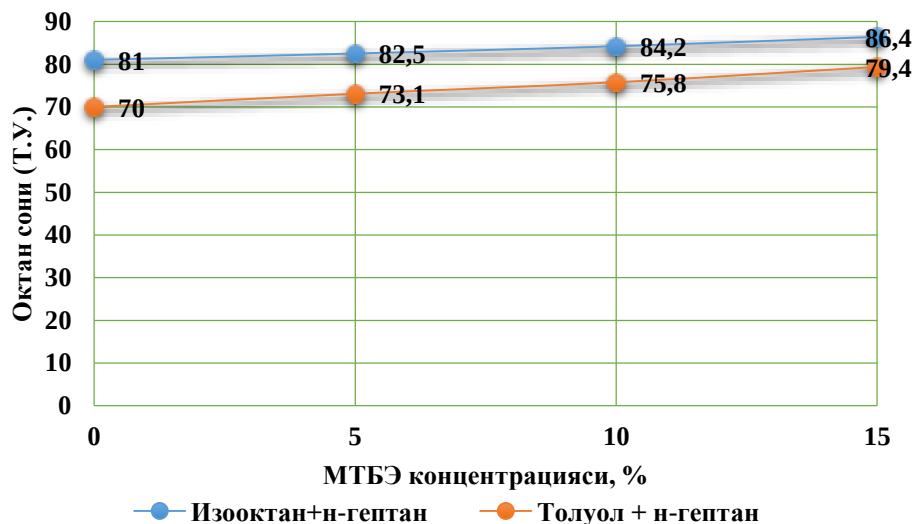
Таҳлил ва натижалар (Analysis and results). Илмий тадқиқотимизнинг биринчи босқичида изооктан ва гептан аралаштирилиб, октан сони тадқиқот усулида 80,8 пунктни ташкил этувчи углеводород аралашмаси тайёрланди. Ушбу намунада изооктан концентрацияси – 70%, гептан миқдори эса – 30% ташкил этади. Сўнгра ушбу намунага МТБЭ ва МТАЭ 5, 10 ва 15% миқдорларда аралаштирилиб, ушбу намуналарнинг октан сони аниқланди.

Шу билан бирга, 68% толуол ва 32% гептан иборат аралашма ҳам тайёрланди ва ушбу аралашмага ҳам МТБЭ ва МТАЭнинг октан сонига таъсири ўрганилди. Бундай аралашмани тайёрлашдан асосий мақсад, МТБЭ ва МТАЭнинг бир хил шароитда ва бир хил таркибли бензин намуналарининг октан сонига таъсир этишдаги тафовутни аниқлаш ҳамда

ушбу оксигенатларнинг ароматик углеводородли аралашмаларга ва изопарафин углеводородли аралашмалардаги детонацион барқарорлигидаги фарқини аниқлашда иборат. Чунки кислородли бирикмалар изопарафин ва ароматик углеводородларга кимёвий таъсир этиш табиати турлича.

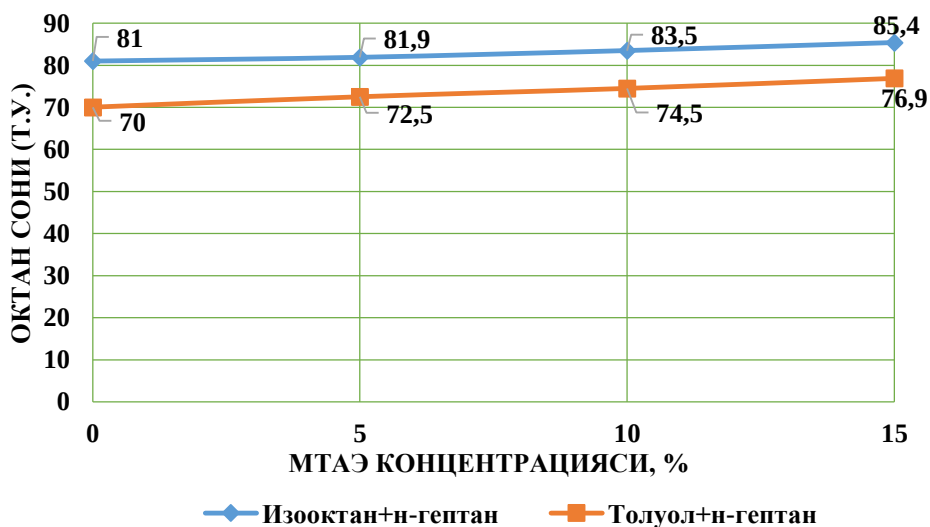
МТБЭ эталон аралашмаларнинг детонацион барқарорлигига таъсири куйидаги 1-расмда келтирилган.

Ушбу чизмадан кўриниб турибдики, МТБЭ қўшилиши билан углеводород аралашмаларининг октан сони ошиб борди. Бирок, ушбу аралашмаларга бир хил концентрацияда МТБЭ қўшилиши, икки намунага турлича таъсир этмоқда. МТБЭ 15% гача қўшилганда Изооктан+н-гептан аралашмасининг октан сони 5,4 пунктга қўтарилган бўлса, Толуол+н-гептан аралашмасининг октан сони 9,4 пунктга қўтарилди. Ушбу натижаларда эфирлар нисбатан ароматик углеводородли аралашмаларининг детонацион барқарорлигига ижобий таъсир этишини кўрсатмоқда.



1-расм. МТБЭнинг изооктан ва толуолнинг н-гептан билан аралашмаларининг детонацион барқарорлигига таъсири

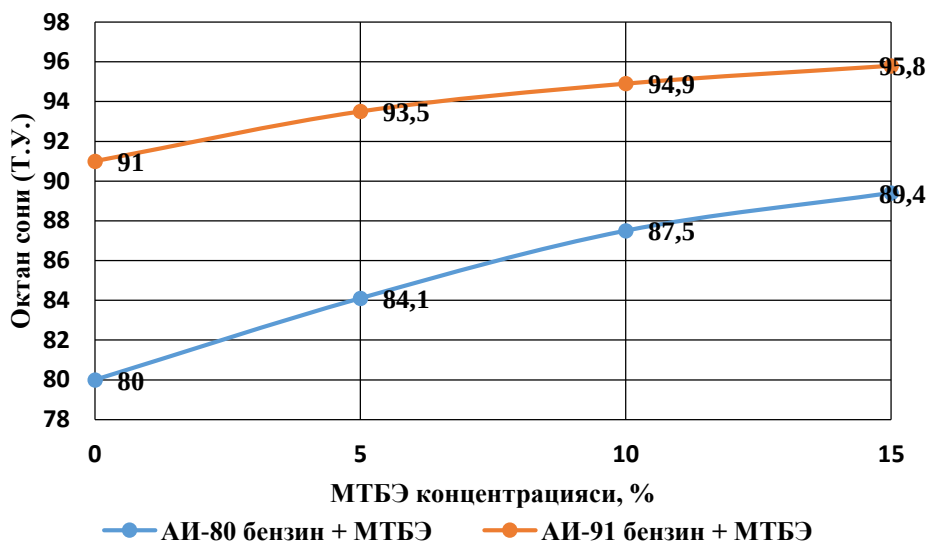
МТАЭ эталон аралашмаларнинг детонацион барқарорлигига таъсири куйидаги 2-расмда келтирилган.



2-расм. МТАЭнинг изооктан ва толуолнинг н-гептан билан аралашмаларининг детонацион барқарорлигига таъсири

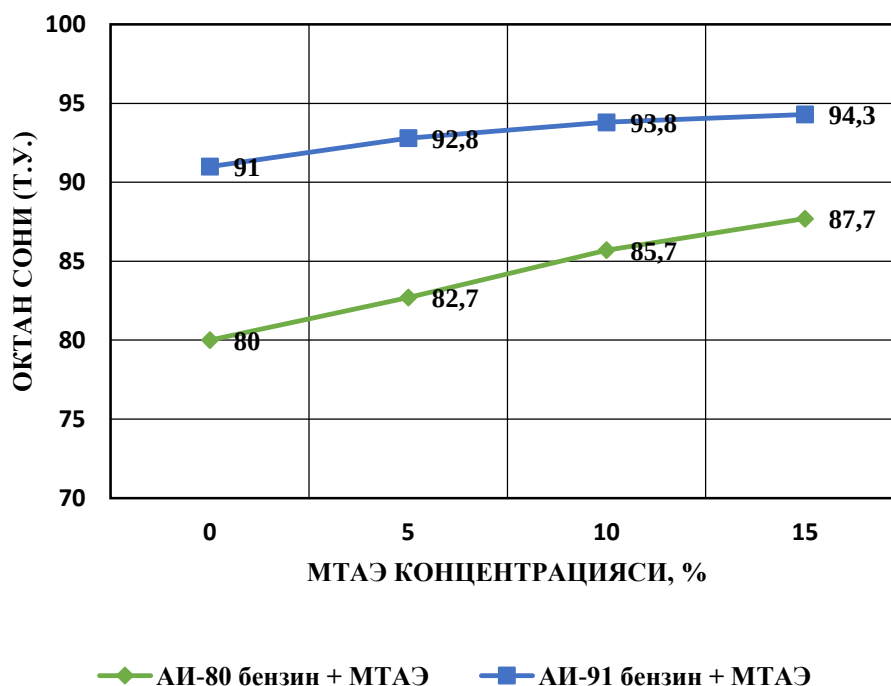
Юқорида келтирилган чизмадаги тадқиқот натижалари МТАЭнинг турли эталон углеводородли ашамаларнинг детонацион барқарорлигига таъсири келтирилган бўлиб, бунда МТАЭнинг ушбу углеводород аралашмаларининг детонацион барқарорлигига таъсири МТБЭга нисбатан пастроқлигини кўрсатди. Буни МТАЭнинг октан сони (тадқиқот усулида – 99) МТБЭнинг октан сонига нисбатан (тадқиқот усулида – 102) пастлиги билан тушунтириш мумкин.

Тақиқотимизнинг кейинги босқичида МТБЭ ва МТАЭлари маҳаллий АИ-91 ва АИ-80 товар автомобил бензинларининг детонацион барқарорлигига таъсири ўрганилди. Олинган натижалар куйида келтирилган.



3-расм. МТБЭнинг АИ-80 ва АИ-91 товар бензинларининг детонацион барқарорлигига таъсири

Юқорида келтирилган чизмалардан кўрииб турибдики, МТБЭ ва МТАЭ маҳаллий автомобил бензинларини детонацион барқарорлигига турлича таъсир кўрсатмоқда. Бунда ушбу эфирларнинг маҳаллий паст октанли автомобил бензинининг детонацион барқарорлигига таъсир этиш кўрсаткичи юқори октанли АИ-91 товар автомобил бензинига нисбатан анча юқори. Буни ушбу оксигенатларнинг октан сонини АИ-91 бензинининг октан сонига яқинлиги билан тушунтириш мумкин.



4-расм. МТАЭнинг АИ-80 ва АИ-91 товар бензинларининг детонацион барқарорлигига таъсири

Хулоса ва таклифлар (Conclusion/Recommendations). Биз томонимиздан ўтказилган тадқиқот натижалари, МТБЭ ва МТАЭлари ёрдамида автомобил бензинларини октан сонини ошириш мумкинлигини кўрсатган бўлсада, уларнинг ушбу қўндирмалар ва маҳаллий автомобил бензинлари ёрдамида олинган янги таркибли автомобил бензинлари таркибида кўп концентрацияда қўшиш лозимлигини кўрсатмоқда. Шу сабабли, кейинги илмий тадқиқотларда ушбу эфирларга нисбатан октан сони юқори бўлган бошқа турдаги кислородли қўндирмаларни қўшган ҳолда, мураккаб таркибли синергетик кислородли қўндирмалар пакетини олиш ва уларнинг автомобил бензинларининг детонацион барқарорлигига таъсир тадқиқ қилиш мақсадга мувофиқ деб ҳисоблаймиз.

АДАБИЁТЛАР

1. Махмудов М.Ж. Модификация низкооктанового бензина для улучшения его эколого-эксплуатационных характеристик // Мир нефтепродуктов. – Москва, 2020. – №3. – С.20-26.
2. Махмудов М.Ж., Наубеев Т.Х., Сапашов И.Я., Бектурганова С.С. Методика определения бензолсодержащей фракции низкооктанового автомобильного бензина // Universum: химия и биология. – Москва, 2020. – № 7 (73). – С 80-82.
3. Махмудов М.Ж., Наубеев Т.Х., Сапашов И.Я., Бектурганова С.С. Фракционирование бензина с целью улучшения его качества // Universum: химия и биология. – Москва, 2020. – № 7 (73). – С 83-86.
4. М.Ж. Махмудов. Турли функционал қўндирмаларнинг автомобил бензинининг экологик хоссаларига таъсири // Ўзбекистон нефть ва газ журналы. – Тошкент, 2019. -№4. - 42-45 б.
5. Makhmudov M.J., Axmedov U.K. Modern methods of reducing the content of aromatic hydrocarbons in gasoline // «Austrian Journal of Technical and Natural Sciences». – Vienna, 2020. – №5-6. 49-53 p.
6. Емельянов В.Е., Крылов И.Ф. Автомобильный бензин и другие виды топлива. Свойства, ассортимент и применение. М.: Астрель АСТ Профиздат, Москва, 2005. – 207 с.
7. Хайитов Р.Р. Адсорбционное улучшение качества бензина, полученного из нефтегазоконденсатного сырья. Автореферат дисс. ... к.х.н. – Ташкент, 2012. – 25 с.
8. Махмудов М.Ж., Хайитов Р.Р., Нарметова Г.Р. Современные требования к моторным топливам // Российский журнал «Молодой ученый», Казань, 2014. – №21 (80). – С. 181-183.
9. Махмудов М.Ж., Халилов А.Х., Хайитов Р.Р., Нарметова Г.Р. Получение автомобильного бензина, отвечающего требованиям Евростандарта по содержанию бензола // Химия и химическая технология. – 2017. №1. – С. 66-68.
10. Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В. Хроматографические методы анализа. Методическое пособие для специального курса. – Москва, 2007. – 109 с.
11. <https://docs.cntd.ru/document/1200004507>



УДК: 541.64:691.175.2

Умиджон МИРЗАКУЛОВ,
Ўзбекистон Миллий университети таянч докторанти
E-mail: mr.mirzaqulov@bk.ru
Музаффар МАХКАМОВ,
Ўзбекистон Миллий университети

ЎЗМУ доценти, к.ф.н. Мирзохидов Х.А. тақризи асосида

INVESTIGATION OF SORPTION OF IONS OF COLOUR METALS BY POLYMER COMPOSITION OF THE BASE OF ACRYLIC ACID AND BENTONITE CLAY

Abstract

Polymer compositional gels (PCG) were obtained by copolymerisation of acrylic acid (AA) with modified particles of bentonite clay (BC) in presence of cross-linking agent. Content of BC in composition of PCG was equaled about 50 mass %. Kinetics of sorption ions of such coloured metals as Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cr^{3+} by obtained sorbents from water solutions was investigated by spectro-photometrical method. It was determined that introduction of BC particles in composition of polymer gels (PG) was carried to increasing their sorption ability according to investigated cations. By determination of elements compositions of sorbents after sorption by method of X-ray fluorescence analysis has been shown that sorption of investigated ions has been increased in row: $\text{Cr}^{3+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ what is caused by increasing their ion radiuses.

Key words: acrylic acid, bentonite clay, polymer compositional clay; polymer; ions of coloured metals; sorption.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ

Аннотация

Получены полимерные композиционные гели (ПКГ) сополимеризаций акриловой кислоты с сшивающим агентом модифицированные частицами бентонитовой глины (БГ). Содержание БГ в составе ПКГ составляло до 50 масс. %. Изучена кинетика сорбции ионов цветных металлов, таких как Cu^{2+} , Ni^{2+} и Cr^{3+} сорбентами из водных растворов спектрофотометрическим методом. Установлено, что введение частиц БГ в состав полимерных гелей (ПГ) приводит к увеличению их сорбционной способности по отношению к изученным ионам. Определением элементного анализа состава сорбентов после сорбции методом рентгенофлуоресцентного анализа показано, что сорбция ионов цветных металлов увеличивается в ряду: $\text{Cr}^{3+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$, что обусловлено с увеличением их ионного радиуса.

Ключевые слова: акриловая кислота; бентонитовая глина; композиционный полимерный гель; ионы цветных металлов; сорбция.

АКРИЛ КИСЛОТАСИ ВА БЕНТОНИТ ГИЛМОЯЛАРИ АСОСИДАГИ ПОЛИМЕР КОМПОЗИЦИЯЛАРНИНГ РАНГЛИ МЕТАЛЛАР БИЛАН СОРБЦИЯСИНИ ЎРГАНИШ

Аннотация

Акрил кислотанинг бентонит гилмойлари (БГ) зарралари ҳамда чокловчи восита билан сополимерланишидан полимер композицион геллар (ПКГ) олинган. ПКГ таркибидаги БГнинг оғирлиги 50 % гача бўлган. Сувли эритмалардан сорбентлар ёрдамида Cu^{2+} , Ni^{2+} ва Cr^{3+} каби рангли металл ионларининг сорбцияси кинетикаси спектрофотометрик усул билан ўрганилди. Аниқланишича, БГ зарраларини полимер геллар (ПГ) таркибига киритиш уларнинг ўрганилган ионларга нисбатан сорбция қобилиятининг ошишига олиб келади. Сорбентлар таркибининг рентгенофлуоресцент таҳлил усули билан элементар таҳлилини аниқлаб, рангли металл ионларининг сорбцияси қуйидаги тартибда ошиши кўрсатилди:

$\text{Cr}^{3+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$, бу уларнинг ион радиусининг ошиб бориши билан боғлиқ.

Калит сўзлар: акрил кислотаси; бентонитли лой; композит полимер гел; рангли металлларнинг ионлари; сорбция.

Кириш. Композицион материаллар синтези соҳасида олиб борилаётган илмий тадқиқот ишларида янги композицион материаллар синтез қилиш, уларнинг хоссаларини ўрганиш ва турли соҳаларда қўллаш муҳим вазифалардан бири ҳисобланади. Полимерлар таркибига турли фаол тўлдирувчиларнинг киритилиши уларнинг физик-кимёвий хоссаларини мақсадли равишда ўзгартириш имконини беради ва уларда янги хоссаларнинг ҳам намоён бўлишига олиб келиши кузатишмоқда.

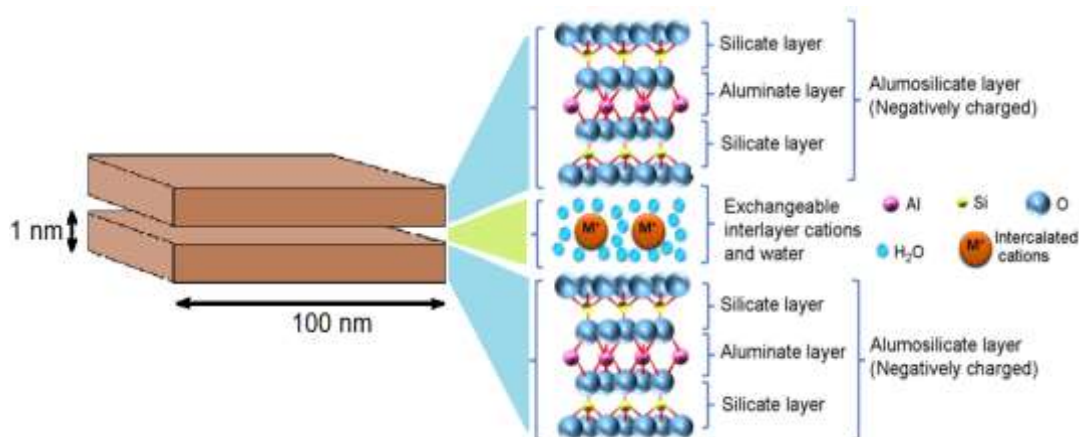
- **Мавзуга оид адабиётлар таҳлили (Literature review).** Маълумки, полимер геллар (ПГ) –бу чокланган тузилишли полимерлардир, улар кўп миқдордаги суюқликни ўзлаштира оладиган ўзаро боғланган полимерлардир ва улар орасида энг кўп ишлатиладиган геллар акрил полимерлар ҳисобланади [1-3]. Полимер геллар юқори сорбцион хусусиятларидан келиб чиққан ҳолда, инсон ҳаётининг турли соҳаларида, масалан, қишлоқ хўжалиги, экология, фармакология ва бошқаларда қўлланилади [4]. Бироқ, амалда ПГларнинг юқори даражада бўкиши уларнинг механик хусусиятларининг сезиларли даражада ёмонлашишига олиб келади, масалан, гидратланган ҳолатда куч ва эластиклик. Ҳар хил органик ва ноорганик моддаларга нисбатан сорбция қобилияти [5-7] нисбатан паст бўлиб, бу уларнинг амалий қўлланилишини чеклайди. ПГ га асосланган полимер композициялар, уларнинг таркибига ҳар хил тўлдирувчи бирикмалар киритиш орқали бу камчиликларни бартараф этиши мумкин бўлган усулларида бири ҳисобланади. ПКГ

ишлаб чиқаришнинг истиқболли модификаторларидан бири бентонитли гилмолярдир (БГ), чунки улар юқори гидрофиллик, паст захарлилик, яхши адсорбцион қобилиятга эга ва нисбатан арзон ва экологик тоза материаллардир.

Тадқиқотлар шуни кўрсатадики, ПГ таркибига модификатор - БГ киритилиши нафақат композициянинг мустаҳкамлиги, эгилувчанлиги, намуна шаклини бўккан ҳолатда ушлаб туриши каби физик-механик хусусиятларни яхшилайдди, балки уларнинг сўрилиш қобилиятини оширади [8]. Полиакрил кислота таркибига БГларни киритиш уларнинг турли органик бўёқларга нисбатан сўрилиш қобилиятини сезиларли даражада ошишига олиб келади [9]. Шунинг учун, бу ишнинг мақсади, БГларнинг ПГ таркибига киритилишининг баъзи рангли металл ионларига нисбатан сорбция қобилиятига таъсирини ўрганишдир.

-Тадқиқот методологияси (Research Methodology). Полимер геллар (ПГ) полиакрил кислотасини сули эритмаларда N,N-МБАА чокловчи агент иштирокида полимеризация қилиш орқали олинди. Инициатор сифатида оксидланиш-қайтарилиш системаси сифатида водород пероксид - темир (II) сульфат ишлатилади. Реакция 298 К да 24 соат давомида ўтказилди. Олинган полимер геллар ПГ лар шиша колонкаларда 20 соат давомида дистилланган сув билан тозаланади ва куриштиш шкафида 318 К да доимий массага келгунча курилди.

- Таҳлил ва натижалар (Analysis and results). Маълумки, бентонитлар таркибида монтмориллонит кўп бўлган минераллар ҳисобланади, монтмориллонитнинг тузилиши уч қаватли пакет (2: 1): икки қатлами кремний-кислородли тетраэдр ва икки томондан алюминий гидроксидли октаэдрдан иборат (1-расм).

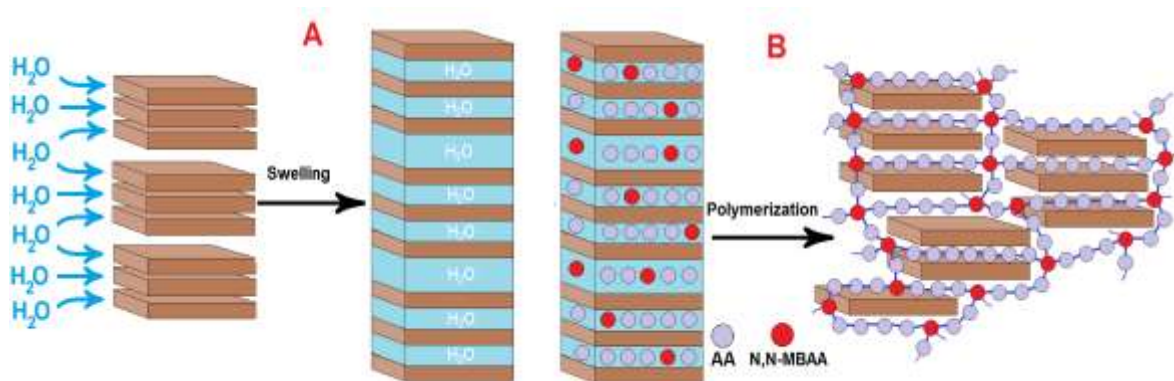


1-расм. Монтмориллонитнинг қатламли тузилиши

Монтмориллонит пакетлари орасидаги алмашинувчи металл катионлари (Na, Ca, K, Mg, Li ва баъзан NH_3) мавжуд. Бу катионлар қатламларнинг манфий зарядларини мувозанатлаштиради. У ёки бу турдаги алмашинадиган катионларнинг устунлигига қараб, масалан, Ca^{2+} , Mg^{2+} ва Na^+ , ишқорий-тупроқ (асосан Ca^{2+} ва Mg^{2+} ионлари) ва ишқорий (асосан Na^+ ионлари) монтмориллонитлар табиатда учрайди. Қатламлараро бўшлиқда алмашинадиган катионлардан ташқари, боғланган сув молекулалари доимо мавжуд бўлади. Юқоридаги катионларнинг барчаси тез-тез алмашинув мажмуасида бўлади. Сув билан боғланганда, унинг қатламлараро бўшлиққа кириши натижасида монтмориллонит агрегатлари шишиб кетади (2. -расм. А).

Ишқорий металл ионлари калций ва магний ионларига қараганда юқори гидратланиш қобилиятига эга бўлгани учун ишқорий бентонитларнинг шишиш қобилияти ҳам юқори бўлади. Бундан ташқари, улар эгилувчанлик, боғланиш қобилияти ва ион алмашилиш хусусиятларига эга. Шунинг учун ПКГ олиш учун ишқорий бентонитли гилмоляр (ПБГ) ПГ модификатори сифатида танланган.

БГ нинг суви суспензиясига АК ва ЧВ қўшилса, мономер молекулалари сув билан бирга монтмориллонитнинг пакетлараро қатламларига кириб боради (2 –расм Б). Полимерланиш жараёнида улар уч ўлчамли тармоқ тузилишини ҳосил қилади, унинг ҳужайралари монтмориллонит пакетлари билан тўлдирилади.



2 -расм. Тикилган ПАК ва БГ асосида ПКГни шакллантириш схемаси.

Монтмориллонит пакетларининг ҳажмини ҳисобга олсак, бу ҳолда нанокөмпозитли полимер геллари ҳосил бўлади дейиш мумкин. Бу усул полимер нанокөмпозицияларни тайёрлаш учун *in situ* интеркаляциялаш усули деб аталади. Бу ишда, дастлабки компонентларни ўзгартириб, 1 -жадвалда келтирилган ПГ ва ПКГ композицияларининг намуналари олинди.

1 -жадвал

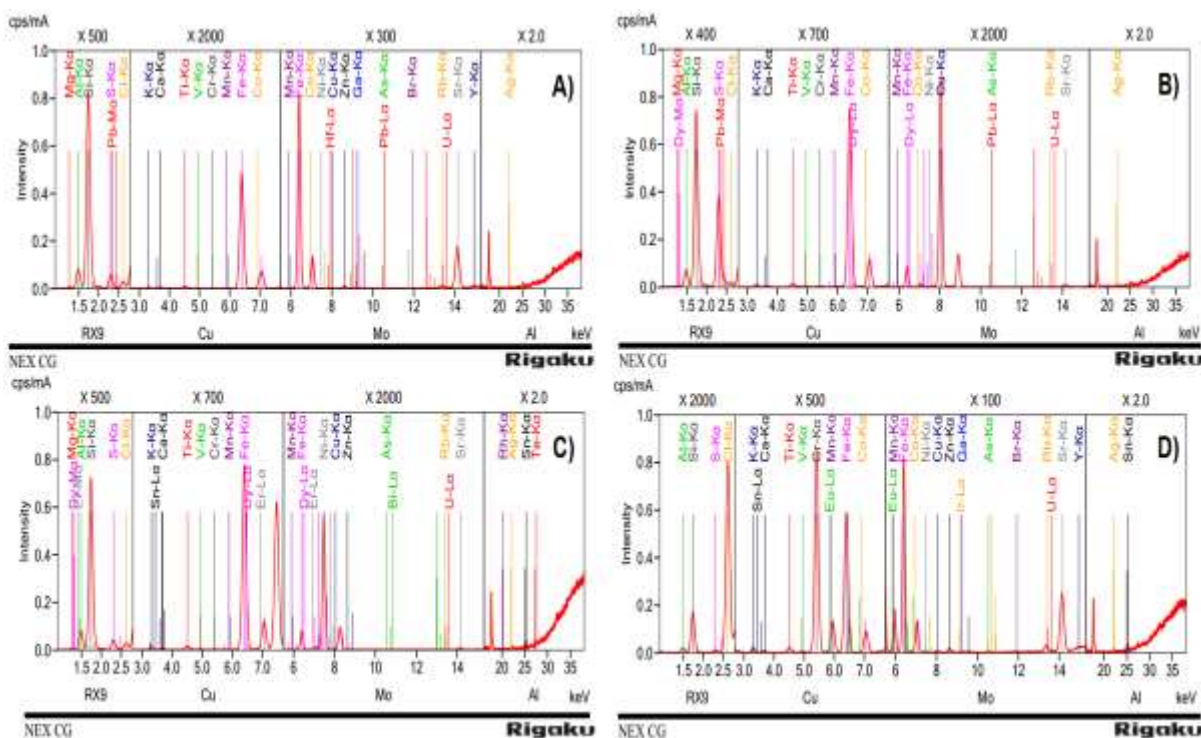
ПГ ва ПКГ олиш учун бошланғич компонентларнинг таркиби
(дастлабки аралашманинг массасига нисбатан)

Намуналар	Сорбентлар	[АК], мас. %	[БТ], мас. %	[N,N'-МБАА], мас. % шундан АК
1	ПГ	100	0	0,33
2	ПКГ1	95	5	0,33
3	ПКГ 2	90	10	0,33
4	ПКГ 3	80	20	0,33
5	ПКГ 4	70	30	0,33
6	ПКГ 5	50	50	0,33

Бу ишда олинган ПКГлар сувда яхши шишиб кетадиган бир хил массадир. ПКГ таркибида БГ нинг массаси 50 % дан ортиқ. Олинган ПКГлар сувда яхши шишиб кетади, уларнинг шишиш даражаси 120 г/г га етади. Көмпозицияларнинг бу хусусияти ҳар хил металл ионларининг ПКГ чуқурлигига сўрилиши пайтида кириб боришини осонлаштиради.

Рангли металл ионларининг эритмалардан сорбентлар томонидан сорбциясини ўрганишда олинган натижаларнинг ишончлилигини баҳолаш учун жараёндан олдин ва кейин сорбентларнинг элементар таҳлили ўтказилди. Бундай ҳолда, металл ионлари сорбциясидан кейин ПКГ намуналари боғланмаган металл ионларини олиб ташлаш учун дистилланган сувли идишларга ботирилади. Ювиб бўлгач, улар 318 К да доимий массага келгунча қурилди ва уларнинг элементар таркиби аниқланади.

3 -расмда сорбентларнинг рентгенофлуоресцентн спектрлари кўрсатилган.



3 -расм. Сорбентларнинг рентгенофлуоресцентн спектрлари: А-спектр ПКГ, В-спектр Cu^{2+} сорбциясидан кейин ПКГ, С-спектр Ni^{2+} ионлари сорбциясидан кейин ПКГ спектри, Д-спектр Cr^{3+} ионлари сорбциясидан кейин ПКГ

Олинган рентгенофлуоресцент спектрлари NEX CG спектрометрнинг дастурий таъминоти билан қайта ишланди, унинг асосида сорбентларнинг элементар таркиби аниқланди, улар 1-жадвалда келтирилган.

- **Хулоса ва таклифлар (Conclusion/Recommendations).** Бу ишда сувли эритмалардан спектрофотометрик усул билан Cu^{2+} , Ni^{2+} ва Cr^{3+} нинг сорбция кинетикаси ўрганилди.

Металл ионларининг сорбциясини ўрганишда олинган натижаларнинг ишончлилиги сорбентларнинг элементар таркиби рентгенофлуоресцент таҳлил ёрдамида исботланди. Рангли металл ионларининг сорбцияси $\text{Cr}^{3+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$

тартибда ион радиуси ортишини кўрсатади. Бундан ташқари, сорбентлар ҳам эритмалардан анионларни танлаб сорбция қилишлари аниқланди.

Олинган маълумотларга асосланиб, хулоса қилиш мумкинки, ПАА ва БГ асосидаги ПКГ келажакда эритмалардан катионлар ва анионларни ажратиш, оқова сувларни тозалаш ва экологик муаммоларни ҳал қилишда муваффақиятли ишлатилиши мумкин бўлган сорбентлардир.

АДАБИЁТЛАР

1. Успенская М.В. Акриловые гидрогели в качестве полимерных связующих: дис. д-ра техн. наук. СПб, 2012. 318 с.
2. Филиппова О.Е. «Восприимчивые» полимерные гидрогели // Высокомолек. соед. –Москва, 2000. -Т.42 (А). -№12.
3. И.Э.Сулейменов, Т.В.Будтова и др.; Полимерные гидрогели в фармацевтике: физико-химические аспекты/ - Алматы-Санкт-Петербург: 2004.
4. Zuzana Melichov*, Ladislav Hromada. Adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} Ions from Aqueous Solutions on Natural Bentonite October 2012. *Polish Journal of Environmental Studies* 22(2):457-464
5. Петров Н.А., Коренько А.В., Давыдова И.Н., Комлева С.Ф. Исследование водонабухающего полимера с целью расширения области применения реагента.-Москва, 2007.-Нефтегазовое дело.
6. Zhao, X., Zhu, S., Hamielec, A.E., Pelton, R.H. Kinetics of polyelectrolyte network formation in free-radical copolymerization of acrylic acid and bisacrylamid // *Macromol.Symp.* – 1995. – № 92. –P. 253–300
7. Wieczorek M., Jesionowski T., Krysztofekiewicz A. Influence of organic polymer modification on physicochemical properties of bentonites// *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 37 (2003) 131-140.
8. Syahida Farhan Azha, Shazlina Abd Hamid, Suzylawati Ismail. Development of Composite Adsorbent Coating Based Acrylic Polymer/Bentonite for Methylene Blue Removal// *J. Eng. Technol. Sci.*, Vol. 49, No. 2, 2017, 225-235.
9. Kang H., Xie J., Liu Y. Технология синтеза и абсорбционные свойства солеустойчивых полимеров // *Polym. Mater. Sci. Technol.* 2003. Vol. 19/ № 6. P. 84-87.



УДК: 541.64.631.441.24

Хусан МУХАММАДАЛИЕВ,

Ўзбекистон Миллий Университети магистранти

E-mail: khusanmukhammadaliyev@gmail.com

Илёс ХУДОЙНАЗАРОВ,

Ўзбекистон Миллий Университети доценти, (PhD).

E-mail: ilyoshudoynazarov@gmail.com ; тел: 99 814 82 14

Нодирали НОРМАХАМатов,

Тошкент Фармацевтика институти илмий ишлар

бўйича ректор ўринбосари, Профессор., к.ф.д.

E-mail: nodirali@gmail.com

Аббосхон ТУРАЕВ,

ЎзРФА Биоорганик кимё институти, илмий ишлар

бўйича директор ўринбосари, академик, к.ф.д.

E-mail: abbaskhan@mail.ru

Малика МАМАСОЛИЕВА,

Ўзбекистон Миллий Университети мустақил изланувчиси

E-mail: lifebiology08@gmail.com

Алишер ХАЙТБОВ,

Ўзбекистон Миллий Университети Кимё факультети,

Органик синтез ва амалий кимё кафедраси мудири,

профессор., к.ф.д. E-mail: polyphenol-10@yandex.ru

к.ф.д. Бобаев Бахром Нуриллаевич тақризи асосида

«БИОСОЛВЕНТ» ПРЕПАРАТИ ТАЪСИРИДА ТУПРОҚ ТАРКИБИДА ИОНЛАР МИҚДОРИНИНГ ЎЗГАРИШ ДИНАМИКАСИ

Резюме

Ушбу мақолада лаборатория шароитида «Биосолвент» препарати таъсирида тупроқ таркибида ионлар миқдорининг ўзгариш динамикаси натижалари келтирилган. Олиб борилган изланишлар ушбу композицияни шўрланган тупроқ таркибидаги тузларни ювишда юқори самарадорликка эга эканлигини кўрсатди. Тупроқ таркибидаги сувда кийин эрувчан тузларнинг миқдори олинган композиция билан ювилганда оддий сув билан ювилган намуналарга нисбатан бир неча марта камайганлиги кузатилди.

Калит сўзлар: Мелиорация, полимер композиция, ион, анион, катион, шўрланган тупроқ, туз, концентрация, фильтрат, сополимер, полиэлектролит.

ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА ИОНОВ В ПОЧВЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БИОСОЛВЕНТА

Резюме

В статье представлены результаты динамики изменения количества ионов в почве под действием препарата «Биосольвент» в лабораторных условиях. Исследования показали, что этот состав очень эффективен для вымывания солей из засоленных почв. Было замечено, что количество труднорастворимых солей в почвенной воде было снижено в несколько раз по сравнению с образцами, отмытыми обычной водой при промывании полученным составом.

DYNAMICS OF CHANGES IN THE AMOUNT OF IONS IN THE SOIL UNDER THE ACTION OF BIOSOLVENT

Resume

The article presents the results of the dynamics of changes in the amount of ions in the soil under the action of the preparation "Biosolvent" in laboratory conditions. Studies have shown that this compound is very effective for washing salts from saline soils. It was noticed that the amount of hard soluble salts in the soil water was reduced several times compared to the samples washed with ordinary water when washed with the composition obtained.

Бугунги кунда дунё микёсида ион-алмашинув хусусиятига эга ионоген полимерлар синтез қилиш, уларнинг кимёвий тузилиши, молекуляр катталиклари ва биологик фаолликларини ўрганиш ҳамда улар асосида кишлоқ хўжалигида суғориладиган экин майдонларининг агромилиоратив ҳолатини яхшилаш мақсадида биопарчаланувчан композициялар яратиш бўйича қўплаб тадқиқотлар амалга оширилмоқда. Таркибида карбоксил гуруҳ сақловчи поликарбон кислоталар ионоген полимер орасида ион-алмашинув хусусиятининг юқорилиги бўйича алоҳида ўрин эгаллайди. Бу ўринда сувда эрувчан цис тузилишли поликарбон кислоталар синтез қилиш ва улар асосида турли даражада шўрланган тупроқ таркибидаги тузларни самарали ювиш хоссасига эга композициялар яратиш долзарб мавзулардан ҳисобланади.

Дунёда тупроқ мелиоратив ҳолатини яхшиловчи полимер бирикмалар олиш ҳамда уларнинг самарали синтез шароитларини ишлаб чиқиш йўналишларида тадқиқотлар муҳим амалий аҳамият касб этади. Бу борада тўйинмаган карбон кислоталар ва уларнинг ангидридлари асосида турли молекуляр катталиқдаги полимер ва сополимерлар синтез

қилиш, уларнинг молекуляр тузилиши аниқлаш, шўрланган тупроқ таркибидаги тузларни ювиш самарадорлигини ўрганиш, юкори ион алмашинувчи намуналар олишнинг мақбул реакция шароитлари ҳамда реакция давомида маҳсулотнинг молекуляр катталикларини бошқариш усулларини ишлаб чиқиш муҳим илмий ва амалий аҳамиятга эга.

