UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

Научный журнал
Издается ежемесячно с ноября 2013 года
Является печатной версией сетевого журнала
Universum: химия и биология

Выпуск: 12(66)

Декабрь 2019

Москва
2019

УДК 54+57
ББК 24+28
U55

Главный редактор:

Козьминых Владислав Олегович, д-р хим. наук;

Члены редакционной коллегии:

Аронбаев Сергей Дмитриевич, д-р хим. наук;

Безрядин Сергей Геннадьевич, канд. хим. наук;

Борисов Иван Михайлович, д-р хим. наук;

Винокурова Наталья Владимировна – канд. биол. наук;

Гусев Николай Федорович, д-р биол. наук;

Ердаков Лев Николаевич, д-р биол. наук;

Козьминых Елена Николаевна, канд. хим. наук, д-р фарм. наук;

Кунавина Елена Александровна, канд. хим. наук;

Ларионов Максим Викторович, д-р биол. наук;

Левенец Татьяна Васильевна, канд. хим. наук;

Муковоз Пётр Петрович, канд. хим. наук;

Саттаров Венер Нуруллович, д-р биол. наук;

Сулеймен Ерлан Мэлсулы, канд. хим. наук, PhD;

Ткачева Татьяна Александровна, канд. хим. наук;

Харченко Виктория Евгеньевна, канд. биол. наук;

U55 Universum: химия и биология: научный журнал. – № 12(66). М., Изд. «МЦНО», 2019. – 108 с. – Электрон. версия печ. публ. – <http://7universum.com/ru/nature/archive/category/12-66>

ISSN (печ.версии): 2500-1280

ISSN (эл.версии): 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2019.66.12

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2019 г.

Содержание	
Физиология	6
Физиология	6
ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ПОЛИФЕНОЛОВ НА ПРОЦЕСС ПОЛ В МЕМБРАНАХ МИТОХОНДРИЙ	6
Абдуллаева Гулбохор Толибжановна	
Асраров Музаффар Исламович	
Файзиева Захро Шухрат кизи	
Исамухамедова Дилдора Рахматиллаева	
Шодмонова Мухлиса Комиловна	
ИЗУЧЕНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКИХ ЛИПОЛИТИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ ЖЕЛУДКА КРЫС	10
Якубов Искандар	
Абдуллаева Муборак Махсумовна	
Мухамедова Севара Нигматулла кизи	
Абдуллаева Гулбахор Толибжоновна	
Рахмонова Нодира Бахромовна	
Химические науки	14
Аналитическая химия	14
ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ СЕРОВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК SiO ₂ /WO ₃ -CuO	14
Бегматов Ризамат Хушвактович	
Абдурахманов Илхом Эргашбоевич	
Абдурахманов Эргашбой	
АНАЛИЗ СТОЧНЫХ ВОД РЕКИ КАШКАДАРЬИ СООБЩЕНИЕ 1.	19
АНАЛИЗ ВОДЫ В ВЕРХНИХ УЧАСТКАХ РЕКИ КАШКАДАРЬИ	
Кодиров Абдуахад Абдурахимович	
Муродов Мухаммади Кучкорович	
Саидакбарова Розия Неъматулло кизи	
Хаитов Бекзод Неъматулло угли	
Биоорганическая химия	23
СИНТЕТИЧЕСКИЕ И ПРИРОДНЫЕ КРАУН-ЭФИРЫ	23
Хомидов Иномидин Илмидинович	
Мамажонов Жасурбек Шухратбекович	
Чалабаева Зилола Махамажановна	
КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА РАСТЕНИЯ HELICHRYSUM NURATAVICUM, ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В УЗБЕКИСТАНЕ	26
Сарабеков Асадбек Тажикулович	
Матчанов Алимжан Давлатбаевич	
Гафуров Махмуджон Бакиевич	
Маулянов Салихжан Алимжанович	
Хамидова Гулбахор Рахимовна	
Хужанов Алишер Нуралиевич	
СИНТЕЗ БИОСТИМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ БИСКАРБАМАТА	31
Абдурахманов Улугбек Курганбаевич	
Холбоев Юсубжон Хакимович	
Юсупов Мухаммадшукур Мамадалиевич	
Махсумов Абдухамид Гофурович	
ВЛИЯНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ БИОСТИМУЛЯТОРОВ НА ПОВЫШЕНИЕ ЖИВОЙ МАССЫ ЦЫПЛЯТ	34
Саттарова Барнохон Набиевна	
Аскарлов Ибрагим Рахманович	
Хакимов Муқимжон Усмонович	
Мадалиев Таваккал Аъзамжонович	

Высокомолекулярные соединения	37
СОРБЦИЯ ИОНОВ Zn(II) И Cr(III) НА АНИОНИТЫ И ПОЛИАМФОЛИТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ	37
Исмоилова Химоят Матназаровна Бекчанов Давронбек Жумазарович Хасанов Шодлик Бекпулатович Матмурадова Феруза Курбонбоевна	
КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА СОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ ПОЛИМЕРНЫМ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА	45
Шахидова Дилбар Нематовна Орзикулов Бунёд Тошмирзаевич Махкамов Бунёдjon Ганижонович Гафурова Дилфуза Анваровна	
Неорганическая химия	50
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЛА(II) НА ОСНОВЕ БИС-5-ОКСИПИРАЗОЛИНОВ	50
Абдурахмонов Сайфиддин Файзуллаевич Ганиев Бахтиёр Шукуруллаевич Худоярова Эътибор Ахатовна Холикова Гуляйра Кулдошевна Умаров Бако Бафаевич	
ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АММОФОСФАТА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ ФОСФОРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗАБАЛАНСОВОЙ ФОСФОРИТНОЙ РУДЫ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ	56
Ортикова Сафие Саидмамбиевна Хокимов Абдулазиз Эргашали угли Нурматова Зулайхо Набижон кизи	
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОНЕРАСТВОРИМОЙ ЧАСТИ АММОФОСФАТА НА ОСНОВЕ ФОСФОРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗАБАЛАНСОВОЙ ФОСФОРИТНОЙ РУДЫ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ	59
Ортикова Сафие Саидмамбиевна Жураев Абдулазиз Илхомжон угли Нурматова Зулайхо Набижон кизи	
Нефтехимия	62
ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДОНЕРАСТВОРИМЫХ ПАВ ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ХЛОПКОВОГО СОАПСТОКА	62
Аноров Рустамжон Абдурахмонович Абидова Мамурахон Алишеровна	
ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА	65
Ганцев Александр Викторович Аюпов Эмиль Рамилович	
СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ	68
Ганцев Александр Викторович Виниченко Михаил Викторович	
УЛУЧШЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ДИЗЕЛЬНЫХ МАСЕЛ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ХИММОТОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	72
Ярбабаев Азамат Асрорович	
Органическая химия	75
НИТРОВАНИЕ БЕНЗИЛБЕНЗОАТА	75
Холиков Турсунали Суюнович Таджимухамедов Хабибулла Сайфуллаевич Сапаев Фрунза Адомбоевич	

СИНТЕЗ НОВОГО ПРОИЗВОДНОГО КОЛХАМИНА С ПРОПЕНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛАМ	79
Аликулов Рустам Валиевич Гелдиев Юсуф Аллаярович Рузиева Бахтигул Юлдашевна Атамуратова Дилором Маматмуминовна Имамова Лобар Нуралиев Гайрат Тураевич	
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ 1-ТИАИНДАНОВ И 1-ТИАХРОМАНОВ	82
Рахматова Гузал Ботировна Курбанов Мингникул Жумагулолович Рузибоев Миртемир Тоштемирович	
МОДИФИЦИРОВАННЫЙ СВЯЗУЮЩИЙ ДЛЯ БРИКЕТИРОВАНИЯ УГЛЯ	86
Юсупов Сухроб Кахрамон угл Эшметов Иззат Дусимбатович Бектурдиев Гулом Мавлонбердиевич Байматова Гулноза Ахмедовна	
РЕАКЦИИ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА СО СПИРТАМИ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ	91
Холиков Турсунали Суюнович Таджимухамедов Хабибулла Сайфуллаевич Абдушукуров Анвар Кабинович Ёдгоров Чинмурот Гуломович Юсуфов Мухриддин Саидович	
Физическая химия	95
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ МАРГАРИНА ДЛЯ СЛОЕНОГО ТЕСТА	95
Рахимов Дилшод Пулатович Салижанова Шахнозахон Дилмурадовна Рузобаев Акбарали Турсунбаевич Ачилова Санобар Собировна Санаев Эрмат Шерматович	
КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА С МАРГАНЕЦ И МОЛИБДЕН СОДЕРЖАЩИМ КАТАЛИЗАТОРОМ	100
Файзуллаев Нормурот Ибодуллаевич Турсунова Наргиза Самаритдиновна	

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

ФИЗИОЛОГИЯ

ФИЗИОЛОГИЯ

ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ПОЛИФЕНОЛОВ НА ПРОЦЕСС ПОЛ В МЕМБРАНАХ МИТОХОНДРИЙ

Абдуллаева Гулбохор Толибжановна

ст. науч. сотр., Институт биофизики и биохимии при НУУз,
Узбекистан, г. Ташкент

Асраров Музаффар Исламович

д-р биол. наук, профессор, Институт биофизики и биохимии при НУУз,
Узбекистан, г. Ташкент

Файзиева Захро Шухрат кизи

магистрант, Национальный Университет Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент

Исамухамедова Дилдора Рахматиллаева

магистрант, Национальный Университет Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент

Шодмонова Мухлиса Комиловна

магистрант, Национальный Университет Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент

STUDY OF ANTIOXIDANT PROPERTIES OF SOME POLYPHENOLS ON THE PROCESSES OF LPO IN MITOCHONDRIAL MEMBRANES

Gulbakhor Abdullayeva

Senior researcher, Institute of Biophysics and biochemistry, National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Muzaffar Asrarov

professor, DcS, Institute of Biophysics and biochemistry, National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Zaxro Fayziyeva

magistrate, National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Dildora Isamuxamedova

magistrate, National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Muhlisa Shodmonova

magistrate, National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В данной статье изучена антиоксидантная активность некоторых полифенольных соединений ПОЛ митохондрий печени крыс. Установлено, что фенольные соединения: рутин, эуфорбин и мегосин оказывают протекторное действие на митохондрии, уменьшая повреждающее действие Fe^{2+} /аскорбат.

ABSTRACT

In this article concentration and structure-activity relationship of antioxidant activity of phenolic compounds, as well as their effect on lipid peroxidation on rat liver mitochondria was investigated. It was established that all phenol compounds: rutin, euphorbin and megosinium inhibit nonfermentative Fe^{2+} /ascorbate-dependent peroxide oxidation of mitochondrial membrane lipids.

Ключевые слова: антиоксиданты, Fe^{2+} /аскорбат, полифенольные соединения, митохондрий, ПОЛ.

Keywords: antioxidant, Fe^{2+} /ascorbate, polyphenolic compounds, mitochondria, lipid per oxidation.

Введение. Многие распространенные болезни и осложнения связаны с дефицитом в организме человека эндогенных антиоксидантных веществ [Harman, 2006; Анисимов, 2008]. Дисбаланс показателей антиоксидантной и прооксидантной систем, приводит к нарушению регуляций клеточного гомеостаза [Хавинсон и соавт., 2003; Дубинина, 2006].

Одним из важнейших компонентов нарушения антиоксидантных систем организма является активация перекисного окисления липидов (ПОЛ). Известно, что антиоксидантные препараты регулируют процессы ПОЛ создавая оптимальные условия для нормального метаболизма и функционирования клеток и тканей.

Известно, что растительного соединения являются основным источником биологического материала при производстве лекарственных препаратов с антиоксидантными свойствами [Стоник В.А., 2004]. В настоящее время проводится интенсивное изучение антиоксидантных свойств некоторых растительного соединения происхождения входящих в группу ОН-содержащих полифенолы [Потапович, 2003]. Основным механизмом воздействия полифенолов являются антиоксидантное, антирадикальное и антигипоксическое.

В этой связи актуален поиск новых с антиоксидантными свойствами из растительного соединения является перспективным.

В данной работе представлены результаты исследования перекисного окисления липидов и антиоксидантной коррекция с помощью некоторых полифенольных соединений (рутин, эуфорбин и галловая кислота).

Материалы и методы. Анализы проводили на митохондрий печени крыс. Митохондрии выделяли из печени крыс массой 150-200 гр. методом дифференциального центрифугирования [Schneider., 2001]. Среда выделения митохондрий содержала 250 мМ сахарозы, 10 мМ трис-хлорида, 1 мМ ЭДТА, pH 7,4.

Индукцию неферментативного Fe^{2+} /аскорбат-зависимого ПОЛ проводилис добавлением 10 мкМ FeSO_4 и 600 мкМ аскорбата. Инкубационная среда содержала 125 мМ KCl, 10мМ трис-HCl, pH 7,4. Количество белка митохондрий составляло 0,5мг на 1 мл среды инкубации.

Антиоксидантную активность исследуемых соединений измеряли по ингибированию Fe^{2+} /аскорбат-зависимого набухания митохондрий

печени крыс при длине волны 540 нм на фотометре ЛМФ-69. Выбор такого методического подхода обусловлен тем, что ранее была установлена линейная корреляционная взаимосвязь между интенсификацией процессов ПОЛ, индуцированного системой Fe^{2+} /аскорбиновая кислота и набуханием митохондрий [Takei., 1994]. Пероксидация липидов в системе Fe^{2+} /аскорбат на митохондриальной мембране оценивалась также другими авторами, измерением набухания митохондрий в условиях активации процессов ПОЛ [Almeida., 2006], что свидетельствует о пригодности использования этой модели, как тест-системы для изучения антиоксидантных свойств различных веществ.

Белок определяли по биуретовой реакции [Gornal., 1949].

Структурные формулы фенольных соединений приведены в таблице 1.

Полученные результаты обрабатывали статистически с помощью программы "Origin 6.1". Данные оценивали, используя параметрический t-критерий Стьюдента, выражали в виде $M \pm m$. Достоверными считали результаты при $p < 0,05$.

Результаты и их обсуждение.

Исследование роли перекисного окисления липидов (ПОЛ) в регуляции важнейших функций клетки представляет интерес по ряду причин. Индукция ПОЛ в Мх приводит к изменению проницаемости мембран, снижению мембранного потенциала, разобщению ОФ и гидролизу АТФ [Владимиров, 1998]. Влияние ПОЛ на функции Мх реализуется как на уровне прямого влияния продуктов ПОЛ на липидный матрикс мембран, так и различных опосредованных эффектов [Уткина., 2004; Оковитый., 2003]. Антиоксиданты способны нейтрализовать активность свободных радикалов, защищают фосфолипиды мембран клеток от окисления [Потапович, 2003; Уткина., 2005].

Нами было изучено действие фенольных соединений – рутин, эуфорбин, кверцетин на процессы перекисного окисления липидов (ПОЛ) в мембранах митохондрий печени крыс в экспериментах *in vitro*.

В качестве индуктора ПОЛ была использована Fe^{2+} /аскорбат.

В результате проведенных исследований обнаружено, что добавление Fe^{2+} +аскорбата в среду инкубации увеличивало скорость набухания митохондрий

на (t-300 сек) 45.3 ± 1.76 (100%) по сравнению с контролем. Эксперименты показали, что внесение в среду инкубации Fe^{2+} +аскорбата вызывает набухание митохондрий по сравнению с контролем, что указывает на ПОЛ и пермеабиллизацию мембран митохондрий.

Исследование действия рутина на Fe^{2+} /аскорбат индуцированного набухания митохондрий (табл.1)

показало, что препарат в концентрации 1 мкМ ингибировал набухание митохондрий на 91.8 ± 1.73 (8.20%). Значительное ингибирование набухания митохондрий отмечено при концентрациях рутина $2 < 5$ мкМ, соответственно. Эксперименты показали, рутин оказывает концентрационно-зависимое ингибирующее влияние на набухание митохондрий (табл.1.).

Таблица 1.

Анализ антиоксидантной активности рутина при Fe^{2+} /аскорбат-индуцированном набухании митохондрий печени крыс в условиях *in vitro*

Условия эксперимента	Fe^{2+} /аскорбат-индуцированное набухание митохондрий в (%)	Ингибирование Fe^{2+} /аскорбат-индуцированного набухания митохондрий (%)	(IC ₅₀) (мкМ)
Контроль (Fe^{2+} /аскорбат)	100	-	-
1 мкМ рутин	91.8 ± 1.7	8.20 ± 0.5	3.8 ± 0.1
2 мкМ рутин	71.9 ± 2.1	28.1 ± 1.1	
3 мкМ рутин	51.8 ± 0.7	48.2 ± 2.2	
4 мкМ рутин	30.9 ± 1.1	69.1 ± 3.2	
5 мкМ рутин	7.5 ± 0.4	92.5 ± 4.5	

СИ: KCl - 125 мМ, трис-HCl - 10 мМ, pH 7,4; Концентрации: FeSO_4 - 10 мкМ, аскорбата - 600 мкМ; белок митохондрий 0,5 мг/мл., контроль - Fe^{2+} /аскорбат. n = 5.

Добавление рутина в среду инкубации в концентрации 2 мкМ на 71.9 ± 2.14 (28.1%), 3 мкМ на 51.8 ± 0.74 (48.2)%, 4 мкМ на 30.9 ± 1.12 (69.1%) предотвращает эффект Fe^{2+} /аскорбата на ПОЛ. Эксперименты показали, что максимальная эффективность наблюдается при концентрации 5 мкМ рутина и при этом составила IC₅₀ = 3.08 мкМ (табл.1.).

А также, аналогичные результаты были получены при действии эуфорбина на Fe^{2+} /аскорбат-

индуцированное набухание митохондрий. Эуфорбин также эффективно ингибирует Fe^{2+} /аскорбат-индуцированное набухание митохондрий. При исследовании эуфорбина в концентрациях 1 мкМ < 10 мкМ его ингибирующее действие на Fe^{2+} -аскорбат-индуцированное набухание митохондрий оказалось концентрационно-зависимым. С IC₅₀, равной $3,7 \pm 0,15$ мкМ, что свидетельствует о наличии у исследуемого полифенола антиоксидантные свойства (рис.1.).

Рисунок 1. Действие эуфорбина на ПОЛ-индуцированное набухание митохондрий печени крыс

СИ: KCl - 125 мМ, трис-HCl - 10 мМ, pH 7,4; Концентрации: FeSO_4 - 10 мкМ, аскорбата - 600 мкМ; белок митохондрий 0,5 мг/мл., контроль - Fe^{2+} /аскорбат.

Рисунок 2. Действие мегосина на ПОЛ-индуцированное набухание митохондрий печени крыс

СИ: KCl - 125 мМ, трис-HCl - 10 мМ, pH 7,4; Концентрации: FeSO₄ – 10 мкМ, аскорбата – 600 мкМ; белок митохондрий 0,5 мг/мл., контроль - Fe²⁺/аскорбат.

В дальнейшем мы изучали действие мегосина на систему ПОЛ, индуцированную Fe²⁺-аскорбатом (рис.3.). Мегосин также, предотвращал эффект Fe²⁺-аскорбата на набухание митохондрий печени крыс. При исследовании флавоноида мегосин в концентрациях 0,05-0,5 мкМ его ингибирующее действие на Fe²⁺-аскорбат-индуцированное набухание митохондрий оказался концентрационно-зависимым. Эксперименты показали, что максимальная эффективность

наблюдается при концентрации 0.5 мкМ мегосина, при этом составила IC₅₀ = 0.9 мкМ (рис.2).

Таким образом, нами установлено, что фенольные соединения: рутин, эуфорбин, галловая кислота оказывают протекторное действие на митохондрии, уменьшая повреждающее действие Fe²⁺/аскорбат.

Список литературы:

1. Анисимов, В.Н. Эпифиз, биоритмы и старение организма / В.Н. Анисимов // Успехи физиологических наук. 2008. Т. 39., №4.- С. 40-65.
2. Владимиров Ю.А. Свободные радикалы и антиоксиданты. // Вестник РАМН. - 1998. - №8. - С.43-51.
3. Дубинина Е.Е. Продукты метаболизма кислорода в функциональной активности клеток (жизнь и смерть, созидание и разрушение). Физиологические/клинико-биохимические аспекты / Е.Е. Дубинина. — СПб.: Медицинская пресса, 2006. 400 с.
4. Оковитый С.В. Клиническая фармакология гепатопротекторов // Гепатология. ФАРМиндекс. Практик. — 2002. — № 3. — С. 30-39.
5. Потапович А.И., Костюк В.А. Сравнительное исследование антиоксидантных свойств и цитопротекторной активности флавоноидов // Биохим. — 2003. — 68, №5. — С. 632-638.
6. Уткина Е.А. Зависимость антиоксидантной активности флавоноидов от физико-химических характеристик в различных системах: Автореф. дис. ... канд.мед. наук. — Москва, 2005. — 25 с.
7. Хавинсон В.Х., Анисимов В.Н. Пептидные биорегуляторы и старение -СПб.: «Наука». 2003. -223 с.
8. Almeida A.M., Bertoncini C.R. Mitochondrial DNA damage associated with lipid peroxidation of the mitochondrial membrane induced by Fe²⁺-citrate // An. Acad. Bras. Cienc. — 2006. — 78. — P.505-514.
9. Gornal A.G., Bardawill C.J., David M. Determination of serum protein by means of biuret reaction // J. Biol. Chem. — 1949. — 177. — P. 751-766.
10. Harman, D. Free radical theory of aging: an update: increasing the functional life span / D. Harman // Ann N.Y. Acad. Sci. 2006. - Vol.1067. - P. 1021.
11. Takei M., Hiramatsu M., Mori A. Inhibitory effects of calcium antagonists on mitochondrial swelling induced by lipid peroxidation or amchidonic acid in the rat brain in vitro // Neurochem. Res. — 1994. - 19. — P. 1199-1206.
12. Schneider W.C., Hogeboom G.H. Cytochemical studies of mammalian tissues: the isolation of cell components by differential centrifugation // Cancer. Res. — 1951. — 11. — P. 1-22.

ИЗУЧЕНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКИХ ЛИПОЛИТИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ ЖЕЛУДКА КРЫС**Якубов Искандар***Национальный Университет Узбекистана имени М.Улугбека,
Узбекистан, г.Ташкент***Абдуллаева Муборак Махсумовна***д-р биол наук, профессор Национальный Университет Узбекистана имени М.Улугбека,
Узбекистан, г.Ташкент***Мухамедова Севара Нигматулла қизи***Национальный Университет Узбекистана имени М.Улугбека,
Узбекистан, г.Ташкент***Абдуллаева Гулбахор Толибжоновна***ст. науч. сотр., Институт биофизики и биохимии при НУУз,
Узбекистан, г.Ташкент***Рахмонова Нодира Бахромовна***Национальный Университет Узбекистана имени М.Улугбека,
Узбекистан, г.Ташкент***STUDY OF SPECIFIC LIPOLYTIC ENZYMES OF RAT STOMACH****Iskandar Yakubov***National University of Uzbekistan named after M. Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent***Muborak Abdullayeva***Dr. Biol of Sciences, professor National University of Uzbekistan named after M. Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent***Sevara Mukhamedova***National University of Uzbekistan named after M. Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent***Gulbakhor Abdullayeva***Senior Researcher, Institute of Biophysics and Biochemistry at NUUz,
Uzbekistan, Tashkent***Nodira Rakhmonova***National University of Uzbekistan named after M. Ulugbek ,
Uzbekistan, Tashkent***АННОТАЦИЯ**

Проведен олигонуклеотид микрочип анализ высокоочищенных париетальных и энтерохромаффин- подобных клеток желудка крысы. Поиск и анализ маркерных генов для различных эпителиальных клеток желудка показал достоверность полученных результатов. Из 41000 транскриптов нами обнаружены 84 гены для различных липолитических ферментов, которые экспрессируются в эпителиях желудка. Нами обнаружено, что 7 из этих генов значительно обогащены мРНК в париетальных клетках. Специфичность липолитических ферментов для париетальных клеток подтверждены методом ПЦР в реальном времени.

ABSTRACT

It was conducted the oligonucleotide microarray analyses of the highly purified parietal and enterochromaffin-like cells from rat stomach. Search and analysis of marker genes for the stomach epithelial cells was confirmed of the accuracy

of the results. Of 41,000 transcripts we found 84 genes for lipolytic enzymes that are expressed in the gastric epithelia. We found that mRNAs of 7 genes of lipolytic enzymes were greatly enriched in purified parietal cells. Specificity of lipolytic enzymes for parietal cells was confirmed by Real-time PCR analysis.

Ключевые слова: транскриптомика, олигонуклеотидный микрочип анализ, париетальные (PC) и энтерохромаффин-подобные (ECL) клетки, ферменты.

Keywords: transcriptomics, oligonucleotide microarray analysis, parietal (PC) and entero-chromaffin-like (ECL) cells, enzymes.

Введение

Транскриптомика - это набор инструментов и подходов для глобального анализа экспрессии генов, то есть транскриптомов. Задачей транскриптомики является определение, описание механизмов регуляции экспрессии генов [1]. Технологии полногеномной транскриптомики могут быть подразделены на 2 группы [1,2]: анализ на основе микрочипов, созданных на основе уже известных последовательностей и сиквенсный подход, делающий возможным транскриптомный анализ, не требующий предположений относительно экспрессирующихся локусов. Важное место среди сиквенс-подходов занимает сегодня RNA-Seq.

Идентификация новых специфических генов в эпителиальных клетках желудочно-кишечного тракта методами транскриптомики приведёт к новым методам лечения заболеваний желудочно-кишечного тракта [3,4]. Несмотря на то, что накоплено много экспериментальных данных о функциях некоторых распространённых белков, экспрессированных в основных типах эпителиальных клеток слизистой оболочки желудка, другие белки все еще не идентифицированы. Среди них мало изученные липолитические ферменты, класс ферментов которые превращают липидные молекулы [5]. Липазы расщепляют растительные масла и животные жиры в организме и применяются в производстве биотопливо [6].

Фосфолипазы участвуют в передаче сигнала внутри клетки, также используются при синтезе производных фосфолипидов для пищевой промышленности и медицины. К настоящему времени ферменты метаболизма сфингомиелина подробно не изучены [7].

Материалы и методы

Высокоочищенные париетальные и ECL клетки из желудка крысы были получены методами центрифугирования и сортировкой клеток, основанного на флуоресценции [8,9]. В случае париетальных клеток при сортировке использовали автофлуоресценцию самих клеток в присутствии 10 мМ раствора глюкозы. До сортировки ECL клеток в суспензию клеток добавляли 100 нмол краситель – акридиновый оранжевый. Чистоту выделенных клеток оценивали с помощью конфокальной микроскопии и иммуноокрашивания с использованием антител против альфа субъединицы НК-АТФазы и гистидин-карбоксилазы.

Общую РНК из эпителия желудка (St) и высокоочищенных клеток выделяли с использованием набора NucleoSpin RNA II Kit (BD Biosciences). Чистоту и стабильность РНК определяли в Bioanalyser 2100 (Agilent Technologies).

Олигонуклеотид-микрочип анализ проводили в лаборатории G.Sachs (UCLA) согласно протоколу фирмы Agilent Technologies с трехкратным повтором. Количественный ПЦР анализ в реальном времени проводили в приборе FAST с помощью набора Dynamo SYBR Green qPCR Kit (Finnzymes). Метод олигонуклеотид-микрочипов позволил нам получить подробный профиль экспрессии генов специфических типов клеток мукозы желудка крысы.

В работе были использованы специфические праймер пары для клеточных маркеров, и липолитических ферментов.

Результаты и обсуждение

Ранее Якубов И.Т. совместно с учеными Калифорнийского университета проводил олигонуклеотид микрочип анализ экспрессии генов высокоочищенных париетальных и энтерохромаффин-подобных клеток желудка крысы [10]. Этот метод анализа был назван «вычитающиеся гибридизацией» и позволил идентифицировать специфические гены для париетальных и энтерохромаффин-подобных клеток эпителия желудка. Профили экспрессии генов предлагают белки, участвующие в новых функциях в обоих типах клеток, которые могут быть дополнительно изучены с помощью классических физиологических модельных систем.