Республикаимизда ҳозирги кунда шўрланган тупроқ таркибидаги тузларни ювишда сув сарфини камайтириш мақсадида кимёвий композициялар қўллаш бўйича инновацион ютуқлардан фойдаланишга алоҳида эътибор берилмоқда. Мазкур йўналишда амалга оширилган дастурий чора-тадбирлар асосида тупроқ мелиоратив ҳолатини яхшиловчи рақобатбардош препаратлар ишлаб чиқишни ташкиллаштириш борасида бир қатор муҳим амалий натижаларга эришилди. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегиясида «илмий-тадқиқот ва инновация фаолиятини рағбатлантириш, илмий ва инновация ютуқларини амалиётга жорий этишнинг самарали механизмларини яратиш» бўйича алоҳида вазифалар белгилаб берилган. Ушбу вазифаларни бажаришнинг маълум бир йўналиши доирасида шўрланган тупроқ таркибидаги тузларни самарали ювувчи, ион алмашиниш хусусиятига эга ионоген полимерлар синтез қилиш, молекуляр катталиклари ва синтез шароитини ўрганиш, улар асосида биопарчаланувчи препаратлар яратиш, уларнинг тупроқ структурасига таъсирини ўрганиш, қўллаш усулларини ишлаб чиқиш ва қишлоқ хўжалиги амалиётига жорий қилиш муҳим аҳамият касб этади.

Ҳозирги вақтда полимер материалларнинг кимёвий синтези йўналишида қўплаб самарали янги услублар ишлаб чиқилган [1; 1981-1986-б.].

Айрим тадқиқотчилар томонидан сув таркибидаги оғир металллар концентрациясини камайтиришда полималеин кислотадан адсорбент сифатида фойдаланиш мумкинлиги қайд қилинган. Бунда полимер тузилиши таркибидаги -COOH гуруҳлар металл ионларини ион-алмашинув асосида боғлаб олиш механизмлари батафсил ёритилган [2; 5313-5324-б.; 3; 1-39-б.].

Полиэлектролит сирт-фаол моддаларнинг полимер молекулалари билан ҳосил қилувчи композицион бирикмаларида фазалараро чегарада амалга ошувчи физик-кимёвий жараёнлар механизмлари ва термодинамик тавсифлари айрим тадқиқотчилар ишларида батафсил ёритилган [4; 6903-6916-б.].

Сирт-фаол модда сувда эрувчан полимер билан композиция ҳосил қилишида полимер занжир бўйлаб мицелла ҳосил қилиши ёки кооператив ассоциация асосида таъсирлашиш муҳим. Сирт-фаол моддалар ва сувда эрувчан полимерларнинг ўзаро таъсирлашиш механизмлари, диспергацион тавсифи айрим тадқиқотчилар ишларида батафсил ёритилган [5; 12-б.].

Ҳозирги вақтда дунё миқёсида, жумладан республикаимизда шўрланган тупроқлар ҳолатини мақбуллаштиришга йўналтирилган қўплаб агротехнологик мелиорацион чора-тадбирлар тизимлари ишлаб чиқилган.

Ушбу агротехнологик мелиорацион чора-тадбирлар тизимлари асосан - тупроқларни ювиш, ирригацион услублар, дренаж тизимини такомиллаштириш, ўғитлардан фойдаланиш режимини мақбуллаштириш кабилардан ташкил топган. Бунда ирригацион чора-тадбирлар ва тупроқларни ювиш услублари ёрдамида фақат тупроқнинг юза қатламлари таркибидаги сувда осон эрувчан тузларни ювиш мумкин, шунингдек бу мақсадда сезиларли даражада кўп миқдорда сув сарфи талаб қилинади. Айниқса, шўрланиш даражаси юкори бўлган тупроқ қатламида ушбу услублар қўйилган самарани бермайди.

Юкорида таъкидланганидек, шўрланган тупроқларни ювиш самарадорлигини ушбу услублар ёрдамида ошириш учун кўп миқдорда сув сарфи талаб қилинади [6; 131-б.]. Шунингдек, ирригация тармоқлари ва дренаж тизимлари мақбул даражада бўлмаган шароитда тупроқларни ювиш учун сарфланувчи сув миқдори яна ҳам ортиши қайд қилинади [7; 349-б.].

Шўрланган тупроқларни ювишнинг самарали кимёвий услубларидан бири сифатида - кийин эрувчан ва ўсимликлар учун заҳарли таъсирга эга бўлган Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} каби катионлар, анионларни (, ва бошқ.) ион-алмашинув типига уларнинг балансини бузувчи полианион сирт-фаол моддалардан фойдаланилади [8; 616-б.].

Тупроқларнинг полимер мелиорацияси йўналишидаги дастлабки тадқиқотлар Фадеев А.А. ва Вильямс В.Р. (1902) томонидан амалга оширилган бўлиб, Вершинин П.В. (1958), Качинский Н.А. (1963) томонидан натрий силикат, лигносульфонат, альгин кислоталарининг тупроқ тузилишини мақбуллаштирувчи таъсири ўрганилган. Ҳозирги вақтда «тупроқ кондиционерлари» деб номланувчи полимерлар - феридиунг AN (Германия), солакрол (Венгрия), полиакрилонитрил сериясидаги полимерлар, полиакриламидлар (помид, сепарин, седикур), метакрил кислота ва метакриламид сополимери, винилацетат ва малеин кислота эфири каби полиэлектролитлар тупроқнинг тузилишини яхшиловчи агентлар сифатида фойдаланилади [9; 6-12-б.].

Адабиёт маълумотларидан кўринадики, амалиётда шўрланган тупроқларни ювиш мақсадида фойдаланилувчи полимер композициялар қуйидаги асосий тавсифларга эга бўлиши талаб қилинади:

- сувда эрувчанлик даражаси юкори бўлиши (тупроқ қатламига сингиши);
- тузилиши таркибида ион алмашинув хосасига эга бўлган функционал гуруҳлар мавжуд бўлиши (ишқорий муҳитли тупроқлар шароитида pH қийматини камайтириш ва шунингдек, кийин эрувчан тузларни эрувчан шаклга ўтказиш учун сульфат/карбоксил гуруҳлар);
- гидрокил/карбоксил гуруҳлари цис-ҳолатда жойлашган бўлиши (поливалент металл ионлари билан боғланиш осонлашиши ва шунингдек, молекулалараро тикилишларнинг олдини олиш учун);
- органик асосга эга бўлиши (биодеградация ва ўсимликлар/тупроқ микроорганизмлари томонидан ўзлаштирилиши осон бўлиши);
- нисбатан паст молекуляр оғирликдаги полимер табиятига эга бўлиши (тупроқда тирқишлар ва структураланишни шакллантириш, шунингдек, биодеструкция жараёнида яхши эриши учун);
- таркибида биологик парчаланувчи сирт-фаол моддага эга бўлиши (эхтимоллиги мавжуд бўлган фазалараро қаршиликларни бартараф қилиш ва сувда эрувчанлигини таъминлаш учун).

Юкоридагилардан келиб чиқган ҳолда карбон кислоталар ҳамда уларнинг ангидридларининг сополимери асосида композиция олиш борасида илмий изланишлар олиб борилди. Олинган сополимер 2000-5000 дальтон молекуляр оғирликка эга бўлиб, у сувда осон ва тез эрийди. Тадқиқотларда сирт-фаол хоссага эга бўлган ионоген полимер асосида композиция яратиш учун сополимер чизикли тавсифга эга бўлган сиртфаол моддани нейтралловчи агент билан олинган

тузи қўшилди. Бунда якқол ифодаланган сирт-фаоллик хоссасига эга бўлган, анион типидagi полимернинг гидрофоб углерод занжири асосидagi юмшоқ нейтралловчи агентнинг тузи ҳосил бўлди.

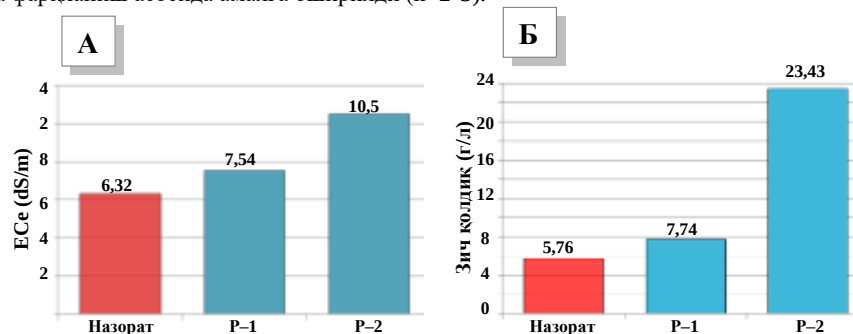
Бизга маълумки, сирт-фаол модданинг биологик парчаланиш даражаси қанчалик юқори бўлса, унинг атроф муҳит учун ҳавфлилик даражаси шунчалик паст бўлиши қайд қилинади. Ушбу нуқтаи назардан, айрим анион типидagi сирт-фаол моддалар, жумладан чизикли тавсифга эга бўлган сирт-фаол моддалар биологик парчаланиш қиймати 90-98% ни ташкил қилиши аниқланган [10; 273-6.].

Бунда нейтралловчи агент паст даражада асос хоссага эга бўлиб, сувда яхши эрийди ва эритма муҳитида мавжуд бўлган Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ва Mg^{2+} ионлари билан осон ўрин алмашинади. Ўз навбатида, ҳосил бўлган тузлар коллоид мицелла шаклида бўлиши ва сув оқими орқали тупроқ таркибидagi тузларнинг осонлик билан ажралишини таъминлайди.

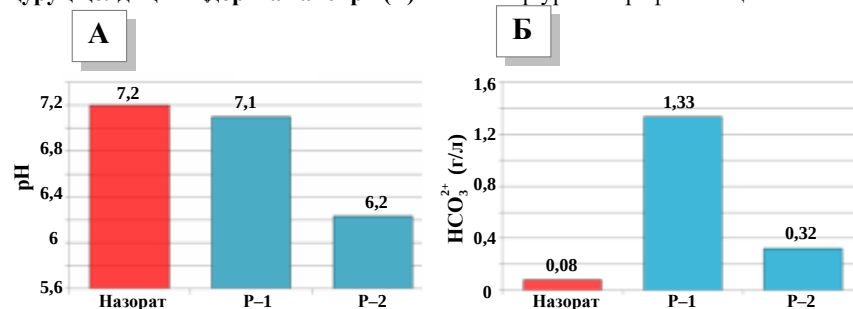
Шундай қилиб, полимер композиция таркибидa поликислота ва унинг сополимери - 20-35%; анион типидagi сирт-фаол модда - 1,2-4,5%; аминспирт типидagi буфер ва нейтралловчи қўшимча - 0,4-13%; ва қолган қисмини нейтрал-инерт модда ва сув ташкил қилади [11; 1-5-6.]. Олинган полимер композиция шартли равишда «Биосолвет» деб номланди.

Навбатдagi тажрибаларда вегетацион идишларда «Биосолвет» препаратининг таъсир самарадорлиги ўрганилди.

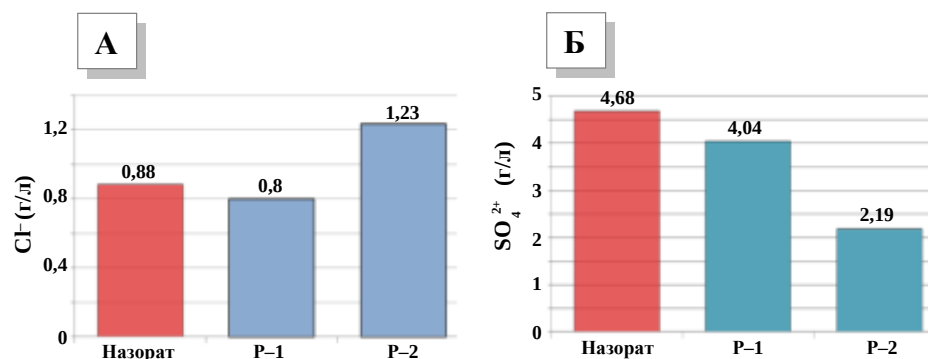
Тажрибаларда Сирдарё вилояти Сайхунобод туманидан олиб келинган ўртача ва кучли даражада шўрланган тупроқлар намуналари лаборатория шароитида колонкаларда (16 та) ювиш жараёни модели асосида таҳлил қилинди. Бунда тажрибалар шўрланиш даражаси бўйича 2 та тажриба вариантларида (1-ўртача даражада шўрланган тупроқлар; 2-кучли даражада шўрланган тупроқлар) ювиш учун сарфланувчи сув миқдори ва «Биосолвет» препаратининг дозаси бўйича фарқланиш асосида амалга оширилди ($n=2-3$).



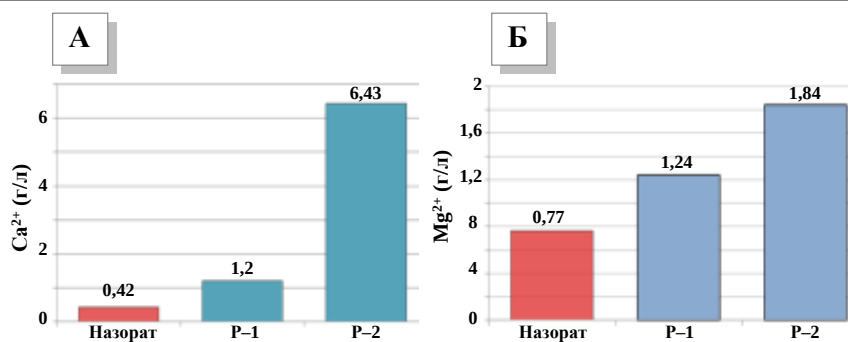
1-расм. «Биосолвет» полимер композициясининг шўрланган тупроқ таркибидa шўрланиш даражаси (А) ва куруқ қолдиқ миқдори таъсири (Б) натижалар ўртача арифметик қиймат асосида келтирилган ($n=3-4$)



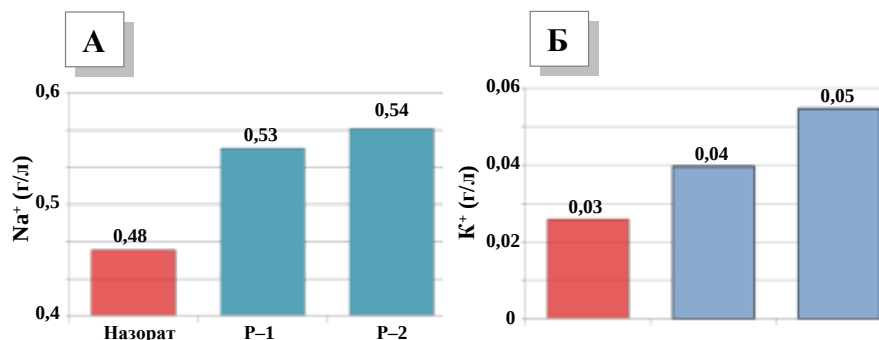
2-расм. «Биосолвет» полимер композициясининг шўрланган тупроқ таркибидa pH қиймати (А) ва HCO_3^{2-} миқдори таъсири (Б) натижалар ўртача арифметик қиймат асосида келтирилган ($n=3-4$)



3-расм. «Биосолвет» полимер композициясининг шўрланган тупроқ таркибидa Cl^- (А) ва SO_4^{2-} миқдори таъсири (Б). Натижалар ўртача арифметик қиймат асосида келтирилган ($n=3-4$).

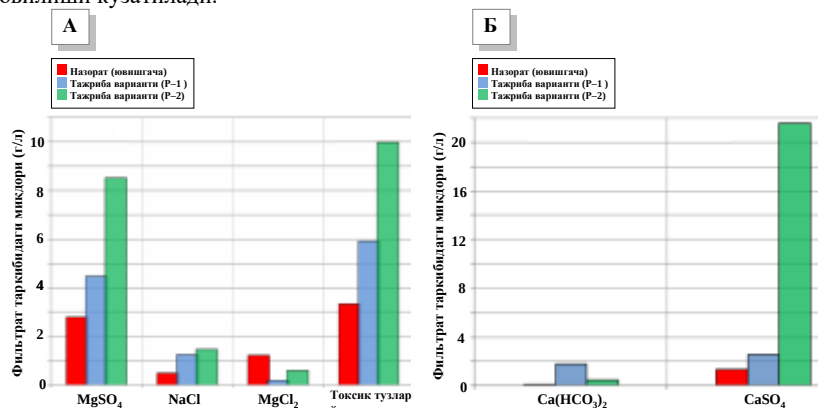


4-расм. «Биосолвент» полимер композициясининг шўрланган тупроқ таркибида Ca^{2+} (А) ва Mg^{2+} миқдорига таъсири (Б) натижалар ўртача арифметик қиймат асосида келтирилган ($n=3-4$)



5-расм. «Биосолвент» полимер композициясининг шўрланган тупроқ таркибида Na^{+} (А) ва K^{+} миқдорига таъсири (Б) натижалар ўртача арифметик қиймат асосида келтирилган ($n=3-4$)

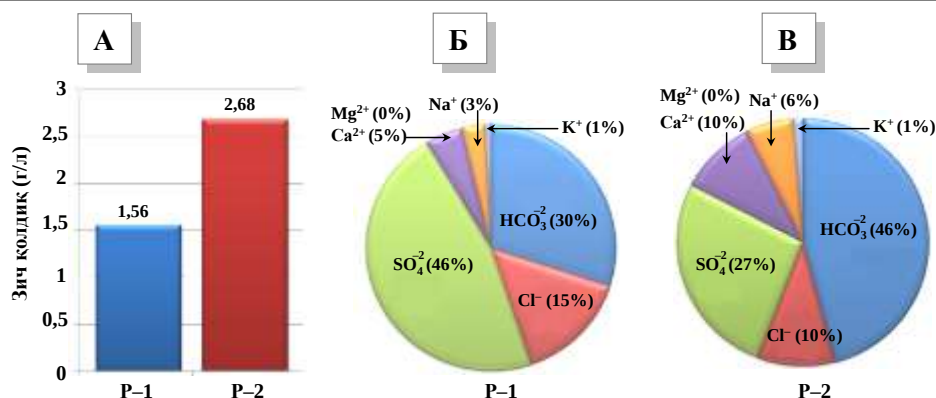
Куйидаги 8-расмдан кўриш мумкинки, «Биосолвент» препарати таъсирида тупроқ таркибида CaSO_4 ва MgSO_4 юкори даражада ювилиши кузатилади.



6-расм. «Биосолвент» препаратининг тажриба вариантларида P-1 (2% ли) ва P-2 (10% ли) тупроқ филтрати таркибида токсик тузлар миқдорининг ўзгариш динамикаси ($n=2-3$)

Бунда «Биосолвент» препарати (10% ли) таъсирида тупроқ филтрати таркибида CaSO_4 миқдори 21,5 г/л, MgSO_4 8,51 г/л ни ташкил қилиши аниқланди.

Куйидаги 7-расмда ушбу тажрибалар сериясида синовдан ўтказилган эритмаларнинг кимёвий таркиби ва таркибидаги тузлар миқдори кўрсатилган.



7-расм. «Биосольвент» препаратининг тажриба вариантларида (P-1 ва P-2) тупроқ таркибида қуруқ қолдиқ (А), ионлар миқдорига (Б, В) таъсири. Бунда «Биосольвент» препарати 2% (P-1) ва 10% (P-2) концентрацияда фойдаланилган. Натижалар арифметик ўртача қийматлар шаклида келтирилган ($n=3-4$).

Юқорида келтирилган 7-расмдан қўриш мумкинки, «Биосольвент» препарати билан ишлов берилгандан кейин ювилганда тупроқ таркибида

HCO_3^{2-} ионлари юқори концентрацияда бўлиши аниқланди (препаратнинг 2% ва 10% ли эритмаларида мос равишда – 30% ва 46%), шунингдек SO_4^{2-} миқдори 46–27%; Cl^- 10–15%; Ca^{2+} 5–10%; Na^+ 3–6%; K^+ 1% ни ташкил қилиши аниқланди.

Синтез қилинган сирт-фаол моддалар ва уларнинг таркибий компонентларининг шўрланган тупроқларга алоҳида ва комплекс типдаги таъсири ўрганилди. Жумладан, тажрибаларда структураси таркибида сульфат гуруҳига эга бўлган чизикимон тузилишдаги алкил полимер композициялар таъсирида шўрланган тупроқ таркибида сувда эрувчан тузларнинг ювилиш даражаси назоратга нисбатан 25–30 марта, нейтрал ва поликарбонил гуруҳларга эга бўлган полимер композициялари таъсири эса бу кўрсаткич қиймати 6 мартага ортиши аниқланди.

Амалга оширилган тадқиқотларда «Биосольвент» препарати эритма шаклида шўрланган тупроқ қатламига сеппи чикилиши ва кейин суғорилиши таъсирида ўсимликларнинг илдиз ризосферасида тупроқ таркибида тузлар миқдори сезиларли даражада камайиши аниқланди.

Лаборатория шароитида амалга оширилган тадқиқотларда «Биосольвент» препарати таъсирида шўрланиш шароитида назорат гуруҳига нисбатан тупроқ таркибида сульфатлар миқдори 23% гача камайиши аниқланди. Шунингдек, 2–10% ли «Биосольвент» препарати таъсирида шўрланишга эга бўлган тупроқ таркибида кальцийли тузларнинг назоратга нисбатан 2,4–12 марта, умумий токсик таъсирга эга бўлган тузлар йиғинди қиймати эса – 1,7–2,5 марта камайиши аниқланди. Бунда магний сульфат назоратга нисбатан 1,9–2,9 марта, натрий хлорид 1,1–1,3 марта ва магний хлорид 1,5 мартага камайиши қайд қилинди.

Биосольвент препарати шўр тупроқдаги тузларни ювишда кондиционер вазифасини бажаради, натижада тузларнинг тупроққа салбий таъсири камаяди.

Амалга оширилган тадқиқотларда берилган структурага эга ионоген полимер (полиметакрил кислота) синтез қилиниб, унинг функционал гуруҳлари нисбатлари аниқланди. Шунингдек, ионоген полимер асосида фазалар чегарасида таъсир кўрсатувчи, тупроқ таркибидаги қийин эрувчан тузларнинг эрувчан шаклга ўтишини таъминловчи композиция яратилди ва унинг физик-кимёвий тавсифлари ўрганилди. Ишлаб чиқилган «Биосольвент» полимер композициясидан тупроқнинг шўрини ювиш мақсадларида фойдаланиш самарадорлиги лаборатория ва дала шароитида синовлар асосида тасдиқланди.

АДАБИЁТЛАР

1. Zhang X.-R., Tang B.-T., Zhang S.-F. A simple and practical solvent-free preparation of polymaleimide // *Molecules*. - 2011. - V.16. - P.1981-1986.
2. Wang L., Chin Y.-P., Traina S.J. Adsorption of (poly)maleic acid and an aquatic fulvic acid by goethite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. - 1997. - V.61(24). - P.5313-5324.
3. Yu Z., Dang Q., Liu C., Cha D., Zhang H., Zhu W., Zhang Q., Fan B. Preparation and characterization of poly(maleic acid)-grafted cross-linked chitosan microspheres for Cd(II) adsorption // *Arbohydrate Polymers*. - 2017. - P.1-39.
4. Fauser H., Von Klitzing R. Effect of polyelectrolytes on (de)stability of liquid foam films // *Soft Matter*. - 2014. - V.10. - P.6903-6916.
5. Староверова О.С. Модификация эпоксиэфиром полимерных материалов для лакокрасочных покрытий // Диссертация к.хим.н. (02.00.06-высокомолекулярные соединения). - Ярославль, 2014. - С. 8-106.
6. Abrol I.P., Yadav J.S., Massoud F.I. Salt-affected soils and their management. - 1988. - P.131.
7. Kruse E.G. On-farm irrigation and drainage practices. In: *Agriculture salinity assessment and management*. - 1990. - P.349.
8. Ray J.P., Engelhardt R.F. Produced water: technological/environmental issues and solutions // Springer. - 1993. - P.616.
9. Кузина Е.Е., Кузин Е.Н., Арефьев А.Н. Изменение плодородия почв // *Пемза*. - 2013. - Изд-во «БИБКОМ». - С.6-12.
10. Kovalev V.M. Industrial technology of synthetic detergents // *Chemistry (Moscow)*. - 1992. - P.273.
11. Тураев А.С., Худойназаров И.А., Нормохамамов Н.С., Филатова А.В. Композиция для обработки почв // Патент Республики Узбекистан. № IAP 05649 от 29.06.2015 // Тошкент-2018. 1-5. 6.



УДК: 615.355.547

Ғолиб НАЗАРОВ,

Таянч Докторант (PhD). Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академияси,
академик. О.С. Содиков номидаги Биоорганик кимё институти.
E-mail: abdishukurovich.nazarov.91@mail.ru.

Жамшид ЖАББОРОВ,

Кичик илмий ходим. Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академияси,
академик. О.С. Содиков номидаги Биоорганик кимё институти.
E-mail: jamshidjabborov350@gmail.com.

Юлия ОЩЕПКОВА,

к.ф.д. Катта илмий ходим. Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академияси,
академик. О.С. Содиков номидаги Биоорганик кимё институти.
E-mail: joshepkova05@rambler.ru.

Шавкат САЛИХОВ,

Академик. Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академияси,
академик. О.С. Содиков номидаги Биоорганик кимё институти.
E-mail: info@biochem.uz.

THE IMPACT OF THE BLOOD ANTICOAGULANT SAFINOL ON ACTIVATED PARTIAL THROMBOPLASTIN TIME

Annotation

The article presents the results. The influence of Safinol on platelet hemostasis showed that in vitro Safinol does not affect the number of platelets in plasma, but causes a dose-dependent decrease in induced platelet aggregation and inhibits the maximum concentration of the studied - 3.6 mg / ml. Safinol at a concentration of 0.01 - 1.0 mg / ml in vitro has a distinct anticoagulant and fibrinolytic activity, and at a plasma concentration of 0.5 mg / ml - antiaggregatory activity in relation to platelets. The results of determining the activated partial thromboplastin time and some thrombo-dynamo tachographic parameters of plasma when adding harmless doses of Safinol showed that Safinol at a concentration of 0.9 and 1.8 mg / ml has a pronounced hypocoagulation effect, and at a concentration of 3.6 mg / ml leads to plasma incoagulability.

Key words: hemostasis, anticoagulants, Safinol, anticoagulant effect.

ҚОН АНТИКОАГУЛЯНТИ САФИНОЛНИНГ ҚИСМАН ФАОЛЛАШТИРИЛГАН ТРОМБОПЛАСТИН ВАҚТИГА ТАЪСИРИ

Аннотация

Мазкур мақолада куйидаги натижалар келтирилган. Сафинолнинг тромбоцитлар гемостазига таъсири шуни кўрсатдики, in-vitro Сафинол плазмадаги тромбоцитлар сонига таъсир қилмайди, балки тромбоцитлар агрегациясининг дозага боғлиқ камайишига олиб келади ва ўрганилган максимал концентрациясини - 3,6 мг / мл ни ингиб қилади. Сафинол 0,01 - 1,0 мг / мл in-vitro концентрациясида аниқ антикоагулянт ва фибринолитик фаолликка эга, ва плазмадаги 0,5 мг / мл концентрациясида тромбоцитларга нисбатан антиагрегацион фаолликка эга. Сафинолнинг зарарсиз дозаларини қўшганда, фаоллаштирилган қисман тромбопластин вақтини ва плазманинг баъзи тромбо-динамо тахографик параметрларини аниқлаш натижалари шуни кўрсатдики, Сафинол 0,9 ва 1,8 мг / мл концентрациясида аниқ гипокоагуляцион таъсирга эга ва 3,6 мг/мл концентрацияда плазма ёпишмаслигига олиб келади.

Калит сўзлар: гемостаз, антикоагулянтлар, Сафинол, антикоагулянт таъсир.

ВЛИЯНИЕ АНТИКОАГУЛЯНТА КРОВИ САФИНОЛА НА АКТИВИРОВАННОЕ ЧАСТИЧНОЕ ТРОМБОПЛАСТИНОВОЕ ВРЕМЯ

Аннотация

В статье представлены результаты. влияния Сафинола на тромбоцитарный гемостаз показали, что Сафинол в условиях in vitro не влияет на число тромбоцитов в плазме, но вызывает дозозависимое уменьшение индуцированной агрегации тромбоцитов и тормозит максимальную из изучаемых концентрацию – 3,6 мг/мл. Сафинол в концентрации 0,01 – 1,0 мг/мл в условиях in vitro обладает отчетливой антикоагуляционной и фибринолитической активностью, а при концентрации в плазме 0,5 мг/мл – антиагрегационной активностью по отношению к тромбоцитам. Результаты определений активированного частичного тромбопластинового времени и некоторых тромбо-динамо тахографических показателей плазмы при добавлении безвредных доз Сафинола показали, что Сафинол в концентрации 0,9 и 1,8 мг/мл оказывает выраженное гипокоагуляционное действие, а в концентрации 3,6 мг/мл приводит к несвертываемости плазмы.

Ключевые слова: гемостаз, антикоагулянты, Сафинол, противосвертывающий эффект.

Введение. Основные функции гемостаза заключаются в поддержании жидкого состояния крови и в быстром купировании повреждения сосудистой стенки. В этом процессе принимают участие клетки крови, эндотелий сосудов и циркулирующие в крови белки – факторы свертывания крови [1,4].

Первыми в ответ на повреждение реагируют кровеносные сосуды и клетки: происходит спазм микрососудов, активация клеток эндотелия, активация тромбоцитов, секреция этими клетками биологически активных веществ,

адгезия и агрегация тромбоцитов, образование тромбоцитарной пробки. Затем включаются плазменные ферментные системы, лавинообразно активирующие друг друга и обеспечивающие образование фибринового сгустка, препятствующего потере крови, и последующий лизис, когда такая опасность исчезла [1,2].

Противосвертывающие системы (антитромбин III, протеина C и ряд других протеинов) проводят тонкое регулирование механизма свертывания и фибринолиза, ограничивая образование сгустка местом повреждения [4,5].

Все факторы свертывания и фибринолиза синтезируются, в основном, гепатоцитами и постоянно циркулируют в плазме крови в неактивной форме зимогенов, и для их активации требуется повреждающее воздействие [2].

В настоящее время тромбоэмболия занимает одно из центральных мест по снижению трудоспособности и инвалидизации больных [8].

В силу этого, правильная антитромботическая профилактика и терапия имеет первостепенное значение в сохранении жизни и здоровья людей, снижении летальности и предотвращении тромбоэмболических осложнений [3]. Все это предопределяет необходимость широкого применения в медицинской практике препаратов антикоагулянтного действия.

С этой целью используют 3 класса препаратов: антикоагулянты, антитромботические агенты и тромболитические средства. Первые 2 класса предотвращают образование и рост тромбов, третий же лизирует образовавшиеся тромбы [1,3,5].

В последние годы существенно пополнились знания о механизме различных видов тромбообразования, и расширилось число средств и методов антитромботической профилактики и терапии [6].

На этой основе пересматриваются некоторые традиционные подходы к выбору средств предупреждения и терапии тромбозов, становится более дифференцированным их применение при разных видах патологии [7].

Лечение тромбозов и эмболий является в настоящее время одной из актуальных проблем медицины. Широко распространенное использование гепарина и антикоагулянтов не прямого действия сыграло важную роль в развитии консервативного и хирургического лечения острых тромбозов и тромбоэмболии, однако не решило проблемы в целом. Вышеперечисленные препараты имеют ряд недостатков. Это и сложная технология создания препаратов, и побочные действия, оказываемые ими на организм больного [2, 8].

Все это стимулирует поиск новых антикоагулянтов, технология получения которых, с использованием доступного сырья, была бы проста, а сами антикоагулянты были лишены указанных выше недостатков, то есть не оказывали побочного действия и были доступны всем категориям больных. Сафинол – продукт конденсации салициловой кислоты, формалина и ϵ -аминоэнантовой кислоты, обладающий выраженным антикоагулирующим действием, который может быть рекомендован для профилактики и лечения тромбоэмболических осложнений при инфаркте миокарда, при тромбоэмболии легочных и мозговых сосудов, а также при переливании крови. Разработка его различных лекарственных форм является важной задачей [14,15].

Цель. Изучение противосвертывающего эффекта антикоагулянта крови синтезированного Сафинола.

Материалы и методы. Эксперименты выполнены на нелинейных крысах-самцах с исходной массой 190-210 г, содержащихся в условиях вивария Института биохимической химии АН РУз, со свободным доступом к корму и воде. Опыты на животных проводили в соответствии с правилами «Европейской Конвенции защиты животных, используемых в экспериментах и других научных целях» [16].

Для уточнения механизма действия на процесс свертывания крови, было исследовано влияние Сафинола на активированное частичное тромбопластиновое время.

У пациентов отбирали кровь и изучали влияние Сафинола на систему гемостаза. Определяли количество тромбоцитов при стимуляции коллагеном и АДФ (фотометрическим методом), активированное частичное тромбопластиновое время и ряд параметров тромбо-динамо тахограммы (после добавления к нормальной тромбоцитарной плазме физиологического раствора или Сафинола).

В кюветы агрегометра или тромбоэластографа вносили физиологический раствор или Сафинол, растворенные в физиологическом растворе в концентрации 2,15; 2,80; и 3,58 в соотношении 1:9 (по объему), богатой тромбоцитами плазмы человека. Обогащенную тромбоцитами плазму получали путём центрифугирования стабилизированной цитратом натрия крови общепринятым способом.

Для выявления нарушений активности факторов внешнего пути свертывания определяли продолжительность протромбинового времени (ПТВ или РТ) [7].

Метод представляет собой модификацию определения времени рекальцификации плазмы с добавлением в нее тканевого тромбопластина, что приводит к “запуску” свертывания по внешнему механизму [10,12].

Эндогенную генерацию тромбина в кровотоке создавали путем внутривенного введения тканевого тромбопластина, полученного из мозга крыс. В эксперименте использовано 3 группы крыс самцов по 4 особи в каждой. Масса подопытных животных 180-230 г.

Первую группу крыс считали контрольной. Для профилактики тромбообразования животным вводили внутривенно 0,9 % раствор натрия хлорида. Второй группе крыс внутривенно вводили Сафинол в дозе 10 мл/кг массы тела, а третьей группе – внутривенно высокомолекулярный гепарин в дозе 125 ЕД/кг.

Критерием эффективности считали величину протромбинового времени (ПТВ), общепринятого показателя в опытах *in vivo* [6,7,13].

Величину ПТВ определяли на гемокоагулометре TROMB-1 с помощью готовых наборов производства Технология-Стандарт (Россия).

Результаты исследований обрабатывали статистически с использованием программы Statistica 10. Вычисляли среднюю арифметическую (M), ошибку средней арифметической (m). Для оценки достоверности различий применяли параметрический t-критерий Стьюдента. Различия между сравниваемыми значениями считали значимыми при $p < 0,05$.

Результаты и обсуждение. В настоящей работе были проведены исследования по изучению Сафинола. Фармакологические исследования показали, что он обладает выраженным антикоагулирующим действием.

Для уточнения механизма действия на процесс свертывания крови, было исследовано влияние Сафинола на активированное частичное тромбопластиновое время - АЧТВ-тест, который определяет дефицит факторов внутреннего механизма свертывания, таких как XII, XI, IX, VIII, а также наличие в плазме крови их ингибиторов.

Противосвертывающий эффект Сафинола на систему гемостаза изучали в условиях *in vivo* и *in vitro*. В ходе эксперимента исследованы концентрации Сафинола в плазме, составляющие от 1/3 до 1/10 ЛД₅₀, которые могут считаться безвредными для организма.

Результаты исследования влияния Сафинола на тромбоцитарный гемостаз представлены в таблице 1.

Определено, что изучаемое соединение в условиях *in vitro* не влияет на число тромбоцитов в плазме, но вызывает дозозависимое уменьшение индуцированной агрегации тромбоцитов и тормозит максимальную из изучаемых концентрацию – 3,6 мг/мл. В присутствии этой концентрации Сафинола интенсивность индуцированной агрегации тромбоцитов достигала только 28-29% от контрольных величин (100%).

Таблица 1.

Влияние сафинола на количество и индуцированную агрегацию тромбоцитов

Исследованный показатель	Статистический показатель	Исследованный раствор			
		Физиологический раствор	Сафинол, мг/мл		
			0,90	1,80	3,58
Количество тромбоцитов 10 ⁹ /л	M±m P	400,0±30 0,05	432,0±20 0,05	415,0±22 0,05	393,0±17 0,05
Угнетение АДФ-агрегации тромбоцитов, %	M±m P	0	15,0±0,8 0,001	77,0±3,5 0,001	72,0±0,5 0,001
Угнетение коллаген агрегации тромбоцитов, %	M±m P	0	5,0±1 0,05	75,0±2 0,05	81,0±1,5 0,05

Расчеты показывают, что ЛД₅₀ для АДФ- и коллаген-агрегации тромбоцитов составляет около 2,9 мг Сафинола на 1 мл плазмы. При снижении концентрации Сафинола в плазме до 2,15 мг/мл функциональная активность тромбоцитов уменьшается незначительно.

В таблице 2 представлены средние результаты 3-х параллельных определений активированного частичного тромбопластинового времени и некоторых тромбо-динамо тахографических показателей плазмы при добавлении безвредных доз Сафинола.

Как следует из таблицы 2, Сафинол в концентрации 0,9 и 1,8 мг/мл оказывает выраженное гипокоагуляционное действие, а в концентрации 3,6 мг/мл приводит к несвертываемости плазмы.

Таблица 2.

Влияние Сафинола на некоторые показатели коагуляционного гемостаза и реологии сгустка плазмы

Исследованный показатель	Исследованный раствор			
	Физиологический раствор	Сафинол, мг/мл		
		0,9 (1/10 ЛД ₅₀)	1,8 (1/6 ЛД ₅₀)	3,6 (1/3 ЛД ₅₀)
Время образования тромбопластина, мин	4,5	4,3	10,5	Плазма не свертывается в течение 30-40 минут
Время образования сгустка, мин	6,4	6,6	14,2	
Ретракция сгустка, мин	21	22	27	Показатели не определяются
Структурная вязкость сгустка	42	29	18	

Согласно литературным данным, антикоагуляционный потенциал вещества обычно характеризуется дозой, которая удлинит активированное частичное тромбопластиновое время в 2 раза. Для Сафинола такой концентрацией является 0,7 мг/мл, что абсолютно безвредно для организма по данным условий *in vivo*. Она равна примерно 1/15 среднелетальной дозы, т.е. в 5 раз меньше максимально переносимой.

Для более углубленной оценки влияния сафинола на систему гемостаза в условиях *in vitro* определяли частичное тромбопластиновое время, деполимеризацию фибрина, неферментативный фибринолиз и индекс агрегации тромбоцитов при различных концентрациях вещества (таблицы 3, 4).

Кровь брали у подопытных животных - крыс и к ней добавляли Сафинол в концентрации 0,000001 – 1,0 мг/мл.

По результатам исследований, Сафинол в концентрации 0,01 – 1,0 мг/мл в условиях *in vitro* обладает отчетливой антикоагуляционной и фибринолитической активностью, а при концентрации в плазме 0,5 мг/мл – антиагрегационной активностью по отношению к тромбоцитам.

Полученные показатели обладают хорошей сходимостью, указывающей на противосвертывающий эффект концентраций Сафинола, безвредных для организма. Другим основным методом контроля гемостаза является определение продолжительности протромбинового времени (ПВ или РТ). Норма 10–14 сек. Тест используют для выявления нарушений активности факторов внешнего пути свертывания. [7]

Таблица 3.

Антикоагулянтная и фибриндеполимеризационная активность в условиях *in vitro* в зависимости от концентрации Сафинола

Образец	Концентрация, мг/мл	АЧТВ*, сек	Тромбиновое время, сек	Деполимеризация фибрина, %	Неферментативный фибринолиз, мм ²	Индекс агрегации тромбоцитов
Сафинол	1,0	50•	38 ¹¹ ± 1,1	2	33	При Концентрации сафинола в пробе 500мкг/мл -9,5, 5мкг/мл – 14,3
	0,1	180 ¹¹ ±3,8	28 ¹¹ ± 0,7	4	31	
	0,01	130 ¹¹ ± 2,7	27 ¹¹ ± 0,7	2	-	
	0,001	91 ¹¹ ±1,5	23 ¹¹ ± 0,55	21	-	
	0,0001	80 ¹¹ ±1,3	23 ¹¹ ± 0,6	4	-	
	0,00001	83,5 ¹¹ ±1,3	22 ¹¹ ± 0,5	3,5	-	
	0,000001	94,5 ¹¹ ±2,0	23 ¹¹ ± 0,4	10	-	
контроль 0,9% р-р NaCl	-	73,3 ¹¹ ±0,3	23,3 ¹¹ ± 0,25	0	0	14,3

*АЧТВ –Активированного частичного тромбопластового времени

Тканевой тромбопластин в комплексе с фактором VII и ионом Ca²⁺ активирует фактор X, входящий в состав “проактиватора протромбина”.

Это позволяет определить активность нескольких факторов свертывания крови (факторов протромбинового комплекса): ф. II (протромбин), ф. VII (проконвертин), ф. X (Стюарта) и ф. V (проакцелерин).

При этом ф. VII является фактором только внешнего пути свертывания, а остальные участвуют и во внутреннем пути. Эту реакцию ускоряют коагуляционный фактор Va и фосфолипиды. Образование фибрина инициализируется по внешнему пути очень быстро (в течение секунд), что ведет к появлению первых порций тромбина, активирующих другие коагуляционные факторы (V, VIII, XIII и др).

Удлинение протромбинового времени — наблюдается при недостаточности факторов внешнего механизма образования протромбиназы, ее действия на протромбин и последующее образование фибрина. Этот показатель дает возможность сравнивать результаты исследований коагуляции и антикоагулянтную активность различных препаратов [12,13].

Таблица 4.

Результаты испытания Сафинола на модели протромбина в опытах на крысах

Группа крыс	Дозы препарата	Количество животных	Биологический эффект	
			Выжившие	Погибшие
0,9% раствор NaCl, мл/кг	10	4	2	2
Сафинол, мл/кг	10	4	4	-
Высокомолекулярный гепарин, ЕД/кг	125	4	4	-

Через 5 мин после предварительного введения испытуемых лечебных препаратов, животным вводили внутривенно тканевой тромбопластин в дозе 3,0 мл/кг. Наибольшим эффектом по профилактике внутрисосудистого образования тромбов в сосудах лёгких и печени обладают высокомолекулярный гепарин и Сафинол. Физиологический раствор не обладал способностью предупреждения тромбообразования. В этой группе гибель животных составляла 50%.

Заключение. Таким образом, для синтезированного препарата Сафинол в условиях *in vitro* и *in vivo* проведено изучение влияния на систему гемостаза в концентрациях, безвредных для организма в сравнении с высокомолекулярным гепарином. Обнаружено, что Сафинол в условиях *in vitro* обладает отчетливой антикоагуляционной и фибринолитической активностью, а при увеличении концентрации – антиагрегационной активностью по отношению к тромбоцитам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чернуха Л.М., Никульников П.И., Гуч А.А., Аттеменко М.О. Венозные тромбозы нижних конечностей: возможно ли решение проблемы сегодня. Здоровье України. 2007, № 18, с. 5-7.

2. Синев Д.Н., Марченко Л.С., Синева Д.Т. Справочное пособие по аптечной технологии лекарств. Изд. 2-е, перераб. И доп.- СПб., 2001, с. 96-106.
3. Баркаган З.С., Момот А.П. Диагностика и контролируемая терапия нарушений гемостаза.- М.: Ньюдиамед, 2001. - 296 с.
4. Кузник Б.И., Витковский Ю.А.. Иммунные ответы системы гемостаза- проблемы физиологии и патологии системы гемостаза: труды проблемной комиссии при межведомственном Научном Совете по гематологии и трансфизиологии. РАМП- Барнаул, -2000г. с.119-127.
5. Agnes Y.Y. Lee. Treatment of venous thromboembolism in cancer patient. Thrombosis Research - 2001. - V. 102. - №6 - P. 195-208.
6. Д. Ю. Ивкин, А. В. Бурякина, И. Л. Степанова, А. С. Ивкина. Применение варфарина в качестве препарата сравнения в опытах на крысах. Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии том 11/2013/1
7. Луговская С. А., Морозова В. Т., Почтарь М. Е., Дамов В. В. Лабораторная гематология. — М.: Триада, 2006. — 224 с.
8. Р. У. Хабриева. Методические указания по изучению фармакологических веществ, влияющих на гемостаз Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ, 2-е изд., перераб. и доп. Под ред. - М.: Медицина, 2005. - С. 461-476.
9. Tanaka K.A., Key N.S., Levy J.H. Blood coagulation: hemostasis and thrombin regulation. Anesth Analg 2009;108(5): 1433-46.
10. Westein E., de Witt S., Lamers M. et al. Monitoring in vitro thrombus formation with novel microfluidic devices. Platelets 2012;23(7):501-9.
11. Faxälv L., Boknäs N., Ström J.O. et al. Putting polyphosphates to the test: evidence against platelet-induced activation of factor XII. Blood 2013;122(23):3818-24.
12. Kristensen S.D., Würtz M., Grove E.L. et al., Contemporary use of glycoprotein IIb IIIa inhibitors. Thromb Haemost 2012;107(2):215-24
13. Ohlmann P., Eckly A., Freund M. et al. ADP induces partial platelet aggregation without shape change and potentiates collagen-induced aggregation in the absence of Galphaq. Blood 2000;96(6):2134-9.
14. Худайбердиев М.А., Калинская Л.Л., Ибрагимов Ф.И. Салихов Ш.И. Полиметиленаминотриаминсалицилат в качестве антикоагулянта крови и способ его получения. Патент РУз № 1AP 02452 от 24.06.2004 г.
15. Худайбердиев М.А., Калинская Л.Л., Салихов Ш.И. Антикоагулянтный раствор. Патент РУз № 1AP 02825 от 22.08.2005 г.
16. Европейская конвенция «О защите позвоночных животных, используемых для экспериментов или в иных научных целях». – 1986 [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.lawmix.ru/abro.php?id=11036>



УДК: 547.466

Мухриддин ОТАМУРОДОВ,
Қариш давлат университети талабаси,
Фарида ОЧИЛОВА,
Қариш давлат университети магистранти
Мухлиса ЖУРАЕВА,
Қариш давлат университети мустақил изланувчиси
Жамиш ЧЎЛИЕВ,
Қариш муҳандислик иқтисодиёт институти ўқитувчиси
Абдурахад КОДИРОВ,
Қариш давлат университети доценти
E-mail: kodirov.abduaxad@mail.ru

Ўзбекистон Миллий Университети доценти к.ф.д. Холиқов Т.С. тақризи асосида

SYNTHESIS AND CLASSIFICATION of 2,7-DIMETHYL-2,7-DICIANIDE-3,6-DIAZAOKTANE AND ITS DERIVATIVES

Annotation

The article presents scientific views on the classification of goods, especially chemical compounds, on the nomenclature of goods for foreign economic activity, as well as on the classification of new synthesized derivatives of α -aminonitriles.

Key words: α -aminonitriles, acetic acid anhydride, acylation reactions, yield of reaction products, commodity, classification, commodity nomenclature, commodity code, commodity chemistry.

СИНТЕЗ И КЛАССИФИКАЦИЯ 2,7-ДИМЕТИЛ-2,7-ДИЦИАНИД-3,6-ДИАЗАОКТАНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Аннотация

В данной работе были изучены реакции ацилирования α -аминонитрилов и факторы, влияющие на протекание реакции. Реакции ацилирования проводили в нескольких растворителях (гексане, тетрагидрофуране и диоксане). В статье также представлены научные взгляды на классификацию товаров, особенно химических соединений, по номенклатуре товаров внешнеэкономической деятельности, а также на классификацию вновь синтезированных α -аминонитрилов и их производных.

Ключевые слова: α -аминонитрилы, ангидрид уксусной кислоты, реакции ацилирования, выход продуктов реакции, товар, классификация, товарная номенклатура, товарный код, товарная химия.

2,7-ДИМЕТИЛ-2,7-ДИЦИАНИД-3,6-ДИАЗАОКТАН ВА УНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ СИНТЕЗИ ҲАМДА ТАСНИФЛАНИШИ

Аннотация

Ушбу мақолада α -аминонитрилларни ациллаш реакциялари ва реакциянинг боришига таъсир этувчи омиллар ўрганилди. Ациллаш реакциялари бир қанча эритувчиларда олиб борилди (гексан, тетрагидрофуран ва диоксан). Шунингдек ушбу мақолада товарларни, айниқса кимёвий бирикмаларни ташқи иқтисодий фаолият товарлар номенклатураси бўйича таснифлаш, ҳамда янги синтез қилинган α -аминонитриллар ва уларнинг ҳосилаларини таснифлаш тўғрисида илмий фикрлар билдирилади.

Калит сўзлар: α -аминонитриллар, сирка кислота ангидриди, ациллаш реакциялари, реакция маҳсулоти унуми, товар, таснифлаш, товарлар номенклатураси, товар коди, товарлар кимёси фани.

Қириш. Ҳаммамизга маълумки, кенг миқёсда кимёвий химоя қилиш воситаларининг қишлоқ хўжалигида ишлатилиши қишлоқ хўжалик экинларидан, айниқса техник экинлардан юқори ҳосил олишнинг энг асосий йўлларида бири ҳисобланади. Ўсимликларни кимёвий химоя қилиш воситаларининг ҳамда ўсимликларни ўстирувчи кимёвий бирикмаларнинг қўлланилиши ўсимликларни ҳар хил касалликларга чидамлилигини оширади, ҳосилнинг эрта етилишини таъминлайди, шунингдек ҳосилдорликни оширишга ва юқори сифатли маҳсулот олишга замин яратади. Ўсимликларни ўстирувчи моддалар қаторига α -аминонитрилларни, тирик организмларнинг ҳаёт фаолияти учун зарур бўлган α -аминокислоталарнинг нитрилли ҳосилаларини киритишимиз мумкин.

- Мавзуга оид адабиётлар таҳлили (Literature review).

α -Аминокислоталарнинг ҳосилалари ҳозирги вақтда турли хил биологик фаолликни намоён қилиши аниқланган [1-3].

Шунингдек, улар молекуласида кўпгина реакцияон марказларнинг (нитрил гуруҳи, амина- ва активланган метил гуруҳи ҳамда β -углерод атомлари) мавжудлиги, уларнинг ҳар хил кимёвий ўзгаришларга учраши ушбу моддаларни органик синтез жиҳатдан қизиқарли кўрсатади. Улар яхши биологик фаолдир, чунки улар молекуласида гидрофил (NH , CN , CH_3) ва гидрофоб (CH_3) функционал гуруҳларга эга [4-7].

Аминобирикмаларни, шунингдек аминогуруҳ тугган кимёвий бирикмаларни ациллаш 1800 йилларда ўрганилган, яъни 1884 йилда Карл Шоттен аминларни ациллаш реакцияларини, 1886 йилда Ойген Бауман спиртларда ушбу реакцияларни боришини ўрганишган [8-9]. Кейинчалик Шоттен-Бауман реакциялари орқали аминларни пиридин ва

учламчи этиламин иштирокида модификациясини олиб боришни немис кимёгар олими асослаб берди ва унинг шарафига А. Эйхорн модификацияси деб юритилди.

Ҳозирги кунларда ҳам кимёгарлар ушбу усуллардан кенг фойдаланиб келмоқдалар, мисол тариқасида рус олимларининг илмий ишларини келтириб ўтишимиз мумкин [10].

Илмий адабиётларда α -аминонитрилларнинг ациллаш реакциялари тўғрисида маълумотлар келтирилган бўлсада [11], ациллаш реакциясининг боришига турли омилларнинг таъсирини ўрганиш бизда катта қизиқиш уйғотди.

Товарлар кимёси тадқиқот услублари орқали товарларга ташқи иқтисодий фаолият товарлар номенклатураси (кейинги сатрларда ТИФ ТН) бўйича тўғри ва аниқ товар кодларни белгилаш орқали истеъмолчи ва ишлаб чиқарувчининг манфаъатларини ҳимоя қилинади. Айниқса, республикамызга импорт қилинаётган товарларни божхона кўригидан ўтказишда таклиф қилинган халқаро товар кодларини ТИФ ТН бўйича қайта текшириш, аниқлаш орқали уларга мос божхона тўловлари ундирилади [12].

Ўзбекистон Республикаси божхона органларига юклатилган асосий вазифалардан бири божхона ишининг таркибий қисми бўлган ташқи иқтисодий фаолиятда товарларни таснифлаш ва кодлаш бўйича Ташқи иқтисодий фаолиятдаги товарлар номенклатурасини юритиш ҳисобланади. Товарларнинг бож тўловларини тўғри ҳисоблаш ва ундириш товарларнинг ТИФ ТН га кўра тўғри таснифланганлигига боғлиқ бўлади. Шунинг учун божхона ишини талаб даражасида ташкил этишда божхона ходимларидан товарларни таснифлашнинг назарий қоидаларини ва бу қоидаларни амалиётга тўғри тадбиқ этишни мукаммал билиш талаб этилади [12].

- **Тадқиқот методологияси (Research Methodology).** Реакцион қобиляти ўрганилаётган α -аминонитрилни ациллаш реакцияларини учламчи этиламин иштирокида ва ҳона ҳароратида олиб борилганда реакция маҳсулотининг юқори унумларда ҳосил бўлиши аниқланди.

Реакцияга киришувчи реагентлар α -аминонитриллар ҳамда кислота ангидридлари хлорангидридлар нисбатини 1:1 моллар нисбатида ишлатилганда моноацилмаҳсулот ҳосил бўлиши ва бунда реакция асосан озод аминогрухга бориши кузатилди.

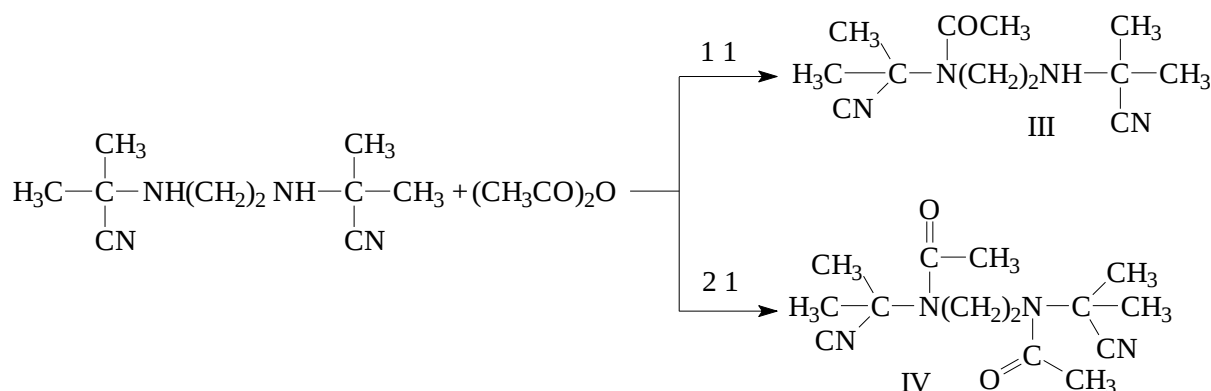
Реакцияга киришувчи реагентларни 1:2 моллар нисбатида олганимизда реакция маҳсулоти сифатида бис-ацилмаҳсулотлар ҳосил бўлиши кузатилди.

1-жадвал.

N,N'-бис-(α -цианизопропил)этилендиаминни сирка кислотаси ангидриди билан ациллаш реакциялари натижалари (1:1 моль нисбатларда)

№	Реакцияга киришувчи аминонитрил (3 г (0.02 моль))	Сирка кислота ангидриди микдори	Учламчи этиламин (мкг)	Реакция маҳсулотининг унуми (%)
Гексан эритувчисида				
1	N,N'-бис-(α -циан- изопротил)этилендиамин	1.0 г (0.9 мл)	-	64
2	N,N'-бис-(α -циан- изопротил)этилендиамин	1.0 г (0.9 мл)	1000	76
3	N,N'-бис-(α -циан- изопротил)этилендиамин	1.0 г (0.9 мл)	10 000	84
4	N,N'-бис-(α -циан- изопротил)этилендиамин	1.0 г (0.9 мл)	100 000	90
Тетрагидрофуран эритувчисида				
1	N,N'-бис-(α -циан- изопротил)этилендиамин	1.0 г (0.9 мл)	-	66
2	N,N'-бис-(α -циан- изопротил)этилендиамин	1.0 г (0.9 мл)	1000	78
3	N,N'-бис-(α -циан- изопротил)этилендиамин	1.0 г (0.9 мл)	10 000	86
4	N,N'-бис-(α -циан- изопротил)этилендиамин	1.0 г (0.9 мл)	100 000	89
Диоксан эритувчисида				
1	N,N'-бис-(α -циан- изопротил)этилендиамин	1.0 г (0.9 мл)	-	68
2	N,N'-бис-(α -циан- изопротил)этилендиамин	1.0 г (0.9 мл)	1000	74
3	N,N'-бис-(α -циан- изопротил)этилендиамин	1.0 г (0.9 мл)	10 000	82
4	N,N'-бис-(α -циан- изопротил)этилендиамин	1.0 г (0.9 мл)	100 000	88

Таҳлил ва натижалар (Analysis and results). Олинган натижалардан шуни хулоса қилиш мумкинки, N,N'-бис-(α -цианизопропил)этилендиаминни кислота ангидридлари билан реакциялари натижасида ҳосил бўладиган бирикманинг тузилиши реакцияга киришувчи бирикмаларнинг моллар нисбатига боғлиқ бўлади. Реакцияга киришувчи реагентларни 1:1 моллар нисбатида ишлатилганда реакция маҳсулоти сифатида N-моноацил маҳсулот ҳосил бўлиши, 2:1 моллар нисбатида реакция олиб борилганда эса бис-ацил маҳсулот ҳосил бўлиши кузатилди. N,N'-бис-(α -цианизопропил)этилендиаминни кислота ангидридлари билан реакциялари ўрганишда биз ангидридлар сифатида сирка кислота ангидридидан фойдаланилди.



Шунингдек, ацилловчи агент сифатида ацетил хлорид бирикмасидан ҳам фойдаландик. Ҳар бир реакцияни олиб боришда учламчи этиламиндан маълум миқдорда қушиб борилди. Олинган натижалар қуйидаги жадвалларда келтирилган (2-жадвал).

Шунингдек, ушбу реакцияларни олиб боришда эритувчи сифатида бир қанча органик эритувчилар ишлатилди, яъни диоксан, тетрагидрофуран ва гексанлар ишлатилган.

Ушбу бирикмани ациллаш реакцияларини ацетил хлорид бирикмасида олиб борганимизда реакция маҳсулотининг унуми бир қанча ошгани кузатилди. Олинган натижалар жадвал кўринишида қуйида келтириб ўтилди (2-жадвал).

Олинган натижа шуни кўрсатмоқдаки, реакция маҳсулотининг унуми ацилловчи агент сифатида сирка кислота ангидриди ва учламчи этиламиндан 1000 мкг ишлатилганда маҳсулот унумида кескин ўзгариш кузатилмади, лекин ацилловчи агент сифатида ацетилхлорид ишлатилганда реакция маҳсулоти унумининг 10-11 % гача ортиши кузатилган. Шунингдек, ушбу реакцияларни олиб боришда учламчи этиламин миқдорининг 10 000 мгр оширилиши орқали ҳам реакция маҳсулотининг унуми камида 10 % ортиши кузатилди. Барча олинган натижаларда яна бир ҳолатда яъни ацилловчи агент миқдори 1000 мгр дан 10 000 мгр оширилганда маҳсулот миқдорининг 12 % гача қупайиши кузатилган бўлса, унинг миқдорини 100 000 мгр оширилиши маҳсулот миқдорининг кескин ўзгаришига олиб келмаган.

Реакцияни турли эритувчиларда (хлороформ, тетрагидрофуран ва диоксан) олиб борилди.

Олинган натижалардан шуни хулоса қилиш мумкинки, ушбу реакцияларнинг боришига учламчи этиламиннинг ишлатилиши ижобий таъсир кўрсатар экан.

2-жадвал

N,N'-бис-(α -цианизопропил)этилендиаминни ацетил хлориди билан ациллаш реакциялари натижалари (1:2 моль нисбатларда)

№	Реакцияга киришувчи аминонитрил (3 г (0.02 моль))	Ацетил хлорид	Учламчи этиламин (мкг)	Реакция маҳсулотининг унуми (%)
Гексан эритувчисида				
1	N,N'-бис-(α -циан- изопропил)этилендиамин	2.0 г (1.75 мл)	-	68
2	N,N'-бис-(α -циан- изопропил)этилендиамин	2.0 г (1.75 мл)	1000	82
3	N,N'-бис-(α -циан- изопропил)этилендиамин	2.0 г (1.75 мл)	10 000	92
4	N,N'-бис-(α -циан- изопропил)этилендиамин	2.0 г (1.75 мл)	100 000	94
Тетрагидрофуран эритувчисида				
1	N,N'-бис-(α -циан- изопропил)этилендиамин	2.0 г (1.75 мл)	-	71
2	N,N'-бис-(α -циан- изопропил)этилендиамин	2.0 г (1.75 мл)	1000	80
3	N,N'-бис-(α -циан- изопропил)этилендиамин	2.0 г (1.75 мл)	10 000	88
4	N,N'-бис-(α -циан- изопропил)этилендиамин	2.0 г (1.75 мл)	100 000	92
Диоксан эритувчисида				
1	N,N'-бис-(α -циан- изопропил)этилендиамин	2.0 г (1.75 мл)	-	68
2	N,N'-бис-(α -циан- изопропил)этилендиамин	2.0 г (1.75 мл)	1000	78
3	N,N'-бис-(α -циан- изопропил)этилендиамин	2.0 г (1.75 мл)	10 000	89
4	N,N'-бис-(α -циан- изопропил)этилендиамин	2.0 г (1.75 мл)	100 000	93

Бизлар томонимиздан синтез қилинган α -аминонитриллар ва уларнинг ҳосилалари ТИФ ТН нинг VI бўлимига органик бирикмалар қаторига киритилган. α -Аминонитриллар ва уларнинг ҳосилаларининг ТИФ ТН нинг асосий қоидаларига асосланиб олинган бирикмаларга қуйидаги товар кодлари тақлиф этилди.

2926	-Бирикмалар, ўзида нитрил функционал гуруҳини тутган:
292690980 0	-- бошқалар
292690980 1	--- α -аминонитриллар ва уларнинг ҳосилалари
292690980 9	----бошқалар

Ушбу таклиф этилган товар кодлари бирламчи маълумотлар бўлиб, уларни тўғри таснифлаш бўйича тегишли ташкилот ва мутахассисларнинг фикр ва мулоҳазалари ўрганилиб қатъий тўхтамга келинади.

Олинган натижалар ва бажарилган тадқиқот ишлари бўйича ҳулосага келиш мумкин, α -аминонитриллар ва уларнинг ҳосилаларининг синтези бўйича тадқиқотлар олиб бориш ва уларни ТИФ ТН бўйича илмий асосланган ҳолда таснифлаш ва улар асосида тадқиқотлар олиб бориш энг самарали йўналишлардан бири бўлиб шаклланаверади.

Тажриба қисми

Синтез қилинган моддаларнинг ИҚ-спектрлари Фурье-спектрометрининг 2000 лик моделида (Perkin Elmer) КВг таблеткаларида, масс-спектрлари эса МХ-1303 ускунасида, РМР-спектрлари эса JNM-4H-100 Varian Unity 400(+) ускунасида ички стандартлар CD₃OD ва ГМДС кимёвий бирикмалари иштирокида олиб борилди.

Реакцияларни боришини ва реакция маҳсулотининг тозалигини юпқа қатламли хроматография орқали Silufol UV-254 махсус пластинкаларида турли хил эритувчи системаларида текшириб борилди.

Кўрсатувчи кимёвий бирикмалар ва жиҳозлар: йод парлари, УФ-нурлари. Олинган моддаларнинг суюқланиш ҳарорати Боуэрс микроскопида аниқланди.

Эритувчиларни абсолютлаштириш ва тозалаш мавжуд услубларга асосан амалга оширилди [13].

- **Хулоса ва таклифлар (Conclusion/Recommendations).** Илмий адабиётларда келтирилган маълумотларни ўрганиш давомида шу ҳолат аниқландики, аминобирикмаларни ациллаш реакцияларини олиб бориш ва тегишли маҳсулотларни олиш анча йиллардан буён кимёгар олимларни ўзига жалб этиб келган. Ҳозирги пайтга келиб ҳам ушбу Шоттен-Бауман реакциялари орқали Альберт Эйнхорн модификацияларини амалга ошириш мумкин. Олинган натижалар таҳлилидан келиб чиқиб шуни ҳулоса қилиш мумкинки, Эйнхорн модификацияларини аминонитриллар қатори бирикмаларида олиб бориб юқори натижалар эришиш мумкинлиги иниқланди.

АДАБИЁТЛАР

1. Maryam Nouri Sefat, Dariush Saberi, Khodabakhsh Niknam, Preparation of Silica-Based Ionic Liquid an Efficient and Recyclable Catalyst for One-Pot Synthesis of α -Amino nitriles, Catal. Lett. 2011, 41:1713–1720.
2. Abdolaziz Bahrani, Zahed Karimi- Jaberi, A green one- pot synthesis of α -amino nitrile derivatives via Strecker reaction in deep eutectic solvents, Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly, 2018.
3. Maria Virginia Mirifico, Jose'Alberto Caram, Oscar Enrique Piro, Enrique Julio Vasini, Synthesis of an α -amino nitrile and a bis α -amino nitrile derivative of thiadiazole: reaction mechanism, J. Phys. Org. Chem. 2007; 20: 1081–1087.
4. Chuliyev J.R., Yusupova F.Z., A.A. Kodirov, E.T. Berdimurodov, K.K. Turg'unov Synthesis, X-Ray Characterization, IR Vibrational Frequencies, NMR Chemical Shiftsand DFT Propertiesof 2,7-Dimethyl-2, 7-Dicyanide-3, 6-Diazaoctane. International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE) Volume-9 Issue-3, January 2020, P. 396-404.
5. Dieter Enders, John P. Shilvock, Some recent applications of α -amino nitrile chemistry, Chem. Soc. Rev., 2000, 29, 359–373.
6. Xiang-Guo Hu, A. Daryl Ariawan, Luke Hunter, A D-ribose-derived α -amino nitrile as a versatile intermediate for the collective synthesis of piperidine-type iminosugar C-glycosides, Tetrahedron Letters, 2014, 55. 7222–7225
7. Alexandre V. Ivachtchenko, Oleg D. Mitkin, Dmitry V. Kravchenko, Sergiy M. Kovalenko a,c,f, Svetlana V. Shish kina, Natalya D. Bunyatyan, Irina S. Kononova, Irina G. Dmitrieva, Vladimir Ivanov, Thierry Langer, Synthesis, X-ray crystal structure, Hirshfeld surface analysis, and molecular docking study of novel inhibitor of hepatitis B: methyl4-fluoro-3-(morpholinosulfonyl)benzo[b]-thiophene-2-carboxylate, Heliyon 5, 2019, 27-38.
8. Schotten, C. Ueber die Oxydation des Piperidins // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 1884. — Bd. 17. — S. 2544
9. Baumann, E. Ueber eine einfache Methode der Darstellung von Benzoësäureäthern // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft . 1886. — Bd. 19. — S. 3218.
10. Шейкин Д.С., Новаков И.А., Навроцкий М.Б. и др. Симпозиум по медицинской, органической, биологической химии и фармацевтике. Новый свет. Крым. 23-26 сентября 2018 г. Стр. 74-79
11. Чулиев Ж.Р., Норбоева Г.Б., Кодиров А.А. Мамарахмонов М.Х., Аскарлов И.Р. Реакции ацилирования α -аминонитрилов// Universum: Химия и Биология. 2019. №9 (63). Стр. 34-37
12. Аскарлов И.Р., Товарлар кимёси. Монография. Тошкент. 2019. 17-22 бетлар.
13. Беккер Г., Бергер В., Домшке Г. Органикум // Практикум по органической химии. Пер с нем. Под. ред. Попова В.М., Пономарева СВ. - М.: Мир., 1979. Т.2. Стр. 353-380.



УДК: 666.1.001.5

Бахром РУЗИБАЕВ,
Ташкентский химико-технологический институт,
кафедра “Технология силикатных и редких, благородных металлов” доцент, к.т.н.
E-mail: bahrom_smd@mail.ru
Турганбай ТАЖИБАЕВ,
ООО «ЕРНАЗАР МЕТАЛ СТРОЙ» инженер начальник
E-mail: tajibaevturganbay_0120@gmail.com

ҚҚТФИТИ старший научный сотрудник доцент, т.н(Phd) Алланиязов.Д.У на основании обзора

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ ПРОЦЕССОВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ КВАРЦ-КАОЛИН-ДОЛОМИТ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Аннотация

При синтезе и разработке технологии производства стеклокристаллических материалов к их свойствам предъявляются особые требования. Такие материалы работают в довольно жестких условиях, в зависимости от которых они должны обеспечивать высокую износостойкость, химическую стойкость, механическую прочность, термостойкость и т.д. В данной работе представлены результаты исследования физико-химических и структурных процессов, происходящих при термообработке стекол системы кварц-каолин-доломит при получении пироксеновых ситаллов. В результате были выбраны ангренский первично обогащенный каолин марки АКС-30, доломит месторождения Гузар и жильный кварц месторождения Заргара, и построена трехкомпонентная диаграмма. Для выбора оптимальных составов стекол, кристаллизация которых позволила бы получать ситаллы с заданным фазовым составом, структурой и свойствами, была изучена плавкость стекол системы кварц-каолин-доломит.

Ключевые слова: Стекло, кварц, каолин, доломит, износостойкое, ситалл, диопсид, термообработка, система.

RESEARCH OF PHYSICO-CHEMICAL AND STRUCTURAL PROCESSES OF GLASSES OF THE QUARTZ-KAOLIN-DOLOMIT SYSTEM DURING HEAT TREATMENT

Abstract

In the synthesis and development of technology for the production of glass-crystalline materials, specific requirements are imposed on their properties. Such materials work in rather harsh conditions, depending on which they must provide high wear resistance, chemical resistance, mechanical strength, heat resistance, etc. This paper presents the results of a study of the physicochemical and structural processes occurring during the heat treatment of glasses of the quartz-kaolin-dolomite system during the preparation of pyroxene sitalis. As a result, Angren primary enriched kaolin, grade AKS-30, dolomite from the Guzar deposit, and vein quartz from the Zargara deposit were selected, and a three-component diagram was constructed. To select the optimal compositions of glasses, the crystallization of which would make it possible to obtain sitalis with a given phase composition, structure and properties, the fusibility of glasses of the quartz-kaolin-dolomite system was studied.

Key words: Glass, quartz, kaolin, dolomite, wear-resistant, sital, diopside, heat treatment, system.

КВАРЦ-КАОЛИН-ДОЛОМИТ ТИЗИМИ ШИШАЛАРИНИНГ ИССИҚЛИК ИШЛОВ БЕРИШ ВАҚТИДА ФИЗИК-КИМЁВИЙ ВА СТРУКТУРАВИЙ ЖАРАЁНЛАРИНИ ЎРГАНИШ

Аннотация

Шишакристалл материаллар ишлаб чиқариш технологиясини синтез қилиш ва ривожлантиришда уларнинг хоссаларига алоҳида талаблар қўйилади. Бундай материаллар юқори едирлишга қаршилик, кимёвий қаршилик, механик куч, иссиқликка қаршилик ва бошқаларни таъминлаши керак бўлган жуда оғир шароитларда ишлайди.

Ушбу мақолада пироксен таркибли ситалларини олишда кварц- каолин-доломит шишаларини иссиқлик билан ишлов бериш пайтида юзага келадиган физик-кимёвий ва структуравий жараёнларни ўрганиш натижалари келтирилган. Ангрэн бирламчи бойитилган АКС-30 маркали каолин, Ғузор конининг доломити ва Заргар конининг кварцлари ҳам ашё сифатида танланиб, уч компонентли диаграмма тузилди. Керакли фаза таркибли, белгиланган хоссаларга эга ситаллар олиш имконини берадиган шишаларнинг оптимал таркибларини танлаш учун кварц- каолин- доломит тизими шишаларининг эриш температураси ўрганилган.

Калит сўзлар: шиша, кварц, каолин, доломит, едирлиш, ситалл, диопсид, иссиқлик билан ишлов бериш, тизим.

Введение. При синтезе и разработке технологии производства стеклокристаллических материалов предъявляются конкретные требования к их свойствам. Такие материалы работают в достаточно жестких условиях, в зависимости от которых они должны обеспечить высокую износостойкость, химическую устойчивость, механическую прочность, термостойкость и др.

Перспективность получения анортитовых, диопсидовых и кордиеритовых ситаллов, обусловлено уникальностью физико-химических и механических свойств, приобретаемых материалами в процессе направленной кристаллизации, что даёт возможность их применения в качестве износостойких материалов в химической промышленности и машиностроении.

Литературный обзор. При создании новых разновидностей стекол исследования разных стеклообразующих систем играют особую роль.

Стеклообразующие системы представляют практический и теоретический интерес в плане получения новых стекол технического назначения и товаров широкого потребления.

Огромный вклад в разработку и внедрение новых стекол и стеклокристаллических материалов был внесен И.И. Китайгородским [1], фундаментальные работы которого послужили основой разработки промышленных технологий массового стекла, пеностекла, шлакоситаллов и других.

Большое значение в разработке теоретических основ синтеза ситаллов имеют работы, выполненные в МХТИ им. Д.И. Менделеева И.И. Китайгородским [1] Н.М. Павлушкиным и П.Д. Саркисовым [2-3] Р.Я. Ходаковской [4] и др., в которых рассмотрено влияние на процесс кристаллизации стекол стимулирующих добавок [5] и режимов термообработки.

Авторами [6-8] изучено стеклообразование в различных системах. Описано получение стекол в исследуемых системах. Приведены ИК-спектры стекол. Сделаны выводы об особенностях структуры стекол в зависимости от расположения катиона относительно структурообразующих полиэдров.

Методика исследования. Стекла синтезировали в силитовой печи с нагревателями из карбида кремния. Термообработки выполняли в электрических печах типа СНОЛ, точность поддержания температуры составляла $\pm 1^\circ\text{C}$. Качественный и количественный рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре рентгеновском общего назначения ДРОН - 2, излучение - $\text{CuK}\alpha$; рабочее напряжение и ток - 30 кВ и 20 мА, скорость вращения счетчика - 2 град/мин. Дифференциально-термический анализ (ДТА) выполняли на дериватографе фирмы МОМ. Скорость нагревания составляла 10 К/мин, масса навески в виде порошка - 1г, чувствительность гальванометра ДТА - 1/5, эталон Al_2O_3 , платиновый тигель.

Анализ и результаты. В данной работе представлены результаты исследования физико-химических и структурных процессов, протекающих при термической обработке стекол системы кварц-каолин-доломит при получении пироксеновых ситаллов.

Система $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ представляет научный и практический интерес с точки зрения синтеза на её основе ситаллов, обладающих высокой механической прочностью и химической устойчивостью благодаря свойствам основной кристаллическими фазами анортита и диопсида выделяющегося при кристаллизации стекол.

Для решения задачи получения пироксен содержащих ситаллов в системе $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ на основе природного сырья осуществлен выбор сырья - источника соответствующих оксидов по критерию содержания минимального количества сопутствующих примесей. В результате были выбраны каолин ангренский первичный обогащенный марки АКС-30, доломит Гузарского месторождения и жильный кварц месторождения Заргара и построена трехкомпонентная диаграмма[9].

Для выбора оптимальных составов стекол, кристаллизация которых позволила бы получить ситаллы с заданными фазовым составом, структурой и свойствами, изучена плавкости стекол системы кварц-каолин-доломит. Было исследовано 36 составов. Соотношение компонентов варьировали через 10 масс. %[10].

Результаты исследований показали, что наиболее тугоплавкие составы расположены в области с минимальным содержанием доломита, примыкающей к вершинам каолина и кварца. Наиболее легкоплавкие составы расположены в центральной области распространяющейся к стороне примыкающей к вершинам доломита и кварца.

Другим важным аспектом исследования диаграмм при синтезе новых стекол и стеклокристаллических материалов является исследование области стеклообразования[11].

Варку стекол осуществляли в электрических печах с силитовыми нагревателями в корундзитовых тиглях с объемом 100-300 г, со скоростью подъема температуры 300 град/ч. Температура варки стекла составляла 1450°C с выдержкой 1 час. Синтезированные стекла выливали на предварительно нагретую металлическую плиту.

Как показали исследования, в системе кварц-каолин-доломит имеется довольно обширная зона прозрачных стекол. Область стеклообразования при 1450°C ограничивается (% масс.): кварц - 10-50, доломит - 20-70, каолин - 10-70. Окраска исследуемых стекол изменяется от светло- до темно-зеленого цвета.

Для исследования возможности получения ситаллов с требуемыми характеристиками были выбраны составы стекол в системе кварц-каолин-доломит. Выбор данных составов стекол обусловлен выделением в них в качестве доминирующих кристаллических фаз анортита и диопсида.

Соотношения компонентов исследуемых стекол подбирали на основе диаграмм плавкости и области стеклообразования системы кварц-каолин- доломит так, чтобы выбранные стекла отвечали комплексу технологических требований: в первую очередь-это температура варки стекла, которая не должна превышать 1500°C , и низкое значение верхнего температуры кристаллизации(не выше 1100°C).

Процесс кристаллизации стекла общепризнанно включает две стадии. Первая стадия - образования центров кристаллизации - осуществляется выдержкой при температуре, оптимальной для этого процесса. На второй стадии изделия обжигают при температуре, наиболее благоприятной для роста кристаллов.

Для выбора оптимального состава стекла для синтеза ситалла с высокими физико-химическими свойствами были выбраны режимы кристаллизации, основываясь на данных дифференциально-термического анализа. Результаты дифференциально-термического анализа стекол приведены на рис. 1.

Режимы термической обработки стекол для осуществления процесса кристаллизации определены на основании результатов дифференциально- термического анализа (рис. 1 а, б) и представлены в табл. 1. На дериватограммах отмечено наличие двух экз - эффектов и одного эндозфекта, свидетельствующих о процессах выделения и роста кристаллических фаз [11, 12].

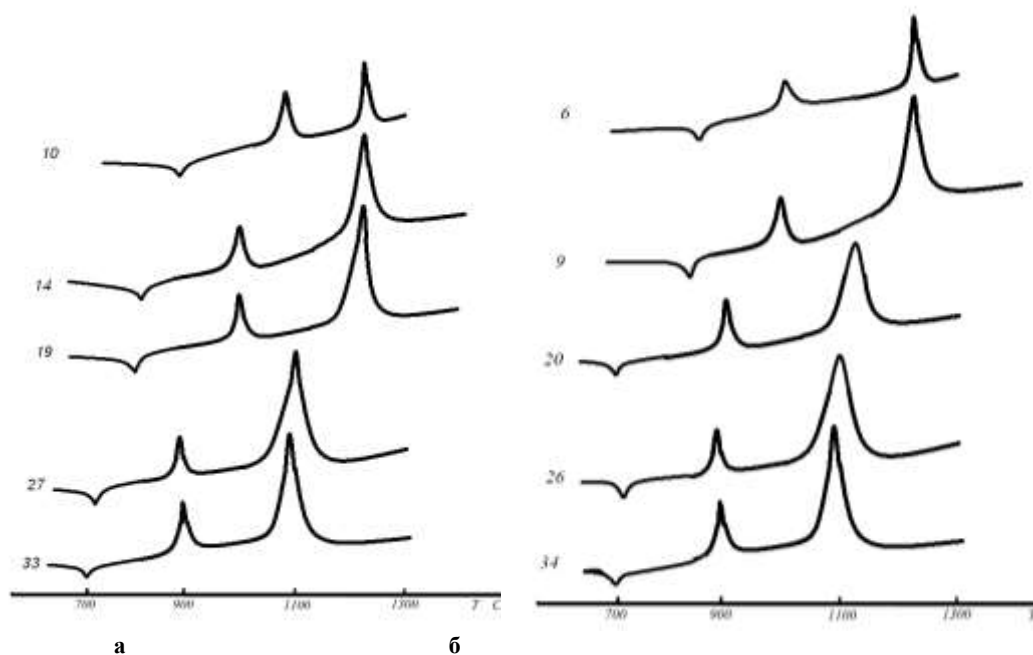


Рис.1. Термограммы стекол системы кварц-каолин-доломит.