На основании базы данных профилей ген экспрессии париетальной, энтерохромаффин-подобной и общей желудочной клеток нами проведены поиск и скрининг следующих липолитических ферментов: липаз, фосфолипаз и сфингомиелин-связанных ферментов. Значения интенсивности экспрессии генов в микрочипах были усреднены и определены соотношения интенсивности очищенных клеток к общим клеткам желудка крысы.

Нами обнаружены 84 различных липолитических ферментов, которые экспрессируются в эпителиях желудка, для 7 из них значительно обогащены мРНК в париетальных клетках (таблица). Нами обнаружены высокие уровни экспрессии липолитических ферментов в очищенных париетальных клетках по сравнению с эпителием желудка.

Таблица 1.

Экспрессия липолитических ферментов специфических для париетальных клеток

ГЕН	Интенсивность			Соотношение		
	ЖК	ПК	ЭПК	ПК/ЖК	ЭПК/ЖК	ПК/ЭПК
PLC-like1	1908.78	6963.99	2346.96	3.65	1.23	2.97
Pspla1	17366.58	62591.89	13095.81	3.60	0.75	4.78
Gpld	4739.95	10405.47	4680.22	2.20	0.99	2.22
Lypla	3853.27	5974.80	4008.91	1.55	1.04	1.49
Lpl	6396.22	15270.38	7786.34	2.39	1.22	1.96
Smpdl3a	9624.64	37071.91	19381.83	3.85	2.01	1.91
Sms2	673.40	1710.44	686.87	2.54	1.02	2.49

Из таблицы видно, что соотношение мРНК в париетальных клетках к мРНК общей клетки желудка для фосфолипазы С подобной (Plcl1), фосфатидилсерин специфическая фосфолипаза А1 (Pspla1), гликозилфосфатидилинозитол фосфолипаза Д (Gpld1), лизофосфолипаза 1 (Lypla1), липопротеин липаза (Lpl), кислая сфингомиелиназа-подобная фосфодиэстераза 3А (Smpdl3a) сфингомиелин синтаза 2 (Sms2) составляли в пределах 1.55 – 3.85.

С использованием базы данных Национального Института Биотехнологической Информации (Pubmed) [11] были определены нуклеотидные последовательности генов, предполагаемые аминокислотные последовательности, домены и предполагаемые функции семи вышеуказанных липолитических ферментов. Сравнение нуклеотидных последовательностей генов фосфолипаз среди млекопитающих показало некоторые различия между видами. На основании проведенных анализов можно предположить, что 5 генов ферментов из 7 представляет наибольший интерес для функционирования париетальных клеток. Фосфолипаза С-подобной 1 является инозитол 1,4,5-трифосфат связывающим белком с молекулярной массой 130 кДа не обладающей каталитической активностью. ФС-специфическая фосфолипаза А1 и GPI фосфолипаза Д, по-видимому, участвует в передаче сигнала внутри клетки, а также в перемоделиро-

вании внутриклеточных мембранных систем париетальных клеток. Сфингомиелин синтаза 2.

[11] катализирует ферментативный синтез молекул сфингомиелина из молекулы фосфатидилхолина, как мы предполагаем приводить к изменению свойств апикальной мембраны париетальной клетки при секреции желудочной кислоты.

Кроме того, количественный анализ транскриптов вышеуказанных липолитических ферментов с помощью ПЦР в реальном времени показал увеличение содержания мРНК этих ферментов в очищенных париетальных клетках.

Заключение

Таким образом, поиск и анализ транскриптов в очищенных париетальных клетках на олигонуклеотид микрочипах показали высокую и специфическую экспрессию мРНК для липаз, фосфолипаз и сфингомиелин-связанных ферментов. Анализ экспрессии генов липолитических ферментов с помощью метода ПЦР в реальном времени подтвердили полученные результаты методом олигонуклеотид микрочип анализа. Дальнейшие исследования с помощью современных методов анализа, таких как двумерный электрофорез с масс-спектрометрией, флуоресцентная микроскопия и другие позволяют нам более детально понимать клеточную биологию париетальной клетки и принципы секреции кислоты в желудке.

Список литературы:

1. Wang Z., Gerstein M., Snyder M. RNA-Seq: a revolutionary tool for transcriptomics. Nat Rev Genet. 2009; Vol. 10, № 1: 57-63.
2. Calvel P., Rolland A.D., Jégou B., Pineau C. Testicular postgenomics: targeting the regulation of spermatogenesis. Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci. 2010; Vol. 365, № 1546:1481-1500.
3. Lambrecht N.W., Yakubov I., Scott D., Sachs G. Identification of the K efflux channel coupled to the gastric H,K-ATPase during acid secretion. Physiological Genomics, 2005; Vol.21:81-91.
4. Resnick MB, Sabo E, Meitner PA, Kim SS, Cho Y, Kim HK, Tavares R, Moss SF. Global analysis of the human gastric epithelial transcriptome altered by Helicobacter pylori eradication in vivo. Gut. 2006; Vol.55, № 12:1717-1724.
5. Borrelli G.M., Trono D. Recombinant Lipases and Phospholipases and Their Use as Biocatalysts for Industrial Applications. Int J Mol Sci. 2015; Vol.16, No 9:20774-20840.
6. Cesarini S., Haller R.F., Diaz P., Nielsen P.M. Combining phospholipases and a liquid lipase for one-step biodiesel production using crude oils. Biotechnol Biofuels. 2014; Vol.7, № 1:1-12.

7. Masayuki Sugimoto, Yoichi Shimizu, Songji Zhao, Naoyuki Ukon, Ken-ichi Nishijima, Masato Wakabayashi, Takeshi Yoshioka, Kenichi Higashino, Yoshito Numata, Tomohiko Okuda, Nagara Tamaki, Hisatoshi Hanamatsu, Yasuyuki Igarashi, Yuji Kuge. Characterization of the role of sphingomyelin synthase 2 in glucose metabolism in whole-body and peripheral tissues in mice. *Biochimica et Biophysica Acta* 2016; Vol.1861:688–702.
8. Lambrecht N.W., Yakubov I., Zer C., Sachs G. Transcriptomes of purified gastric ECL and parietal cells: identification of a novel pathway regulating acid secretion.//*Physiological Genomics*, 2006; Vol.25, №1:153-165.
9. Lambrecht N.W., Yakubov I., Sachs G. Fasting-induced in ECL cell gene expression.// *Physiol. Genomics*, 2007; Vol.31:183-192.
10. Sachs G., Shin J.M, Vagin O., Lambrecht N.W., Yakubov I., Munson K. The gastric H,K ATPase as a drug target: past, present, and future. *J Clin Gastroenterol.* 2007; Vol.41: 226-242.
11. NCBI (электронный ресурс): ncbi.nlm.nih.gov

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ СЕРОВОДОРОДА
НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК $\text{SiO}_2/\text{WO}_3\text{-CuO}$ **Бегматов Ризамат Хушвактович***докторант (PhD) кафедры аналитической химии Самаркандского государственного университета,
Узбекистан, г. Самарканд***Абдурахманов Илхом Эргашбоевич***преподаватель кафедры неорганической химии и материаловедения
Самаркандского государственного университета,
Узбекистан, г. Самарканд***Абдурахманов Эргашбой***профессор кафедры аналитической химии Самаркандского государственного университета,
Узбекистан, г. Самарканд
E-mail: ergash50@yandex.ru*GAS SENSORS FOR HYDROGEN SULFIDE BASED ON SEMICONDUCTOR FILMS
 $\text{SiO}_2/\text{WO}_3\text{-CuO}$ **Rizamat Begmatov***Doctoral candidate (PhD), Department of Analytical Chemistry, Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand***Ilkhom Abdurakhmanov***Lecturer, Department of Inorganic Chemistry and Materials Science, Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand***Ergashboy Abdurakhmanov***Professor, Department of Analytical Chemistry, Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand*

АННОТАЦИЯ

В работе рассматриваются результаты разработки селективного ППС для контроля содержания H_2S и изучения его некоторых характеристик. В результате проведенных экспериментов установлено, что существует относительно узкий температурный интервал (350°C), в котором чувствительность полупроводникового слоя $\text{SiO}_2/\text{WO}_3+10\%\text{CuO}$ к H_2S максимальна. При детектировании H_2S наиболее высокой чувствительностью обладает сенсор на основе $\text{SiO}_2/\text{WO}_3+10\%\text{CuO}$. Нанесенный на поверхность пленки WO_3 слой оксида меди в количестве 1,0; 5,0 и 10% повышает чувствительность сенсора к H_2S , соответственно, в 2,5; 8,5 и 10,5 раза.

ABSTRACT

The paper deals the results of the development of selective SCS for monitoring the H_2S content and studying some of its characteristics. It was established in experiments that there is a relatively narrow temperature range (350°C) in which the sensitivity of the semiconductor layer of $\text{SiO}_2/\text{WO}_3+10\%\text{CuO}$ to H_2S is maximum. When detecting H_2S , the sensor based on $\text{SiO}_2/\text{WO}_3+10\%\text{CuO}$ has the highest sensitivity. A layer of copper oxide deposited on the surface of the WO_3 film in an amount of 1.0; 5.0 and 10% increases the sensitivity of the sensor to H_2S , respectively, by 2.5; 8.5 and 10.5 times.

Ключевые слова. Сероводород, сенсор, полупроводник, оксид вольфрама, оксид меди, сигнал, чувствительность, отклик сенсора.

Keywords: hydrogen sulfide, sensor, semiconductor, tungsten oxide, copper oxide, signal, sensitivity, sensor response.

Введение. H_2S легко воспламеняется, а в сочетании с кислородом образует взрывоопасные смеси. Очень ядовит: острое отравление человека наступает уже при концентрациях 0,2–0,3 мг/л, концентрация выше 1 мг/л смертельна. Диапазон взрывоопасных концентраций его смеси с воздухом составляет от 4 до 45 % об. При контакте с металлами вызывает сильную коррозию [1,2]. Одним из перспективных направлений создания портативных газоанализаторов сероводорода являются использование полупроводниковых сенсорных элементов [3]. Область применения полупроводниковых газоанализаторов сероводорода охватывает множество технологических и экологических задач, где необходим постоянный контроль компонентов газовых сред. В качестве чувствительного полупроводникового слоя для детектирования микроконцентраций токсичных газов используют преимущественно оксиды металлов [4]. Поэтому разработка на основе оксидов металлов чувствительных и селективных полупроводниковых сенсоров H_2S является актуальной.

В работе рассматриваются результаты разработки селективного (избирательного) полупроводникового сенсора (ППС) для контроля содержания H_2S и изучения его некоторых метрологических характеристик. Полученные нами результаты позволили разработать селективный полупроводниковый сенсор сероводорода «ППС- H_2S », предназначенный для контроля количества H_2S в смеси газов и окружающей среде [5]. Газовые сенсоры на основе полупроводниковых элементов привлекают значительное внимание специалистов в силу их исключительно высокой чувствительности к составу газовой фазы и простотой конструкции [6]. В связи с этим в работе изучено возможности использования WO_3 и CuO в качестве чувствительного материала ППС- H_2S .

Методика эксперимента и полученные результаты. Конструкции сенсоров газов во многом определяются типом подложки. В работе в качестве подложки, на которую наносится газочувствительный материал (ГЧМ), использована спираль (диаметром 0,05 мм) из остеклованного микропровода диаметром 20 мкм. Чувствительные элементы газовых сенсоров изготовлены в виде полых цилиндров с использованием золь-гель метода, включающего нанесение золь на 10-витковую спираль из платиновой

проволоки с последующей их термической дегидратацией и обработкой при 650 °С. Спираль изготовлена из литого платинового микропровода в кварцевой изоляции с диаметром жилы 10 мкм и толщиной кварцевой изоляции 2 мкм. Образующееся на спирали покрытие изолирует и скрепляет витки спирали, является механически прочным, устойчивым к расслоению и рассыпанию, а также обладает развитой поверхностью для протекания адсорбционно-каталитических процессов [7, 8]. Платиновой микропровод, расположенный внутри стеклянной трубки, выполняет функцию нагревателя.

Чувствительность сенсора (S) определялась по формуле: $S = R_{\text{возд}}/R_{\text{газ}} = \sigma_{\text{газ}}/\sigma_{\text{возд}}$ (1) где $\sigma_{\text{газ}}$, $R_{\text{газ}}$ - электрическая проводимость и сопротивление пленки при воздействии газа заданной концентрации; $\sigma_{\text{возд}}$, $R_{\text{возд}}$ - электрическая проводимость и сопротивление пленки в воздухе при отсутствии газа (соответствует величине проводимости пленки при нулевой концентрации газа). Испытывались образцы ППС, работающих в составе переносных и стационарных автоматических газоанализаторов, используемых для контроля количества H_2S в атмосферном воздухе и технологических газах. Программа испытания сенсора включала специальные эксперименты, связанные с подбором оптимального значения температуры ППС и установлению его чувствительность к воздействию H_2S .

Зависимость сигнала полупроводникового сенсора сероводорода (ППС- H_2S) от температуры. Чувствительность сенсора к H_2S существенно зависит от температуры. Это связано с тем, что все протекающие этапы реакции взаимодействия сенсibiliзирующего газа (кислород в заряженной форме) протекают с определенными тепловыми эффектами. Конечной стадией процесса является десорбция продукта, приводящая к регенерации свободных центров адсорбции кислорода. Эта модель объясняет влияние газа на электропроводность полупроводниковых оксидов лишь при наличии кислорода в окружающей среде. Исследование чувствительности сенсора H_2S от температуры проводили в диапазоне 200 - 500 °С с интервалом 50 °С. Результаты измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Зависимость сигнала сенсора H_2S а от температуры опыта. ($C_{H_2S}=500$ мг/м³)

Температура, °C	Состав ГЧМ			
	SiO ₂ /WO ₃	SiO ₂ /WO ₃ -1%CuO	SiO ₂ /WO ₃ -5%CuO	SiO ₂ /WO ₃ -10%CuO
R _{воз} фоновой сигнал при 50°C	4120	3960	2534	2200
50	3905	3648	2350	1832
100	3838	3518	2350	1677
150	3796	3456	2169	1503
200	3727	3397	1996	1321
250	3628	3223	1819	1172
300	3534	3456	1685	1014
350	3475	3397	1533	859
400	3417	3223	1484	816
450	3417	3031	1611	859
500	3504	3152	1843	1012

Как видно из данных, приведенных в табл.1, сопротивление сенсора ($R_{газ}$) зависит от температуры газочувствительного слоя. При одной и той же концентрации H_2S с ростом температуры до определенного значения сопротивление газочувствительного слоя уменьшается, дальнейшее повышение температуры приводит к росту сопротивления ГЧМ. Вероятно, это связано с тем, что при малой рабочей температуре t_0 продукты реакции не будут десорбироваться, т. е. невозможна регенерация центров адсорб-

ции кислорода. Если t_0 весьма велика, становится невозможной адсорбция, как кислорода, так и восстановительного газа. Рабочая температура сенсора принимается оптимальной, если обеспечивает приемлемую величину сигнала и быстродействие сенсора. По результатам проведенных экспериментов (таблица 1), было определено изменение чувствительности ($\Delta\sigma_{газ}/\sigma_{возд}$) газочувствительного слоя (сигнал сенсора) при разных температурах. Зависимость сигнала сенсора H_2S от температуры приведена на рис.1.