Таблица 1

№ состава	Режим кристаллизации на I ступени		Режим кристаллизации на II ступени	
	Температура кристаллизации, °C	Продолжительность процесса, час	Температура кристаллизации, °C	Продолжительность процесса, час
6	900	1	1200	2
9	900	1	1200	2
10	900	0,5	1200	1,5
14	900	0,5	1200	1,5
19	900	0,5	1200	1,5
20	800	0,5	1150	1,5
26	800	0,5	1100	1
27	800	0,5	1100	1
33	800	0,5	1100	1
34	800	0,5	1100	1

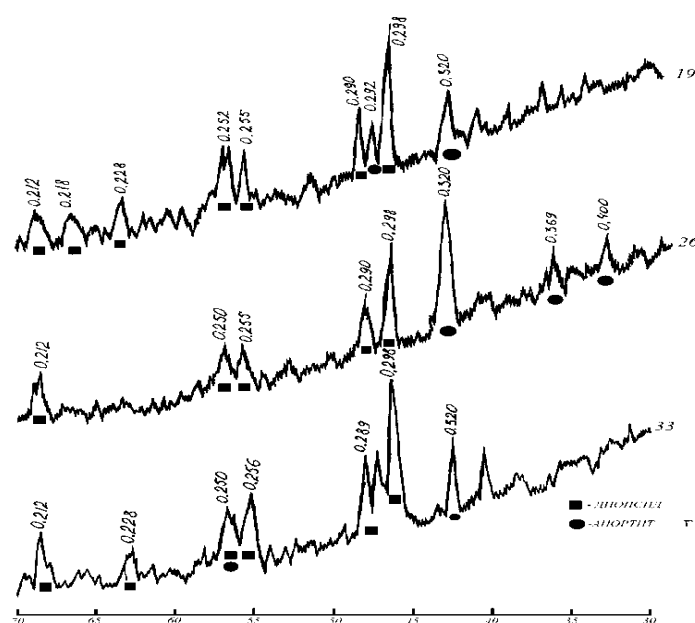


Рис .3. Дифрактограммы закристаллизованных стекол.

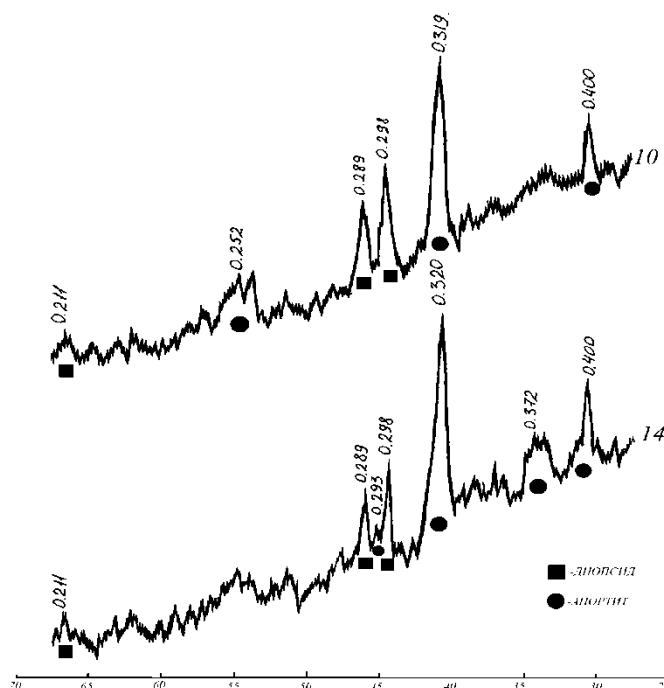


Рис.4. Дифрактограммы закристаллизованных стекол.

Как известно, физико-химические свойства стеклокристаллических материалов определяются в первую очередь фазовым составом и зависят от размера, состава, структуры и ориентации кристаллов, от содержания кристаллической фазы в материале, а также от его однородности.

Фазовый состав закристаллизованных стекол определяли рентгенографическим анализом (рис. 3, 4). Анализ полученных дифрактограмм выявил наличие кристаллических фаз анортита (3,20; 2,92; 2,50; 3,69; 0,40 Å) и диопсида (2,98; 2,90; 2,55; 2,52 Å). Области преобладающего содержания кристаллических фаз представлены на рис. 4.5.

Как видно из приведенных рисунков в закристаллизованных стеклах составов 19 и 33 преобладающей кристаллической фазой является диопсид, а в закристаллизованных стеклах составов 10, 14, – анортит.

Выводы и предложения. Исследованы диаграмма плавкости и область стеклообразования в псевдотройной системе кварц – каолин – доломит. Сырьевыми компонентами стекольных шихт служили природные материалы: жильный кварц месторождения Заргара, каолин Ангренский первичный обогащенный и доломит Гузарского месторождения. Определено, что при температуре 1450°C имеется довольно обширная область стеклообразования ограниченная составами (масс. %): кварц – 10-50, доломит – 20-70, каолин – 10-70. Получены бесцелочные стекла, которые отличаются относительно низким коэффициентом термического линейного расширения и повышенной термостойкостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Китайгородский И.И. Стекло и стекловарение. – М.: Стройиздат, 1950. – 416 с.
2. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. – М.: Стройиздат, 1979. – 351 с.
3. Павлушкин Н.М., Саркисов П.Д., Орлова Л.А. Шлакоситаллы. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1977. – 72 с.
4. Ходаковская Р.Я. Химия титаносодержащих стекол и ситаллов. М.: Химия, 1978. – 285 с.
5. Ходский Л.Г. Стеклообразование и некоторые физико-химические свойства стекол в системе $\text{ZnO-SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ /Химия и химическая технология/ Минск 1988-№2. – С. 115-119.
6. Андрущенко Е.С. Стеклообразование в системе $\text{PbO-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ /Пост.инж.стр.ин-т.1991-с 11./
7. Зинович А.И. Стеклообразование и свойства стекол в системе $\text{PbO- B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{- SiO}_2$ /Белорус. Техн.ин-т. Минск 1990 с 236-237./
8. Будов В.В. Стеклообразование и свойства стекол в системе $\text{BaO- ZnO-B}_2\text{O}_3$ /Пр-во и исслед. Стекла и силикат. матер.-1990-30-с 223-227./
9. Рузibaев Б.Р., Арипова М.Х., Синтез и исследование свойств стекол в системе кварц-каолин-доломит. Химия и химическая технология –Ташкент, 2006.-С 40-42.
10. Рузibaев Б.Р., Арипова М.Х., Синтез стекол в системе кварц-каолин-доломит// Стекло и керамика.-Москва.-2009. №11.-С12-14.
11. Берг Л.Г. Введение в термографию. – М.: Наук, 1969. – 269 с.
12. Иванова В.П., Касотов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов горных пород. – Л.: Недра, 1974. – 254 с.



УДК: 637.2.025

Хайит ТУРАЕВ,
Термиз давлат университети профессори, к.ф.д.
Абди САИДОВ,
Қариш муҳандислик-иқтисодиёт институти катта ўқитувчиси
Жасур ФАРМОНОВ,
Қариш муҳандислик-иқтисодиёт институти катта ўқитувчиси
E-mail: hhturaev@rambler.ru

ЎзМУ профессори, к.ф.д. Акбаров Ҳ.И. тақризи асосида

FACTORS NECESSARY TO SAVE SOLUTION IN OIL-EXTRACTION PLANTS

Abstract

In this article we consider the theoretical basis of extraction of oilseeds and soybeans by pressing and extraction: including the production of oil by pressing and extraction of cottonseed and soybeans, and the process of preparation of crushed oil from these oily seeds for oil separation and solvent gasoline used for extraction. description and the results of studies on the separation of solvent from mistsella and shrot.

Key words: organic solvent, gasoline, condenser, mistsella, cotton and soybean meal.

ФАКТОРЫ, НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ ЭКОНОМИИ РАСТВОРИТЕЛЯ В НЕФТЕДОБЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

Аннотация

В этой статье мы рассмотрим теоретические основы экстракции масличных семян и соевых бобов, включая производство масла путем прессования и экстракции семян хлопка и сои, а также процесс подготовки измельченного масла из этих маслянистых семян для отделения масла и растворителя бензина, используемого для экстракция, описание и результаты исследований отделения растворителя от мистеллы и шрота.

Ключевые слова: органический растворитель, бензин, конденсатор, мистелла, хлопок и соевый шрот.

ЁҒ-ЭКСТРАКЦИЯ КОРХОНАЛАРИДА ЭРИТУВЧИНИ ТЕЖАШ УЧУН ЗАРУР БЎЛГАН ОМИЛЛАР

Аннотация

Ушбу мақолада пахта чигити ва соя донини пресслаш ва экстракция усулида қайта ишлаганимизда: жумладан, пахта чигити ва соя донидан пресслаш ва экстракциялаш усулида мой ишлаб чиқарилганда, экстракциялаб мой олишнинг назарий асослари ва ушбу мойли уруғлардан олинган янчилмани мой ажратишга тайёрлаш жараёни ва экстракциялаш учун ишлатилган эритувчи бензинни тавсифи ва эритувчини мисцелла ҳамда шрот таркибидан ажратиш олиш бўйича олиб борилган изланишлар натижалари келтирилган.

Калит сўзлар: органик эритувчи, бензин, конденсатор, мисцелла, пахта ва соя шроти.

Кириш. Бугунги кунда экстракция усулида мой ишлаб чиқаришда, эритувчи сарфини камайтириш, факат иқтисодий самара берибгина қолмай, балки экология бузилишини ҳамда ёнғин ва портлаш хавфини олдини олишда муҳим омилдир. Чунки, республикамиздаги ёғ-мой корхоналарида ҳозирги кунда, асосан пахта чигитидан, шунингдек кунгабоқар уруғи, маҳсар дони ва соя донини қайта ишлаб, пресслаш ва экстракциялаш усулида мой ишлаб чиқарилмоқда.

Экстракция усулида мой ишлаб чиқариш жараёнида технологик жараёни тўғри ташкил этиш натижасида, эритувчи сарфини камайтириб экологияга зарар етказмасдан, шунингдек ёғ-экстракция корхоналарида портлаш ва ёнғин хавфини вужудга келтирувчи ҳолатлар бартараф этилади.

Мавзуга оид адабиётларнинг таҳлили (Literature review). Бунинг учун албатта ёғ-экстракция корхоналарида аввало эритувчини (экстракция бензини) буғланиш ҳарорати бошланиши билан буғланишнинг тугаши орасидаги фарқ имкон қадар камроқ бўлиши керак. Эритувчи таркибида қўшимча эритувчиларни бўлиши эритувчига танлаб эритишга қўйилган талабни бузилишига олиб келади [1].

Экстра бензин таркибидаги эритиш қобиляти юқори бўлган органик модда (бензол) эритилиши керак бўлмаган моддаларни эритиш натижасида ишлаб чиқарилаётган ёғ-мой маҳсулоти сифатининг бузилишига олиб келса, эритувчи таркибидаги буғланиш ҳарорати юқори бўлган органик моддалар, маҳсулот таркибида узоқ вақт сақланиб қолиши натижасида технологик жараёни узоқроқ вақт юқори ҳароратда ишлов бериш билан давом эттиришни талаб қилади [2].

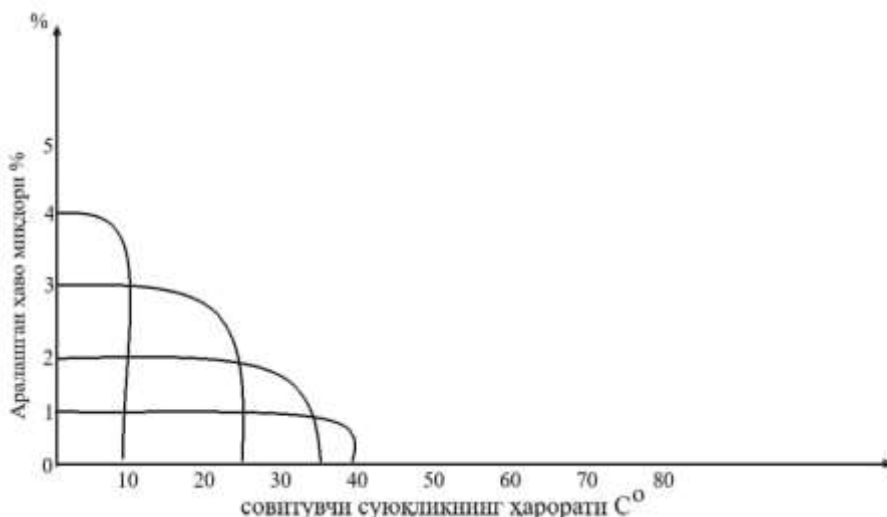
Ушбу ҳолатлар тайёр маҳсулотларнинг сифатига салбий таъсир қилиши билан бирга, эритувчини мезъидан ортиқ йўқолишига олиб келади. Юқорида қайд этилган салбий оқибатларга олиб келувчи омилларни бартараф қилиш учун, албатта эритувчининг сифати Давлат стандарти талаби даражасига жавоб бериши керак [3,4].

Тадқиқот методологияси (Research Methodology). Эритувчининг буғланиш ҳароратини бошланиши билан тугаши орасидаги фарқ имконият қадар қисқа бўлишига эришилганда ёғ-экстракция корхоналари учун экстракция ва ундан сўнг дистилляция, шротдан эритувчини буғлатиш жараёнида ишлатиладиган технологик буғ нейтрал куруқ бўлганда жараён вақтининг қисқариши, шунингдек ишлаб чиқарилаётган маҳсулотнинг миқдори ва сифатига салбий

таъсир қилувчи моддалар ҳосил бўлмаслигига эришилади. Экстракция жараёни керакли даражадаги қолдиқ босимда олиб борилиши, ускуналарга ташқаридан ҳавони сўрилишини бартараф қилиш, буғланган эритувчи буғи ва сув буғини совутгич (конденсатор) га берилишини таъминлаш зарур. Статик босим таъсирида эритувчини юқори концентрацияли мисцелла таркибида сақлаиб қолишини бартараф қилиш, эритувчи йўқотилишини камайтириш муҳим омиллардан ҳисобланади. Шунингдек совутувчи конденсаторларни ишчи ҳолатга келтириш даврида, ҳоҳ у сув билан совутилиувчи ёки ҳаво билан совутилиувчи конденсатор бўлсин, қурилмани ишга туширишдан олдин конденсатор ичидаги ҳавони конденсаторга ўрнатилган махсус ҳаво чиқаргич крани орқали чиқариб юбориш керак, акс ҳолда конденсаторнинг ичидаги ва технологик тизимдан йиғилиб келган ҳаво конденсаторнинг совутувчи қисмларига ўтириб қолиб, иссиқлик алмашилиш жараёнини пасайтириб юборади, бу эса иссиқлик алмаштиргичнинг фойдали иш коэффициентини камайишига олиб келади, натижада жараён иқтисодий самарасиз бўлиб чиқади. Оқибатда абсорбцион қурилмаларга эҳтиёж ортиб кетади.

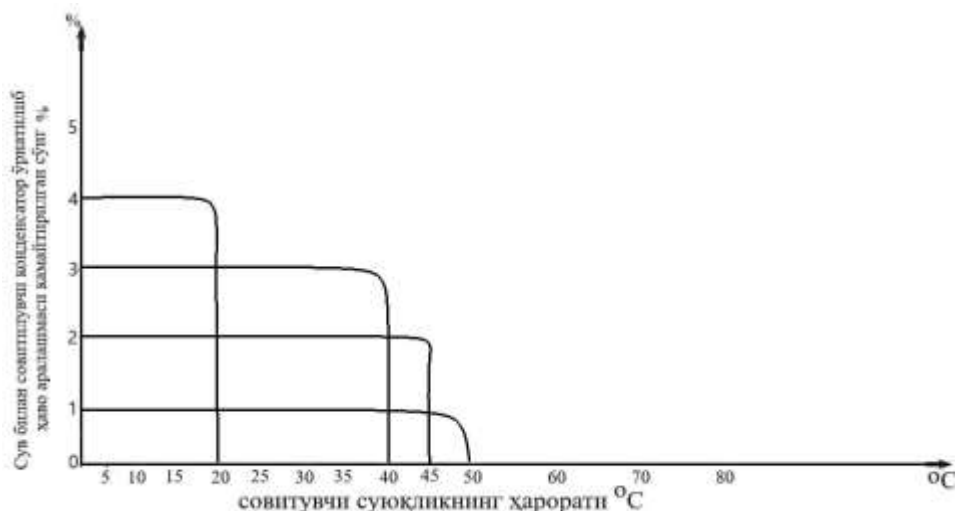
Таҳлил ва натижалар (Analysis and results). Ушбу усул эритувчини регенерация қилишнинг мураккаб усулидан фойдаланишни келтириб чиқаради.

Шунинг учун эритувчини регенерация қилиш самарадорлигини ошириш мақсадида совитгичларда регенерация қилинаётган газлар таркибини тозаллигига эътибор бериш керак, акс ҳолда иссиқлик алмашинувчи юзага регенерация қилинаётган газ таркибидаги аралашмалар совутувчи юзани қоплаб қолиши ҳисобига иссиқлик алмаштиргични фойдали иш коэффициентини 30-40 % ҳаттоки, 50-60 % гача камайтириб юбориш мумкин. Натижада технологик жараёни таъминлаш учун совитгични совитиш юзасини оширишни талаб қилади, бу эса иқтисодий жиҳатдан самарасиздир. Шунинг учун регенерация қилинаётган эритувчи (экстра бензин) буғини суюқликка айлантиришда совитилиб суюқликка айлантирилаётган эритувчи буғини скрубеларда эритувчи буғи таркибидаги қаттиқ модда заррачалари ва суюқликка айланиш ҳарорати биз ажратиб олишимиз зарур бўлган эритувчини суюқликка айланиш ҳароратидан фарқ қиладиган газларни ажратишга эътибор қаратиш керак.



1-расм. Аралашган ҳаво миқдорининг совитувчи суюқликнинг ҳароратига боғлиқлиги

1-расмда совитилиб суюқликка айлантирилаётган эритувчи (экстра бензин) буғлари, бошқа газ аралашмалари ва аралашма газлар таркибидаги қаттиқ заррачалардан тозаланмасдан совитгичга бериш ҳолати кўрсатилган. Ушбу ҳолатда газ ҳолатдаги эритувчини суюқликка айлантириш учун, паст ҳароратга эга бўлган совитувчи талаб қилинганлигини кўрамиз.

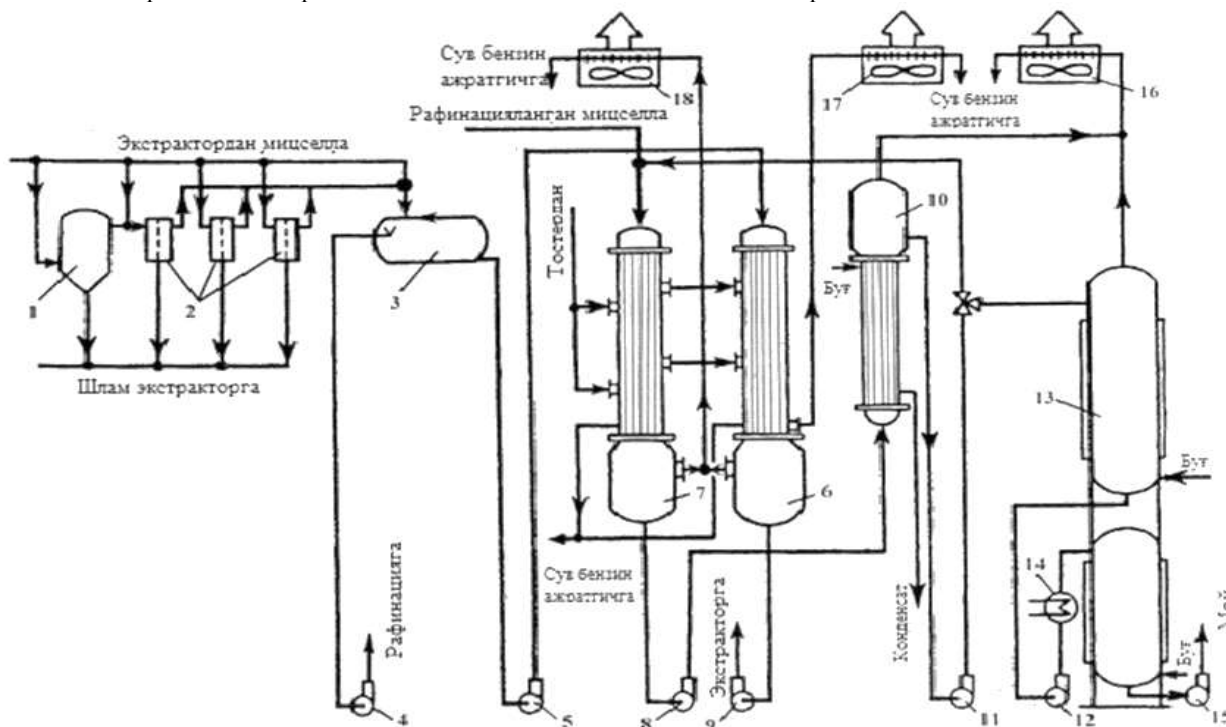


2-расм. Совитувчи конденсатор ўрнатилгандан кейинги ҳолатда аралашган ҳаво миқдорининг совитувчи суюқликнинг ҳароратига боғлиқлиги

2-расмда эса регенерация қилинаётган бензин буғи унинг таркибида бўлган бошқа газлардан скрубера суюқликка айланиш ҳарорати эътиборга олинган ҳолда бошқа газлар ва газ таркибидаги майда заррачалардан тозаланиб сўнг совитгичга эритувчи сифатида фойдаланган бензин буғини суюқликка айланиши учун, биринчи расмдагига нисбатан юқори ҳароратли совитувчидан фойдаланилган ҳолда ҳам регенерация қилиш жараёни амалга оширилиши мумкинлигини кўрамыз.

Ушбу юқорида қайд этилган ҳолатдан келиб чиқиб, газларни регенерация қилишдан олдин аралашмаларни ажратиб олишимиз зарур бўлган газ таркибидан чиқариб юборганимизда, саноатда совитувчи сифатида фойдаланилаётган совитувчи қурилмаларни совитиш юзасини камайтириш ёки совитувчи агентни совуқлик ҳарорати паст бўлмаган совитувчи агентлар ёрдамида ҳам амалга оширишга ҳам имкон беради. Бу эса иқтисодий самарадорликка олиб келади.

Шунингдек, эритувчини маҳсулот таркибидан, тўлиқ ва ўзгаришсиз ажратиб олиш учун, ишлатиладиган технологик буғ техник талабларга жавоб бериши, нейтрал ва қуруқ бўлиши керак, акс ҳолда олинадиган тайёр маҳсулот сифатининг ўзгаришига олиб келади. Мисцеллани дистилляция қилишда охириги босқичда ҳамма технологик тизимларда ҳам ректификацион қурилмани қўллаш самарали бўлавермайди. Дистилляция жараёнида дистиллятордан буғлатилган эритувчи ва бошқа учувчан моддаларни буғлатгичга қайтиб тушмаслиги таъминланиши керак. Технологик тизим таркибига кирувчи аппаратларни кучсиз қолдиқ босим остида ишлаши таъминланганда унга ташқаридан ҳавонинг сўрилиши ва аппаратдан эритувчи буғларини ташқарига чиқиши оптималлашади. Яъни қолдиқ босим буғлатиш қурилмаларида 20÷30 КПа бўлган қолдиқ босим бошланғич буғлаш қурилмалари учун меъёрдаги қолдиқ босим ҳисобланади. Совутганда конденсатга айланиши кийин бўлган, шунингдек ҳаво билан аралашиб қолган эритувчи буғларини регенерация қилиш қийинлашади. Агар қолдиқ босим меъёрдан чуқур бўлса аппаратга ҳаво сўрилади, натижада эритувчи буғлари ҳаво билан аралашиб қолиши оқибатида совутилганда конденсатга айланиши кийин бўлган ҳаво ва эритувчи буғлари аралашмаси ҳосил бўлади, бу эса совутганда конденсатга айланмайдиган газ ҳосил бўлишига олиб келади. Агар аппаратдаги босим меъёрдан юқори бўлса эритувчи буғланиши натижасида аппаратнинг зич ёпилмаган қисмлари (люк, кузатув ойнаси, айланувчи) валларидан зичланмаган герметикловчи резиналаридан эритувчини буғлашиб чиқиши ҳисобига, унинг қўп йўқолишига олиб келади, қолган эритувчи буғларини абсорбцион қурилмалар ёрдамида ажратиб олиш ёки эритувчи буғларини экстракторга бериладиган кунжарага, экстракторга юқловчи бункерга бериш орқали ютилишини амалга ошириш мумкин (3-расм). Шунингдек, экстракция усулида олинган мисцеллани дистилляция қилиш жараёнида босқичма-босқич эритувчини буғлатишни қолдиқ босим остида амалга оширилиши, ишлаб чиқарилаётган экстракция мойининг сифат кўрсаткичларини юқори даражада сақлаб қолган ҳолда ректификация усулини қўллаш дистилляция жараёни учун ишлатиладиган технологик буғнинг миқдорини камайтиришига ва ишлаб чиқариладиган экстракция мойини дистилляциялаш вақтининг қисқаришига олиб келади.



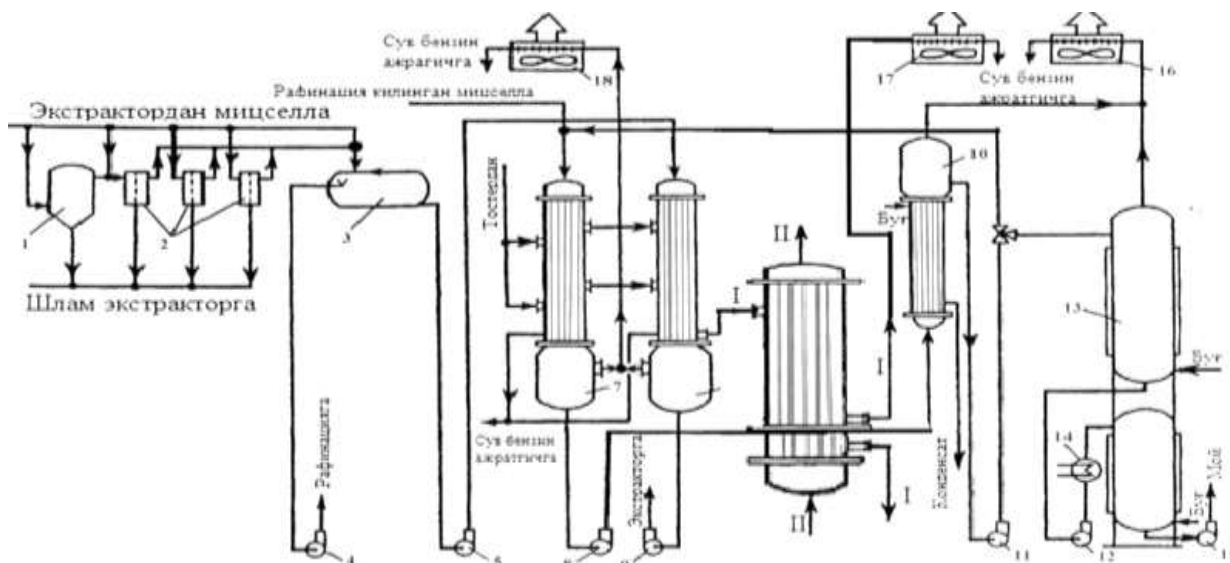
3-расм. Тўрт босқичли дистиллятор қурилмасининг технологик схемаси

Ғарбий Германияни “Ekstexnik” фирмаси томонидан ишлаб чиқарилган экстрактор Республикамизни айрим ҳудудларида ўрнатилиб ишга туширилган, экстракция цехи ва унинг таркибига кирувчи барча ускуналар бир бутунлигича битта системани ташкил қилади. Ушбу тизим хусусан Қашқадарё вилоятини Косон шаҳрида ўрнатишга.

Косон ёғ-экстракция корхонаси мисолида кўрганимизда корхона қурилиб ишга туширилгач, бир неча йилларга қадар 1 тонна пахта чигитини экстракциялаб мойини олиш учун 10-10,5 кг экстракция бензин сарфланиб ишлатилган [5].

Бунинг асосий сабаби бизнинг Республикамизни ёз мавсумидаги иссиқ иқлими бўлса, иккинчи томондан цехнинг совутиш системасининг қуввати етарли даражада эмаслиги эди.

Экстракция цехида экстра бензин миқдорини Республикамиздаги ёғ-мой экстракция корхоналарининг техник ҳолатини ўрганиб 1 тонна пахта чигитини қайта ишлаш учун сарфланадиган экстра бензин ва сув бугларини суюқликка айлантиргунга қадар экстракция цехи ускуналарида, қолаверса бутун системада эритувчи бугининг босими ортиб, экстра бензин ҳиди бутун корхона ҳудуда тарқалар, хаттоки корхона ҳудудидан ташқарида ҳам сезилар эди (4-расм).



4-расм. Тўрт босқичли дистиллятор қурилмасининг такомиллаштирилган технологик схемаси

Хулоса ва тақлифлар (Conclusion/Recommendations). Қайд этиб ўтилган экстра бензини меъёридан ортиқ йўқолишини олдини олиш ва ёғ-экстракция корхоналарининг экстракция цехида ва қолаверса корхона ҳудудидан ёнғин ва портлаш хавфини олдини олиш мақсадида, экстракция цехини тостердан борадиган экстра бензин буғи ва сув буғини I ва II босқич дистилляторга ўз иссиқлигини бериб, ҳаво конденсаторига совутиш учун кетаётган газ линиясига совутиш юзаси $F_{юз}=373 \text{ м}^2$ бўлган айланма сув билан совутиливчи конденсатор ўрнатилгандан сўнг, системада қолдиқ босим етарли даражада пасайишига эришилди. Натижада корхонада эритувчи сарфини камайтириш ҳисобига иқтисодий самарадорликка эришилиши кузатилди.

АДАБИЁТЛАР

1. Қодиров Й.Қ., Равшанов Д.А., Юнусов О.Қ. Ўсимлик мойлари ишлаб чиқариш технологияси. Тошкент "Иқтисод-молия" 2014.-167-204 б.
2. Гольдовский А.М. Теоретические основы производства растительных масел. Пищепромиздат. М.: 1958. -с. 200-258.
3. Салимов З., Тўйчиев И. Химиявий технология процесслари ва аппаратлари "Ўқитувчи нашриёти" 1987.-173-184 б.
4. Копейковский В.М. Технология производства растительных масел "Легкая и пищевая промышленность" М.: 1982 -с. 310-317.
5. Саидов А., Фармонов Ж. Факторы повышения производства растительного масла // Universum: технические науки. Выпуск: 5(86) Май 2021 Часть 3 М. 2021-с. 87



УДК: 543.251:541.25:541.13:541.8

Мақсуд САЙФИЕВ,
Ўзбекистон Миллий университети стажёр-ўқитувчиси
E-mail: msayfiyev351@gmail.com
Дилшод ЗИЯЕВ,
Ўзбекистон Миллий университети стажёр-ўқитувчиси
E-mail: Dil_analitik@mail.ru
Наргиза АТАКУЛОВА,
Ўзбекистон Миллий университети мустақил изланувчиси
Достон ХЎЖАҚУЛОВ,
Камола ДОНИЕВА,
Қариш давлат университети мустақил тадқиқотчиси

Ўзбекистон Миллий университети доцент Рўзметов У.У тақризи асосида

DETERMINATION OF ZINC AND COPPER(II) IONS FROM THE SOIL BY THE INVERSION VOLTAMMETRIC METHOD

Abstract

Purpose: selection of optimal conditions for inversion voltammetric determination of heavy and toxic metal ions in soil and development of inexpensive inversion voltammetric methods of expressiveness, sensitivity, selectivity and cost.

Originality: inversion voltammetric methods were recommended for the determination of zinc and copper(II) ions from the soil simultaneously at different concentrations in the presence of new background electrolytes.

Results: the optimal concentration of the background electrolyte used for the determination of zinc and copper (II) ions from the soil composition, the influence of the pH medium of the solution on the peak height during the analysis were studied, and optimal potentials for the determination of zinc and copper (II) ions by the inversion voltammetric method were selected. Based on the above studies, a new method of inversion voltammetric determination of zinc and copper (II) ions from the soil composition using selected parameters was developed. The developed method was used in the analysis of various real samples.

Key words: trace element, soil, zinc, copper(II), background electrolyte, inversion voltammetry, neighboring cations, buffer connection.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ЦИНКА И МЕДИ(II) ИЗ ПОЧВЫ ИНВЕРСИОННЫМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Аннотация

Цел: выбор оптимальных условий инверсионного вольтамперометрического определения ионов тяжелых и токсичных металлов в почве и разработка недорогих инверсионных вольтамперометрических методов экспрессности, чувствительности, селективности и стоимости.

Научная новизна: были рекомендованы инверсионные вольтамперометрические методы определения ионов цинка и меди(II) из почвы одновременно в разных концентрациях в присутствии новых фоновых электролитов.

Результаты: была изучена оптимальная концентрация фонового электролита, используемого для определения ионов цинка и меди (II) из состава почвы, влияние среды pH раствора на высоту пика во время анализа, и были выбраны оптимальные потенциалы для определения ионов цинка и меди (II) инверсионным вольтамперометрическим методом.

На основе вышеуказанных исследований был разработан новый метод инверсионного вольтамперометрического определения ионов цинка и меди (II) из состава почвы с использованием выбранных параметров. Разработанный метод был использован при анализе различных реальных образцов.

Ключевые слова: микроэлемент, почва, цинк, мед(II), фоновый электролит, инверсионная вольтамперометрия, соседние катионы, буферное соединение.

РУХ ВА МИС(II) ИОНЛАРИНИ ИНВЕРСИОН ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИК УСУЛДА ТУПРОҚ ТАРИКИБИДАН АНИҚЛАШ

Аннотация

Мақсад: тупроқ таркибидаги оғир ва захарли металл ионларини инверсион вольтамперометрик усулда аниқлашнинг мақбул шароитларини танлаш ва экспресс, сезгир, селектив ва таннархи арзон инверсион вольтамперометрик усулларни ишлаб чиқиш.

Илмий янгилиги: рух ва мис(II) ионларини тупроқ таркибидан бир вақтнинг ўзида турли хил концентрацияларда янги фон электролитлари иштирокида аниқлашнинг инверсион вольтамперометрик усуллари тавсия қилинди.

Натижалар: рух ва мис(II) ионларини тупроқ таркибидан аниқлашда фойдаланиладиган фон электролитининг мақбул концентрацияси, анализ олиб боришда чўққи ба ландлигига эритма pH муҳитини таъсири ўрганилди ва инверсион вольтамперометрик усулда рух ҳамда мис(II) ионларини аниқлашнинг мақбул потенциаллари танлаб олинди. Юқоридаги ўрганишлар асосида танлаб олинган параметрлардан фойдаланилган ҳолда рух ва мис(II) ионларини тупроқ

таркибидан инверсион вольтамперометрик аниқлашнинг янги усули ишлаб чиқилди. Ишлаб чиқилган усул турли хил реал намуналар таҳлилида қўлланилди.

Калит сўзлар: микроэлемент, тупроқ, рух, мис(II), фон электролити, инверсион вольтамперометрия, ёндош катионлар, буфер аралашма.

Кирриш. Бугунги кунга келиб аҳоли сонининг кескин ортиши саноат ишлаб чиқаришнинг қўпайишига олиб келмоқда. Бу эса ўз навбатида саноат заводлари ва ишлаб чиқариш объектларидан ажралиб чиқаётган турли хил чиқиндилар миқдорининг кескин ортишига сабаб бўлмоқда. Шу боисдан ҳам атроф муҳит объектлари ҳисобланган тупроқ, сув ва ҳаво таркибидаги оғир захарли металлларнинг миқдорини ортиб кетишини олдини олиш ва уларнинг миқдорини аниқлаш долзарб масалалардан бири ҳисобланади. Биз биламизки, айрим оғир захарли металлларимиз микроэлементлар синифига киради ҳамда микроэлементлар инсонлар, ҳайвонлар ва ўсимликлар организмиде кам миқдорда учрасада тирик организм ривожланиши учун муҳим аҳамиятга эгадир. Ўсимликларга ўсиш ва ривожланиш учун ўзлаштириладиган асосий элементлардан ташқари жуда оз талаб қиладиган биоэлемент ҳам керак. Ҳозирги вақтда марганец, мис, рух ва молибден каби биоэлементлар ўсимликларнинг унумдорлигига самарали таъсири яхши ўрганилган[1-3].

Ўсимликлар таркибида бу элементлар етарли бўлганда ўсиш ва ривожланиш фаоллашади, касалликларга ва ташқи шароитнинг ноқулай омиллари таъсирига чидамлилиги ортади. Шунинг учун ҳам тупроқда бу элементлар етмаганда, уларнинг ўғитларидан фойдаланиш умумий самарадорликни оширади[4-5]. Ўғит сифатида бу элементларнинг сувда яхши эрийдиган тузларидан ёки таркибида ўзлаштириладиган микро элемент бўлган чиқиндиларидан фойдаланиш мумкин.

Барча ўсимликларнинг ўсиши ва ривожланишида баъзи элементлар, шу жумладан мис, темир ва рух жуда оз миқдорда талаб қилинади, аммо улар протез гуруҳлари ёки маълум фермент тизимларининг коферментлари таркибига кирганлиги учун зарурдир. Ферментларнинг оз миқдорда ишлаши учун зарур бўлган баъзи элементлар, масалан, бор, мис ва рух юқори концентрацияларда жуда захарли ҳисобланади. Мис – полифенол оксидаза ва аскорбин оксидаз оксидловчи ферментларнинг бир қисмидир. Мис иони ўсимликларнинг иссиқлик, қурғоқчилик ва совуққа чидамлилигини оширади, ҳамда хлорофилл ҳосил бўлишига ёрдам беради. Шу билан бирга мис ионининг етишмаслиги билан ҳужайралар бўлиниши ва ўсимликларнинг ўсиши ёмонлашади ва ҳосил бўлган барглар сарғиш-яшил рангга эга бўлади, секин-аста қуриydi ва тўкилиб кетади. Мева ва цитрус экинлари, узум, маккажўхори, соя, зигир, помидор, жўхори, дуккакли ўсимликларда мис иони ўсимликнинг ривожланишига сезиларли равишда таъсир кўрсатади. Мис ионининг етишмаслиги уруғларнинг етарли даражада ривожланмаслигига, гуллашнинг кечикишига ёки умуман гулламаслигига, модда алмашинувининг бузилишига сабаб бўлади[6-7]. Агар мис ионининг миқдори аксинча қўпайиб кетса хлороз ва ёш баргларнинг некрози пайдо бўлади, томирлар яшил бўлиб ўсимликларнинг ўсишининг сустлашиши, барглар нотўғри шакилга эга бўлиши ва тез тўкилиши юзага келади, шу сабабдан ҳам бугунги кунда мис ионининг тупроқ таркибидаги миқдорини аниқлаш ва назорат қилиш муҳим аҳамиятга эга[8].

Юқоридаги муаммоларни ҳисобга олган ҳолда мис(II) ва рух ионларининг миқдорини аниқлаш ҳамда назорат қилиш учун юқори сезгирликка эга, қулай, танлаб таъсир этувчанлиги юқори, бир намуна таркибидан бир вақтнинг ўзида бир неча ионларни аниқлаш имконига ва тан нархи арзон бўлган усулни танлаб олиш талаб этилади. Бунга тупроқ таркибидаги мис(II), рух ва ёндош ионлар миқдорини мунтазам назорат қилишни тақозо этади. Келтирилган талабларга инверсион вольтамперометрия усули тўлиқ жавоб беради. Инверсион вольтамперометрия усули бугунги кунда тупроқ намуналари ва атроф-муҳит объектлари анализини амалга оширишда кенг қўлланилмоқда, чунки ушбу усулнинг қуйи аниқлаш чегарасининг юқорилиги, бир вақтнинг ўзида ҳам сифат ҳам миқдорий таҳлилни амалга ошириш имкони борлиги, тезкорлиги ва таннархи арзонлиги билан бошқа усуллардан афзалроқ ҳисобланади, шу сабабдан ҳам бизнинг тадқиқот ишимизда инверсион вольтамперометрия усулидан фойдаланилди[9].

Тажриба қисми. Материаллар ва методлар. Анализ натижалари графит асосидаги электрохимий сенсор, тўйинган калий хлоридли солиштирма электрод, ҳамда катта юза сатҳига эга ёрдамчи графит электродидан тузилган электролизёр, ҳамда компьютер билан таъминланган ABC-1.1 қурилмаси ёрдамида қайд қилинди. Бундан ташқари тадқиқот ишида аналитик тарозилар: Analytical balance – FA2204N ва ACZET PVT LTD CY 224C; Швейцарияда ишлаб чиқарилган pH метр pH/Mv/TEMP m FiveEasy F20 ва магнитли аралаштиргич MS-H280-Pro қурилмаларидан фойдаланилди.

Бизнинг ушбу тадқиқот ишимизда анализни амалга оширишдан аввал намуна олиш ва намунани тайёрлашни амалга оширишимиз лозимдир. Бунинг учун ер юзасини текис қисмидан 1м² майдондан 20 см қалинликдаги қисми ажратиб олинади ва олинган намуна яхшилаб аралаштирилиб ундан 25 гр намуна олинади. Бунда намуна олиш талабларига риоя қилиш лозим.

Олинган тупроқ намунаси 108° С да қурилади ва олинган куруқ масса чинни ховончада яхшилаб майдаланади. Ҳосил бўлган ўта майда ҳолдаги тупроқдан аналитик тарози ёрдамида 5 гр торгим олинади ва аммоний атцетатнинг концентрланган эритмаси ва бидистилланган сув билан 1:1 нисбатдаги аралашмасида 2-3 соат давомида магнитли аралаштиргичда аралаштирилади. Ҳосил бўлган эритма филтрланиб ундан анализ учун 5 мл (турли ҳудудларнинг тупроқ намуналарига қараб турли хил ҳажимда олинади) олиниб 20 мл суюлтирилган фон электролит эритмаси иштирокида анализ қилинади. Бунда анализ учун неча мл намунаолинса фон электролит эритмасидан шундай ҳажимда олиш керакки умумий ҳажм 25 мл га тенг бўлсин (намуна ҳажми + фон электролит эритмаси = 25 мл).

Мис(II) ва рух ионларининг стандарт эритмалари “Золотое руно” ЎзДСН асосида тайёрланди ҳамда тадқиқотимизда керак бўладиган ёндош ва ҳалакит берувчи бегона ионлар эритмалари сувда эрувчан тузларининг бидистилланган сувда эритиш ёрдамида тайёрланди. Инверсион вольтамперометрик усулда қайси ионни аниқлашимиз керак бўлса ўша ионнинг стандарт бидистилланган сувда суюлтириш орқали тайёрлаб олинади.

Натижалар таҳлили. Тупроқ таркибида рух ва мис(II) ионлари қўп ҳолларда биргаликда учрайди. Инверсион-вольтамперометрик усулда рух ионларини аниқлашга мис ионларини сезиларли равишда таъсир кўрсатади, сабаби қўпгина ҳолларда рух иони билан мис(II) ионларининг арадашмалари анализ қилинганда мис ионлари рух ионларидан олдинроқ оксидланиш – қайтарилиш жараёнига учраб электрод юзасига ўтириши ва бунинг натижасида рух

ионларининг тўлиқ электрод юзасига йиғилмаслигини кузатишимиз мумкин. Бунинг олдини олиш мақсадида рух ионини инверсион-вольтамперометрик аниқлашда фон электролитини тўғри танлаш орқали амалга ошириш мумкин ва анализ қилинадиган эритмага аммоний атцетат тузи эритмасидан қўшиш лозим бўлади.

Бунинг учун биз турли миқдор ва табиатга эга бўлган фон электролитларидан фойдаландик: HCl, HBr, HClO₄, H₃PO₄, HNO₃, H₂SO₄, Na₃B₄O₇ ва H₂SO₄. кислоталари. Фон электролит сифатида ишлатилаётган ушбу эритмалар тегишли тузларни бидистилланган сувда эритиш орқали ва буфер эритмаларни аналитик кимё қўлланмасидан фойдаланиб тайёрланди [10]. Олинган натижалар 1 ва 2-жадвалларда келтирилган.

1-жадвал

Рух ионини Cu(II) иштирокида биргаликда аниқлашда фон электролитнинг таъсири
($t.o.=2,5$ мкА, $t_n=90$ с, $C_{Zn}=0,3$ мг / дм³, $C_{Cu}=0,25$ мг / дм³)

Фон электролити табиати ва концентрацияси	Zn		Cu(II)	
	E_m , мВ	$I_{пик}$, мкА	E_m , мВ	$I_{пик}$, мкА
0,4 М HBr	-850	6.1	-250	6.18
0,2 М HCl	-1000	8.12	-400	9.12
0,3 М Na ₃ B ₄ O ₇	-1200	16.36	-420	11.36
0,2 М HClO ₄	-1050	9.14	-450	8.14
0,1 М H ₃ PO ₄	-830	6.6	-130	5.6
0,2 М HNO ₃	-760	5.85	-110	4.75
0,3 М H ₂ SO ₄	-700	6.82	-300	7.32

2-жадвал

Бриттон-Робинсон буферининг турли хил pH қийматларини рух ва мис(II) ионини аналитик сигналига таъсири
($t.o.=2,5$ мкА, $t_n=90$ с, $C_{Zn}=0,3$ мг / дм³, $C_{Cu}=0,25$ мг / дм³)

Топилди Zn, Cu(II) (P=0,95; n=3)								
pH	3	4	5	6	7	8	9	10
h_{Zn} , мм	13	14	25	18	15	14	14	14
h_{Cu} , мм	11	13	22	15	13	12	12	12

Олинган натижалардан кўриниб турибдики, рух ва мис(II) ионини аниқлашда энг мақбул фон электролити 0,3 М Na₃B₄O₇ ҳамда pH=5 экан. Биз кейинги ишларимизда айнан шу pH=5 шароитда 0,3 М Na₃B₄O₇ фон электролитидан фойдаландик.

Рух ва мис(II) АС орқали аниқлашнинг энг яхши мақбул шароитларини танлаб олиш ва олинган экспериментал маълумотларни тўғрилиги ва ишончлигини рух ва мис(II) ионларини ҳар хил концентрацияларида аниқлашлар олиб бормай туриб айтиб бўлмайди. Ўрганилаётган металлларни аниқлаш бўйича ишлаб чиқилган усулларнинг аниқлигини баҳолаш мақсадида қуйдаги 3-жадвалларда олинган натижаларни параллел солиштиришлар билан кўрсатилган.

3-жадвал

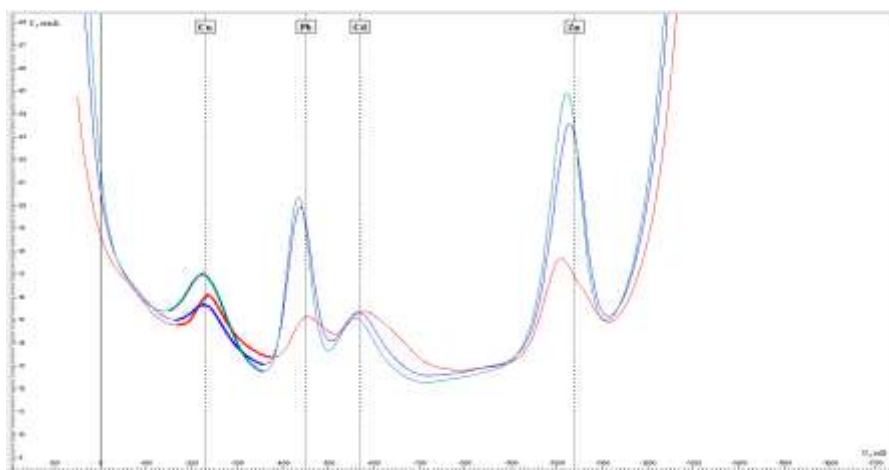
Инверсион-вольтамперометрик усулда рух ва мис(II) ионини турли миқдорларда ўзининг индивидуал эритмаларида аниқлаш натижалари
($t.o.=2,5$ мкА, $t_{Zn, Cu}=90$ с.)

№	Ион	Киририлди ион, мкг	n	S	S _r
1	Zn	2,0-16,0	5	0,082-0,149	0,041-0,078
2	Cu(II)	1,0-8,0	5	0,064-0,168	0,053-0,109

Келтирилган натижалардан шуни хулоса қилиш мумкинки, рух ва мис(II) ионларини уларнинг индивидуал эритмаларида аниқлашда анча яхши натижаларга эришилди, чунки барча ҳолларда нисбий стандарт четланиш (S_r) рух учун 0,078, мис(II) ионлари учун 0,109 дан ошмаганлиги кузатилди, бу эса систематик хатоликларнинг йўқлигини ва биз ишлаб чиққан усулнинг тўғрилигини, ҳамда қайта такрорланувчанлигини кўрсатади.

Кейинги олиб борилган тадқиқот ишларимизда ишлаб чиқилган усулдан фойдаланиб турли хил тупроқ намуналари таркибидан рух ва мис(II) ионларини микро миқдорларда аниқлаш ишлари олиб борилди. 1-расмда рух ва мис(II) ионини микро миқдорларда тупроқ намуналари таркибидан инверсион вольтамперометрик аниқлаш натижалари келтирилган.

1-расмда рух ва мис(II) ионларини тупроқ намуналари таркибидан ҳалақит берувчи ёндош катионлар билан биргаликда аниқлашда фон электролити, анализ вақтини ва электролизда ток оралигини тўғри танлаш орқали биз ишлаб чиққан усул ёрдамида бир вақтда аниқлаш мумкинлигини кўришимиз мумкин.



1-Расм. Рухм ва мис(II) ионларини тупроқ таркибидан инверсион вольтамперометрик усулда графит асосидаги электрохимёвий сенсор ёрдамида аниқлаш

Хулоса. Ушбу тадқиқот ишида рух ва мис(II) ионларини турли хил тупроқ намуналари таркибидан микроикдорларда инверсион вольтамперометрик усулда аниқлашнинг макбул шароитлари ишлаб чиқилди. Бунда биринчи навбатда рух ва мис(II) ионларини биргаликда аниқлашда фон электролити концентрацияси ва табиати ўрганилди ва энг яхши натижаларга $pH=5$ бўлган $0,3 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ фон электролитидан фойдаланилганда эришилди. Кейинги ишларимизда биз танлаб олган фон электролитидан фойдаланган ҳолда турли хил тупроқ намуналари таркибидан рух ва мис(II) ионларини инверсион вольтамперометрик аниқлашлар амалга оширилди.

Олинган натижалардан кўриниб турибдики рух ва мис(II) ионларини турли хил тупроқ намуналаридан аниқлашда усулнинг танлаб таъсир этувчанлиги, сезгирлиги, ҳамда нисбий стандарт четланиши $0,33$ дан ошмаганлиги, бу эса реал тупроқ намуналари таркибидан мис ионини аниқлаш имконини беради.

АДАБИЁТЛАР

1. Кузубова Л.И., Шуваева О.В., Аношин Г.Н. Элементы-экотоксиканты в пищевых продуктах. Гигиенические характеристики, нормативы содержания в пищевых продуктах, методы определения // Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы – № 58. – 2000 г. – С.1 - 67.
2. Чистяков В.П. Определение концентрации тяжелых металлов в продуктах питания методом инверсионной вольтамперометрии // Безопасность и качество сельскохозяйственного сырья и продуктов питания – 2017 г. – С. 301- 303.
3. Кудрявцева В.А., Макарова Е.Д. Возможность применения анодной инверсионной вольтамперометрии для анализа почвенных экстрактов и высокоцветных природных вод // Научное приборостроение – Москва, 2000.- Т.10.- № 3. - С.35 - 40.
4. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Букина А.А. Инверсионно-вольтамперометрическое определение тяжелых металлов в жидкой фазе снеговых проб с применением ультрафиолетового облучения // Известия алтайского государственного университета – 1999 г.- Т.13.- № 3. - С.17 - 22.
5. Боровков Г.А., Зволинский В.П., Монастырская В.И. Вольтамперометрический контроль ионов цинка(II) в сточных водах промливневой канализации свинцово-цинкового производства // Известия высших учебных заведений. Северо-кавказский регион. Серия: естественные науки – 2008 г.- Т.5.- № 147. - С.55 - 57.
6. Шипунов Борис Павлович, Стась Ирина Евгеньевна, Пельганчук Татьяна Александровна. Способ инверсионной вольтамперометрии // Международная патентная классификация – 2011 г.
7. Т. К. Атанасян, В. С. Коницев, С. А. Муравьева. Вестник московского государственного областного университета. Серия // Естественные науки. - №3. - 2017 г. - С. 42-50
8. А. А. Каплин, Н. А. Вейц, Н. М. Мордвинова, Г. Г. Глухов, Журн. аналит. химии. – Москва, 1977.- Т.32.- №4. - С.687-692.
9. Гиль Е.В., Механикова Е.Г., Дубоделова Е.В. Совместное определение свинца, кадмия, меди и цинка в соках методом инверсионной вольтамперометрии // Научные труды северо-кавказского федерального научного центра садоводства, виноградарства, виноделия – 2018 г. - Т.21. - С.173 - 179.
10. Ю.Ю.Люре Справочник по аналитической химии – Москва “химия”-1989 г. с.446



Jabbor SUYUNOV,

Termiz davlat universiteti tayanch doktoranti.

E-mail: jabbor.suyunov@bk.ru

Xayit TURAYEV,

Termiz davlat universiteti, kimyo fanlari doktori, professor.

E-mail: hhturaev@rambler.ru

Ibragim UMBAROV,

Termiz davlat universiteti, texnika fanlari doktori, professor.

E-mail: i_umbarov@mail.ru

Sherzod KASIMOV,

Termiz davlat universiteti, kimyo fanlari falsafa doktori, dotsent.

E-mail: sh_kasimov@rambler.ru

Abdulaxat JALILOV,

Toshkent kimyo-texnologiya ilmiy tadqiqot instituti, kimyo fanlari doktori, professor, O'z.RFA akademigi

E-mail: gup_tniixt@mail.ru

FOSFOR, OLTINGUGURT, AZOT, KISLOROD SAQLAGAN DITIOFOSFATLAR ASOSIDAGI SORBENT SINTEZI

Annotatsiya

Maqolada mis metali kopolimeriga asoslangan polimer sorbent, tiomochovina va formalin hosilalarini singdirish yo'li bilan olindi. Sintez qilingan sorbentning oltin(III), nikel(II), kobolt(II), kadmii(II), rux(II), kumush(I) ionlariga nisbatan sorbsiyasi va komplekslanish xususiyatlari o'rganildi. Oltin va kumush ionlarini sorbsion qazib olish ekstraksiyasi, sorbsiyasi, statik almashinish sig'imi, sorbentning quvvati va tarqalish koeffitsientlari aniqlandi. Cu(II)O, O di-(2-aminoetil) asosida sintez qilingan sorbentning oltin va kumush kationlariga nisbatan sorbsiyalanish xususiyatlari yuqori ekanligi aniqlandi.

Kalit so'zlar: Cu(II)O, O di-(2-aminoetil), formalin, tiomochovina, dietanolamin, Cu(II) tuzlari, ekstraksiya, sorbsiya, statik almashinish sig'imi.

СОРБЕНТ СИНТЕЗ НА ОСНОВЕ ФОСФОРА, СЕРЫ, АЗОТА, КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ДИТИОФОСФАТОВ.

Аннотация

В работе полимер на основе сополимера металлической меди был получен путем абсорбции сорбента, производных тиомочевина и формалина. Исследованы сорбционные и комплексообразующие свойства синтезированного сорбента по отношению к ионам золота (III), никеля (II), кобальта (II), кадмия (II), цинка (II), серебра (I). Определены сорбционная экстракция, сорбция, статическая обменная емкость, прочность сорбента и коэффициенты дисперсии ионов золота и серебра. Установлено, что сорбент, синтезированный на основе Cu(II)O, O ди- (2-аминоэтил), обладает более высокими сорбционными свойствами, чем катионы золота и серебра.

Ключевые слова: Cu(II)O, O ди- (2-аминоэтил), формалин, тиомочевина, диэтаноламин, соли Cu(II), экстракция, сорбция, статическая обменная емкость.

SORBENT SYNTHESIS BASED ON PHOSPHORUS, SULFUR, NITROGEN, OXYGEN-CONTAINING DITHIOPHOSPHATES.

Abstract

In this work, a polymer based on a copolymer of metallic copper was obtained by absorption of a sorbent, thiourea and formalin derivatives. The sorption and complexing properties of the synthesized sorbent with respect to the ions of gold (III), nickel (II), cobalt (II), cadmium (II), zinc (II), silver (I) were studied. Sorption extraction, sorption, static exchange capacity, sorbent strength, and dispersion coefficients of gold and silver ions were determined. It was found that the sorbent synthesized on the basis of Cu(II)O, O di- (2-aminoethyl) has higher sorption properties than the cations of gold and silver.

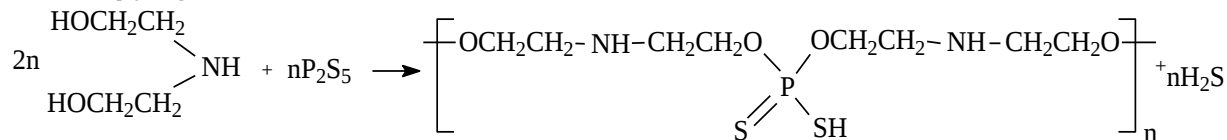
Key words: Cu(II)O, O di-(2-aminoethyl), formalin, thiourea, diethanolamine, Cu(II) salts, extraction, sorption, static exchange capacity.

Kirish. Hozirgi kunda butun dunyoda va mamalakatimizda ekologik jihatdan toza, arzon va oson sintez qilinadigan, foydalanish uchun qulay bo'lgan sorbentlar ishlab chiqarish va ularni sanoat miqyosida, metallurgiya sohasida, kimyo sanoatining turli xil texnologik jarayonlarida, shu jumladan chiqindilarni, er usti va er osti suvlarini og'ir va zaharli metallar ionlaridan tozalashda, murakkab eritmalar va texnologik aralashmalarda rangli, nodir va noyob metallarni ajratish nazariy va amaliy jihatdan muhim ahamiyatga ega[1-2]. Bu borada tarkibi har xil funksional guruhlariga boy bo'lgan polimer sorbentlarini sintez qilish, ularning fizik-kimyoviy, adsorbsion, komplekslanish va regenerativ xususiyatlarini yaxshilash ayniqsa muhimdir[3-4].

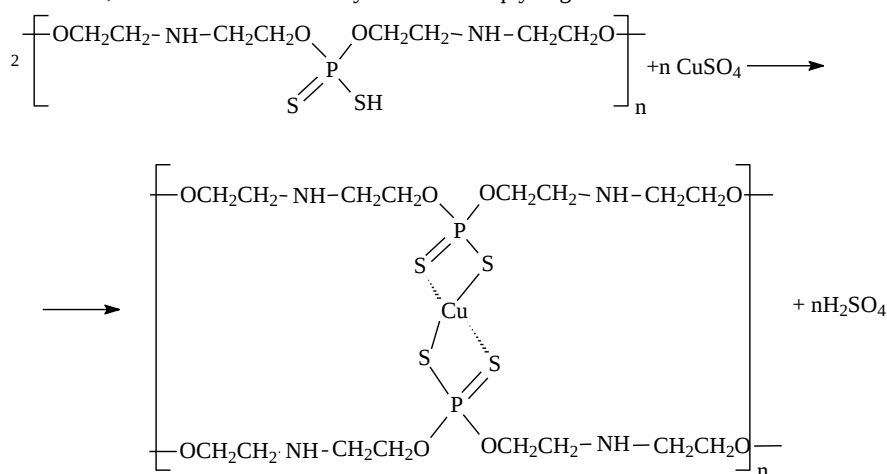
Mamlakatimizda kimyo sanoatini rivojlantirish uchun zamonaviy talablarga javob beradigan yangi turdagi sorbentlar ishlab chiqarishga alohida e'tibor qaratilmoqda. Ushbu yo'nalishda ko'rilgan me'yoriy chora-tadbirlar asosida, ayniqsa, ionlar uchun juda tanlangan sorbentlarni olishning ilmiy asoslarini ishlab chiqishda ma'lum natijalarga erishildi[5].

Metallarni ishlab chiqarish va mahalliy bozorimizni import o'rini bosadigan kimyoviy sorbentlar bilan ta'minlash sohasida keng ko'lamli ishlar amalga oshirilmoqda[6].

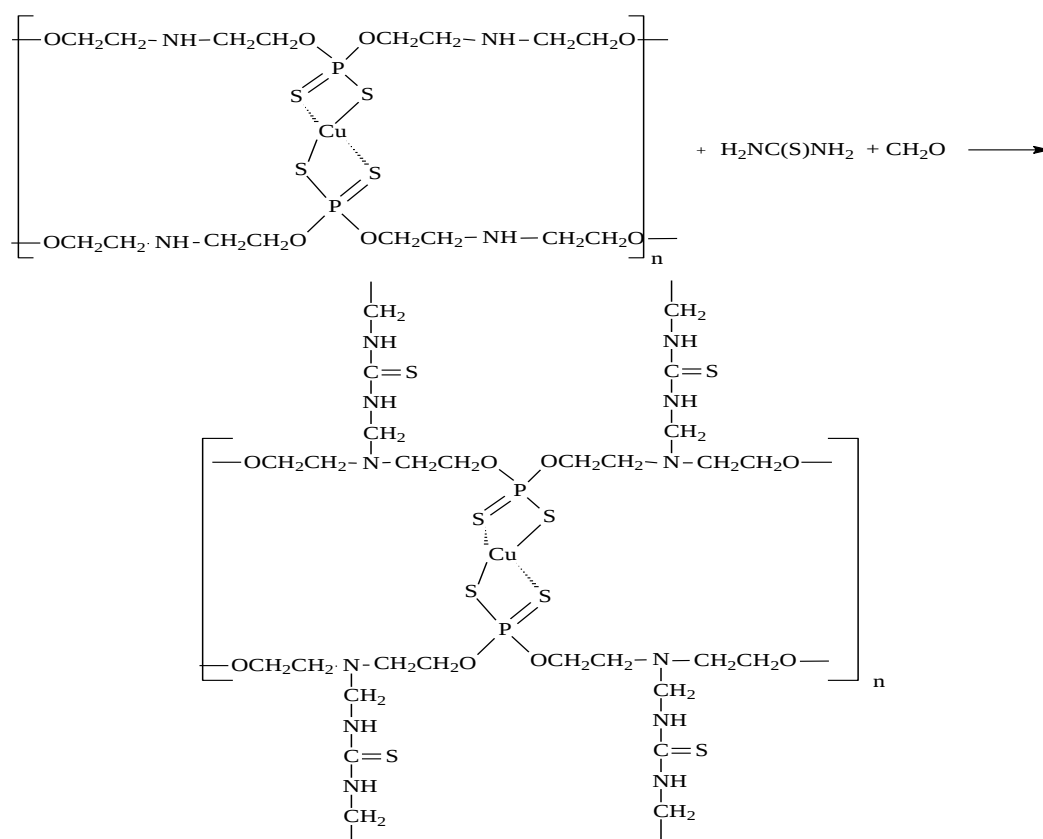
Tajribaviy qism. O,O-di-(2-aminoetil) efiri sintezi. Mexanik aralashtirgich va termometr o'rnatilgan uch og'izli yumaloq tubli kolbaga 15,75 gramm (0,05 mol) dietanolamin eritmasi olindi, elektr plita yordamida qizdirilib ustiga 6,66 gramm (0,02 mol) fosfor (V) sulfididan oz-ozdan qo'shildi. Reaksiya borishi davomida vodorod sulfid gazi ajralib chiqishi boshlanadi. Aralashma 50-55°C oralig'ida gaz ajralishi tugaguncha 1,5-2 soat davomida qizdirildi. Hosil bo'lgan O,O-di-(2-aminoetil) efiri distillangan suv bilan neytrallandi. Aralashma byuxner voronkasida filtrlab olinib, quritish shkafida 50-60°C haroratda 8 soat davomida quritildi. Olingan mahsulot massasi tarozida 7,88 grammni tashkil qildi. Mahsulot chiqish unumi - 87%. Reaksiya mexanizmi quyidagicha boradi:



Cu(II)O,O-di-(2-aminoetil) - kompleksi sintezi. Olingan O,O-di-(2-aminoetil) efirining 13 gr (0,02 mol) miqdoriga, CuSO₄ tuzi eritmasidan 8,2 gr (0,05mol) qo'shildi. Natijada ko'k rangli Cu(II)O,O-di-(2-aminoetil) kompleksi birikmasi olindi va 3%-li xlorid kislotasi eritmasida 2 soat davomida neytrallandi hamda distillangan suv bilan yuvildi. So'ngra, hosil bo'lgan ko'k rangli cho'kma voronka yordamida filtrlanib, quritish shkafida 50-60°C haroratda 12 soat davomida quritildi. Mahsulot massasi 12,5 gr ni, reaksiya unumi 88, % ni tashkil etdi. Reaksiya mexanizmi quyidagicha boradi:



Cu(II)O,O-di-(2-aminoetil) kompleksi asosida sorbent olish. Termometr, mexanik aralashtirgich va qaytarma sovutgich o'rnatilgan uch og'izli yumaloq tubli kolbaga 8 gr Cu(II)O,O-di-(2-aminoetil) ditiofosfat kompleksi solindi. So'ngra unga formaldegid va tiokarbamid aralashmasidan 9 gr asta sekinlik bilan tomchilatib quyildi. Aralashma 90°C oralig'ida 3-4 soat davomida uzluksiz aralashtirilib qizdirildi. Jarayon oxirida qattiq, ko'k rangli, smolasimon modda hosil bo'ldi. Hosil bo'lgan modda chinni kosachaga solinib quritish shkafida 50-55°C harorat oralig'ida 12soat davomida quritildi. Quritilgan modda maydalandi va ikkilamchi mahsulotlardan tozalash uchun dastlab HCl ning 3% li eritmasi so'ngra distillangan suv bilan yuvildi va xona sharoitida quritildi. Natijada qattiq, ko'k rangli polimer sorbent olindi. Quritilgan sorbentning massasi 10,7 gr ni, reaksiya unumi 83% ni tashkil etdi. Reaksiya tenglamasi quyidagicha:



Olib borilgan tadqiqotlar davomida keltirilgan reaksiyalar asosida sintez qilingan polimer sorbentning tarkibi va fizik-kimyoviy xossalari boshlang'ich moddalarning mol nisbatlarining ta'siri o'rganildi.

Sintez qilingan polimer sorbentning fizik-kimyoviy xossalari birlamchi komponentlar nisbatining ta'siri.

1-jadval

Cu(II)O,O-di-(2-aminoetil), formalin va tiomochevinaning mol nisbatlari	Reaksiya unumi, %	Statik almashinish sig'imi, 0,1 n eritmada, mg-ekv/g				
		AgNO ₃	NiCl ₂	CoCl ₂	CdCl ₂	ZnSO ₄
1:1:1	77	3,9	3,6	3,66	3,7	3,8
1:2:2	76	3,8	3,4	3,5	3,6	3,7
1:1:2	74	3,85	3,5	3,4	3,73	3,6
1:2:1	83	4,1	3,8	3,7	3,9	4,0
2:2:1	67	3,3	2,8	2,9	3,0	3,1
2:1:1	69	3,45	3,1	3,0	3,15	3,2
2:1:2	66	3,1	2,8	2,6	2,9	3,0

1-jadvalda keltirilgan ma'lumotlar shuni ko'rsatadiki, Cu(II)O,O-di-(2-aminoetil), formalin va tiomochevina 1:2:1 mol nisbatda olinganda sintez qilingan sorbentning metallar ionlariga nisbatan statik almashinish sig'imi yuqori ekanligi aniqlandi.

Sorbent sintez qilish mobaynida polikondensatlanish jarayoniga haroratning ta'siri o'rganildi.

Cu(II)O,O-di-(2-aminoetil), formalin va tiomochevina asosidagi sorbent sintezida polikondensatlanish jarayonlari 70, 80, 90 va 100 ° C haroratlarda olib borildi. Bunda reaksiya vaqti, sorbentning solishtirma hajmi, statik almashinish sig'imi aniqlandi.

2-jadval

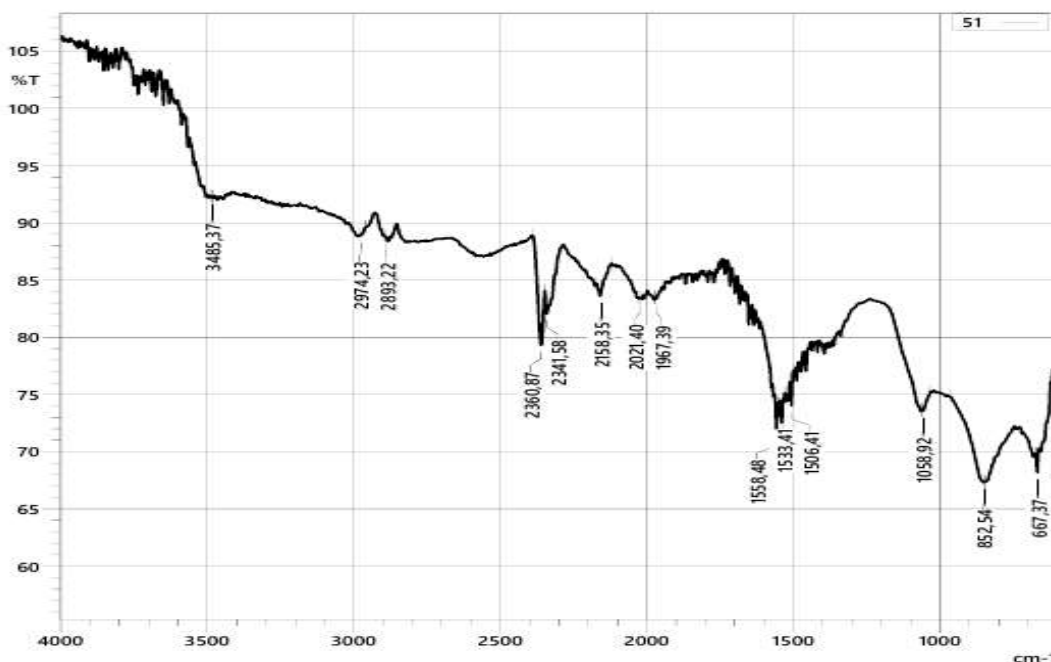
№	Temperatura, t, °C	Reaksiya vaqti, soat	Suvda bo'kkan H ⁺ - shakldagi ionitning solishtirma hajmi, ml/g	SAS 0,1 n HCl eritmasida, mg-ekv / g
1	60-70	5-6	1,7-1,8	3,6
2	70-80	4-5	1,6-1,65	3,9
3	80-90	3-4	1,5-1,6	4,1
4	90-100	2,5-3	1,45-1,5	3,7

2-jadvaldagi ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, 70°C haroratda polikondensatsiya reaksiyasining davomiyligi 5-6 soatni, sorbentning statik almashinish sig'imi esa 3,6 mg-ekv/g ni tashkil etdi. Bunda sorbentning bo'kuvchanligi va statik

almashinish sig'imi ham kamayadi. Haroratni 100°C gacha orttirib borilsa, polikondensatsiya jarayoni tezlashadi. Yuqori haroratda olingan sorbent tuzilishi ancha zichlashib, natijada sorbent tarkibidagi ionogen guruhlarining harakatchanligi birmuncha sekinlashadi. Polikondensatsiya reaksiyasining optimal harorati uchun 90 °C tanlab olindi, bunda reaksiyaning davomiyligi 3-4 soatni tashkil etadi. Bu haroratda polikondensatsiya reaksiyasining kechishi bir muncha muvozanatli bo'lib olingan sorbentning 0,1N li HCl eritmasi bo'yicha statik almashinish sig'imi 4,1 mg-ekv/g ga etadi.

Sintez qilingan sorbentning fizik-kimyoviy tahlili. Olingan sorbentning tarkibi va tuzilishi, IQ-spektr qurilmasi (IK-Furye, SHIMADZU, Yaponiya) yordamida o'rganildi.

(1-rasm)



1-rasm. Sintez qilingan polimer sorbentning IQ-spektri.

1-rasmdagi qiymatlar shuni ko'rsatadiki 3485,37sm⁻¹ sohada O-H guruhining valent tebranishlari kuzatiladi, 2974,23sm⁻¹ soha oralig'ida CH₂ guruhining tebranishlari, 2893,22sm⁻¹ sohasidagi tebranishlar S-H guruhiga mos, 2360-2341sm⁻¹ sohalarda N-H guruhining tebranishlari kuzatildi, 2158,35sm⁻¹soha da P-H guruhi tebranishlari, 1558,48-1533,41sm⁻¹sohalarda C-N guruhi tebranishlari, 1058sm⁻¹ da P-O-C guruhiga mos tebranishlar 852,54 sm⁻¹ da P=S guruhiga mos tebranishlar, 667,37sm⁻¹ da Cu-S guruhiga mos tebranishlar kuzatildi.

Cu(II)O,O di-(2-aminoetil) kompleksi asosida sintez qilingan polimer sorbentning sorbsiyasini o'rganish.

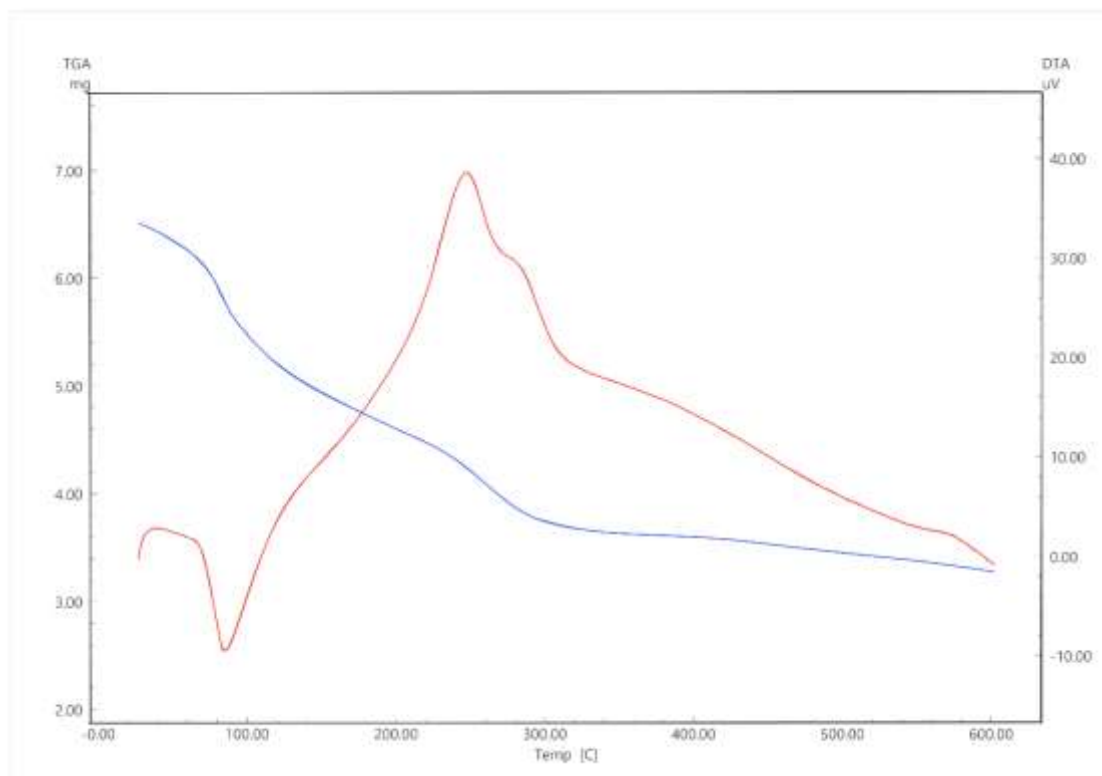
3-jadval

Namunalar	Sorbsiyasi o'rganilayotgan tuzlar	0,1N Tuzlar eritmalari hajmi ml	Sorbentning massasi gr	Yutilish vaqti (soat)	Sorbsiyasi mg-ekv/gr
1	CoCl ₂	10	0,1	24	3,5
2	ZnSO ₄	10	0,1	24	3,9
3	NiCl ₂	10	0,1	24	3,75
4	AgNO ₃	10	0,1	24	4,1
5	CdSO ₄	10	0,1	24	3,6

3-jadvaldagi qiymatlardan ko'rinib turibdiki, sintez qilib olingan sorbentning metallar orasidan kumush tuzlariga nisbatan sorbsiyasi yuqori ekanligi tahlillar asosida isbotlandi.

Cu(II)O,O-di (2-aminoetil) asosida sintez qilingan sorbentning derivatogrammasi tahlili

2-rasm



2-rasmda olingan sorbentning termik tahlili o'rganildi. Yangi tarkibli Cu(II)O , O-di-(2-aminoetil)kompleksi asosida sintez qilingan sorbentning termik tahlili 20 – 600°C harorat oralig'ida o'rganildi. Olingan derivatogramma 2-rasmda keltirilgan bo'lib u 2 ta egri chiziqdan iborat. Olingan sorbentning derivatogrammasida 27,6., 155,54., 313,46., °C haroratlarda uchta endotermik va 85,3., 246,84°C haroratlarda ikkita ekzotermik effektlar kuzatildi. 27,6 °C haroratdagi birinchi endoeffekt sorbent tarkibidagi gigroskopik suvning chiqib ketishi bilan bog'liq bo'lib, bunda massa kamayishi 1,601 mg.ni tashkil qilgan. 155,54 °C haroratdagi ikkinchi endoeffekt tabiatiga ko'ra sorbentning yumshab, parchalanishi bilan bog'liq. Bu haroratda ham sorbent massasining kamayishi 1,215mg.ni tashkil etgan. Harorat 313,46 °C ga etganda ham massa kamayishi kuzatilgan. Bu massa kamayishi 601,90 °C haroratga qadar davom etgan. Bundan tashqari DTA grafigida aks etgan haroratdagi cho'qqilarda ekzoeffekt nuqta kuzatilgan bu esa sorbent tarkibidagi funksional guruhlarning qayta guruhlanishi va H_2S ning hosil bo'lishi hisobiga hosil bo'lgan deb aytish mumkin. 27-601°C harorat diapazonida umumiy massa kamayishi 6,35 % ni tashkil qilgan.

Xulosa: O'tkazilgan tadqiqotlar natijasida yangi sorbent sintez qilindi. Sorbentni sintez qilish sharoitlari, eruvchanligi, temperaturaga bog'liq xossalari, mol nisbatlari va metallarga nisbatan statik almashinish sig'imlari, sorbsiyasi o'rganildi. Sintez qilingan sorbentning tuzilishi, taxminiy struktura formulalari, kimyoviy tarkibi va fizikaviy xossalari IQ, DTG, DTA, tahlil natijalari asosida isbotlandi.