Рисунок 1. Зависимость сигнала сенсора H_2S от температуры опыта: 1- SiO₂/WO₃; 2- SiO₂/WO₃-1%CuO; 3- SiO₂/WO₃-5%CuO; 4- SiO₂/WO₃-10%CuO

Температуру нагревателя регулировали соответствующим изменением напряжения его питания. Оптимальную температуру нагрева ГЧМ определяли по максимальным значениям сигнала к H_2S . Как следует из результатов, экспериментов, зависимость поверхностной проводимости или чувствительности

сенсоров от температуры имеют немонотонный (нелинейный) характер. В результате экспериментальных исследований зависимости проводимости поликристаллического WO₃ от температуры в присутствии сероводорода было установлено, что оптимальная рабочая температура сенсора 350°C.

Таким образом, существует относительно узкий температурный интервал, в котором чувствительность ППС к H_2S максимальна. При детектировании H_2S для чувствительного слоя SiO_2/WO_3+CuO температура, при которой достигается максимальная чувствительность, $350^\circ C$. При высоких температурах в сенсоре наблюдаются большие градиенты темпера-

тур, что приводит к деградационным процессам и выходу сенсора из строя. В связи с этим, температура нагрева ГЧМ должна быть, по возможности, низкой. Сопоставление зависимости сигнала от температуры термостата сенсора и зависимости сигнала от напряжения питания нагревателя, сенсора представлено на рис. 2.

Рисунок 2. Зависимость сигнала ППС- H_2S от температуры ($^\circ C$) и напряжения питания (V) сенсора. Точка-температура, линия-напряжение питания нагревателя сенсора 1 - $SiO_2/WO_3-5\%CuO$; 2- $SiO_2/WO_3-10\%CuO$.

Результаты, приведенные на рис. 2 позволяют выбрать питание нагревателя, обеспечивающее определенную температуру на поверхности ГЧМ. Как следует из приведенных данных, наиболее высокие сигналы ППС- H_2S наблюдаются, соответственно, при значениях питания, равных 3,1 В. Поэтому все последующие опыты по определению концентрации H_2S проводились при этих оптимальных значениях питания сенсора.

Чувствительность полупроводникового сенсора к воздействию H_2S . Чувствительность полупроводникового сенсора H_2S (S), иногда называемым в зарубежных публикациях откликом сенсора (sensor response), определяется по формуле (1). Чувствительность пленки оксида кремния к H_2S повышается при введении в ее структуру WO_3 и CuO . Более чувствительные сенсоры H_2S получаются при использовании смешанных оксидов кремния, вольфрама и меди. Как правило WO_3 , является основным по массе, а CuO добавленный в небольших количествах в состав ГЧМ, позволяет улучшить селективность и чувствитель-

ность пленочного материала и рабочие характеристики сенсора H_2S в целом. Исследовано влияние CuO на чувствительность пленок, полученных золь-гель методом, из растворов на основе тетраэтоксисилана. Ионы меди добавляли в виде хлорида меди на этапе созревания золь-гель растворов. После нанесения пленок на подложку проводилась термообработка в атмосфере воздуха при $550-600^\circ C$. Для сравнения была получена нелегированная силикатная пленка состава (SiO_2/WO_3) , которая также была отожжена в атмосфере азота. При этом было установлено, что пленки на основе SiO_2/WO_3+CuO проявляют большую чувствительность к H_2S , чем пленки SiO_2/WO_3 . Рабочая температура сенсоров газа на основе пленок состава SiO_2/WO_3+CuO за счет легирования оксидами меди снижена до $320-340^\circ C$. Чувствительность сенсоров, построенных на принципе изменения проводимости ГЧМ, к H_2S определялась, по отклику ППС при воздействии газа известной концентрации (250 мг/м^3) при постоянной температуре ($350^\circ C$). На рис. 3 показан отклик сенсора на основе пленок WO_3 на H_2S .

Рисунок 3. Отклик сенсора на основе WO_3 на сероводород при температуре 350°C (содержание H_2S смеси 250 мг/м^3) 1- SiO_2/WO_3 ; 2- $\text{SiO}_2/\text{WO}_3 + 1\% \text{CuO}$; 3- $\text{SiO}_2/\text{WO}_3 + 5\% \text{CuO}$; 4- $\text{SiO}_2/\text{WO}_3 + 10\% \text{CuO}$

Как следует из на рис. 3, наиболее высокой чувствительностью к сероводороду обладает сенсор на основе $\text{SiO}_2/\text{WO}_3 + 10\% \text{CuO}$. Было установлено, что в присутствии данного ГЧМ в широком интервале концентрации сероводорода чувствительность сенсора имеет наибольшее значение. Нанесенный на поверхность пленки WO_3 слой оксида меди в количестве 1,0; 5,0 и 10% повышает чувствительность сенсора к H_2S , соответственно, в 2,5; 8,5 и 10,5 раза.

Заключение. Таким образом, в результаты проведенных опытов установлено, что существует относительно узкий температурный интервал (350°C), в котором чувствительность полупроводникового слоя $\text{SiO}_2/\text{WO}_3 + 10\% \text{CuO}$ к определяемому газу H_2S максимальна. При детектировании H_2S наиболее высокой чувствительностью обладает сенсор на основе $\text{SiO}_2/\text{WO}_3 + 10\% \text{CuO}$. Нанесенный на поверхность пленки WO_3 слой оксида меди в количестве 1,0; 5,0 и 10% повышает чувствительность сенсора к сероводороду, соответственно, в 2,5; 8,5 и 10,5 раза.

Список литературы:

1. Вредные вещества в промышленности. Справочник. Под общ. редакцией Н.В.Лазарева Том 3., Изд. «Химия», Ленинградское отделение. 1977. с. 49-75
2. Перекрестов А.П. Влияние сероводорода на интенсивность коррозионно-механического изнашивания // Вестник машиностроения. 2006. -№ 9. -С.44.
3. Глебова Е.В., Голубев Ю.Д., Проснуров А.П., Янкович А.Х., Каширская Л.М. Оценка загрязнения воздуха при открытом складировании серы // Безопас. труда в промышленности. 1990. -№ 3. -С. 36-37
4. Абдурахманов И.Э., Кабулов Б.Дж. Катализатор процесса окисления аммиака и метана // Химическая промышленность.- Санкт Петербург. -2016, № 5. С. 266-270. (02.00.00, №21).
5. Абдурахманов И.Э., Кабулов Б.Д. Исследование некоторых метрологических параметров полупроводникового сенсора сероводорода // Universum: химия и биология. -2016. № 9 (27). -С.14-16.
6. Абдурахманов И.Э., Кабулов Б.Дж. Золь-гель метод формирования металлоксидных газочувствительных пленок на основе ZnO , TiO_2 и WO_3 // Научный вестник СамГУ. 2016. №1(95). -С.142-146. (02.00.00, №9).
7. Аверин И.А. Особенности низко температурной самоорганизации золь на основе двухкомпонентных систем на основе $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2$ /И.А. Аверин, Р.М. Печерская, И.А. Пронин //Нано и микро системная техника. -2011.- №11.- С. 27-30
8. Управляемый синтез тонких стекловидных пленок /И.А. Аверин, С.С. Карпова, В.А. Мошников и др. //Нано- и микро системная техника.-2011.-№1.- С. 23-25

АНАЛИЗ СТОЧНЫХ ВОД РЕКИ КАШКАДАРЬИ СООБЩЕНИЕ 1. АНАЛИЗ ВОДЫ В ВЕРХНИХ УЧАСТКАХ РЕКИ КАШКАДАРЬИ

Кодиров Абдурахад Абдурахимович

канд. хим. наук, доцент кафедры химии Каршинского госуниверситета,
Узбекистан, г. Карши

E-mail: kodirov.abduaxad@mail.ru

Муродов Мухаммади Кучкорович

начальник центральной химической лаборатории, «Талимаржан ТЭС»,
Узбекистан, г. Нуристан

Саидакбарова Розия Нейматулло кизи

студент Каршинского госуниверситета,
Узбекистан, г. Карши

E-mail: saidakbarovar@mail.ru

Хаитов Бекзод Нейматулло угли

студент Каршинского госуниверситета,
Узбекистан, г. Карши

WASTEWATER ANALYSIS OF THE KASHKADARYA RIVER - MESSAGE 1. THE WATER ANALYSIS OF THE UPPER REACH OF THE KASHKADARYA RIVER

Abduaxad Kodirov

Docent of Karshi State University
Uzbekistan, Karshi

Muxammadi Murodov

Head of the Central Chemical laboratory, Talimarzhan TPS,
Uzbekistan, Nuristan

Roziya Saidakbarova

Student of Karshi State University,
Uzbekistan, Karshi

Bekzod Haitov

Student of Karshi State University,
Uzbekistan, Karshi

АННОТАЦИЯ

В статье приведены анализы воды отобранных проб реки Кашкадарья на разных участках. Пробы для анализа воды отобраны в зимний и весенний периоды. Получены результаты анализов воды для некоторых анионов и катионов.

ABSTRACT

The article presents water analyzes of selected samples of the Kashkadarya river in different areas. Samples for water analyzes were taken in the winter and spring. Water analyzes results were obtained for some anions and cations.

Ключевые слова: анализ, раствор, органический растворитель, органический слой, сухой остаток, дистиллированная вода.

Keywords: analysis, solution organic solvent, organic layer, dry residue, distilled water.

Сегодня всем известно, что загрязнение питьевой воды это глобальная проблема в Мире. Решение этой

проблемы являются, во-первых рационального пользования водных ресурсов и во-вторых предварительно беречь его от загрязнения.

Ученые Узбекистана считают, что повышение температуры в атмосфере понижают ресурсов питьевой воды до 15-20 %. В Узбекистане основными водными

ресурсами считается это воды Амударья, Сырдарья и более низко объемная Сурхандарья, Кашкадарья и Зарафшандарья. Мы проводили опыты и анализы сточных вод реки Кашкадарья в земном и весенним периодах. Полученные результаты анализов приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1.

Результаты анализов воды реки Кашкадарья

Название ингредиентов	Единица измерения	Качественные показатели*			
		Кашкадарье (г. Китаб)	Ок дарье (Китабский район)	Танхоз дарье (г. Шахрисабз)	Кызил дарье (Яккабагский район)
Сухой остаток	мг/л	342,3	312,3	538,6	938,5
Взвешенное вещество	мг/л	32,8	25,8	58,5	76,8
Ионы сульфата	мг/л	154	162	151	222
Ионы хлорида	мг/л	26	19	33	28
Ионы аммония	мг/л	0,022	0,022	0,022	0,044
Ионы нитрита	мг/л	0,049	0,047	0,020	0,040
Ионы нитрата	мг/л	0,18	0,15	0,10	0,30
Ионы железа	мг/л	0,24	0,21	0,28	0,32
Ионы меди	мг/л	0,002	0,002	0,002	0,002

*- Пробы воды изъяты 18 января 2019 года

Из данных таблиц видно что, ионы сульфатов в г. Китабе составляет 154 мг/л, а в нежном участке в Яккабагском районе 222 мг/л. Аналогично ионы хлоридов в первом участке 26 мг/л, а в четвертом участке это Кизилдарье Яккабагском районе 28 мг/л. Ионы нитратов первом участке составляет 0,18 мг/л, соответственно во-втором 0,15 мг/л, в третьем 0,10 мг/л, и в четвертым составляют 0,30 мг/л. Результаты были получены в земных периодах 2018 года.

Из данных полученных пробы изъяты воды 19 марта 2019 года видно что, ионы сульфатов в г. Китабе составляют 164,3 мг/л, в Китабском районе 72,4

мг/л в г. Шахрисабзе 131,7 мг/л и Яккабагском районе 461,0 мг/л.

Ионы хлоридов в полученных проб составляют по порядку в районах следующее: в Китабском районе 30,0 мг/л, в г. Шахрисабзе 40 мг/л и Яккабагском районе 35 мг/л. Так как, ионы нитратов составляют по порядку в г. Китабском районе 0,75 мг/л в Китабском районе 0,60 мг/л Шахрисабзе 0,48 мг/л и Яккабагском районе 2,22 мг/л.

Таблица 2.

Результаты анализов воды реки Кашкадарья

Название ингредиентов	Единица измерения	Качественные показатели*			
		Кашкадарье (г. Китаб)	Ок дарье (Китабский район)	Танхоз дарье (г. Шахрисабз)	Кызил дарье (Яккабагский район)
Сухой остаток	мг/л	1118,0	184,0	556,0	234,0
Взвешенных веществ	мг/л	108,0	145,0	105,0	140,0
Ионы сульфата	мг/л	164,3	72,4	131,7	461,0
Ионы хлорида	мг/л	30,0	0	40,0	35,0
Ионы аммония	мг/л	0,22	0,022	0,022	0,022
Ионы	мг/л	0,020	0,020	0,020	0,020

нитрита					
Ионы нитрата	мг/л	0,75	0,60	0,48	2,22
Ионы железа	мг/л	0,52	0,8	0,76	1,5
Ионы меди	мг/л	0,002	0,003	0,002	0,012

*- Пробы воды изъяты 19 марта 2019 года

Обобщая полученных данных можно сказать что, сточные воды реки Кашкадарьи из верхней участки до нежной обогащаются разными минералами и загрязняются из разных отходов. Полученные анализы доказывают что, воды нежного части реки полностью загрязняются и не являются питьевой водой.