ADABIYOTLAR

1. Даминова Ш.Ш., Кадирова З.Ч., Шарипов Х.Т. ИК- спектроскопическое исследование переходных металлов с импрегнированными сорбентами на основе пороласа // Узб. химич. журн. -2016. -№6. -С.3-9.
2. Даминова Ш.Ш., Кадирова З.Ч., Талипов С.А., Шарипов Х.Т. Синтез, свойства и кристаллическая структура комплекса кадмия с 2-амино-1- метилбензимидазолом и ди-изопропилдитиофосфатом // Узб. химич. журн. - 2017. - №1. -С. 27-36
3. Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Сафаров Ё.Т., Пардаев О.Т., Шарипов Х.Т. ИК-спектроскопическое исследование хелатообразующих сорбентов на основе сополимера стирола и дивинилбензола и их комплексов с Ag(I) , Cu(II) , Ni(II) , Fe(III) // Узб.химич.журн. -2013. - №6. -С. 6-10.
4. Суюнов Ж.Р., Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Жалилов А.Т., Получение сорбентов на основе диэтаноламина // UNIVERSUM. Химия и биология. № 7 (85) 2021 г
5. Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Касимов Ш.А. Синтез сорбента на основе ди-(2-аминоэтила)-дитиофосфата калия и эпихлоргидрина // Universum: химия и биология электронный научный журнал, -Россия, -№9 (39), -сентябрь, - 2017.
6. Kasimov Sh.A., Turaev Kh. Kh., Djalilov A.T. Synthesis and research of nitrogen and oxygen containing polycondensation sorbent // Proceedings of the III tashkent International innovation forum, 10-12 may, 2017, V. 2. P.133-139



UDK: 546.185.56.

Ibragim UMBAROV,

Termiz davlat universiteti arxitektura va qurilish fakulteti dekani,
texnika fanlari doktori, dotsent
Email: i_umbarov@mail.ru

Xayit TURAYEV,

Termiz davlat universiteti kimyo fakulteti dekani,
kimyo fanlari doktori, professor
Email: hhturaev@rambler.ru

Sherzod KASIMOV,

Termiz davlat universiteti dotsenti, kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori,
Email: qosimovsh@tersu.uz

Nigora CHORIYEVA,

Toshkent davlat texnika universiteti Termiz filiali katta o'qituvchisi
Email: chorievanigora5@gmail.com

Dilfuza YAQUBOVA,

Termiz davlat universiteti magistranti

O'zMU professori, k.f.d. Daminova Sh.Sh. taqrizi asosida

SORPTION OF COPPER (II) WITH O, O-DI- (2-AMINOETHYL) - POTASSIUM DITHIOPHOSPHATE NON-COVALENTLY IMMOBILIZED ON A POLYSTYRENE MATRIX, AND INVESTIGATION OF THE RESULTING COORDINATION COMPOUND

Annotation

In the article, the composition of the coordination compound of the copper (II) ion with the chelating ligand O, O-di- (2-aminoethyl) - dithiophosphate, non-covalent immobilized on a polystyrene matrix, was studied by the IR spectral method. The influence of the pH of the medium on the sorption process was determined, and the sorption process was analyzed using the Langmuir and Freundlich isotherms. It was found that the degree of sorption exceeds the maximum in the range pH = 4 - 7 of the solution medium. It was shown that in a weakly acidic medium Cu (II) is sorbed due to the formation of ionic associations with protonated active functional groups of the ligand - amino and dithiophospho groups, as well as acidic complexes of various compositions.

Key words: copper (II) ion, chelate-forming ligand, sorbent, polystyrene matrix, noncovalent immobilization, potassium O,O-di- (2-aminoethyl) -dithiophosphate, IR spectroscopy.

СОРБЦИЯ МЕДИ (II) С НЕКОВАЛЕНТНО ИММОБИЛИЗОВАННОЙ НА ПОЛИСТИРОЛЬНОЙ МАТРИЦЕ О,О-ДИ- (2-АМИНОЭТИЛ) - ДИТИОФОСФАТОМ КАЛИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ

Аннотация

В статье ИК-спектральным методом изучен состав координационного соединения иона меди (II) с хелатообразующим лигандом калия О,О-ди- (2-аминоэтил) - дитиофосфата, нековалентно иммобилизованного на полистирольной матрице. Было определено влияние pH среды на процесс сорбции, и процесс сорбции был проанализирован с использованием изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха. Установлено, что степень сорбции превышает максимум в интервале pH = 4 - 7 среды раствора. Показано, что в слабокислой среде Cu (II) сорбируется за счет образования ионных ассоциаций с протонированными активными функциональными группами лиганда - амино- и дитиофосфогруппами, а также кислотных комплексов различного состава.

Ключевые слова: ион меди (II), хелатообразующий лиганд, сорбент, полистирольная матрица, нековалентная иммобилизация, О, О-ди- (2-аминоэтил) - дитиофосфат калия, ИК-спектроскопия.

MIS (II) NING POLISTIROL MATRISAGA NOKOVALENT IMMOBILLANGAN KALIY O,O-DI-(2-AMINOETIL)-DITIOFOSFAT BILAN SORBSIYASI VA HOSIL QILGAN KOORDINASON BIRIKMASINING TADQIQOTI

Annotatsiya

Maqolada mis (II) ionining polistiroil matrisaga nokovalent immobillangan xelat hosil qiluvchi ligand kaliy O,O-di-(2-ami-noetil)-ditiofosfat bilan hosil qilgan koordinatsion birikmasining tarkibi IQ-spektral usulda o'rganigan. Sorbsiya jarayoniga muhit pH ining ta'siri aniqlangan va sorbsiya jarayoni Lengmyur hamda Freyndlix izotermalari yordamida tahlil qilingan. Eritma muhiti pH=4 -7 bo'lgan intervalda sorbsiyalanish darajasi maksimumdan o'tishi aniqlangan. Kuchsiz kislotali muhitda Cu (II) ning ligandning protonlashgan faol funksional guruhlari - amino- va ditiofosfoguruhlar bilan ion assotsiatlari, shuningdek turli tarkibli asidokomplekslar hosil qilib sorbsiyalanishi ko'rsatib berilgan.

Kalit so'zlar: mis (II) ion, xelat hosil qiluvchi ligand, sorbent, polistiroil matrisa, nokovalent immobillash, kaliy O,O-di-(2-ami-noetil)-ditiofosfat, IQ-spektroskopiya.

Kirish. Hozirgi vaqtda asosiy e'tibor sintetik koordinatsion kimyoda aniq stereokimyoviy tuzilishga ega bo'lgan organik ligandlar sintezi va dizayni muammolariga qaratilgan. Bunday xelat hosil qiluvchi ligandlar sifatida polimer sorbentlar juda ahamiyatli hisoblanadi. Xelat hosil qiluvchi sorbentlar, ya'ni polimer ligandlar sintezi, ular yordamida oraliq metallarni eritmalaridan kompleks hosil qiluvchi sorbsion usullar yordamida ajratish, sorbsiya jarayonida hosil bo'lgan koordinatsion birikmalarning tarkibi, tuzilishi, fizik-kimyoviy xossalarni o'rganish noorganik kimyoning asosiy vazifalaridan biridir.

Mavzuga oid adabiyotlarning tahlili (Literature review). Xelat hosil qiluvchi sorbentlar gidrometallurgiyada turli metall ionlarini konsentrlashda, tarkibida og'ir metall ionlari bo'lgan chiqindi eritmalarini zararsizlantirishda keng qo'llaniladi. Hozirda ionalmashinuvchi, kompleks hosil qiluvchi polimerlar va polimer matritsalarining katta assortimenti ishlab chiqilgan. [1, 2]. Turli ditiofosfor kislotalarni (dietil-, diizopropil-, diizobutil-) impregnirib olingan sorbentlar va ular yordamida 0,05 M eritmalaridan Ag (I), Cu (II), Ni (II), Fe (III) ionlari sorbsiyasidan so'ng hosil bo'lgan koordinatsion birikmalarning IQ-spektrlari o'rganilgan [3, 4].

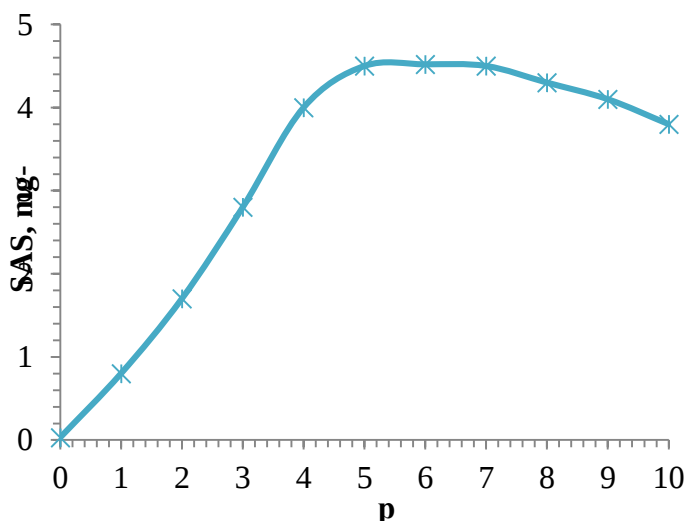
Elementlarni konsentrlash uchun ko'p miqdordagi ion almashinuvchi [5, 6] va kompleks hosil qiluvchi [7-9] sorbentlar taklif qilingan. Ion almashinuvchi sorbentlar qo'llash uchun qulay bo'lishiga qaramay, ularning tanlovchanligi kam. Tabiiy va sun'iy eritmalaridan mikromiqdordagi elementlarni konsentrlashda tanlovchan kompleks hosil qiluvchi sorbentlardan foydalaniladi. Bu esa analitlarni an'anaviy makrokomponentlardan - ishqoriy va ishqoriy-er elementlaridan ajratishga imkon beradi. Bunday sorbentlar mikrokomponentlarni katta hajmli eritmalaridan konsentrlashda qayta ishlatilganda ham juda barqaror bo'ladi. Biroq, barcha funksional guruhlarni matritsalar yuzasiga payvand qilish mumkin emas, bundan tashqari, kimyoviy sintezga bo'lgan ehtiyoj payvandlangan sorbentlar narxining oshishiga olib keladi. Shu bilan birga, elementlar desorbsiyasi uchun mineral kislotalarning 1-4 M eritmali yoki kuchli reagentlar ko'p bo'lgan eritmalar ishlatiladi. Bu spektrofotometrik, elektrokimyoviy va atom spektrometrik usullar yordamida konsentratlardagi elementlarni aniqlashni murakkablashtiradi. Shunga ko'ra, mikrokomponentlarni ajratish va konsentrlash uchun kompleks hosil qiluvchi reagentlarni matritsaga nokoalent immobillash asosida olingan sorbentlardan foydalanish qulayroqdir [10, 11]. Reaktivlarning nokoalent immobillashda birinchi navbatda, sorbentlarni olishning soddaligi tufayli - ko'p bosqichli va qimmat organik sintezni amalga oshirishning hojati yo'q. Immobillash uchun reagentlar va matritsalar tanlash (odatda ion almashinuvchilari yoki kam qutbli sorbentlar) payvandlangan guruhlar bilan sorbentlarni sintez qilishdan ko'ra kengroqdir, shuning uchun katta miqdordagi muammolarni hal qilish mumkin. Bundan tashqari, nokoalent immobillangan reagentlar bilan sorbentlarga elementlar sorbsiyalangandan so'ng, desorbsiyani elementlar komplekslarini parchalash bilan amalga oshirish shart emas; desorbsiyani boshqa "yumshoq" usullar yordamida ham bajarish mumkin, masalan, qutbli organik erituvchilar yordamida desorbsiya.

Adabiyotlarni tahlil qilish davomida shu narsa aniqlandiki, xelat hosil qiluvchi sorbentlarning turli metallar ionlari bilan hosil qilgan koordinatsion birikmalari to'g'risidagi ma'lumotlar to'liq emas, ularning tuzilishi esa yetarli darajada o'rganilmagan. Shuning uchun, mis (II) ionining polistirol matrisaga nokoalent immobillangan xelat hosil qiluvchi ligand kaliy O,O-di-(2-aminoetil)- ditiofosfat bilan hosil qilgan koordinatsion birikmasining tarkibi, tuzilishi va uning eritmadagi barqarorlik doimiysini aniqlash maqsad qilib olindi.

Tadqiqot metodologiyasi (Research Methodology). Xelat hosil qiluvchi ligand kaliy O,O-di-(2-aminoetil)- ditiofosfatni immobillashda ikkilamchi polistirolidan foydalanildi. Buning uchun 1 g polistirolning 50 ml etilatsetatdagi eritmasi tayyorlandi va unga 50 mg kaliy O,O-di-(2-aminoetil)- ditiofosfat solib intensiv aralashtirildi. Hosil bo'lgan qovushqoq massadan sekinlik bilan erituvchini bug'latib, qattiq massa hosil qilindi va olingan och sariq rangli qattiq massa maydalandi. Hosil qilingan sorbent 0,1 N xlorid kislota eritmasida yuvildi va quritildi.

Sorbentning Cu (II) ionini bo'yicha statik almashinish sig'imini (SAS) aniqlashda CuSO₄ ning 0,1 n. 50 ml eritmasiga 0,1 g sorbent solib 2 soat davomida aralashtirib turildi. Sorbsiyadan so'ng eritmada alikvot qism olinib, Cu (II) ionini konsentratsiyasi spektrofotometrik usulda ammiakli kompleks ko'rinishida aniqlandi. Eritmada kerakli muhit pH=3-11 uchun CH₃COOH-NH₄OH bufer eritmali yordamida o'rnatildi. Eritmalarning pH qiymati OP-211/1 pH-metri yordamida 0,05 pH birligida nazorat qilindi. Eritmalar MM-5 tipidagi magnitli aralashtirgichlarda aralashtirib turildi. IQ yutilish spektrlari IRTracer-100 IK-Fure spektrometrida 400-4000 sm⁻¹ sohada yozib olindi.

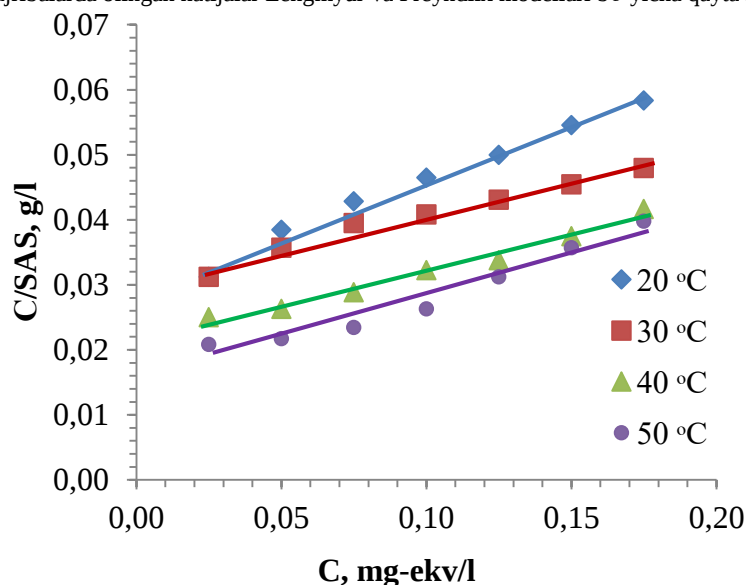
Tahlil va natijalar (Analysis and results). Olingan sorbentda Cu (II) sorbsiyasini o'rganish natijalariga ko'ra, ligandning statik almashinish sig'imi (mg-ekv/g) optimal muhit pH=5 bo'lganda 4,52 mg-ekv/g ga teng.



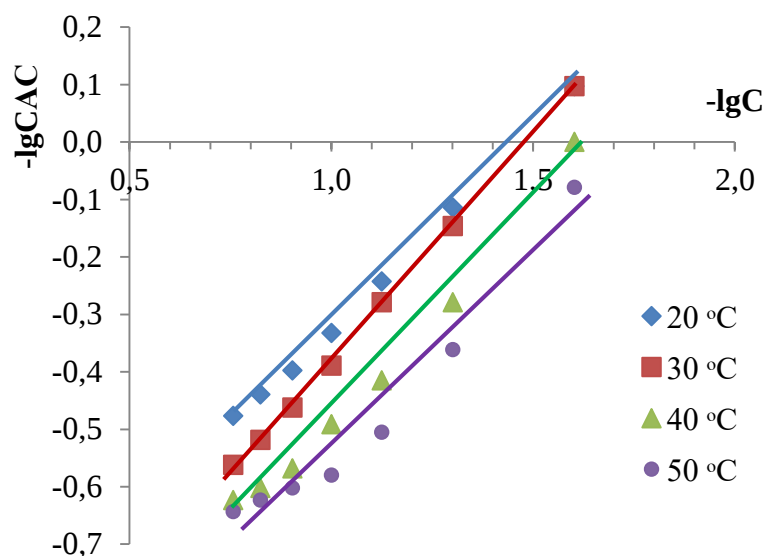
1-rasm. PS-D2AETFK sorbentida ba'zi Cu (II) sorbsiyasining muhit pH giga bog'liqligi ($S_{Me}=0,1$ n, $t_{sorb}=0,1$ g, $\tau=2$ s, $V=10$ ml)

1-rasmdagi grafikdan ko'rinib turibdiki, bu ligandda ham eritma muhiti pH=4 dan pH=7 gacha bo'lgan intervalda sorbsiyalanish darajasi maksimumdan o'tadi. Bu holat kuchsiz kislotali muhitda Cu (II) ning turli tarkibli asidokompleks hosil qilib ligandning protonlashgan faol funksional guruhlar – amino- va ditiofosfoguruhlar bilan ion assotsiatsiyalari, shuningdek koordinatsion bog' hosil qilib sorbsiyalanishidan dalolat beradi. Muhit kislotaligi ortishi bilan Cu (II) ionlarining ligand fazasidan eritmaga o'tishi kuzatiladi, natijada sorbsiya darajasi kamayadi.

Olingan sorbentda sorbsiya izotermasi Cu (II) ioni bo'yicha o'rganildi va olingan natijalar 2-, 3-rasmlarda grafik ko'rinishida keltirildi. Tajribalarda olingan natijalar Lengmyur va Freyndlix modellari bo'yicha qayta ishlandi.



2-rasm. Lengmyur modeli bo'yicha Cu (II) ionlarining PS-D2AETFK da chiziqli shakldagi sorbsiya izotermalari



3-rasm. Freyndlix modeli bo'yicha Cu (II) ionlarining PS-D2AETFK da chiziqli shakldagi sorbsiya izotermalari

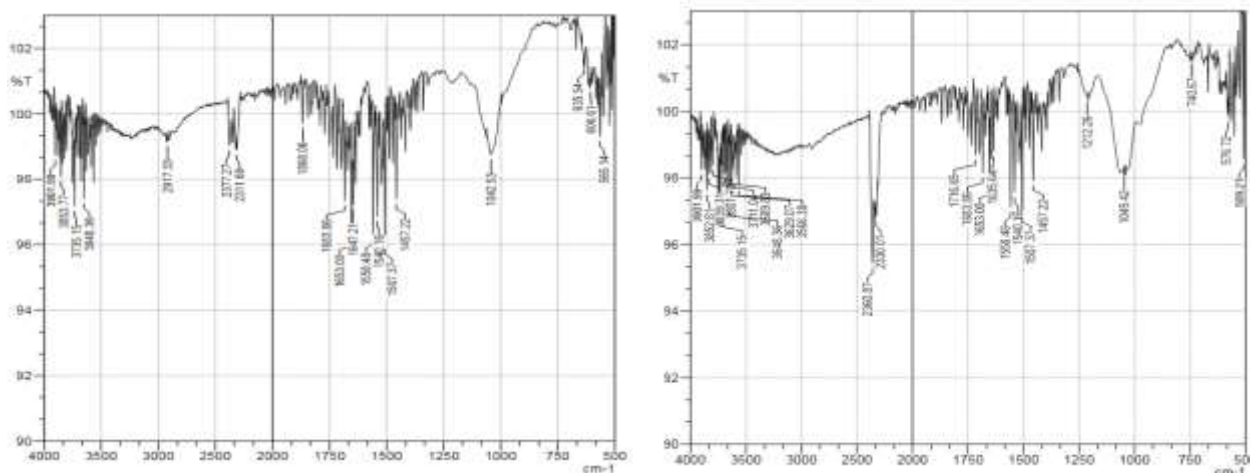
2-, 3- rasmlarda keltirilgan izoterma grafiklaridan ko'rinib turibdiki, berilgan ligandlarda Cu (II) ionlari sorbsiyasi Freyndlix modeliga bo'ysunadi. Shunga ko'ra, berilgan ligandlarda Freyndlix modeli bo'yicha Cu (II) ionlari sorbsiya izotermalarining doimiyliklari hisoblandi.

1-jadval

Cu (II) ionlarining sorbsiya modeli uchun F_{taj} va determinatsiya koeffitsiyentlari (R^2) qiymatlari ($F_{mezon}=2,74$; $P=0,95$; $f_1=6$; $f_2=16$)

Model		Harorat, °S			
		20	30	40	50
Lengmyur modeli	R^2	0,978	0,958	0,976	0,973
	F_{taj}	3,84	6,62	4,65	5,21
Freyndlix modeli	R^2	0,990	0,986	0,993	0,994
	F_{taj}	0,61	1,24	0,21	0,04

1-jadvaldan ko'rinib turibdiki, muvozanat doimiysi yetarlicha katta qiymatga ega bo'lib, ligandlarning Cu (II) ionlariga nisbatan tanlovchanligi to'g'risida xulosa qilish mumkin. Harorat ortishi bilan sorbentning hisoblangan maksimal sorbsion sig'imining ortib borishi polimer matritsasining o'ziga xosligidan dalolat beradi. Ya'ni harorat ortib borishi bilan sorbentningning bo'kuvchanligi ham ortadi, natijada sorbsiyalanuvchi ionlar ligand tarkibiga chuqurroq kirib sorbsiyalanadi.



4-rasm. Sorbent PS-D2AETFK va uning Cu (II) ionlari sorbsiyasidan so'ng IQ spektri.

2-jadval

Sorbent PS-D2AETFK va uning Cu (II) ionlari bilan hosil qilgan koordinatsion birikmasining IQ-spektridagi yutilish chastotalari, sm^{-1}

Tebranish tasnifi	$\nu(\text{NH})$	$\nu_s(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{CH}_2)+\delta(\text{CN})$	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{COC})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{P}=\text{S})$	$\nu(\text{P}-\text{S}-)$
PS-D2AETFK	3735 3648	2377 2311	1653 1647	1457	1208	1042	635	565
PS-D2AETFK + Cu (II)	3711 3629	2360 2330	1683 1635	1457	1220	1045	688	536

1-jadvaldan ko'rinib turibdiki, sorbentdagi $\nu(\text{P}=\text{S})$ tebranish chastotasi nisbatan yuqori va $\nu(\text{P}-\text{S}-)$ tebranish chastotasi nisbatan quyi sohaga siljigan. Bundan ko'rinib turibdiki sorbentdagi ditiofosfat guruhlar metall ionining koordinatsiyalanishini ta'minlaydi, bunda to'rt a'zoli xelat xalqa hosil bo'ladi.

Xulosa va takliflar (Conclusion/Recommendations). O'tkazilgan tadqiqotlar natijasida polistirol matrisaga nokovalent immobillangan xelat hosil qiluvchi ligand kaliy O,O-di-(2-aminoetil)- ditiofosfat yordamida mis (II) ionlari sorbsiyasi o'rganildi va sorbsiya jarayonida hosil bo'lgan koordinatsion birikmaning tuzilishi IQ-spektral usul yordamida aniqlandi. Bunda mis (II) ionlari ikkita to'rt a'zoli xelat xalqa hosil qilib ditiofosfat guruhidagi oltingugurt atomlari orqali koordinatsiyalanadi. Shuningdek, sorbsiya jarayoniga muhit pH ning ta'siri aniqlandi va sorbsiya jarayoni Lengmyur hamda Freyndlix izotermalari yordamida tahlil qilindi.

ADABIYOTLAR

- Исмаилов И.И., Джалилов А.Т., Аскарлов М.А. Химически активные полимеры и олигомеры. – Ташкент: -Фан, - 1993. -232 с.
- Абдудалипова Н.М., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Мухамедова М.А. Исследование комплексообразующей способности ионитов поликонденсационного типа // VII Всероссийская интерактивная конф.(с международным участием) молодых учёных / Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии, Саратов, -2010. - С.235-236.
- Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Сафаров Е.Т., Пардаев О.Т., Шарипов Х.Т. ИК-спектроскопическое исследование хелатообразующих сорбентов на основе сополимера стирола и дивинилбензола и их комплексов с Ag(I), Cu(II), Ni(II), Fe(III) // Узб. хим. ж. 2013, №6, с. 6-9.
- Касимов Ш. А., Тураев Х. Х., Джалилов А. Т. Исследование процесса комплексообразования ионов некоторых двухвалентных 3d-металлов синтезированным хелатообразующим сорбентом //Universum: химия и биология. – 2018. – №. 3 (45).
- Эрмуратова Н. А., Касимов Ш. А., Тураев Х. Х. Синтез и исследование хелатообразующего сорбента на основе карбамида, формальдегида и 2-аминопентандиовой кислоты //Universum: технические науки. – 2021. – №. 4-4 (85). – С. 71-73.

6. Архипова А. А. Сорбенты, нековалентно модифицированные β -дикетонами, для концентрирования редкоземельных элементов: дис. – Москва, 2015.–155 с, 2015.
7. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен / Ю.А. Кокотов. Л: Химия, 1990.- 152 с.
8. Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Касимов Ш.А. Синтез сорбента на основе ди-(2-аминоэтила)-дитиофосфата калия и эпихлоргидрина // Universum: химия и биология электронный научный журнал, -Россия, -№9 (39), -сентябрь, - 2017.
9. Salikhov V.D. a.o. Preconcentration of Cerium (III) with Polymer Chelatic Sorbents in the Analysis of Environmental Samples // Ecological Congress. International Journal.- 1998.- V. 2, N 3.- P. 5-9.
10. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Новые хелатные сорбенты и применение их в аналитической химии // Журн. аналит. химии. 1982. -Т. 37, № 3. - С. 499-519.
11. Daminova Sh. Sh., Kadirova Z. Ch., Sharipov Kh. T., Talipov S. A., Hojamberdiev, M. Alkyl substituents of P, S, N-containing organic ligands influencing the uptake of Au^{3+} and Pt^{2+} ions over a hydrophobic hypercrosslinked polymeric sorbent // Polyhedron. – 2020. – Т. 184. – С. 114568. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114568>
12. Пардаев О. Т., Даминова Ш. Ш., Шарипов Х. Т. Изучение сорбции ионов Pt (II) на полимерных сорбентах импрегнированных органическими лигандами //Химия и химическая технология. – 2019. – №. 3. – С. 3-9.



УДК 547.3+615.3

Нурилло УМИРОВ,
Гулистон давлат университети мустақил тадқиқотчиси
E-mail: n-umirov@mail.ru
Р.С., ЭСАHOV
МАТЧАНОВ А.Д.
ЎзР ФА Биоорганик кимё институти

ГулДУ доценти, к.ф.н. Абдурахмонова У.К. тақризи асосида

OBTAINING AND IDENTIFICATION OF NEW SUPRAMOLECULAR COMPLEXES

Abstract

The article describes the preparation of supramolecular complexes of albendazole with glycyrrhizic acid and its monoammonium salt in various ratios and the study of their structure by various physicochemical methods.

Key words: albendazole, glycyrrhizic acid, supramolecular complex, liquefaction temperature, ultraviolet spectrum, infrared spectrum.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ НОВЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Аннотация

В статье описано получение супрамолекулярных комплексов альбендазола с глицирризиновой кислотой и ее моноаммониевой солью в различных молярных соотношениях и исследование их структуры различными физико-химическими методами.

Ключевые слова: альбендазол, глицирризиновая кислота, супрамолекулярный комплекс, температура разжижения, ультрафиолетовый спектр, инфракрасный спектр.

ЯНГИ СУПРАМОЛЕКУЛЯР КОМПЛЕКСЛАРНИ ОЛИШ ВА ИДЕНТИФИКАЦИЯ ҚИЛИШ

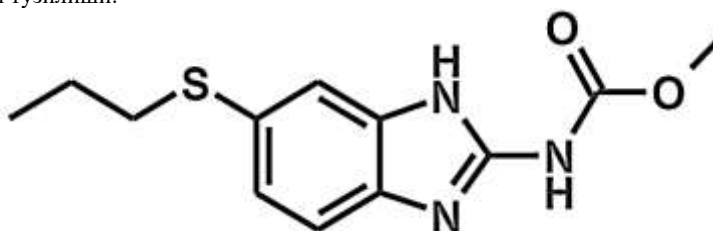
Аннотация

Мақолада альбендазолни глицирризин кислотаси ва унинг моноаммоний тузи билан турли хил моляр нисбатлардаги супрамолекуляр комплексларини олиш ва уларнинг кимёвий тузилишини турли хил физик-кимёвий усуллар билан тадқиқ қилиш ёритилган.

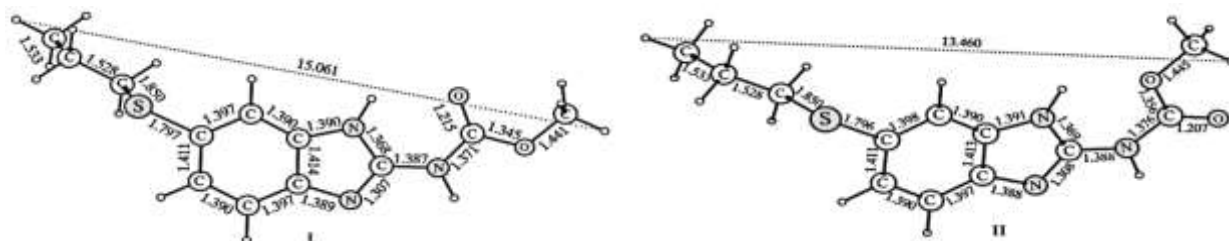
Калит сўзлар: Альбендазол, глицирризин кислота, супрамолекуляр комплекс, суюқланиш ҳарорати, ультрабинафша спектр, инфрақизил спектр.

Қириш. Бугунги кунда дунё бўйича турли хил хоссаларга эга бўлган комплекслар олиш ва уларнинг хоссаларини ўрганишга бўлган қизиқишлар ортиб бормоқда. Шундай комплекслардан бири супрамолекуляр комплекслардир. "Супрамолекуляр кимё" атамаси биринчи марта 1978 йилда Нобел мукофоти совриндори Жан-Мари Лен томонидан киритилган ва "молекулалараро кучлар билан бир-бирига боғланган иккита (ёки ундан ортиқ) кимёвий заррачалар бирикмасидан келиб чиқадиган мураккаб шаклланишларни тавсифловчи кимё" деб таърифланган. Супрамолекуляр бирикмалар - бу ўз-ўзидан бир-бирини тўлдирувчи, яъни мураккаб фазовий тузилмаларнинг ўз-ўзидан йиғилиши сингари бўлакларнинг геометрик ва кимёвий мувофиқлигига эга бўлган бирикмалардир [1]. Супрамолекуляр комплекслар олиш асосида сувда эримайдиган бирикмаларни сувда эрувчан шаклга ўтказиш, уларнинг таъсир доирасини кенгайтириш, биосингивчанлигини ошириш ва токсик хусусиятларини камайтириш мумкин бўлади.

-Мавзуга оид адабиётларнинг таҳлили (Literature review). Альбендазол - бензимидазол гуруҳига кирувчи, антигелминт таъсирга эга кимёвий бирикма. Умумий формуласи $C_{12}H_{15}N_3O_2S$ бўлиб, моляр массаси 265,333 г/мол га тенг. ИЮПАК номенклатураси бўйича [5-(Пропилтио)-1Н-бензимидазол-2-ил] карбамин кислотаси метил эфири деб номланади. Альбендазол тузилиши:



Альбендазол оқ ёки оқиб кукун. Диметилсулфоксид, кучли кислота ва ишқорларда эрийди. Метил спирти, этил ацетат, хлороформда ёмон эрийди, сувда деярли эримайди [2,3,4,5,6]. Альбендазол молекуласининг икки хил конформацион ҳолати мавжуд бўлиб, икки хил конформацион кўринишидаги атомлар орасидаги масофа ва молекула узунлиги бир-бирдан фарқ қилади (I ва II тузилишларда)

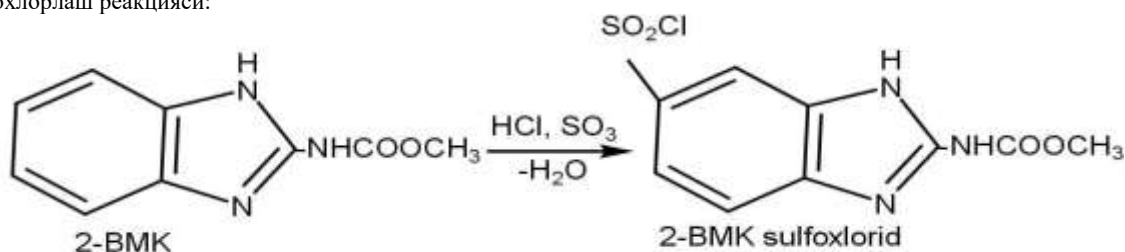


Аминобензимидазол бўлаги ва метоксикарбонил гурухи умумий текисликда ётади, иккала структурадаги атомлар орасидаги максимал Н(C₁₆) - Н(C₁₂) масофа I да 15.061Å, II да эса 13.460Å га тенг [4].

Альбендазол, метил-[5-(пропилтио)-1Н-бензимидазол-2-ил] карбамат, фенилендиамин бензимидазолнинг ҳосиласига гетероциклик ҳалқа ҳосил қилиш йўли билан амалга оширилади. Бунинг учун 3-хлоро-6-нитроацетанилид пропилмеркаптан билан реакцияга киришиб, 3-пропилтио-6-нитроацетанилид ҳосил қилади. Ушбу бирикмадаги нитро гуруҳини водород билан углерод-паладий катализатори ёрдамида камайтирганда 4-(пропилтио)-о- фенилендиамин ҳосил бўлади. Натижада пайдо бўлган о-фенилендиамин ҳосиласини цианамид билан, сўнгра метил хлороформиат билан реакцияга киришиш керакли альбендазолни беради [7].

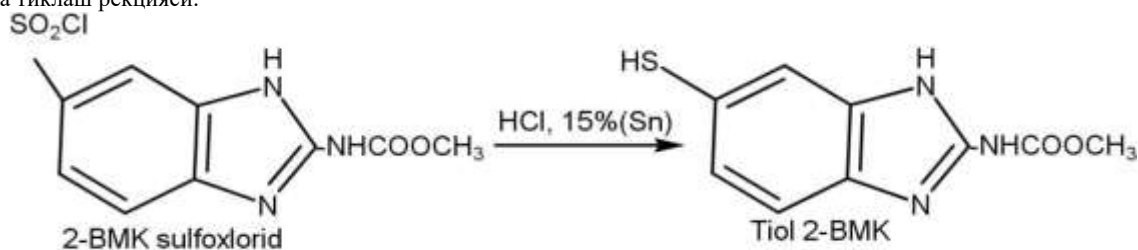
Альбендазолни карбендацим (БМК) дан ҳам синтез қилиш мумкин:

1. Сулfoxлорлаш реакцияси:



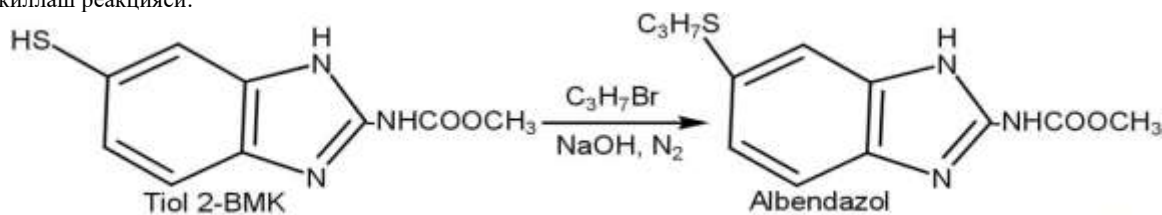
2-схема

2. Қайта тиклаш реакцияси:



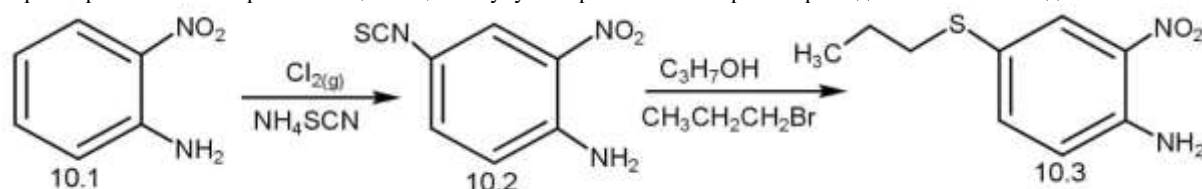
3-схема

3. Алкиллаш реакцияси:



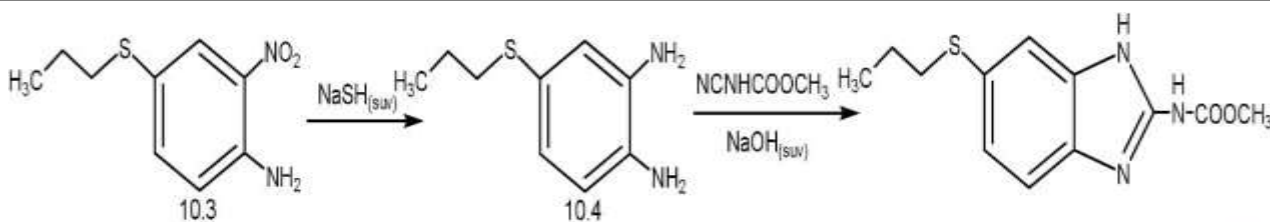
4-схема

Альбендазол синтези 2-нитроанилинни 2-нитро-4-тиоцианоанилин олиш учун хлор иштирокида тиоцианланади, сўнгра 4-пропилтио-2-нитроанилин ҳосил қилиш учун н-пропанол ва н-пропилбромид билан алкилланади.



5-схема

4-пропилтио-2-нитроанилиндан 4-пропилтио-о-фенилендиаминни олиш учун сув иштирокида натрий водород сульфид билан нитро гуруҳдаги кислород камайтирилади. Ушбу диамин альбендазолни олиш учун кўшимча равишда метил-N-цианокорбаматнинг натрий тузи билан реакцияга киришади.



6-схема

Ушбу синтез усули (6-схема) юқори рентабелликка эга, арзон нархлардаги барқарор жараён бўлиб, саноатда кенг қўлланилади [8,9].

Адабиётлардан маълумки, ширинмия ўсимлиги илдизидан ажратиб олинadиган глицирризин кислотаси ва унинг хосилалари сирт фаол модда ва гел ҳосил қилиш каби ажойиб физик-кимёвий хоссаларга эга. Глицирризин кислотаси молекуласи мицелляр ҳолатда, эритмада циклик тузилишда бўлиб, эритманинг муҳитига қараб цикл ҳосил қилишда битта ёки иккита глицирризин молекуласи қатнашиши мумкин. Бу унга водород боғлари ҳисобига «мехмон-мезбон» қўринишидаги клатрат ҳосил қилишига имкон беради. Бундан ташқари углевод қисмидаги ОН-гуруҳларнинг кўплиги “мезбон”нинг протоноакцептор ва протонодонор гуруҳлари билан қўшимча водород боғлари ҳосил қилиш имкониятини беради [10].