Экспериментальная часть

I. Порядок проведения измерений сухого остатка

Определение сухого остатка с массовой концентрацией до 500 мг/дм³ без добавления карбоната натрия.

1. Пробы воды профильтруют через бумажный фильтр.

2. Хорошо промытые фарфоровые чашки, используемые для выпаривания воды, вместимостью 50-100 см³ прокалывают при температуре 300 °С в течение 15 мин. в муфельной печи. Затем фарфоровые чашки охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры.

3. Необходимое количество анализируемой воды в зависимости от предполагаемого содержания сухого остатка (50-100 см³) отбирают пипеткой или бюреткой, помешают фарфоровые чашки и выпаривают на водяной бане досуха. Затем фарфоровые чашки с сухим остатком помещают в сушильный шкаф при 110 °С до постоянной массы. Вынимают чашки с сухим остатком из сушильного шкафа, охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают. Процесс сушки повторяют до постоянного веса, с точностью до 0,002 г.

Вычисления результатов измерений

Массовая концентрация сухого остатка в анализируемой пробе (С, мг/дм³) без добавки карбоната натрия вычисляется по формуле:

$$C = \frac{(M_1 - M_2) \times 1000}{V}$$

M₁ – масса чашки с сухим остатком

M₂ – масса пустой чашки

V – объем пробы, взятой для анализа, см³

1000 – коэффициент пересчета см³ в дм³

II. Порядок проведения измерений взвешенных веществ

Определение взвешенных веществ можно осуществить двумя методами:

- фильтрованием через фильтрующие тигли;
- фильтрованием через бумажные беззольные фильтры «синяя лента».

Перед определением фильтрующий тигель тщательно промывают дистиллированной водой, высушивают в течение 1 часа при (100-105) °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Затем соединяют тигель при помощи газоотводной пробки с колбой Бунзена и соединяют с водоструйным насосом.

Пропускают через тигель в зависимости от содержания грубодispersных примесей 100-150 см³ исследуемой сточной воды при небольшом вакууме. Приставшие к посуде частички смывают порцией фильтрата и переносят в тот же тигель. Затем вытирают наружные стенки тигля и высушивают его в течение 2 часа при (100-105) °С и после охлаждения взвешивают до постоянной массы.

Содержание грубодispersных взвешенных веществ (мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{(a - b) \times 1000}{V}$$

a – масса стеклянного фильтрующего тигля с осадком, мг;

b – масса стеклянного фильтрующего тигля без осадка, мг;

V – объем пробы, взятой для анализа, см³.

1000 – коэффициент пересчета см³ в дм³

III. Анализ ионов сульфата

1. 100 см³ исследуемой воды помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³. При необходимости сульфаты концентрируют выпариванием подкисленного раствора, не допуская кипения. Раствор подкисляют 1 см³ концентрированной соляной кислотой до кислой реакции, прибавляют 25 см³ раствора хлорида бария с молярной концентрацией 0,025 мол/дм³, нагревают до кипения и кипятят 10 минут от начала кипения и оставляют на водяной бане до 60 минут.

2. Раствор после охлаждения фильтруют через фильтр «синяя лента». К осадку в колбе прибавляют 100 см³ нагретой (до 50-60) °С дистиллированной воды.

3. После перемешивания и отстаивания выделенного сульфата бария прозрачную жидкость фильтруют через плотный фильтр «синяя лента». Фильтр с частью попавшего на него осадка сульфата бария опускают в колбу, где находится главная часть осадка.

4. Смесь разбавляют до 50 см³ дистиллированной водой, прибавляют 5 см³ раствора аммиака с молярной концентрацией 9 мол/дм³, приливают 5 см³ раствора трилона Б с молярной концентрацией 0,025

мол/дм³ и 6 см³ хлорида бария с молярной концентрацией 0,025 мол/дм³, нагревают до кипения и кипятят 10 минут до полного растворения осадка. Раствор охлаждают, приливают 50 см³ дистиллированной воды, 5 см³ аммиачно-буферного раствора, индикатора хромогена черного ЕТ-100 или 5 капель хромогена черно-синего с массовой долей 0,5 %.

5. Избыток трилона Б титруют раствором хлорида магния до тех пор, пока окраска не изменится из синей в винно-красную.

6. 1 см³ раствора трилона Б с молярной концентрацией 0,025 мол/дм³ соответствует 2,402 мг сульфат иона (SO₄²⁻).

7. Содержание ионов сульфата в анализируемой пробе (С, мг/дм³) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{(A \times K_1 - B \times K_2) \times 2.402 \times 1000}{Y}$$

А – объем раствора трилона Б с молярной концентрацией 0,0025 мол/дм³, прилитого для растворения осадка сульфата бария, см³.

K₁ – поправочный коэффициент к концентрации раствора трилона Б;

В – объем раствора хлористого магния с молярной концентрацией 0,0025 мол/дм³, израсходованный на титрования избытка трилона Б, см³;

K₂ – поправочный коэффициент к концентрации хлорида магния;

Y – объем пробы воды, взятой для измерения, см³;

2.402 – количества сульфата иона (SO₄²⁻), эквивалентное 1 см³ раствора трилона Б с молярной концентрацией 0,025 мол/дм³

1000 – коэффициент пересчета см³ в дм³.

IV. Анализ хлорид ионов

Влияние присутствующих компонентов – бромидов, иодидов, цианидов, сульфидов, тиосульфатов, фосфатов, железа в концентрациях, превышающих 10 мг/дм³, а также муть и окрашенных вод (с цветностью 50⁰) устраняют:

- бромиды, иодидов, цианидов, сульфидов, тиосульфаты прибавлением перекиси водорода к нейтральной пробе;

- фосфаты добавлением и выпариванием в присутствии 2 см³ концентрированной серной кислоты;

- железо добавлением 3 см³ аскорбиновой кислоты на 100 см³ проб;

- муть и окраску осветляют суспензией гидроксида алюминия или активированным углем.

В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 100 см³ дистиллированной воды, добавляют 1 см³ раствора хромата калия и при постоянном перемешивании титруют раствора нитрата серебра до перехода лимонно-желтой окраски в оранжево-желтую.

Полученное значение холостого опыта отнимают от значения определяемой пробы.

V. Анализ ионов железа

1. Выполнение измерений

В мерную колбу вместимостью 50 см³, отбирают 25 см³ (или меньший объем) пробы воды, добавляют 1 см³ соляной кислоты плотностью 1,12 г/см³, несколько кристалликов персульфата аммония, 1 см³ роданида калия или роданида аммония с массовой долей 50% , доводят дистиллированной водой до метки и оставляют на 10 минут. Затем измеряют оптическую плотность раствора в кюветах с толщиной оптического слоя 5 см³ при сине-зеленом светофильтре (λ=490 нм) по отношению к «холостому опыту».

2. Вычисление результатов измерений

Содержание железа в анализируемой пробе (С, мг/дм³) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \times V_1}{V}$$

а - содержание железа, найденное по калибровочному графику, мг/дм³;

V- Объем пробы воды, взятой для измерения, см³;

V₁ – объем колбы до которого доведена проба, см³.

Список литературы:

1. Петрова Л.В., Кулакова Е.Н. Химия воды. - Ульяновск: УлГТУ, 2014. – 48-77 стр.
2. Перельман А.И. Геохимия природных вод. – М.: Наука, 1982.

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**СИНТЕТИЧЕСКИЕ И ПРИРОДНЫЕ КРАУН-ЭФИРЫ****Хомидов Иномидин Илмидинович**

канд. хим. наук, доцент, Андижанский Государственный медицинский институт,
Узбекистан, г. Андижан
E-mail: xomidov.70@mail.ru

Мамажонов Жасурбек Шухратбекович

ассистент, Андижанский Государственный медицинский институт,
Узбекистан, г. Андижан,
E-mail: ximik.mamajonov@mail.ru

Чалабаева Зилола Махаммажановна

ассистент, Андижанский Государственный медицинский институт,
Узбекистан, г. Андижан,
E-mail: chalaboyeva@mail.ru

SYNTHETIC AND NATURAL CROWN ETHERS**Inomidin Khamidov**

PhD of Chemistry, Andijan Region State Medical Institute,
Uzbekistan, Andijan

Jasurbek Mamajonov

assistant, Andijan Region State Medical Institute,
Uzbekistan, Andijan

Zilala Chalabayeva

assistant, Andijan Region State Medical Institute,
Uzbekistan, Andijan

АННОТАЦИЯ

Краун-эфиры, с химической точки зрения, являются гетероциклическими соединениями. Своеобразие краун-эфиров заключается в том, что они способны образовывать циклические макромолекулы с различными атомами. В данной статье приведены некоторые свойства и области применения как синтетических, так и природных краун-эфиров.

ABSTRACT

Crown ethers, from a chemical point of view, are heterocyclic compounds. Their originality lies in the fact that they are able to form cyclic macromolecules with various atoms. This article presents some properties and applications of both synthetic and natural crown ethers.

Ключевые слова: химия, краун-эфиры, соединения, алкалоиды, растения, физиологически активные, гетероциклические, циклические макромолекулы, синтетические, природные, бензилизохинолины.

Keywords: chemistry, compounds, crown ethers, alkaloids, plants, physiologically active, heterocyclic, cyclic macromolecules, synthetic, natural, benzilzohinolines.

Вопрос изучения закономерностей химического поведения основных классов гетероциклических: как

синтетических, так и природных соединений во взаимосвязи с их строением остается актуальной задачей биоорганической химии.

По химической структуре все краун-эфиры относятся к классу гетероциклических соединений, однако разнообразные физические и химические свойства, а также физиологические действие этих соединений позволили выделить их в самостоятельный класс соединений. Характерное свойство этих краун-эфиров образовывать комплексные соединения с многими металлами за счет неподелённых электронных пар гетероатомов.

В последнее время всё чаще появляется информация о синтезе и применении синтетических краун-эфиров. В частности, авторами приведены синтез эффективного наноматериала, введением наножелеза (Fe_0^0) в полость олигомерного краун-эфира. Ими установлено, что полученное соединение улучшает реологические свойства нефти: уменьшение вязкости, отделение воды и механических примесей от нефти, уменьшение удельной массы нефти [1].

В современной медицине часто появляются данные о макроциклических лигандах – краун-эфиров как противотоксичных средств. Способность макроциклических соединений строго избирательно, в соответствии с устройством своей внутримолекулярной полости, захватывать и удерживать определенные ионы делает их высокоэффективными специфическими экстрагентами: с их помощью можно выводит из организма попавшие в него радиоактивные вещества или токсичные тяжелые металлы. Многие макроциклические соединения обладают антимикробными, антипаразитарными свойствами, способны регулировать работу сердца, предотвращая аритмию и фибрилляцию.

В растениях, природные краун-эфиры специфически связываясь с щелочными и щелочноземельными металлами, которые играют решающую роль в функционировании ферментов, открывают большие возможности для управления состояния растительного организма.

Нами было исследованы различные органы растений рода *Berberis*. Во время исследования алкалоидного состава *Berberis* нами было выделено и установлено строение нейтрального, циклического соединения циклотривератрилена (I).

Из эфирной суммы молодых побегов *B.turcomanica* выделено нейтральное вещество I. Для определения структуры I проведено рентгеноструктурный анализ и установлено, что соединение I является циклотривератриленом (ЦТВ).

Соединение I дает положительную реакцию с реактивом Драгендорфа, которое характерно для азотсодержащих соединений.

В масс-спектре имеются пики ионов с m/z 450 (30), 449(100), 435 (25), 419 (80), 299 (95), 151 (50). В УФ-спектре присутствуют максимумы поглощения в области 234 и 296 нм. В ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения, соответствующие гидроксильной и карбонильной группе.

В ПМР-спектре обнаружены четыре группы сигналов: в ароматической области - синглет при 6.80 м.д., два дублета от метиленовых протонов при 4.69 и 3.46 м.д. ($J=14$ Гц) и синглет от метоксильной (OCH_3) группы при 3.76 м.д. с соотношением интенсивностей 2:1:1:6. Такая групповая эквивалентность протонов свидетельствует о высокой симметричности соединения I.

Это же подтверждает ЯМР ^{13}C -спектр I, в котором имеется только пять сигналов для углеродных атомов. Для определения структуры I проведено рентгеноструктурный анализ и установлено, что соединение I является природным краун-эфиром - циклотривератриленом, пространственное строение которого изучено рентгеноструктурным анализом. Отнесение сигналов в спектре ЯМР ^{13}C : 113.0 (д, C-2), 147.6 (с, C-3), 132.7 (с, C-6), 36.3 (т, C-7), 55.9 (к, OCH_3).

Известно, что циклотривератрилен в лабораторных условиях получается конденсацией вератрола с формальдегидом или из вератрилового спирта при нагревании с концентрированными кислотами. Однако окончательная структура для циклотривератрилена установлена намного позднее [2]. Поскольку при экстракции сырья - молодых побегов *B.turcomanica* и разделении смеси алкалоидов нами не применялось концентрированные кислоты, считаем что ЦТВ является нативным соединением, впервые выделенным из растения.

Вероятно, биосинтез I и II идет в растении параллельно из общего предшественника. Однако, не исключено, что I является конечным продуктом превращений бензилизохинолиновых алкалоидов, так как имеются сведения о получении циклотривератрилена при окислении бензилизохинолинового алкалоида - лауданозина [3].

Список литературы:

1. Шабанов А.Л. и др. Комплексы наножелеза с краун-эфирами – эффективные регуляторы улучшения реологических свойств нефтей.// Журнал «Нефтепромышленное дело». – 2014. - № 4. – 60-62 стр.
2. Lindsey A. The structure of Cyclotrimeratrilene and Related Compounds // J. Chem. Soc. - 1965. - P. 1685-1692.
3. Goldup A., Morrison A.B., Smith G.W. The Structure of Cyclohexatril. J. Chem. Soc. - 1965. - P. 3864-3865.

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА РАСТЕНИЯ *HELICHRYSUM NURATAVICUM*, ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В УЗБЕКИСТАНЕ**Сарабеков Асадбек Тажикулович**

науч. сотр. Национального университета Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: asads-86@yandex.ru

Матчанов Алимжан Давлатбаевич

д-р хим. наук, доцент, заведующий Экспериментально-технологической лаборатории
Института биоорганической химии Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: olim_0172@mail.ru

Гафуров Махмуджон Бакиевич

д-р хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории низкомолекулярных биологически активных соединений
Института биоорганической химии Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: mahmudgafurov@mail.ru

Маулянов Салихжан Алимжанович

канд. хим. наук, доцент, заведующий кафедрой химия природных
соединения Национального университета Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: s.maulyanov@mail.ru

Хамидова Гулбахор Рахимовна

канд. хим. наук, доцент, кафедры химия природных соединения Национального университета Узбекистана
им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: xamidovag.r_25@mail.ru

Хужанов Алишер Нуралиевич

мл. науч. сотр. лаборатории растительных ресурсов,
Институт Химии Ботаники, Академия наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент,
E-mail: plant_2018@mail.ru

**CHEMICAL SCIENCES BIOORGANIC CHEMISTRY COMPONENT COMPOSITION
OF *HELICHRYSUM NURATAVICUM* ESSENTIAL OIL, GROWING IN UZBEKISTAN****Asadbek Sarabekov**

Researcher at the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent

Alimjan Matchanov

Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Head of the Experimental and Technological Laboratory Institute of
Bioorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Uzbekistan, Tashkent

Mahmudjon Gafurov

Doctor of Chemistry, Senior Researcher laboratories of low molecular weight biologically active compounds Institute
of Bioorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Salikhjan Maulyanov

Ph.D., Associate Professor, Head of the Department of Chemistry of Natural Compounds of the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Uzbekistan, Tashkent

Gulbakhor Khamidova

Ph.D., Associate Professor, Department of Chemistry of Natural Compounds, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Uzbekistan, Tashkent

Alisher Khujanov

Junior Researcher plant resource laboratories Institute of Chemistry of Botany, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В данной статье впервые изучен химический состав эфирных масел вегетативных органов растения *Helichrysum nuratavicum*, широко распространенного в Нуратинском районе Навоийской области Республики Узбекистан. Эфирные масла растения были выделены методом гидродистилляции, их химический состав изучен методом хромато-масс спектрометрии. Согласно данным в эфирных маслах цветков растения определены следующие вещества - caryophyllene (24,21%), (+)-pulegone 8,26%, aromadendrene (19,73%) и alpha-terpinolene (5,10%). В отличие от эфирных масел цветков эфирные масла листьев растения содержали (β)- trans-caryophyllene 11,25%, aromadendrene (24,04%), октановую кислоту (4,22%) и alloaromadendrene (4,02%).

ABSTRACT

This article is the first to study the chemical composition of the essential oils of the vegetative organs of the *Helichrysum nuratavicum* plant, widely distributed in the Nurata district of the Navoi region of the Republic of Uzbekistan. Essential oils of the plant were isolated by hydrodistillation, their chemical composition was studied by chromatography-mass spectrometry. According to the data in the essential oils of plant flowers, the following substances were determined - caryophyllene (24.21%), (+) - pulegone 8.26%, aromadendrene (19.73%) and alpha-terpinolene (5.10%). Unlike flower essential oils, plant leaf essential oils contained (β) - trans-caryophyllene 11.25%, aromadendrene (24.04%), octanoic acid (4.22%) and alloaromadendrene (4.02%).

Ключевые слова: *Helichrysum nuratavicum*, аромадендрен, пулегон, гидродистилляция, аллоаромадендрен, (β)-trans-кариофиллен, α-терпинолин, масс-спектрометрия, монотерпены.

Keywords: aromadendrene, pulegon, hydrodistillation, alloaromadendrene, (β) - trans- caryophyllene, α-terpinoline, mass spectrometry, monoterpenes.

Введение

Растение *Helichrysum nuratavicum* относится к семейству *Asteraceae* рода *Helichrysum* Mill., и насчитывает более 500 видов. Во флоре Узбекистана встречается 4 вида растения рода *Helichrysum* Mill.: *Helichrysum nuratavicum*, *Helichrysum arenarium*, *Helichrysum maracandicum* и *Helichrysum mussae* [1,2].

Helichrysum nuratavicum многолетнее растение высотой 5-35 см, образующее несколько вегетативных побегов (3-6). Листья удлиненные ланцетообразные, загнуты вниз, длина их 1,5-2,5, ширина 1-2 мм. Соцветия имеют до 20 цветков, расположенных на стебле, плотно покрытом короткими белыми ворсинками, из них 2-6 имеют форму обратного конуса или колоколообразные, длина 4-6 мм, ширина 3-4 мм. Растение размножается в основном из семян и корня [3].

Helichrysum nuratavicum встречается только в Нуратинском ботанико-географическом районе Навоийской области Узбекистана.

В нашей Республике и за рубежом изучено множество растений, относящихся к роду

Helichrysum Mill. и приведены данные об их химическом составе.

Изучение состава эфирного масла растения вида *H.italicum*, широко распространенного на острове Корсика (Франция), показало, что основными составляющими являются лимонен (6,9%), нерил ацетат (36,3%), нерил пропионат (4,8%), α-куркумен (2,3%), γ-куркумен (12,9%) [4].

Показано, что в состав эфирного масла растения вида *H.plicatum*, произрастающего в Турции, входят жирные кислоты и их эфиры (24,9-70,8%), монотерпены (15,0-93,1%), а также сесквитерпены (1,1-12,5%) [5].

В эфирном масле другого широко распространенного в Турции вида - *H.chasmolycicum* идентифицировано 57 соединений, среди которых основными оказались β-кариофиллен (21,6%), β-селинен (8,9%), α -селинен (8,4%), карьофиллен оксид (7,3%) и карвакрол (2,4%) [6].

Основными компонентами эфирного масла *H.litoreaum*, произрастающего в Италии, являются β-кариофиллен (24,4%), α-пинен (23,2%), β-1,8-пинен (23,2%), γ -куркумен (5,6%), лимонен (74,6%), γ-терпинен (1,6%), α-хумулен (1,1%) [7].

Также определен состав эфирных масел *H. hyponoides*, *H. Bracteiferum*, *H. cymosum*, *H. odoratissimum*, широко распространенных в Италии и Мадагаскаре, основными компонентами масел являются сесквитерпены (51,3-92,0%) и в большом количестве 1,8-цинеол (51,5%-24,8%) [8,9].

Многие растения, относящиеся к роду *Helichrysum* Mill., применяются как лекарственное средство в официальной и народной медицине, также изучен их химический состав. Однако, в литературе мало данных о химическом составе и биологической активности *Helichrysum nuratavicum*. Исходя из вышесказанного, целью данной работы являлось сравнительное изучение качественного и количественного состава эфирных масел, выделенных из цветков и листьев растения *Helichrysum nuratavicum*.

Материалы и методы

Объектами исследования были цветки и листья растения *Helichrysum nuratavicum*, собранные во время цветения в августе месяце 2019 года в Нура-тинском районе Навоийской области. Сырье сушили согласно правилам сушки растений. Эфирные масла лепестков и рыльцев получали методом гидродистилляции из воздушно сухого сырья в течение 4 ч, с использованием стеклянной колбы и насадки Клевенджера. Для отделения эфирных масел полученный водный экстракт промывали 3 раза хлороформом. Для обезвоживания хлороформного экстракта использовали хлорид кальция безводного. После вакуумной отгонки органического

растворителя эфирные масла, представляющие собой желтую жидкость со специфическим запахом, хранили при 4°C в ампулах.

Анализ химического состава полученных эфирных масел проводили методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Agilent 5975C inert MSD/7890A ГХ МС. Разделение компонентов в составе эфирных масел проводили методом градиента температурного режима: 50 °C (1 мин) - 4 °C /мин до 200 °C (6 мин) – 15 °C /мин до 250 °C (25 мин). Использована кварцевая колонка Agilent HP-INNOWax (30m x 250µm x 0.25µm). Объем пробы составлял 1 µl при скорости потока 1.1 мл/мин и Split 500/1. Температура инжектора 240 °C. Масс-спектры эфиров зарегистрированы в диапазоне EI-MS m/z 10-550 а.е.м. Сравнительный анализ масс-спектров проводили на основании сравнения полученных масс-спектров с данными электронных баз Willey Registry of Mass Spektral Data-9th Ed., NIST Mass Spektral Library, 2011 и по времени удерживания (RI) на основании хроматограмм стандартных образцов [10].

Результаты и их обсуждение

Выделены эфирные масла из цветков и листьев растения *Helichrysum nuratavicum* с выходом 0,07% и 0,05 % соответственно. Методом масс-спектрометрии газовой хроматографией получены и анализированы масс-спектры выделенных эфирных масел. Анализ результатов хромато-масс-спектров эфирных масел приведен в таблице 1.

Таблица 1.

Химический состав эфирного масла растения *Helichrysum nuratavicum*

№	Название соединения	RI	Цветки растения	Листья растения
			%	%
Углеводороды	н-Пентакозан	1247	-	0,02
	н-Тетрадекан	1300	-	0,10
	н-пентадекан	1501	-	0,07
	Гексадекан	1599	-	0,22
	Этилциклогексен	1710	-	0,08
	Диметил сульфид	1536	-	0,28
	Циклодекан	1659	-	0,19
	1,6-Циклодекадиен	1736	-	0,09
	Циклодекен	1847	-	0,33
Спирты	1-Бутанол	1129	-	0,11
	2-Метоксиэтанол	1158	-	0,09
	1-Гексанол	1265	0.29	0,16
	Цис-3-Гексенол	1280	-	0,22
	Бензиловый спирт	1814	0.38	-
	(3e)-3-декен-1-ол	1819	-	-
Альдегиды и кетоны	Гексанал	1071	0.37	0,16
	2-Гептанон	1167	-	0,17
	Гептанал	1171	-	0,05
	2-Гексенал	1202	1.85	0,19
	Октанал	1233	-	0,09
	Нонанал	1286	-	0,23
	Циклогексанон	1459	0.17	-
	Бензальдегид	1487	1.01	1,07
	(Z)-2-декенал	1509	-	0,1
	1-Фенил-этанон	1608	-	0,28

Ароматические соединения	β –Цимол	1223	0.15	0,02
	Бром бензол	1255	0.62	0,16
	Метилбензоат	1582	0.15	-
	1,3-диметил-2-этил-бензол	1798	0.27	0,24
	Дегидро-п-цимол	1806	0.23	0,30
	Этилбензол	1829	0.48	-
	Цис-метил Изоэугенол	1879	0.82	-
	Эугенол	2017	2.51	2,51
Карбоновые кислоты	Каприловая кислота	2001	-	4,22
	Пеларгоновая кислота	2022	-	3,31
	Бензойная кислота	2067	-	1,01
	Бутил октил фталат	2100	1,65	3,47
Сложные эфиры	α-метилбутерат	1452	-	0,30
	Октил ацетат	1457	0.18	0,34
	н-Гексил изовалериат	1527	0,04	0,27
	Борнил ацетат	1547	-	0,24
	Нонил ацетат	1558	-	0,15
	Октил изовалериат	1626	0.78	1,26
	Нонил Изовалериат	1727	-	0,19
	α-метилбутерат	1452	-	0,30
Гетероциклические соединения	Фуран	1184	-	0,05
	Триметил пиразин	1289	-	0,06
	Фурфурал	1435	0.16	-
	Пиразин	1448	-	0,63
	3Н-спиро(2-бензофуран-1,9'-флуорен)-3-он	1493	-	0,1
	5,5-диметил- 2(5h)-Фуранон	1569	-	0,30
Моноциклические монотерпены	Цинеол	1192	0.33	0,72
	α -Терпинолен	1529	5.10	0,62
	Фенхол	1556	-	0,21
	R(+)-Лимонен	1667	2.72	1,19
Бициклические монотерпены	β-Пинен	1098	0.09	-
	(+)-β-Пинен	1101	-	0.03
	(+)-2-Барнанон	1477	0.49	0,27
	(+)-2-Карен	1572	2.79	-
	Цис-изопулегон	1604	-	0,17
	(+)-Пулегон	1605	8.26	-
	Камфен	1769	2.70	0,30
Ациклические сесквитерпены	(E,Z)-α-Фарнезен	1882	-	1,10
Моноциклические сесквитерпены	Хумулен	1629	1.34	-
	α -Хумулен	1630	-	0,94
	Цис-α-Бисоболон	1872	-	0,41
Бициклические сесквитерпены	Изокарьофиллен	1543	0.21	0,49
	Карйофиллен	1563	24.21	-
	(-)-Карйофиллен	1854	3,73	2,15
	Транс- β-Карйофиллен	1564	-	11,25
	Транс-карьофиллен	2041	1.48	1,19
	γ-Селинен	1638	0.18	-
	β-Селинен	1640	-	0,32
	Валенсен	1671	-	0,09
	β-Селинен	1677	0.89	1,17
	α-Селинен	1683	0.69	0,91
	α-Мууролен	1689	-	0,45
	β-Кадинен	1720	0.91	3,38
	γ-Мууролен	2025	1,66	5,11
	δ-Кадинен	1897	0.19	-
	(+)-δ-Кадинен	1898	-	0,76

	α -Кадинен	1751	-	0,18
	Цис-Каламенен	1787	0.10	0,12
	(+)-Каламенен	1788	-	0,32
Трициклические сесквитерпены	α -Копен	1895	0,48	0,30
	Аромадендрен	1858	19.89	-
	(+)-Аромадендрен	1859	-	25,66
	Аллоаромадендрен	2058	-	6,51
	(-)-Дегидроаромадендрен	1871	0.10	-
	β -Неокловен	1865	0.42	-
	(+)- β -Гурыонен	1889	-	0,11
	β -Гурыонен	2033	0.34	0,17
	Изолонгифелон	1892	-	0,16
каротиноиды	β -Ионон	1842	1.03	0,72
	α -Ретинен	1622	-	0,02
стероиды	14- β -Н-Прегна	1443	-	0,91
			95,01	92,67

Определены и идентифицированы 45 веществ, содержащихся в эфирном масле цветков растений. По результатам анализа установлено, что основную составную часть эфирного масла цветков растения составляют монотерпены и сесквитерпены, такие как α -терпинолен (5,10%), (+)-пулегон (8,26%), карйофиллен (24,21%), аромадендрен (19,89%). В эфирном масле листьев растения определены и идентифицированы 79 соединений. При этом установлено, что эфирное масло листьев содержит в основном каприловую кислоту (4,22%), бутилоктил фталат (3,47%), транс- β -карйофиллен (11,25%), γ -мууролен (5,11%), (+)-аромадендрен (25,66%), аллоаромадендрен (6,51%).