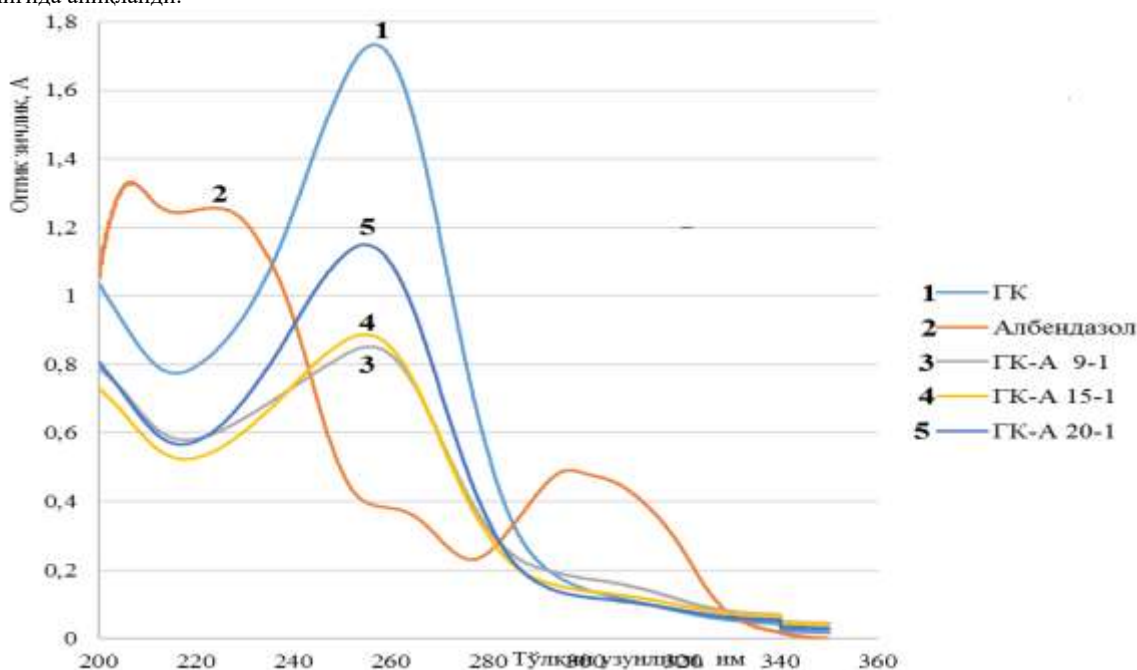
Альбендазол антигельминт дори сифатида ишлатилади. У оғиз орқали қабул қилинганда альбендазол ошқозон-ичак трактида ёмон сўрилади (5% дан кам), жигарда у асосий метаболитга айланади. Шунинг учун унинг сувда эрувчан хосилаларини олиш ва уларнинг кимёвий тузилишини аниқлаш долзарб мавзулардан ҳисобланади.

Шунинг учун ушбу ишнинг **мақсади** альбендазолни глицирризин кислотаси ва унинг тузлари билан турли хил моляр нисбатлардаги супрамолекуляр комплексларини олиш ва уларнинг кимёвий тузилиши турли физик-кимёвий усуллар билан тадқиқ қилишдан иборат.

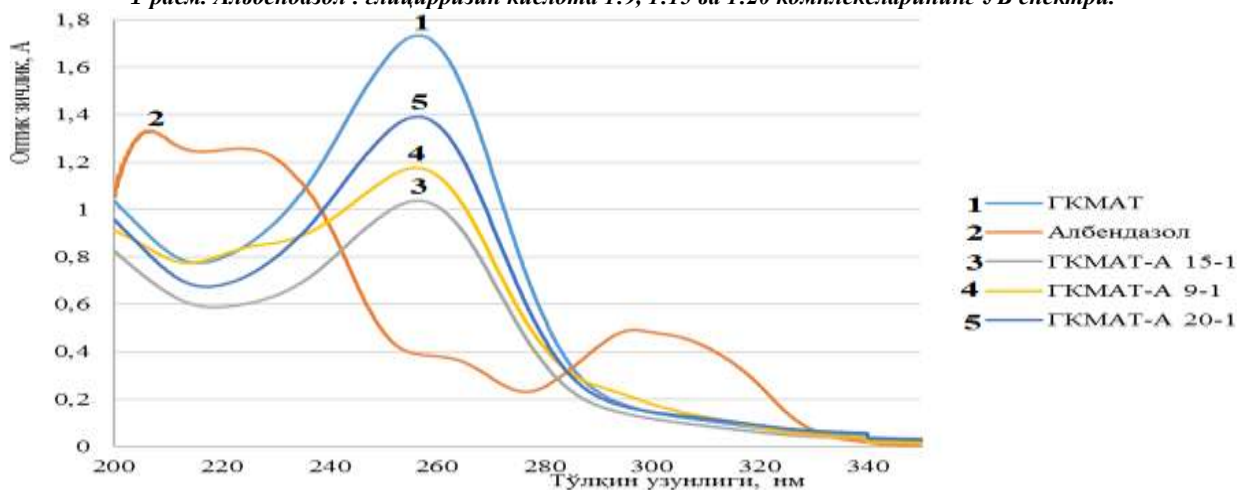
Таҳлили ва натижалар (Analysis and results). Альбендазолни глицирризин кислотаси билан 1:9, 1:15, 1:20 бўлган нисбатда ва глицирризин кислотаси моноаммоний тузи билан ҳам 1:9, 1:15, 1:20 нисбатда бўлган комплекслари олинди. Уларнинг суюкланиш ҳароратларини ўрганиш натижалари қуйдагича:

Комплекс номи	Комплекслар нисбати	Суюкланиш ҳарорати (парчаланиш билан)
Альбендазол	-	208-210
ГК	-	225-228
ГКМАТ	-	227-230
Альбендазол : ГК	1 : 9	189-193
Альбендазол : ГК	1 : 15	200-203
Альбендазол : ГК	1 : 20	200-202
Альбендазол : ГКМАТ	1 : 9	190-193
Альбендазол : ГКМАТ	1 : 15	203-205
Альбендазол : ГКМАТ	1 : 20	202-204

Жадвалдан қўринадики олинган комплексларнинг суюкланиш ҳарорати бошланғич моддаларникидан фарк қилиши комплекс ҳосил бўлганлигидан далолат беради. Комплексларнинг изомоляр сериялар усули асосида УБ спектри ёрдамида уларнинг турғунлик константалари ўрганилди. Олинган натижалар 200 нм дан 300 нм гача тўлқин узунлигида аниқланди.



1-расм. Альбендазол : глицирризин кислота 1:9, 1:15 ва 1:20 комплексларининг УБ спектри.



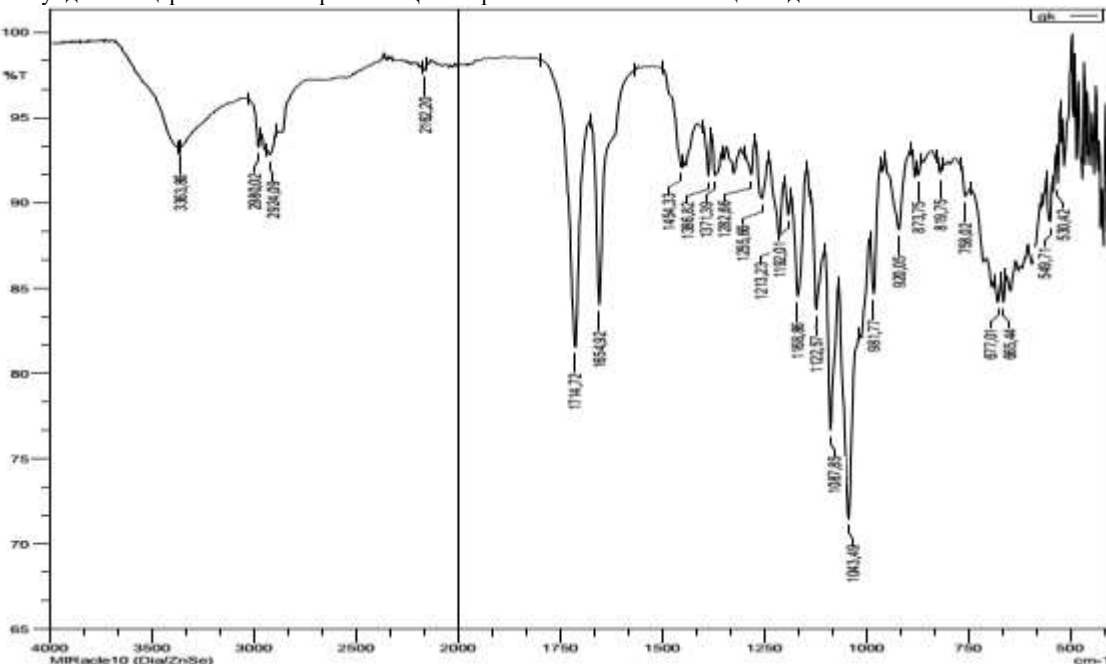
2-расм. Альбендазол : глицирризин кислота моноаммоний тузи 1:9, 1:15 ва 1:20 комплексларининг УБ спектри.

1-ва 2-расмдан кўриниб турибдики бир хил изомольяр эритмаларнинг оптик зичликлари текширилганда дастлабки моддаларнинг оптик зичликларидан фарқ қилиши аниқланди, олинган натижалар жадвалда келтирилган.

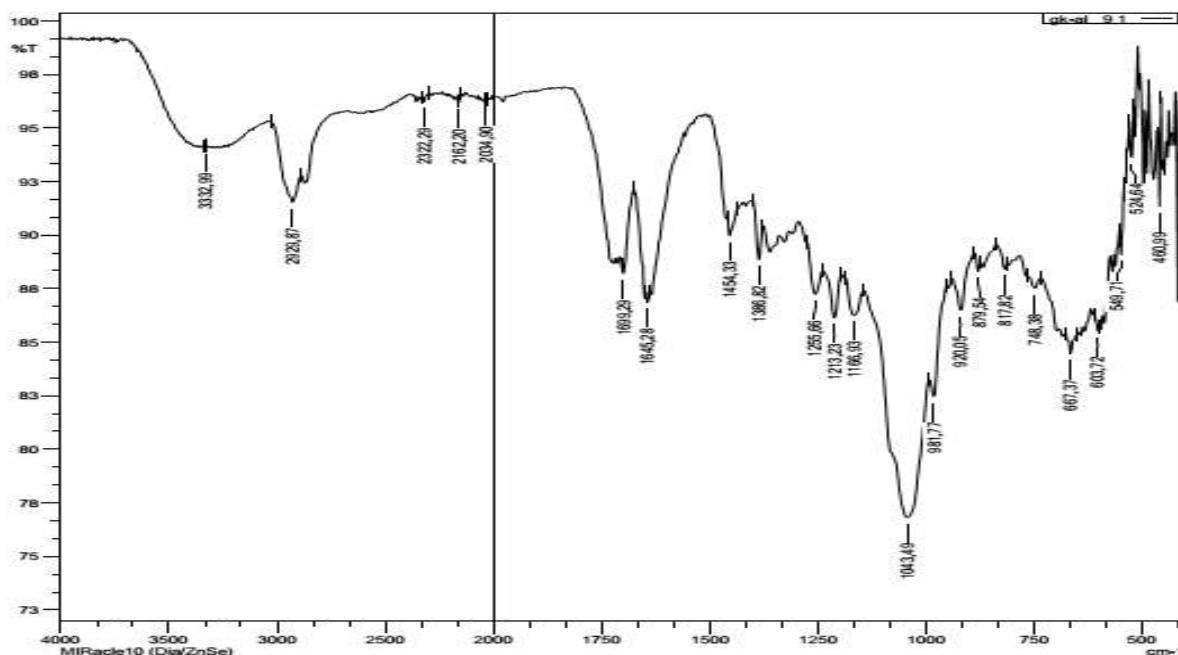
№	Комплекс номи	Комплекслар нисбати	Бир хил изомольяр эритмаларнинг оптик зичлиги
1	Альбендазол	-	1,35
2	ГК	-	1,75
3	ГКМАТ	-	1,77
4	Альбендазол : ГК	1 : 9	0,83
5	Альбендазол : ГК	1 : 15	0,9
6	Альбендазол : ГК	1 : 20	1,56
7	Альбендазол : ГКМАТ	1 : 9	1,05
8	Альбендазол : ГКМАТ	1 : 15	1,18
9	Альбендазол : ГКМАТ	1 : 20	1,39

Келтирилган жадвалдан кўриниб турибдики оптик зичликларнинг бир хил эмаслиги комплекс ҳосил бўлганидан далолат беради. Юқоридаги графиклардан кўриниб турибдики комплекслар таркибида глицирризин кислотаси ва глицирризин кислотаси моноаммоний тузининг миқдори ортиб бориши билан оптик зичликларининг ортиб бориши кузатилади, буни комплекс таркибида ГК ва ГКМАТ миқдорининг ортиши билан у эритмада мицелляр структура ҳосил қилиши билан тушунтириш мумкин.

Бундан ташқари комплексларнинг ИҚ спектроскопияси ҳам таҳлил қилинди.



Глицирризин кислотасининг ИҚ спектри



Альбендазол :ГК 1: 9 комплексининг ИҚ спектри

Қуйидаги жадвалда ИҚ натижалари таҳлили келтирилган.

№	Комплекс номи	Комплекслар нисбати	ОН гуруҳларнинг валент тебранишлар (см ⁻¹)	C ₁₁ =O карбонилга тегишли тебранишлар частотаси (см ⁻¹)	Метил, метилен гуруҳларга тегишли валент ва деформацион тебранишлар (см ⁻¹)
1	ГК		3363,86	1654,92	1122,57 1168,86 1192,01 1213,23
2	Альбендазол : ГК	1 : 9	3332,99	1645,28	1166,93 1213,23 1255,66
3	Альбендазол : ГК	1 : 15	3340,71	1645,28	1166,93 1211,30 1257,59 1327,03
4	Альбендазол : ГК	1 : 20	3334,92	1645,28	1166,93 1213,23 1257,59
5	Альбендазол : ГКМАТ	1 : 9	3207,62	1653	1172,72 1213,23 1261,45
6	Альбендазол : ГКМАТ	1 : 15	3209,55	1651,07	1170,79 1213,23 1261,45
7	Альбендазол : ГКМАТ	1 : 20	3230,77	1658,78	1260,02 1213,23 1261,45

Жадвалдан кўриниб турибдики, ГКнинг ИҚ спектрида ОН валент тебраниши 3363,86 см⁻¹ да кузатилган, Альбендазол:ГК 1:9 да эса 3332,99 см⁻¹ соҳаларда намоён бўлган. Ушбу силжишлар комплекс ҳосил бўлишида водород боғларнинг ҳосил бўлганлигидан далолат беради. Бундан ташқари глицирризин кислотаси молекуласидаги C₁₁=O карбонилга тегишли тебраниш частотаси 1654,92 см⁻¹ дан 1645,28 см⁻¹ га силжиган. Ушбу силжиш ҳам водород боғларни ҳосил бўлишида карбонил гуруҳларни хиссаси юқори эканлигини кўрсатмоқда. Хаттоки метил, метилен гуруҳларга тегишли валент ва деформацион тебранишларнинг ўзгаришлари тегишли равишда глицирризин кислотаси ва комплекс(альбендазол:ГК 1:9)да 1122,57 см⁻¹ дан 1166,93 см⁻¹ га, 1168,86 см⁻¹ дан 1213,23 см⁻¹ га, 1192,01 см⁻¹ дан 1255,66 см⁻¹ га, 1213,23 см⁻¹ дан альбендазол:ГК 1:15 комплексида 1327,03 см⁻¹ га ўзгаришлари комплекс ҳосил бўлишида нафақат водород боғларининг хиссаси, балки молекуланинг кутубсиз қисимлари ўртасида ҳам таъсирлашувлар бўлиши мумкинлигини ҳулоса қилишга имкон беради.

-Хулоса ва тақлифлар (Conclusion/Recommendations). Шундай қилиб биринчи марта альбендазолнинг глицирризин кислотаси ва унинг моноаммоний тузи билан турли хил моляр нисбатларда сувда эрувчан супрамолекуляр комплекслари олинди. Уларнинг физик-кимёвий хоссалари ва тузилишлари турли физик кимёвий усуллар билан тадқиқ қилинди. Альбендазолнинг глицирризин кислотаси ва унинг моноаммоний тузи билан супрамолекуляр комплекс ҳосил

килишида молекулалар аро водород боғлар хисобига бориши ва натижада ҳосил бўлган комплекслар сувда эрувчан эканлиги амалда тасдиқланди.

АДАБИЁТЛАР

1. Зоркий П.М., Лубнина И.Е. Супрамолекулярная химия: возникновение, развитие, перспективы. Ветн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия, 1999, Том.40. №.5. –с.300-307.
2. Шувалова Е.П. Инфекционные болезни. М. 2001., 1225 с.
3. Архипов И.А. Антигельминтики: фармакология и применение. М. 2009.,405с.
4. Г.А. Душенко, И.Е. Михайлов, А.В. Казарникова, Е.Н. Пономарева “Квантово-химическое моделирование структуры и стереохимической жесткости альбендазола”. Вестник южного научного центра Том 11, № 3, 2015, стр. 46–52
5. С.С.Халиков, М.С.Халиков, Э.С.Метелева, С.А.Гуськов, В.И.Евсеев, А.В.Душкин, В.С.Буранбаев, Р.Г.Фазлаев, В.З.Галимова, А.М.Галиулина. Механохимическая модификация свойств антигельминтных препаратов. Химия в интересах устойчивого развития 19 (2011) 699-703.
6. Халиков С.С., Архипов И.А., Варламова А.И., Халиков М.С., Чистяченко Ю.С., Душкин.А.В. Экологически безопасные антигельминтные препараты в ряду бензимидазолов: синтез, свойства, применение // Юг России: экология, развитие. 2016. Т.11, N1. С.178-192.
7. R.S. Vardanyan, V.J. Hruby, in Synthesis of Essential Drugs, 2006, 634p.
8. Walter, Thomas J. Process for the preparation of 2-benzimidazole carbamates. 1979
9. Rane RA, Naithani S, Natiker RD, Verma S. A Process for Preparation of Albendazole. 2013 p. 43
10. Ирисметов М.П., Джиёмбасв Б.Ж., Арыстанова Т.А., Барамысова Г.Т. Химия и применение природной глицирризиновой кислоты и ее производных – Алматы “Тылым”.2002.–350 с.



YŷT 541. 64: 678. 745. 547. 235

Обиджон УММАТОВ,

Олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги ҳузуридаги маънавият ва маърифат маркази ходими

E-mail: obidzonummatov@gmail.com

Азимбек ШАРИФОВ,

Олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги ходими

E-mail: sharipovazim899@gmail.com

ТВЧДПИ кимё фанлари бўйича фалсафа фанлари доктори PhD Жўраев М. тақризи асосида

OBTAINING AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF COMPOSITE SORBENTS BASED ON POLYACRYLONITRILE AND BENTONITE

Abstract

Given the high demand for ion exchange technologies in the country, the study of physicochemical aspects of obtaining sorbents based on local raw materials and the creation of optimal conditions for the creation of sorbents based on them will accelerate the development of new types of chemical products. expands a range of practical work on sustainable development and the production of import-substituting products. In this regard, it is important to expand the production of complex materials by modifying the polymers obtained in the chemical industry in various ways.

Key words: bentonite clay, polyacrylonitrile, polymer composite material and polymer composite sorbent.

ПРОИЗВОДСТВО И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И БЕНТОНИТА.

Аннотация

Учитывая высокую востребованность ионообменных технологий в стране, изучение физико-химических аспектов получения сорбентов на основе местного сырья и создание оптимальных условий для создания сорбентов на их основе ускорит разработку новых видов химической продукции. расширяет спектр практических работ по устойчивому развитию и производству импортозамещающей продукции. В связи с этим важно расширять производство сложных материалов, модифицируя полимеры, получаемые в химической промышленности, различными способами.

Ключевые слова: бентонитовая глина, полиакрилонитрил, полимерный композиционный материал и полимерный композиционный сорбент.

ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ ВА БЕНТОНИТ АСОСИДА КОМПОЗИЦИОН СОРБЕНТЛАРНИНГ ОЛИНИШИ ВА ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ

Аннотация

Мамлакатимизда ион алмашувчи технологияларга талаб юқорилигини ҳисобга олган ҳолда, маҳаллий хомашё асосида сорбентлар олишининг физик-кимёвий жиҳатларини тадқиқ қилиниши ва улар асосида сорбентлар яратилишини мақбул шароитлари аниқланиб уларнинг жорий этилиши ҳукуматимиз томонидан янги турдаги кимё маҳсулотларини ишлаб чиқаришни ўзлаштиришни жадаллаштириш, шу асосда республиканинг кимё саноати корхоналарини янада барқарор ривожлантириш ва импорт ўрнини босувчи маҳсулотларни ишлаб чиқариш бўйича бир қатор амалий ишлар олиб боришни кенгайтирмоқда. Бу борада кимё саноатида олинаётган полимерларни турли хил усуллар билан модификациялаб, комплекс хоссали материаллар олиш тармоқларини кенгайтириш муҳим аҳамият касб этади.

Калит сўзлар: бентонит гилмоёси, полиакрилонитрил, полимер композицион материал ва полимер композицион сорбент.

Қириш. Бугунги кунда жаҳонда кенг миқёсдаги илмий ва амалий масалаларни ҳал қилишда ионалмашувчи технологиялардан фойдаланишда, айниқса таркибида турли керакли хоссага эга бўлган гуруҳларни тутувчи ионитлар олишининг физик-кимёвий хусусиятларини тадқиқ қилиш ҳамда ушбу ионитларнинг физик-кимёвий хоссаларини текшириш долзарб ҳисобланади.

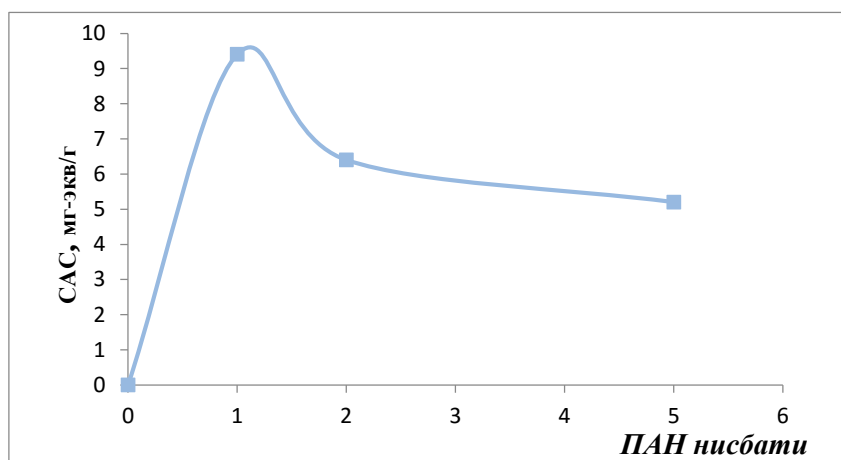
Дунёда ионалмашувчи ва комплекс ҳосил қилувчи сорбентларнинг ионларга нисбатан селективлигини ошириш бўйича физик-кимёвий изланишлар, саноат ва экологик муаммоларни бартараф этишга ёрдам берувчи юқори сорбцион хусусиятли термик ҳамда кимёвий барқарор ионалмашувчи материалларни олишининг физик-кимёвий жиҳатлари бўйича тадқиқотлар олиб борилмоқда. Шунингдек, метал ионлари таҳлили бўйича, экология ва гидрометаллургиядаги технологик муаммоларни ечишда ишлатиладиган сорбентлар яратилишининг физик-кимёвий асослари бўйича қўллаб ишлар амалга оширилган. Уларнинг ишлатилишини физик -кимёвий жараёнларини текшириш кимёвий товарлардан то сувни тозалаш технологиясигача бўлган турли хил соҳаларни қамраб оладиган қўллаб ишлаб чиқаришларнинг самарали бўлишида ҳал қилувчи омиллардан биридир.

Мавзуга оид адабиётларнинг таҳлили. Сўнгги йилларда саноат ва оқава сувларни органик ва ноорганик ифлослантирувчи моддалар билан ифлосланишининг олдини олиш ва улар келтириб чиқарадиган зарарли оқибатларни бартараф этиш мақсадида, турли хил полимер/бентонит композицияларидан сорбент сифатида фойдаланиш анчагина қизиқиш туғдирапти [1]. 2:1 нисбатдаги бентонит минерали- вермикулитнинг сувли эритмаларидан оғир металлларни сўриб олиши, яъни сорбент сифатида потенциал хусусияти ҳақида бир неча олимлар томонидан хабар берилган [2].

Бентонит репрезентатив минерал сифатида қатламли гилмоя бўлиб, унинг асосий қисми алюмосиликатнинг 2:1 тури бўлган монтмориллонит минералидир. Бентонитнинг юқори бўкиш хусусияти, катта сирт майдони ва юқори катион алмашилиш имконияти уни оғир металллар учун жуда яхши сорбент бўлишини кўрсатди [3]. Силикат минералларининг амалда адсорбциялашда қийинчиликлар туғдирувчи асосий камчилиги бўлган бентонит заррачаларининг турли шароитларда, масалан, ҳарорат ва электролитлар таъсирида оқувчанлик хусусиятларининг кескин ўзгаришига олиб келувчи агрегация ходисасидир [4]. Полимер-силикат композитлар 4 хил усул билан олинган: эксфолиация-адсорбция (i), “in situ” интеркалацион полимеризация (ii), суюқланма интеркаляцияси (iii), андоза синтези (iv). 1990-йилдан нейлон-бентонит композитлари яратилганидан бошлаб “in situ” интеркалацион полимеризациясини ўрганиш нафақат полимерлар соҳаси, балки материалшуносликда ҳам тадқиқотларнинг интенсив йўналишлардан бири бўлган [5]. Бу усулда қатламли силикат мономер эритмасига тушурилади ва полимер интеркалясион қатламлар орасида ҳосил бўлади. Бироқ кўпгина полимерларнинг қатламли силикатларда интеркаляция жараёни жуда ҳам қийин кечади, чунки гидрофил қатламли силикатлар полимер билан ўзаро ички мос келмайди [6]. Адабиётларда турли полимер/бентонит композитлари (бентонит-полистирол, эпоксид смола ва полипропилен) бўйича кўпгина тадқиқот мақолалари чоп этилган. Сувли эритмалардан Pb(II) ионларини бартараф этишдаги поли(метоксиметил) акриламид-бентонит композитининг самарадорлиги ва сувни Pb(II) ионларидан тозалаш потенциали кўрсатилган [7]. Композитнинг адсорбсион хоссалари қўшимча модификациялар билан ҳам кучайтирилиши мумкин. Комплекс ҳосил қилувчи гуруҳлар (тиол, меркаптоимидазол, аминалчил, 2,2-диамминоэтил, амидоксим) ва ион фрагментлар (фосфат, тиолат, карбоксилва карбоксиметил гуруҳлар) адсорбсион хоссаларни яхшилаш учун қаттиқ сорбентлар таркибига киритилган [8]. Монтмориллонитнинг кристалл панжараси учта қатламдан иборат. Юқори ва пастки қатламлари тетраэдрик алюмосиликатлардан, ўрта қатлами эса октаэдрик алюмооксидорудлардан ташкил топган. Октаэдрик қатламда алюминий ва темир(III) катионлари темир(II) ва магний катионларига алмашинганлиги ва тетраэдрик қатламда кремний иони алюминий ионига алмашганлиги натижасида уч қатламли тузилиш манфий зарядланган бўлиб, унинг юзасида бир ёки икки валентли катионлар сорбцияланади [9]. Атроф муҳитнинг ифлослантирувчилари (As, Se, Cr, P, Te, S, F) табиатда тузларнинг анионлари, сувдв эриган ёқитупрокка шимилган компонентлар сифатида учрайди. Уларнинг қайта тақсимланиши сорбцион-десорбцион жараёнлар билан амалга ошади. Барча табиий сув ва тупроқларда сорбцион-миграцион жараёнларга доимий таъсир кўрсатиб турадиган карбонат ионлари ва органик кислота қолдиқлари мавжуд [10].

Таҳлил ва натижалар. Полимер композицион материаллар олишнинг бир неча усуллари мавжуд бўлиб ишда асосан: бентонитни тайёр ПАН эритмасида аралаштириш усулидан фойдаланилди.

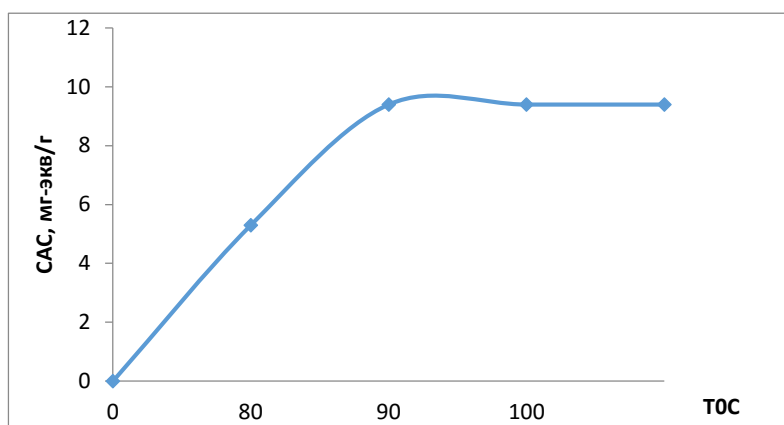
Тадқиқот ишида полиакрилонитрилнинг диметилформамиддаги ҳар хил концентрацияли эритмалари тайёрланди, бентонит ва ПАН эритмаси таркибидаги полиакрилонитрил масса нисбатларига асосланган ҳолатда полимер композицион материаллар олинди. Бунда ПАН ва бентонит ўзаро қуйидагича 1:1; 2:1; 5:1 нисбатда олинганда, энг юқори САС қиймати ПАН:БГ 1:1 бўлганда эришилди. Олинган натижалар 1-расмда келтирилган.



1-расм ПАН ва БГ нисбатининг САС қийматига таъсири (БГ гр масса нисбатида олинган)

1-расмдан кўриниб турибдики ПАН ва БГ ўзаро 1:1 нисбатда олинган полимер композицион материални ГА билан модификациялаш жараёнларидан сўнг САС қиймати энг юқори бўлган қиймат яъни 9,4 мг-экв/г га эришилган. ПАН миқдори оширилиши билан САС қиймати камайишини олинган ПКМга қўшилаётган БГ таъсири деярли сезилмаётгани билан изохлаш мумкин. Бентонит миқдорини 1 нисбатдан юқори кўринишда олганимизда эса олинган ПКМни модификациялаш жараёни тўла бормади, бунга бентонит полиакрилонитрил таркибидаги нитрил гуруҳларини тўсиб, уни модификациялаш бутун ҳажм бўйлаб бора олмаслигини таъкидлаш лозим.

Полимер-композицион сорбент олиш жараёнига ҳарорат таъсири. Тадқиқотда полиакрилонитрил эритмаси ва бентонит иштирокида олинган композицион материални гидроксилламин билан модификациялаш жараёнига ҳарорат таъсири ўрганилди. Бунда модификациялаш реакциялари сув ҳаммоми(термостат)да 80, 90, 1000C ҳароратларда олиб борилди. Натижалар шуни кўрсатдики, 900C ҳароратда энг юқори САС га эришилди. САС=9,4 мг-экв/г ни ташкил этди. Олинган натижалар 2-расмда келтирилган.

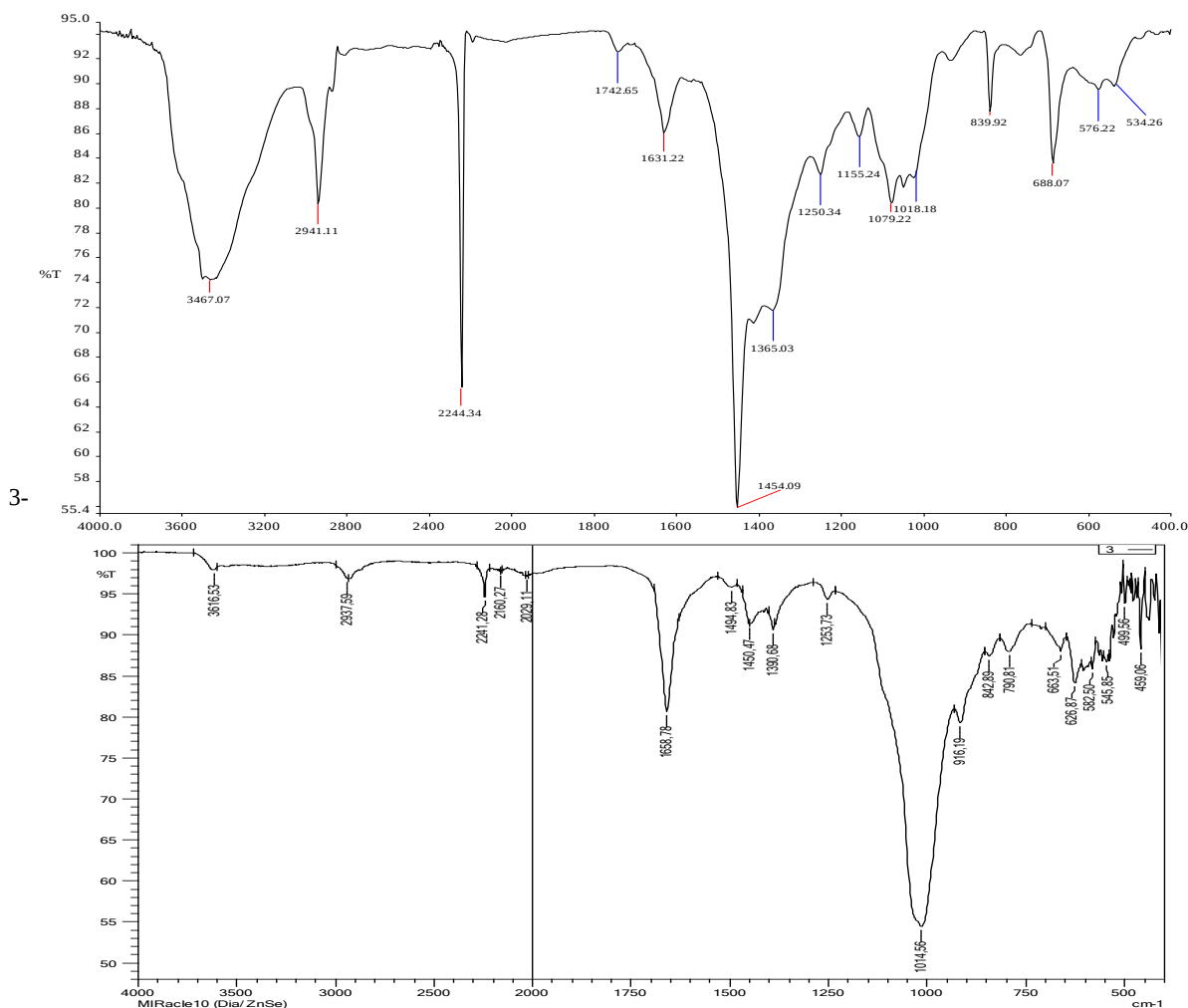


2-расм. Полимер композицион сорбент САС қийматининг ҳароратга боғлиқлиги. СПАН=20%, t=5 соат

2-расмдан кўришимиз мумкинки 800С ҳароратдан сўнг САС қиймати анчагина сезиларли тарзда ортган. Буни бентонит гилмоясини 900С ҳароратда 4 соатдан сўнг актив ҳолатга ўтиши билан тушунтиришимиз мумкин.

Полимер композицион материалларнинг ИҚ-спектроскопик таҳлили. Полиакрилонитрил эритмаси ва бентонит гилмоясини асосида ГА билан модификациялаб олинган полимер композицион материални ГА билан модификациялаб олинган полимер композицион анионитларини ИҚ спектрлари олинди.

Дастлабки маҳсулот БГ-ПАН, ПАН-БГ-ГА ва ПАН-БГ-ГА сорбентларининг ИҚ-спектрларидан кўриниб турибдики, модификацияланган маҳсулотнинг 2243см⁻¹ да -C≡N гуруҳини ютилиш соҳа интенсивлиги камайган. Ютилиш соҳа қизигининг 3486 см⁻¹ -N-H гуруҳининг валент ва деформацион тебранишига мос келади. Ютиш соҳаси 1558см⁻¹ >NH гуруҳининг деформацион тебраниши, 1658см⁻¹ ютиш соҳаси эса >C=N- боғлар валент тебранишларига мос келади.



расм. ПАН-БГ композицион материалнинг ИҚ-спектри

4-расм. ПАН-БГ-ГА композицион анион алмаштирувчи материалнинг ИҚ-спектри

Хулоса ва таклифлар. Полиакрилонитрил эритмаси ва бентонит гилмояси асосида полимер композицион материаллар олинди. Полиакрилонитрил эритмаси ва бентонит гилмояси асосида олинган композицион материални гидроксилламин билан модификациялаб таркибида амидоксим гуруҳлар тутган сорбент олишнинг қулай шароитлари аниқланди. Бунда ҳарорат 900С, реакция давомийлиги 5 соат, ГА ва ПАН масса нисбати 1:1, ПАН эритмасининг концентрацияси 20% бўлганда 0,1н HCl бўйича САС 9,4 мг-экв/г га эришилди.

АДАБИЁТЛАР

1. Manohar D.M, Anoop Krishnan K, Anirudhan T.S. «Removal of Mercury(II) from Aqueous Solutions and Chlor-alkali Industry Wastewater using 2-Mercaptoben-zimidazole-clay». // Water Res. 2002, 36, 1609–1619.
2. Alvarez-Ayuso, E.; Garcia-Samchez, A. Removal of Heavy Metals from Wastewaters by Vermiculates. // EnViron. Technol. 2003, 24, 615–622.
3. Fonseca M.G, Oliveira M.M, Arakaki L.N.H. Removal of Cadmium, Zinc, Manganese and Chromium Cations from Aqueous Solution by a Caly Mineral. J. Hazard. // Mater. 2006, B137, 288–292
4. Malandrino M, Abollino O, Giacomino, A, Aceto M, Mentasti E. Adsorption of Heavy Metals on Vermiculate. Influence of pH and Organic Ligands. // J. Colloid Interface Sci. 2006, 299, 537–546.
5. Alvarez-Ayuso E, Garcia-Sanchez A. Removal of Heavy Metal from Wastewaters by Natural and Na-exchanged Bentonites. // Clays Clay Miner. 2003, 51, 475–480.
6. Donat R, Akdogan A, Erdem E, Cetisli H. Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺
7. Adsorption onto Natural Bentonite from Aqueous Solutions. // J.Colloid Interface Sci.2009, 286, 43–52.
8. Shahwan T, Erten H.N, Unugur S.A. Characteristic Study of Some Aspects of the Adsorption of Aqueous Co²⁺ ions on a Natural Bentonite Clay. // J. Colloid Interface Sci.2006, 300, 447–452.
9. Guven O, Akkas P. Enhancement of Uranyl Ions Uptake by Prestructuring of Acrylamide-nucelic acid Hydrogels.J. Appl. // Polym. Sci. 2002, 78, 284–289.
10. Alexandre M, Dubios P. Polymer-layered Silicate Nanocomposite: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials. // Polymer Mater. Sci. Eng.2000, 28, 1–63.
11. Dung Y, Guo C, Dong J.Y, Wang Z. Novel Organic Modification of Montmorillonite in Hydrocarbon Solvent using Ionic Liquid type Surfactant for the Preparation of Poly-olefine-clay Composite. J. Appl. // Polym. Sci.2006, 102, 4314–4320.



UDK: 546.562:547.546: 661.725.844.2

Oybek XUDOYBERGANOV,
Xorazm Ma'mun akademiyasi tayanch doktranti
E-mail: oybek_hudoyberganov@mail.ru

**COMPLEX COMPOUND OF COPPER (II) WITH P-NITROBENZOIC ACID AND DIETHANOLAMINE:
SYNTHESIS AND STRUCTURE**

Abstract

The article describes the synthesis of a complex compound of copper (II) with p-nitrobenzoic acid and diethanolamine and its structure. It has been shown that the synthesized compound has a broken octahedral structure, that the carboxyl groups of p-nitrobenzoic acid are coordinated by oxygen atoms with a bidentate with a central atom, and that diethanolamine is coordinated by oxygen atoms of two hydroxyl groups. The structure of the synthesized compound was determined using X-ray structural analysis and the geometric parameters of the atoms in the crystal were studied.

Key words: p-nitrobenzoic acid, diethanolamine, X-ray structural analysis, dentistry, coordination.

**КОМПЛЕКСНОЕ СОЕДИНЕНИЕ МЕДИ (II) С П-НИТРОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ И ДИЭТАНОЛАМИНОМ:
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ**

Аннотация

В статье приведен синтез комплексного соединения меди (II) с п-нитробензойной кислотой и диэтаноломином и его структура. Было показано, что синтезированное соединение имеет искаженную октаэдрическую структуру, карбоксильные группы п-нитробензойной кислоты координируются с центральным атомом через атомы кислорода, а диэтанолмин через два атома кислорода гидроксильной группы. Структура синтезированного соединения определена с помощью рентгеноструктурного анализа и изучены геометрические параметры атомов в кристалле.