В результате анализа проведенных исследований определены различия качественного и количественного состава летучих соединений, содержащихся в цветках и листьях растения *Helichrysum nuratavicum*. Например, установлено, что эфирное масло листьев растения содержит углеводороды (1,38%), спирты (0,58%), альдегиды и

кетоны (1,27%), монотерпены (3,51%), сесквитерпены (63,25%), тогда как в эфирном масле цветков растения эти показатели значительно меняются: спирты (0,67%), альдегиды и кетоны (3,4%), монотерпены (22,48%), сесквитерпены (56,82%). Из приведенного анализа видно, что эфирное масло цветков растения отличается от эфирного масла листьев меньшим качественным составом веществ, большим количеством монотерпенов и отсутствием углеводов. Такая разница видимо зависит от места произрастания и периодом вегетации растения.

Выводы

Таким образом, в ходе проведенных исследований из цветков и листьев растения *Helichrysum nuratavicum* выделены эфирные масла. Определено время выхода соединений в составе эфирного масла относительно стандарта. Изучен сравнительный качественный и количественный состав полученных эфирных масел цветков и листьев растения *Helichrysum nuratavicum*.

Список литературы:

1. Флора СССР. – М. 1959. – Т. XXV. – С. 404–431.
2. Определитель растений Средней Азии. – Ташкент, 1993. – Т. X. – С. 464–467.
3. Флора Узбекистана. – Ташкент, 1962. – Т. VI. – С. 78–81.
4. Ange Bianchini, Pierre Tomi, Jean Coşta and Franchois Bernardini. Composition of *Helichrysum italicum* (Roth) G. Don fil. subsp. *italicum* essential oils Corsica (France) // *Flavour and fragrance journal*. 2001. 16: 30–34.
5. Öztürk B., Özek G., Özek T., Başer K.H.C. Chemical diversity in volatiles of *Helichrysum plicatum* DC. Subspecies in Turkey // *Rec. Nat. Prod.* 2014. Vol.8. N4. Pp. 373–384.
6. Chalchat J.C., Özcan M.M. Composition of the essential oils of four *Helichrysum chasmolycicum* growing wild in Turkey // *J. Med. Food*. 2006. Vol.9. N2. Pp. 287–289. DOI: 10.1089/jmf.2006.9.287.
7. Giuseppe Ruberto., Daniela M. Biondi, Claudia Barbagallo, Rosa Meli., Francesca Savoca. Constituents of stem and flower oils of *Helichrysum litoreum* Guss. // *Flavour and fragrance journal*. *Flavour Fragr. J.* 2002; 17: 46–48. DOI: 10.1002/ffj.1037
8. Giovannelli S., De leo M., Cervelli L., Ruffoni B., Ciccarelli D., Pistelli L. *Chem. Biodiversity*, 2018, vol. 15, no. 5, e1700545, DOI: 10.1002/cbdv.2017005-45.
9. Baser K.H.C., Demirci B., Krimer N. Composition of the essential oils of four *Helichrysum* species from Madagascar // *J. Essential oil Res.* 2002. Vol. 14. N1. Pp. 53–55. DOI: 1080/10412905.2002.9699762.
10. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск. 2008. 969 с.

СИНТЕЗ БИОСТИМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ БИСКАРБАМАТА**Абдурахманов Улугбек Курганбаевич**

канд. хим. наук, доц. кафедры медицинской химии, Андижанский Государственный медицинский институт,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: Chemist_au@list.ru

Холбоев Юсубжон Хакимович

канд. хим. наук, доц., зав. кафедрой медицинской химии, Андижанский Государственный медицинский институт,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: holboev70@mail.ru

Юсупов Мухаммадшуккур Мамадалиевич

канд. хим. наук, доц. Андижанский государственный медицинский институт,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: m.yusupov@mail.ru

Махсумов Абдухамид Гофурович

д-р хим. наук, проф., Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: abduhamid.mahsumov@mail.ru

SYNTHESIS OF BIOSTIMULATOR BASED ON BISCARBAMATE DERIVATIVES**Ulugbek Abduraxmanov**

Kandidat of Chemical Sciences, Andijan State Medical Institute,
Uzbekistan, Andijan

Yusubzhon Kholboev

Ph.D. of Chemistry, Andijan State Medical Institute,
Uzbekistan, Andijan

Muxammadshukur Yusuhov

Kandidat of Chemical Sciences, Andijan State Medical Institute,
Uzbekistan, Andijan

Abdukhamid Makhsumov

Doctor of Chemical Sciences, professor Tashkent Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Проблема биостимуляторов для технических растений, прежде всего в хлопководстве и селекции пшеницы является актуальной. Зарубежные биостимуляторы не всегда доступны. В связи с этим необходим поиск новых, высокоэффективных биостимуляторов, потребность в которых не уменьшается. С этой точки зрения, производные бискарбамата представляют интерес как вещества, обладающие биологической активностью.

Целью настоящей статьи является разработка способа получения и получение нового препарата гексаметилен бис – [(гептилоил) карбамата], обладающей биологической активностью.

ABSTRACT

The problem of biostimulants for industrial plants, especially in cotton growing and wheat breeding is relevant. Foreign biostimulants are not always available. In this regard, a further search is needed for new, highly effective biostimulants, the need for which is not decreasing. From this point of view, biscarbamate derivatives are of interest as substances with biological activity.

The aim of this article is to develop a method for producing and obtaining a new preparation of hexamethylene bis - [(heptiloyl) carbamate], which has biological activity.

Ключевые слова: метилизоцианат, гексаметилен бис – [(гептилоил) карбамат], гексаметилендиизоцианат, спирт, эфир, кислота, синтез.

Keywords: methylizosianate, hexamethylene bis- [(heptyloyl) carbamate], hexamethylenediizosianate, alcohol, ether, acid, synthesis.

Несмотря на огромные успехи, достигнутые за последние годы в развитии технологии органических веществ, проблема биостимуляторов для технических растений, прежде всего в хлопководстве, селекции пшеницы и кукурузоводстве остается актуальной. Выпускаемые за рубежом биостимуляторы зачастую дороги и не всегда доступны. В связи с этим необходим дальнейший поиск новых высокоэффективных биостимуляторов, потребность в которых увеличивается.

Большое количество исследований в области производных мочевины и бис-мочевины, проводимых в настоящее время, побуждается не только фундаментальными, научными, но и практическими потребностями. С этой точки зрения, производные мочевины и бис- мочевины представляют несомненный интерес как вещества, обладающие различной биологической, фармакологической и технической активностью. Они успешно применяются в технике как ракетное топливо, присадки к смазочным маслам и в качестве вулканизирующего агента. В сельском хозяйстве они нашли применение как пестициды, гербициды, акарициды, фунгициды, инсектициды (для плодовых деревьев, цитрусовых, кофе, чая, какао), ростостимуляторы и другие[1].

Настоящая статья относится к синтезу производных бис- карбамата, стимулятора роста технических культур при различных концентрациях.

Известен препарат пентахлорфенил - N -метилкарбамата, обладающего антимикробной активностью. Однако синтез данного карбамата представляют большие сложности, ввиду высокой опасности и сложности, ввиду высокой токсичностью метилизоцианата, участвующего в синтезе, а также труднодоступности и дороговизне. Кроме того, синтез карбамата многостадийный (6- стадии) и длительный процесс (6,5 часов). Далее нагревают с последующим охлаждением и большое количества использования бензола и гексана[2].

Известен Патент США[3] по синтезу 1-R- 5 - фторурацила, получают путем взаимодействия 5- фторурацила растворенного в диметилсульфоксиде, затем прибавляют фенилизоцианата, перемешивают, фильтруют, снова фильтруют в горячем спирте и получают продукт 1-фенил мочевины-5-фторурацила с выходом 65%.

Недостатком аналога является низкий выход конечного продукта и многостадийность процесса.

Предложен немецкими учеными способ получения диэтилфенил-N- метилкарбамата при взаимодействии диэтилфенола ((C₂H₅)₂—C₆H₃OH) в ацетоне с триэтиламин. К смеси по каплям добавляют метилизоцианат в ацетоне, перемешивают и охлаждают до минус 25°C и получают продукт с выходом 84,5%, обладающего инсектицидным свойством[4].

Недостатком аналога является сложность технологического процесса, высокая токсичность и труднодоступность исходных препаратов.

Задачей нашего исследования является получение новых, малотоксичных соединений при обычных условиях с высоким выходом, проявляющих более высокую биологическую активность в аграрной промышленности.

Поставленная задача достигается путем получения гексаметилен бис – [(гептилоил) карбамата] и определением ростостимулирующую активности препарата.

Способ получения гексаметилен бис- [(гептилоил)карбамата].

К 23,2 г. (0,2моль) гептилового спирта, добавляют 2 мл триэтиламина, при перемешивании по каплям добавляют при комнатной температуре 1,68 г (0,01 моль) гексаметилендиизоцианата в 50 мл бензола. Реакционную смесь перемешивают в течение 4 ч, при 24°C. По истечении времени содержимое колбы переносят в стакан, добавляют 100 мл воды. Выпавший белый осадок, промывают и хроматографируют на колонке с Al₂O₃. После сушки получается белого цвета порошок, с выходом 38,27 г (86,97 %).

Таблица 1.

Физико-химические показатели гексаметилен бис-[(гептилоил) карбамата]

Соединение	Выход, %	Т.пл. °C	R _f	Мол. вес.	Элементный анализ N, %		Брутто формула
					Выч.	Найд.	
Гексаметилен бис- [(гептилоил) карбамат]	86,97	262-263	0,81	400,0	6,36	6,08	C ₂₂ H ₄₄ N ₂ O ₄

Для доказательства строения полученного вещества кроме элементного анализа сняты ИК- и ПМР - спектры.

В ИК - спектре гексаметилен-бис [(гептилоил) карбамата] имеется широкая полоса поглощения в

области 1430-1376 см⁻¹ характерная для -NH-CH₂- групп, а полоса в области 1680-1690 см⁻¹ соответствует поглощению -C(O)- связи, полоса поглощения в области 3285-3290 см⁻¹ указывают на наличие -NH- групп.

Таблица 2.

R	ИК-спектр, ν см ⁻¹			ПМР-спектр, δ м.д.		
	-NH-CH ₂ -	-C=O	-NH-	CH ₃ -	-CH ₃ -N	-CH ₂ -
C ₇ H ₁₅ -	1418-1380	1686	3320	2,74	3,55	1,22-1,01

Данные элементного анализа и ИК-, ПМР - спектры подтверждают структурную формулу гексаметилен бис-[(гептилоил) карбамата].

Для выявления ростостимулирующей активности препарата был испытан в лаборатории фитотоксикологии Института химии растительных веществ АН РУЗ.

Биотестами служили семена овощных культур и хлопчатника. Представлена простая достаточно точная оценка первичной биологической активности препаратов на семенах вышеуказанных биотестов.

Первичный скрининг проведен по методике Ю. В. Ракитина. Данный метод позволяет довольно

быстро определить степень физиологический активности химических соединений, которая выявляется по стимуляции или торможению всхожести семян растений, а также по изменению длины корней и длины стеблевой части.

Препарат испытан методом замочки семян в растворах разных концентраций с последующим проращиванием в чашках Петри. Контрольные семена замачивали в дистиллированной воде.

Каждая серия опытов сопровождается контролем. В контрольных вариантах в питательную среду вносят только чистый растворитель. Результаты опытов фиксируют через 3,5,7 и 10 дней после инокуляции.

Таблица 3.

Ростостимулирующая активность Гексаметилен бис- [(гептилоил) карбамата] (ГМГК) на технические культуры

№	Опыт		Хлопчатник			Огурцы			Томаты		
		Конц. %	Всхож. %	Рост корня.%	Стебля. %	Всхож. %	Рост корня.%	Стебля. %	Всхож. %	Рост корня.%	Стебля. %
1	Контроль		85,0	100,0	100,0	90,0	100,0	100,0	70,0	100,0	100,0
2	ГМГК	0.1	100,0	107,0	95,5	76,9	104,4	111,8	95,0	79,0	93,5
		0,01	90,0	115,9	105,5	84,6	99,4	107,4	100,0	141,0	138,8
		0,001	100,0	123,3	111,5	76,9	103,1	111,0	100,0	125,9	109,7
3	Рослин	0.75	85.0	104.6	103.7	90.2	106.2	105.0	89.0	112.9	103.1

Сравнительные испытания показывают, что испытуемый препарат от **7,5** - до **750** раза менее низкой концентрации проявил более высокую ростостимулирующую активность, чем ныне применяемый во многих хозяйствах сельского хозяйства «Рослин».

Препарат гексаметилен бис-[(гептилоил) карбамат] на культуре хлопчатника проявил ростовую активность при 0,001 концентрации. Так, наилучший рост стебля (111,5%), а рост корня 123,3 % выше контроля были при 0,1 % концентрации на культуре

огурца корневой части проростков (107,5 %), тогда как стеблевая часть проростков оставалась на уровне контроля. А при концентрации **0,01-0,001** % на культуре помидора рост корня составили **123,3** %, а рост стебля - **111,5**%, выше контроля.

Таким образом, испытуемый препарат проявил высокую стимулирующую активность на культуре хлопчатника, томата, огурца при различных концентрациях.