Ключевые слова: п-нитробензойная кислота, диэтанолмин, рентгеноструктурный анализ, стоматология, координация.

**MIS (II) NING P-NITROBENZOY KISLOTA VA DIETANOLAMIN BILAN KOMPLEKS BIRIKMASI: SINTEZI VA
TUZILISHI**

Annotatsiya

Maqolada mis (II) ning p-nitrobenzoy kislotasi va dietanolamin bilan kompleks birikmasi sintezi va uning tuzilishi keltirilgan. Sintez qilingan birikma buzilgan oktaedrik tuzilishga egaligi, p-nitrobenzoy kislotasi karboksil guruhlarini kislorod atomlari orqali markaziy atom bilan bidentat, dietanolamin esa ikkita gidroksil guruhi kislorodlari atomlari orqali koordinatsiyalanishi ko'rsatilgan. Sintez qilingan birikmaning tuzilishi rentgenstruktur taxlil yordamida aniqlangan va kristallida atomlarning geometrik parametrlari o'rganilgan.

Kalit so'zlar: p-nitrobenzoy kislotasi, dietanolamin, rentgenstruktur taxlil, dentatlik, koordinatsiya.

Kirish. O'zbekiston sharoiti (issiq iqlimi, uning geografik o'rni va yer-tuproq sharoiti) zararli organizmlarning ko'payishi uchun juda qulay. Ular ekin maydonlarida o'zlari uchun mo'l oziq va qulay makon topadi, bu esa o'z navbatida madaniy ekinlarni ko'proq zararlanishiga sabab bo'ladi. SHuni alohida qayd etish lozimki paxta dalalaridagi asosiy zararkunandalardan biri o'rgimchakkana O'zbekiston sharoitida 18-20, karadina 4-6, ko'sak qurti tunlami 3-4, o'simlik biti esa 16-17 tagacha va kartoshka ekiladigan joylarda kolorado qo'ng'izi 3-4 tagacha avlod beradi. Shu sababli bizning sharoitda zararli organizmlarga qarshi kurashning o'ziga xos usullarini ishlab chiqish va undan samarali foydalanish hosildorlikni oshirishdagi muhim tadbirlardan biri hisoblanadi [1].

Bu borada, o'simlik zararkunandalariga qarshi kurashda benzoy kislotasining oddiy monohosilalari – nitro-, amino- va gidroksibenzo kislotalarining barcha turdagi izomerlari qo'llaniladi (asosiy ligand), yordamchi ligand sifatida esa o'xshash biofaollikka ega bo'lgan mono-, di- va trietanolaminlarni olish hamda ularni Cu, Co, Mn, Mo va Ni kabi biometallar bilan hosil qilgan kompleks birikmalarni qo'llash maqsadga muvofiqdir. Chunki bu yangi sintezlangan komplekslar o'zida antimikrob va stimulyatorlik xususiyatini namoyon qiladi.

Mazkur ish ham, mis (II) sulfatining dietanolamin va p-nitrobenzoy kislotasi bilan hosil qilgan kompleks birikmasini sintez qilish, ularning antimikrob va stimulyatorlik xossalari o'rganishga bag'ishlangan.

Ishning maqsadi: mis (II) sulfatining p-nitrobenzoy kislotasi va dietanolamin bilan kompleks birikmasini sintez qilish metodikasini ishlab chiqish hamda sintez qilingan kompleksning tarkibi va tuzilishini zamonaviy fizik-kimyoviy usullar bilan o'rganishdan iborat.

Mavzuga oid adabiyotlarning tahlili. Karbon kislotalarining biometallar bilan komplekslari sintezi, ularning fazoviy tuzilishi, «biofaollik-tuzilish» bog'liqligini aniqlashga yo'naltirilgan ilmiy izlanishlar jahonning yetakchi ilmiy markazlari va oliy ta'lim muassasalari, jumladan, Dehli farmatsevtika fanlari va tadqiqotlari instituti (Hindiston), Aaxen universitetining Noorganik kimyo instituti (Germaniya), Umumiy va noorganik kimyo instituti, Moskva davlat universiteti (Rossiya), Tokio universiteti (Yaponiya), London Qirollik instituti (Angliya), Muhandislik-texnika instituti (Xitoy), Yagellon universiteti (Polsha), Umumiy va noorganik kimyo institutida (O'zbekiston) olib borilmoqda.

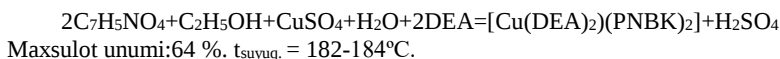
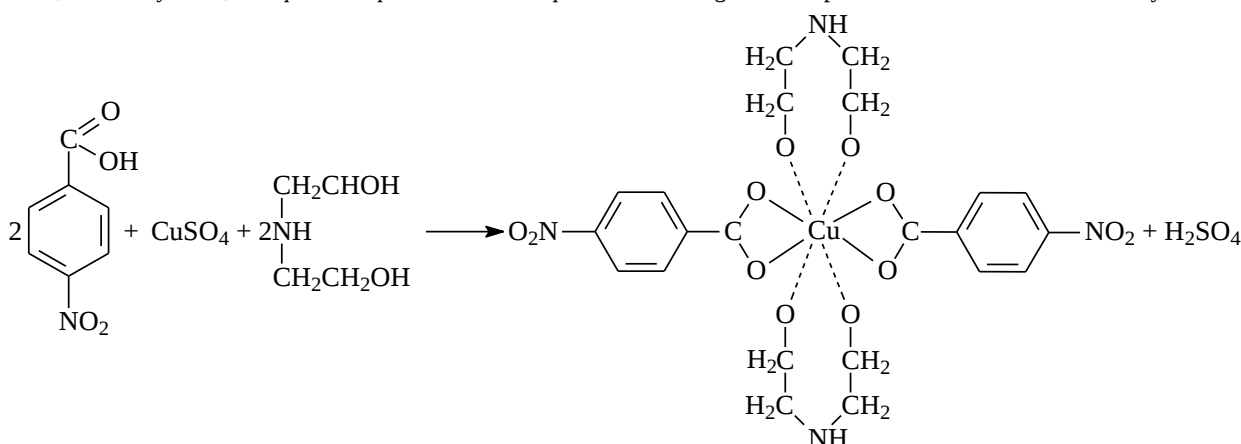
Karbon kislotalarning biometallar bilan komplekslari tuzilishi va ularning biologik faolliklariga oid jahonda olib borilgan tadqiqotlar natijasida qator, jumladan, quyidagi ilmiy natijalar olingan: metallarning xelatli komplekslari sintezi amalga oshirilgan, ularning fazoviy tuzilishi va zaryad zichligi aniqlangan (Aaxen universitetining noorganik kimyo instituti, Germaniya); karboksilatlar ishtirokidagi aralash ligandli koordinatsion birikmalar sintez qilingan (Umumiy va noorganik kimyo instituti, Moskva davlat universiteti, Rossiya); biometallar asosida komplekslar sintez qilingan, molekulyar va kristall tuzilishlari, shuningdek, biofaolligi aniqlangan (London Qirollik instituti, Buyuk Britaniya); karbon kislotalarning polimer tipidagi koordinatsion birikmalari olingan (Muhandislik-texnika instituti, Xitoy); metallarning fenoksisirka kislota hosilalari bilan komplekslari olingan va ularning o'zaro koordinatsiyalanish turlari aniqlangan (Yagellon universiteti, Polsha); mikroelementlar, mochevina, karbon kislotalar va monoetanolamin asosida o'simliklar o'sishini stimullovchi preparatlar olingan (Umumiy va noorganik kimyo instituti, O'zbekiston).

Dunyoda 3d metallar va p-nitrobenzoy kislotalarning kompleks birikmalarini eritmalarida sintez qilish va fizik-kimyoviy taxlil o'tkazishga Imanakunov B.I., Sulaymonqulov K.S., Tsivadze G.V., Tsintsadze G.V., Xaritonov Yu.A., B.Kol, M.Xolt, Xamilton V.S., Kozlova I.A., Savinkin Ye.V., Kuzmin N.E., Palkin K.K., Penland R.B., Rau T.F., Dursun A.K. va boshqalarning ilmiy izlanishlari bag'ishlangan.

Bizning davlatning yetakchi olimlari Parpiev N.A., Xodjaev O.F., Xakimov X.X., Ibragimov B.T., Sharipov X.T., Azizov T.A., Azizov M.A., Kadirova Sh.K., Kadirova Z.Ch. va ularning o'quvchilari tomonidan tibbiyotda va xalq ho'jaligining boshqa sohalarida ishlatilayotgan qator biologik faol koordinatsion birikmalar sintez qilingan. Metallarni turli tuzlarini organik ligandlar bilan kompleks birikmalarini olish texnologiyasi ishlab chiqilgan, koordinatsion birikmalarining eritmalar va qattiq fazalarda hosil bo'lish jarayonlari o'rganilgan. Sintez qilingan birikmalarining fizik-kimyoviy xossalari taxlil qilingan. Metall tuzlarining nitro guruhi va karboksil guruhi tutgan moddalar bilan komplekslarini o'rganish bo'yicha ko'pgina tajriba materiallari bo'lishiga qaramasdan, ushbu 3d-metall tuzlaridan mis (II) sulfatining p-nitrobenzoy kislota bilan aralash ligandli metallokomplekslari sintezi eritmada o'rganilmagan. Bundan tashqari, ushbu sinf birikmalarining koordinatsion tuguni tuzilishi haqida ma'lumotlar ham mavjud emas [2].

Tadqiqot metodologiyasi

Kompleks sintezi quyidagi metodika bo'yicha olib borildi: 0,002 mol p-nitrobenzoy kislota 20 ml issiq etanolda eritildi va tubi dumaloq uch og'izli kolbaga solib magnitli aralashtirgich ustida shtativga mahkamlanib to'g'irlab qo'yildi. Kolbaning chap tomon og'ziga termometr, markaziy og'ziga qaytarma suvli sovutgich va o'ng tomon og'ziga tomizgich voronka mahkamlandi. Termometr yordamida reaksiya harorati boshqarib turildi (reaksiyaning optimal sodir bo'lish harorati $t=45-50^{\circ}\text{C}$). Reaksiyani boshlashda vaqt aniq belgilab qo'yildi. Keyin 0,001 mol mis (II) sulfatining 30 ml suvdagi eritmasi xar 30 minutda 5 ml dan kolbadagi ligand eritmasi ustiga tomizgich voronka yordamida qo'shib borildi. Reaksiya boshlanganiga 2 soat o'tgandan keyin bu aralashma ustiga dietanolaminning 1:30 nisbatdagi spirtli eritmasidan quyildi. Aralashma $45-50^{\circ}\text{C}$ da MS-H280-Pro markali magnitli aralashtirgichda 3 soat davomida yaxshilab aralashtirildi. So'ng reaksiya aralashma xona haroratida kristallanish uchun qoldirildi. 5 kundan so'ng xona haroratida monokristallar hosil bo'ldi. Bu hosil bo'lgan ko'k rangli monokristallar ajratib olindi, etanolda yuvilib, ochiq xavoda quritildi va analiz qilindi. Aralash ligandli kompleks birikma hosil bo'lish reaksiyasi:



Tahlil va natijalar

Sintez qilingan kompleks birikmadagi metall miqdori Analytik Jena (Germaniya) firmasining Novaa 300 apparatida, uglerod, vodorod va azot elementlarining tahlili esa Carlo-Erba (Italiya) firmasining «EA 1108» apparatida aniqlandi (1-jadval). Rentgen-struktur taxlil 293 K haroratda Xcalibur ROxford Diffraction avtomatik diffraktometrida olingan (Cu Karadiation, $k = 1.54184 \text{ \AA}$, xscan rejimi, grafit monoxromator).

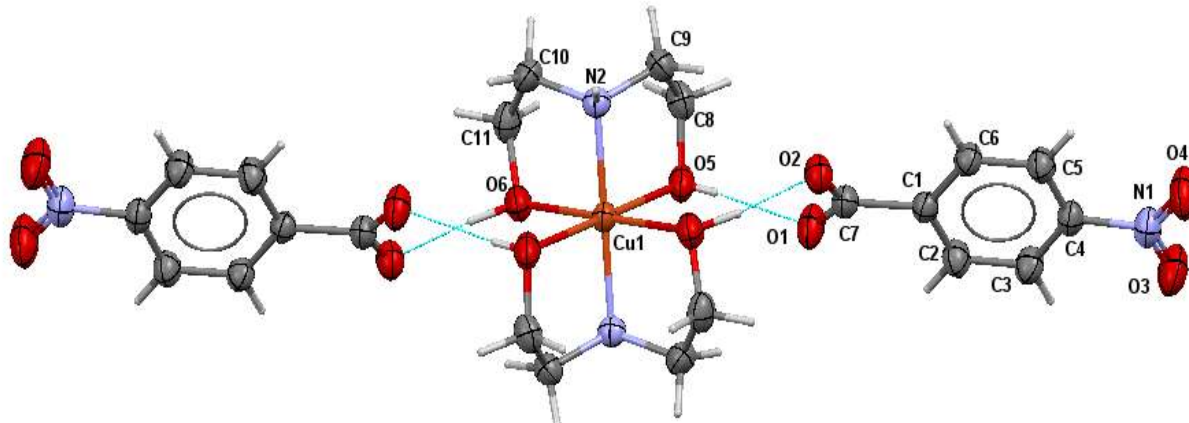
1-jadval

Mis (II) sulfatining dietanolamin va p-nitrobenzoy kislota bilan hosil qilgan kompleks birikmasining element analizi natijalari

	Cu %	C, %	H, %	N, %
--	------	------	------	------

Birikma	Topildi	Hisoblendi	Topildi	Hisoblendi	Topilgan	Hisoblangan	Topilgan	Hisoblangan
[Cu(DEA) ₂](PNBK) ₂	10,56	10,82	42,54	43,56	4,82	4,95	9,12	9,24

Olingan birikmaning tuzilishi rentgenstrukturaviy taxlil qilindi va quyidagi tuzilishga ega ekanligi aniqlandi (1-rasm).



1-rasm. [Cu(DEA)₂](PNBK)₂ birikmasi molekulasining tuzilishi

[Cu(DEA)₂](PNBK)₂ kompleksning tuzilishi. Ushbu birikmada Cu²⁺ ionlari inversiya markazida joylashadi. SHuning uchun DEA ning ikkita molekulasini simmetrik joylashib markaziy atom bilan 2 ta kislorod atomi va 1 ta azot atomi orqali tridentat bog'langan bo'ladi [rasm 1]. Bu DEA uchu 6 koordinatsion sonli metallar bilan koordinatsiyalanishning eng xos usuli hisoblanadi [3]. SHuningdek bidentat [4] va xattoki monodentat [5] koordinatsiyalanish ham sodir bo'lishi mumkin.

Misning N2, O6 va O5 atomlari bilan bog'larining uzunligi mos ravishda 1.9887(2); 2.1207(2) va 2.2453(2) Å. Cu1-O5 bog'ining uzunligini 2.24 Å gacha ortishi Yan-Teller effekti ta'siri bilan tushuntiriladi [6]. Ortogonal valent burchaklar qiymatlari 82.08(1)-97.92(1)° intervalda bo'ladi. Markaziy atomning geometrik parametrlari mis ionining koordinatsion poliedrlari buzilgan oktaedr shaklida bo'lishidan darak beradi.

1-Jadval

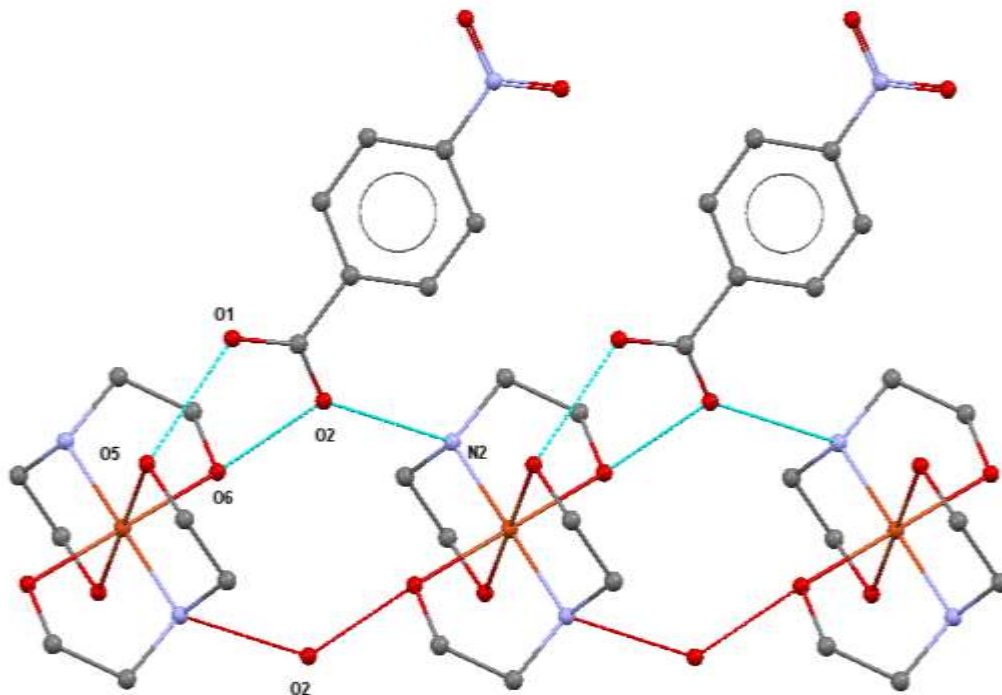
Cu-kompleksining kristallografik ma'lumotlari va strukturasiga aniqlik kirituvchi detallar

	Cu-kompleks
Formula	C ₈ H ₂₂ Cu N ₂ O ₄ , 2(C ₇ H ₄ N O ₄)
Molekulyar massa	606.05
Singoniya	triklinik
Fazoviy guruh	P-1
a, Å	6.8931(5)
b, Å	7.2515(4)
c, Å	13.2541(12)
α, β, γ, deg	103.269(7) 100.862(7) 101.685(6)
V, Å ³	611.98(9)
Z	1
D _x , g cm ⁻³	1.645
μ(CuKα), mm ⁻¹	1.929
Kristall o'lchami, [mm]	0.27×0.14×0.06
T, °K	298
θ, °grad.	2,6 52,4
Interval h,k,l	999:-99 ; 999:-99 ; 999:-99
Refleks	10281
Sindirish ko'rsatkichi	7137
R _{int}	4652
F ² ≥2σ (F ²) kriteriy	0.046
Parametr	3682
Muvofiqlik mezonlari (F ₂)	322

$R_1, wR_2(I > 2\sigma(I))$	1.04
$\Delta\rho_{\min/\max}, e\text{\AA}^{-3}$	0.194, 0.205

Metall ionlari bilan bog'langan DEA molekullari neytral xolatda bo'ladi. SHuning uchun mis ionini manfiy zaryadini neytrallash uchun tashqi sferada joylashgan zaryadli atom yoki molekullar talab qilinadi. Buvazifi benzoat shaklidagi 2 molekula PNBK bajaradi. Ularda nitroguruh benzol tsikliga nisbatan 7.59° burchakka, karboksilat guruh esa 21.55° burchakka egilgan bo'ladi. Ushbu funktsional guruhni aromatik yadro bilan sezilarli koplanarmasligi ikkita yetarlicha kuchli bo'lgan O5-N...O1 va O6-N...O2 vodorod bog'larni hosil qilish uchun sikl tekisligidan chiqishga majburligi bilan tushuntiriladi.

Haqiqatan ham, ushbu N-bog'lar hisobiga ikkita simmetrik PNBK molekullari kompleks molekulaga birikadi va mustahkam 1:2 trimer hosil qiladi. Keyin esa N2-H...O2 vodorod bog'lari yordamida trimerlar x o'qiga parallel yo'nalgan kolonkalarga birikadi (rasm 2).



Rasm 2. $[\text{Cu}(\text{DEA})_2](\text{PNBK})_2$ strukturasida x o'qiga parallel yo'nalgan kolonkalar

ADABIYOTLAR

1. Kimsanboev X.X., Yo'ldoshev A.Y., Zohidov M., Xalilov K.X. O'simliklarni kimyoviy himoya qilish. Toshkent "O'qituvchi" 1997 yil. 3-20 betlar.
2. Ибрагимов А.Б. Диссертация PhD на тему «Синтез, строение и биологическая активность металло- и супрамолекулярных комплексов на основе п-нитробензойной кислоты и этаноламинов». Ташкент, 2017 г. 40-45с.
3. Tiago A. Fernandes, Carla I. M. Santos, Vânia André, Sara S. P. Dias, Marina V. Kirillova and Alexander M. Kirillov. New aqua-soluble dicopper(II) aminoalcoholate cores for mild and water-assisted catalytic oxidation of alkanes // Catal. Sci. Technol., 2016, -V.6, -P.4584-4593.
4. Tiago A. Fernandes, Vânia André, Alexander M. Kirillov, Marina V. Kirillova. Mild homogeneous oxidation and hydrocarboxylation of cycloalkanes catalyzed by novel dicopper(II) aminoalcohol-driven cores // Journal of Molecular Catalysis A: 2017, -V.426B, -P.357-367.
5. Zorica D. Petrović, Miloš I. Djuran, Frank W. Heinemann, Snežana Rajković, Srećko R. Trifunović. Synthesis, structure, and hydrolytic reaction of trans-dichlorobis(diethanolamine-N)palladium(II) with N-acetylated L-histidylglycine dipeptide // Bioorganic Chemistry, 2006, -V.34, -P.225-234.
6. Veidis M. V., Schreiber G. H., Gough T. E., G. J. Palenik. Jahn-Teller distortions in octahedral copper(II) complexes // J. Am. Chem. Soc., 1969, -V.91 (7), -P.1859-1860.
7. Ibragimov A. B., Ashurov Zh. M., Ibragimov A. B., Tashpulatov Zh. Zh. Synthesis, Structure, and Fungicidal Activity of Mono- and Binuclear Mixed-Ligand Copper Complex with p-Nitrobenzoic Acid and Monoethanolamine // Russian Journal of Coordination Chemistry, -V.43 (6), 2017, -P.380-388.
8. K. Majid, R. Mustaq, S. Ahmad. Synthesis, Characterization and Coordinating Behaviour of Aminoalcohol Complexes with Transition Metals // E-Journal of Chemistry, -V.5(S1) (2008) -P.969-979.
9. Ahmed A., Abu-El-Halawa R., Zabin S.A., Mohammad I., Mahmoud A.R., Tawfeq K. Synthesis, Characterization and Antifungal Activity of Some Metal Complexes Derived From Quinoxaloylhydrazones // World J. Org. Chem., 2015. -V.3. -P.1-8.
10. Kiselyov Yu. M. Ximiya koordinatsionnykh soedineniy. Uchebnik i zadachnik dlya bakalavriata i magistratur. -M: Yurayt, 2014. - 657 s.

11. Len J.-M. Supramolekulyarnaya ximiya. Kontseptsii i perspektiv. - Novosibirsk: Nauka, 1998, str.334.
12. Nakata B., Yamagata S., Kanehara I., Shirasaka T., Hirakawa K. Transplatin, a cisplatin trans-isomer, may enhance the anticancer effect of 5-fluorouracil // J Exp Clin Cancer Res.-Rome, 2006, -V.25(2). -P.195-200.
13. Frolov Yu. Nobelevskie premii 2001 goda. Levaya, pravaya gde storona // Nauka i jizn. -M, 2002,-№1.
14. Groom C. R., Allen F. H. The Cambridge Structural Database in Retrospect and Prospect // Angew. Chem. Int. Ed. – Weinheim, 2014, -V.53. –P.662– 671.



УДК: 547.821.3.

Малика ХИКМАТОВА,
Ўзбекистон Миллий университети ўқитувчиси
E-mail: malika-mm03@mail.ru

ЎЗМУ профессори, к.ф.д., проф. Абдушукуров А.К. тақризи асосида

SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF α, α' -DIPYRIDILIUM AND 3,3'-DIMETHYL- α, α' -DIPYRIDILIUM

Abstract

The investigation of the reaction of α, α' -dipyridyl and 3,3'-dimethyl- α, α' -dipyridyl with chlormethylizonicotinamide is an actual task. The influence of the nature of the solvent, the time and temperature of the process on the yield of N, N'-substituted α, α' -dipyridyl and 3,3'-dimethyl- α, α' -dipyridylium was determined.

The aim and tasks of this project are the elaboration of highly efficient methods of synthesis of isomeric dipyridyls and their hydrogenated C-substituted analogues and the creation on their base of new active, low-toxic and safe for environment pesticides, in particular herbicides, insecticides, fungicides, bactericides, desiccants, defoliants, and others.

The condensation of α, α' -dipyridyl and 3,3'-dimethyl- α, α' -dipyridyl with chlormethylizonicotinamide has been studied. The formation of new derivatives of dipyridyl has been proven. The physico-chemical constants of the obtained new compounds determined.

Key words: α, α' -dipyridyl, 3,3'-bismethyl- α, α' -dipyridyl, chlormethylizonicotinamide, PMR-spectroscopy.

α, α' -ДИПИРИДИЛ ВА 3,3'-ДИМЕТИЛ- α, α' -ДИПИРИДИЛНИНГ ЯНГИ ҲОСИЛАЛАРИ СИНТЕЗИ

Аннотация

Мақолада α, α' -дипиридил ва 3,3'-диметил- α, α' -дипиридилнинг хлорметилизоникотинамиди билан реакцияси натижалари келтирилган. Бунда α, α' -дипиридил ва 3,3'-диметил- α, α' -дипиридилнинг N,N'-алмашган ҳосилалари унумининг температур ага, вақт ҳамда эритувчига боғлиқлиги аниқланган.

Изомер дипиридиллар ва уларнинг C-бўйича алмашган ҳосилалари асосида кам захарли, атроф-муҳит учун зарарсиз бўлган пестицидларнинг юқори самарали синтез қилиш усуллари ишлаб чиқилган.

α, α' -Дипиридил ва 3,3'-диметил- α, α' -дипиридилнинг хлорметилизоникотинамид билан реакцияси ўрганилди. Дипиридилнинг янги ҳосилалари олинди. Синтез қилиб олинган янги бирикмаларнинг физик-кимёвий константалари аниқланди. Уларнинг тузилиши ва таркиби ИҚ- ва ПМР-спектроскопия усули ёрдамида ўрганилди.

Калит сўзлар: α, α' -дипиридил ва 3,3'-диметил- α, α' -дипиридил, хлорметилизоникотинамид, ПМР-спектроскопия.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ α, α' -ДИПИРИДИЛА И 3,3'-ДИМЕТИЛ- α, α' -ДИПИРИДИЛА

Аннотация

В статье приведены результаты реакции α, α' -дипиридила и 3,3'-диметил- α, α' -дипиридила с хлорметилизоникотинамидом в соотношении 1:2. Выявлено влияние природы растворителя, время и температуры процесса на выхода N,N'-замещенных α, α' -дипиридила и 3,3'-диметил- α, α' -дипиридила.

Целью и задачей настоящей работы является разработка высокоэффективных методов синтеза изомерных дипиридилов и их C-замещенных аналогов и создание на их основе новых активных, малотоксичных и безопасных для окружающей среды пестицидов - гербицидов, инсектицидов, фунгицидов, бактерицидов, десикантов и дефолиантов.

Изучено реакция α, α' -дипиридила и 3,3'-диметил- α, α' -дипиридила с хлорметилизоникотинамидом. Доказано образование новых производных дипиридила. Найден физико-химические константы полученного нового соединения. Структура и строения их были изучены методом ПМР-спектроскопии.

Ключевые слова: α, α' -дипиридил и 3,3'-диметил- α, α' -дипиридил, хлорметилизоникотинамид, ПМР-спектроскопии

ВВЕДЕНИЕ. Дипиридилы, молекулы которых состоят из двух пиридиновых колец по C-C связям имеют шесть структурных изомеров, отдельные из них в свободном виде или в виде производных встречаются в растительных, грибковых и животных организмах. Они проявляют большие теоретические и практические интересы в ряду азотсодержащих гетероциклических соединений.

Исходя из вышеизложенного нами в течении нескольких десятилетий ведется целенаправленная научно-исследовательская работа в области химии дипиридилов. Так, молекулы изомерных дипиридилов были объектом для изучения реакций замещения, обращая при этом влияния двух пиридиновых колец друг другу и роли основности пиридиновых ядер, а также расположения гетероатома азота.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ. В настоящее время одной из важнейших проблем современной химической науки является создание высокоэффективных, малотоксичных для теплокровных и безопасных для окружающей среды пестицидов, гербицидов, инсектицидов, фунгицидов, бактерицидов, десикантов, дефолиантов и других соединений защищающих все виды сельскохозяйственных культур от различных вредителей, болезней и сорняков, а также подготовки благоприятных условий агротехнической обработки во время вегетации растений, сбора урожая и сохранение готовой продукции.

При этом следует обратить особое внимание разработке научных основ создания биологически активных веществ, отвечающих всем требованиям по сохранению экологии и здоровья.

N,N'-замещенные производные дипиридилов являются гербицидами сплошного и контактного действия, они уничтожают широкий круг однолетних и многолетних сорных растений, обладают сравнительно невысокой токсичностью, быстро разрушаются в полевых условиях, не накапливаются в почве и не загрязняют окружающую среду, что весьма выгодно [1].

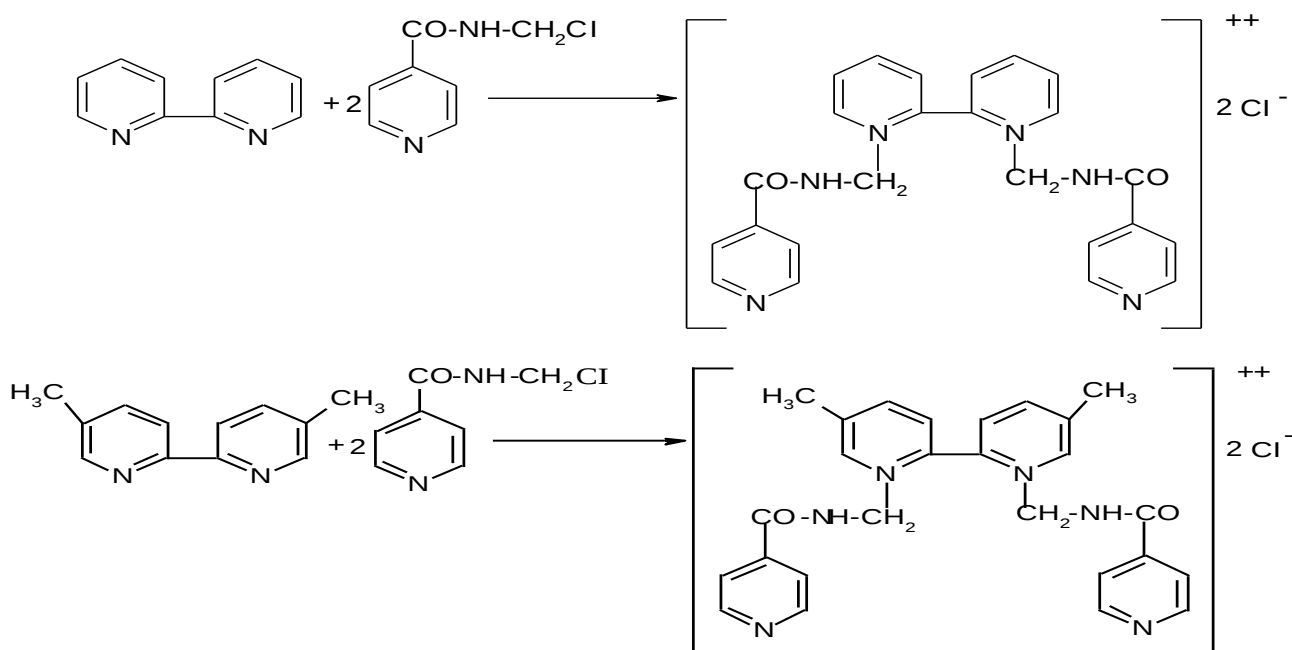
Ранее, нами с целью получения более эффективных и малотоксичных производных - α,α' -дипиридила была проведена реакция взаимодействия последнего с различными амидами монохлоруксусной кислоты и получены соответствующие N,N'-ди-(амидометил)- α,α' -дипиридилийдихлорид, N,N'-ди-(диметиламидометил)- α,α' -дипиридилийдихлорид и N,N'-ди-(диэтиламидометил)- α,α' -дипиридилийдихлориды [2,3].

Большой интерес к дальнейшему изучению и созданию более эффективных методов получения изомерных дипиридилов, а также синтезу на их основе новых C- и N-замещенных производных вызывается в первую очередь тем, что многие соли дипиридилов и их частично гидрированные производные применяются в качестве инсектицидов для таких вредителей, как хлопковая тля, паутинные клещи, божьи коровки, широко распространенных на полях хлопковых и зерновых культур [4].

С целью повышения активности, селективности и уменьшения токсичности для теплокровных дипиридиловых гербицидов получены различные комплексные соединения и смеси четвертичных солей α,α' - и γ,γ' -дипиридилов с другими гербицидами. Получены различные комплексные соли диквата и параквата с органогалогенидами металлическими и галогенидами металлическими солями, обладающие более активным и селективным биологическим действием. Смеси гербицидов диквата и параквата с диуроном и 2,4 Д в различных соотношениях показывают соответствующие положительные результаты [5-8].

Изучена реакция α,α' -дипиридила и 3,3'-диметил- α,α' -дипиридила с хлорметилизоникотинамидом в соотношении 1:2 в различных условиях времени и температуры. В результате получены соответствующие N,N'-дизамещенные производные α,α' -дипиридила и 3,3'-диметил- α,α' -дипиридила.

Реакции протекают по следующей схеме:



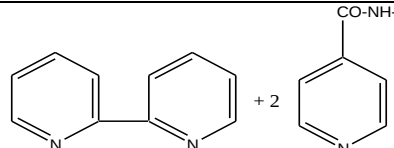
Определены оптимальные условия (таблицы 1, 2) протекания этих реакций. Качественный анализ продуктов реакций методом тонкослойной хроматографии на силикагеле марки LS 5/40, элюацией системой растворителей ацетон:вода 5:2 показал, что в этих реакциях соответственно образуются N,N'-ди-(метилизоникотинамид)- α,α' -дипиридилийдихлорид с

$R_f=0,25$ и N,N'-ди-(метилизоникотинамид)-3,3'-диметил- α,α' -дипиридилийдихлорид с $R_f=0,36$.

Таблица №1

Условия реакции взаимодействия α,α' -дипиридила

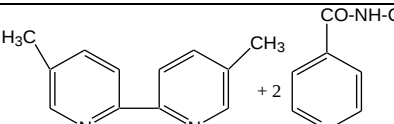
с метилизоникотинамидом

Исходные вещества	Соотноше ние	Время реакции, ч	Температу ра, °C	Выход, %
	1:2	4	110	58,8
		6		64,0
		8		74,0
		10		70,0

Для препаративного разделения сумма продуктов соответствующих реакций растворяли в воде и к этим растворам приливали ацетон. При этом из суммы продукта реакции α,α' -дипиридила с хлорметилизоникотинамидом, проведенном при нагревании в течение 8 часов выпал осадок N,N'-ди-(изоникотинамидометил)- α,α' -дипиридийдихлорид в виде кристаллы красноватого цвета с $T_{пл}=232-233^\circ\text{C}$, выход 74%

Таблица №2

Условия реакции взаимодействия 3,3'-диметил- α,α' -дипиридила с метилизоникотинамидом

Исходные вещества	Соотноше ние	Время реакции, ч	Температу ра, °C	Выход, %
	1:2	4	110	68,0
		6		80,0
		8		75,0

Разделения и выделения продуктов реакции 3,3'-диметил- α,α' -дипиридила с хлорметилизоникотинамидом-N,N'-ди-(изоникотинамидометил)-3,3'-диметил- α,α' -дипиридийдихлорида, сумму растворяли в воде и к этому раствору приливали ацетон. При этом выпало из реакции проведенного при нагревании в течение 6 часов осадок красноватого цвета с $T_{пл}=122-124^\circ\text{C}$, выход 80%. Для доказательства структуры полученных новых соединений были сняты их ПМР-спектры.

В ПМР-спектре N,N'-ди-(изоникотинамидометил)- α,α' -дипиридийдихлорида в сильном поле 1,8 м.д резонируется сигналы протонов CH_2 -группы; 5,5 м.д. сигналы протонов NH-группы. В слабой поле спектра наблюдается пики в области 9,2 м.д. относящихся к протонам; 8,8 м.д. протонов двух γH и 8,6 м.д. двум протонам βH дипиридилового ядра.

Кроме того, в спектре наблюдается пики протонов пиридинового кольца группы N-хлоризоникотинамида замещенного к азотам- α,α' -дипиридийного ядра при 9,6 м.д. к двум протонам αH , 9,2 м.д. γH , 8,8 м.д. βH .

В ПМР-спектре N,N'-ди-(метилизоникотинамидометил)-3,3'-диметил 2,2'-дипиридийдихлорида в области сильных полей наблюдается 1,7 м.д. CH_3 -группы, 3,0 м.д. CH_2 -группы, 4,0 м.д. NH-группы; в области слабых полей 9,3 м.д. два протона αH , 8,9 м.д. протона βH , 8,7 м.д. протонов γH . Кроме того 9,7 м.д. αH , 9,6 м.д. γH , 9,4 м.д. βH пиридинового кольца N-хлорметилизоникотинамида присоединенного к азоту дипиридила.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Таким образом, на основе α,α' -дипиридила и 3,3'-диметил- α,α' -дипиридила синтезированы N,N'-замещенные производные, хорошо растворимые в воде не имеющие запаха препараты. Определены оптимальные условия течения соответствующих реакций, температуры, времени и соотношение исходного реагента.

Разработаны более доступные и эффективные методы разделения и выделения изомерных дипиридилов и их C-замещенных аналогов с применением условий растворимости, осаждения, а также хроматографического разделения. Определены их физико-химические свойства, снята ПМР-спектр.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стонов А.Д. Дефолианты и десиканты. М.: изд. «Химия», 1973, 159с.
2. Зияев А.А., Махсудова М.М. Синтез дихлоридов N,N'-6hc- (карбаомилметил)-2,2'-дипиридила. // Узб.хим.журн. 1997, №1, с.22-24.
3. Зияев А.А., Махсудова М.М., Жураева А.Ж. Синтез некоторых производных 2,2'-дипиридила по азоту и их физико-химические свойства. // Узб.хим.журн. 1997, №1, с.22-24.
4. Зияев А.А. Изыскание импортзамещающих шестициклов и лекарственных веществ на основе дипиридилов и их природных аналогов. Узб.хим.журн. 1996. №1,2. с.28-33.
5. Пат. 483381 Япония, ил.33.371.221 (A01). Гербицидный препарат /Касин Цитому, Сугимото Тапуёси (Япония). Заявл. 25.07.70. Опул. 30.01.73 по РЖХ 1974. №3 ЗН 587П.
6. Burke Niamh, Nalley Kiaran C., Parelli Thoman G., Smyth Nalcaml R.Оловоорганические биоциды. 3. Производные бипиридиловых гербицидов, /org. Chim.acta.-1985.-Vol-106.-N5.-P.129-133.
7. Пат. 157753. ГДР. МКИ A01 43/60. A01. 47/28. Гербицидные средства /Bach Heins, Selamann Uwe, Bach Heins,

Schihkel Wolfgang, Harmann Rolf, Herlos Klaus/ (ГДР). №2268663. Заявл.7.01.81. Оpubл.8.12.82 по РЖХ. 1983 .№17. 170351П.

8. Halt H.A., Raskal E.J. Испытания гербицидов на железнодорожном полотне. //Railway Track and Struct. - 1982.- Vol.79.-№2.-P. 19-22.