Список литературы:

- Холбоев Ю.Х., Абдурахманов У.К., Махсумов А.Г. Гексаметилен бис-[(гексилоил) карбамат] в качестве стимулятора роста // Universum: Технические науки : электрон. научн. журн. 2019. № 10(67). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/7968> (дата обращения: 30.10.2019).
- Ласкин Б.М., Малин А.С. Способ получения N,N1-(диметиламинометил) мочевины// Патент 2311406 Россия МПК С 07С275/14; заявл.15.12.2005; опубл.27.11.2007.
- Mitsui C., AsoS., NoguchiT., OgawaS. Uretane compound and process for producing polycyclic aliphatic diisocyanate//Патент 6204409 США, МПК 7С07С271/20. заявл.30.03.1999; опуб.20.03.2001.
- HolzemanG., CrassierH., RautenbergW. Производные пиразола // Заявка 102005015253 Германия. МПК8, С 07 Д 401/12, А 61 к 31/33; заявл. 04.04.2005. опубл. 05.10.2006 (нем).

ВЛИЯНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ БИОСТИМУЛЯТОРОВ НА ПОВЫШЕНИЕ ЖИВОЙ МАССЫ ЦЫПЛЯТ

Саттарова Барнохон Набиевна

доктор философии (PhD), Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: rustam_m9090@mail.ru

Аскарров Ибрагим Рахманович

д-р хим. наук, профессор, Андижанский государственный университет,
Узбекистан, г. Андижан

Хахимов Муқимжон Усмонович

канд. с.-х наук, доцент Ферганского политехнического института
Узбекистан, г. Фергана

Мадалиев Таваккал Аъзамжонович

ассистент, Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана

THE EFFECT OF THE OBTAINED BIOSTIMULANTS ON THE INCREASE IN LIVE MASS

Barnohon Sattarova

Doktor of filosofi (PhD), Senior Lecture,
Ferghana Polytechnic Institute, 100173,
Uzbekistan, Ferghana

Ibragim Asqarov

Doctor of chemical Sciences, Professor Andijan State University
Uzbekistan, Andijan

Hakimov Mukimjon

Candidate of Agricultural Sciences,
docent of Ferghana Polytechnical Institute,
Uzbekistan, Ferghana

Tavakkal Madaliyev

assistant, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana

АННОТАЦИЯ

Были проведены научно-исследовательские работы по изучению влияния полученных биостимуляторов на повышения живой массы.

Синтезированы новые биостимуляторы, увеличивающие эффективность производства куриного мяса - литиевые соли п-ферроценилбензойной кислоты и определены их состав.

Действующие на территории Республики Узбекистан документы по санитарно-эпидемиологические и санитарно-гигиенические нормы и правила (СанПин) 0138-03, а также соответствующие ГОСТы, технические условия (ТУ). Также исследовали физико-химические свойства п-ферроценилбензойной кислоты и ее растворимые в воде производные.

ABSTRACT

Scientific research was carried out to study the effect of the obtained biostimulants on increasing live weight.

New biostimulants increasing efficiency of chicken meat production - lithium salts of p-ferrocenyl benzoic acid were synthesized, their composition was determined.

The documents on sanitary-epidemiological and sanitary-hygienic norms and rules in force on the territory of the Republic of Uzbekistan (SanPin) 0138-03, as well as the relevant GOSTs, technical specifications (TU). The physicochemical properties of p-ferrocenylbenzoic acid and its water-soluble derivatives were also investigated.

Ключевые слова: куриное мясо, антиоксидант, классификация, коды товаров, СанПин.

Keywords: chicken meat, antioxidant, classification, commodity codes, SanPiN.

Как известно, сегодня более 51 процента населения нашей страны проживает в сельской местности. Однако доля сельскохозяйственной продукции в валовом внутреннем продукте страны не превышает 17 процентов. А объем переработки продукции аграрного сектора не достигает и 10 процентов. Хотя в развитых странах данный показатель превышает 50 процентов.

Конечно, нас не может не волновать тот факт, что в последние годы на рынках нашей страны становится все больше импортной плодоовощной и мясной продукции.

Что касается животноводства, то необходимо создать условия для роста поголовья скота, а также продуктивности птицеводства, повышения качества производимой продукции.

В ближайшей перспективе в Узбекистане нужно создать в каждом районе специализированные комплексы по откорму скота, высокотехнологичные птицеводческие фабрики и тепличные хозяйства.

В настоящее время Узбекистан экспортирует мясную продукцию. В ее заготовке и экспорте большую роль должны играть акционерное общество «Узгроэкспорт», агрофирмы и компании. (1)

Вместе с тем очень важно эффективно организовать реализацию сельскохозяйственной продукции, а для этого необходимо создать единую базу данных об объемах выращенной продукции в разрезе фермерских хозяйств. (1)

Исходя из вышеизложенного были проведены были проведены -исследовательские работы по изучению влияния полученных биостимуляторов на повышения живой массы.

Целью и задачей исследования является создание новых биостимуляторов, повышающих производительность выработки мяса птицы, на основе п-ферроценилбензойных кислот, определение биологической активности и проведения соответствующих испытаний и выдача предложений по практическому применению.

Нами было рассмотрена номенклатура внешней экономической деятельности, действующие на территории Республики Узбекистан документы по санитарно-эпидемиологические и санитарно-гигиенические нормы и правила (СанПин) 0138-03, а также соответствующие ГОСТЫ, технические условия (ТУ). Также исследовали физико-химические свойства п-ферро ценил бензойной кислоты и ее растворимые в воде производные. (2,3)

Опыты по изучению влияния полученных биостимуляторов на повышение живой массы цыплят проведены на новых выращенных цыплятах.

Для этого цыплята разделены на 10 групп. Вес каждого из десяти цыплят измерен по отдельности. Одной из групп цыплят на один килограмм комбикорма добавлено по 50 миллилитров водного раствора 0,001% литий-п-ферроценилбензоата (раствор ОБ-1), другим группам цыплят в этих же концентрациях добавили водный раствор дилитий-п-(ферроценил)-добензоата(ОБ-2). В контрольных группах вместо препарата в пищевую смесь добавляли воду. Опыты проводились в независимых трёх опытных фермерских хозяйствах.

В исследованиях использованы, газохромато-масспектрометрический метод проведен на аппарате марки «ГС/МС АТ 5973 Н» и использован для количественного определения оснащенный 5% фенилметилсилоксановой капиллярной колонкой метод «ДругСП-ШОРТ.М», синтез, анализ, хроматография, ИК-спектроскопия ва масс-спектрометрия, атомно-абсорбционная спектрофотометрия и методы определения биологической активности.

Анализ результатов эксперимента показал, что оптимальные концентрации препаратов ОБ-1 и ОБ-2 составляют 0,001%, уровень добавления в пищевую рацион составил 50 мл. При уменьшении концентрации живой массы цыплят уменьшается, а при увеличении концентрации масса живой массы не изменяется.

В таблице 1. приведены результаты наблюдения по изменению оптимальной концентрации и количества препаратов ОБ-1 и ОБ-2. В таблице 1 в 7 и 9 столбцах приведены изменения общей массы (в граммах) опытных цыплят в 10, 15 и 30 дневный срок, а в 6, 8 и 10 столбцах, соответственно, изменение в этих днях показано. В 11-столбце приведены данные о прибавлении веса в каждой группе цыплят.

Если вычитать от каждой группы цыплят 30 дневной вес (11-столбец) вес естественного прироста, то возникает прирост веса. Эти результаты приведены в 13-столбце, в изменении привеса в процентных выражениях.

Из таблицы 1 видно, что при добавлении в пищевую рацион цыплят 0,001 % ного раствора литий п-ферроценил бензоата лития (ОБ-1) увеличение веса составило от 8,6 % до 9,6 %, а при добавлении 0,001% ного раствора п-ферроценилдибензоата лития (ОБ-2) дополнительный привес составил от 9,3% до 10,9 %.

Основная причина прироста живой массы организма объясняется увеличением активности обмена веществ. В итоге состав крови изменяется в положительную сторону.

Таблица 1.

Влияние исследуемых препаратов на прирост живой массы цыплят

Название фермерского хозяйства	№	Название препарата	Вес цыплят (в граммах)								Прибавка веса относительно контроля		
			Первоначальное	Через 10 дней		Через 15 дней		Через 30 дней		Итого	Естественный прирост веса, г	Добавочный вес, г	Увеличение веса %
				Общая	побочная	Общая	Побочная	общая	Побочная				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
«Сайфуддинов»	1	ОБ-1	428,0	638,3	210,3	778,3	140,0	1141,4	363,1	713,4	656,9	56,5	8,6
	2	ОБ-2	411,0	12,2	01,2	65,1	52,9	1109,3	344,2	698,3	630,8	7,5	0,7
	3	Контрольные	359,0	529,0	170,0	660,0	131,0	910,0	250,0	551,0	551,0	0	0
«Аввал насли паранда»	4	ОБ-1	62,0	656,1	194,1	817,2	161,1	1121,6	304,4	659,6	605,7	53,9	8,9
	5	ОБ-2	441,0	658,0	217,0	778,2	120,2	1073,0	294,8	632,0	578,2	53,8	9,3
	6	Контрольные	450,0	639,0	189,0	781,3	42,3	1040,0	258,7	590,0	590,0	0	0
«Дўстлик»	7	ОБ-1	482,0	689,3	207,3	828,4	139,1	1124,9	296,5	642,9	586,5	56,3	9,6
	8	ОБ-2	461,0	650,2	189,2	798,3	148,1	1083,2	284,9	622,2	561,0	61,2	10,9
	9	Контрольные	475,0	653,1	178,1	787,8	134,7	1053,0	265,2	578,0	578,0	0	0

Для их наблюдения изучали проверку клинко-морфологических изменений показателей крови испытуемых при добавлении в пищевой рацион синтезированных биостимуляторов.

В таблице 2 приведены анализ биологически активных веществ в крови 30 цыплят в экспериментальных и контрольных группах.

Из 2 таблицы видно, что содержание гемоглобина в 1 и 2 опытной группе у 30 дневных цыплят в сопостав-

лении с контрольными группами на 4,1 – 5,1 %, количество эритроцитов на 8,3 – 11,9 %, количество лейкоцитов на 4,5 – 5,9 % выше контрольных. Кроме этого, определено количество общих белков выше на 5,7 %, а в кровяной фракции альбумина выше на 6,4 % чем в контрольных группах. Значит, при добавлении стимуляторов ОБ-1 и ОБ-2 проявляется активность при кровяном обмене, и их клинко-морфологические показатели изменяются в положительную сторону.

Таблица 2.

Результаты определения результатов клинко-морфологических показателей в опытных и контрольных группах 30 дневных цыплят

Опыт №	Название препарата	Клинко-морфологические показатели крови					
		Гемоглобин		Эритроциты		Лейкоциты	
		Количество, г/л	По отношению к контрольному, %	Число, $\times 10^{12}/л$	По отношению к контрольному, %	Число, $\times 10^9/л$	По отношению к контрольному %
1	ОБ-1	100.4	+4.1	2.6	+8.3	26.8	+4.5
2	ОБ-2	101.3	+5.1	2.7	+11.9	27.1	+5.9
3	Контрольный	96.4	-	2.4	-	25.6	-

Повышение веса цыплят и положительные изменения клинко-морфологических показателей доказывают эффективные биостимуляторные свойства новых синтезированных соединений и их можно предложить к применению в Агро промышленности для производства куриного мяса.

На основании наблюдаемого существенного увеличения содержания гемоглобина, эритроцитов,

лейкоцитов, общего белка и альбуминовой фракции в крови цыплят опытных групп, подкормленных стимуляторами ОБ-1 и ОБ-2 по сравнению с контрольной группой, предложена гипотеза о положительном влиянии созданных стимуляторов на процесс обмена веществ в организме.

Список литературы:

1. Саттарова Б.Н., Аскарлов И.Р., Джураев А.М. Некоторые вопросы классификации куриного мяса // Универсум: Химия и биология. Международный научный журнал. – Москва, 2018, Выпуск 11(53). - 36-38 с.
2. Саттарова Б.Н. Некоторые проблемы при изучении куриного мяса // Проблемы и перспективы химии товаров: мат-лы Республ. науч.-практ. конф. (Андижан, 4-5 сентября 2018 г.). - Андижан, 2018. - С. 236-238.
3. Саттарова Б.Н., Намозов А.А., Аскарлов И.Р., Эффективность использования высоких технологий в контроле качества и безопасности продуктов из курицы и птицы. ФерПИИ-Журнал Научных Технологий. 2012, № 1, 50-53-б.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**СОРБЦИЯ ИОНОВ Zn(II) И Cr(III) НА АНИОНИТЫ И ПОЛИАМФОЛИТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ****Исмоилова Химоят Матназаровна***докторант 2-курса Ургенчского Государственного университета,
Узбекистан, г. Ургенч***Бекчанов Давронбек Жумазаирович***д-р хим. наук Чирчикского государственного педагогического института,
Узбекистан, г. Ташкент***Хасанов Шодлик Бекпулатович***старший научный сотрудник Хорезмской академии Маъмуна,
Узбекистан, г. Хива
E-mail: himoyat2018@mail.ru***Матмуродова Феруза Курбонбоевна***преподаватель Ургенчского Государственного университета,
Узбекистан, г. Ургенч***SORPTION OF Zn (II) AND Cr (III) IONS ON ANIONITES AND POLYAMPHOLITES
OBTAINED BASED ON LOCAL RAW MATERIALS****Ximoyat Ismailova***PhD student, Urgench State University,
Uzbekistan, Urgench***Davronbek Bekchanov***Doctor of sciences Chirchik State Pedagogical Institute,
Uzbekistan, Tashkent***Shodlik Khasanov***Senior Researcher, Khorezm Academy of Mamun
Uzbekistan, Khiva***Feruza Matmuradova***Teacher Urgench State University,
Uzbekistan, Urgench***АННОТАЦИЯ**

Изучена сорбция ионов Zn(II) и Cr(III) на аниониты и полиамфолиты, содержащие амино- и фосфитную группу, полученных из местного сырья из искусственных растворов в статических условиях. Исследованы факторы (время, температура, концентрация) влияющие на процесс сорбции в статических условиях. Установлено подчинение поглощения ионов цинка (II) и Cr (III) на аниониты и полиамфолиты изотермам мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра и рассчитаны параметры Фрейндлиха. На основе результатов исследований рассчитаны термодинамические параметры, изобарно-изотермические потенциалы, свободная энергия (ΔG), изменения энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS).

ABSTRACT

The sorption of Zn (II) and Cr (III) ions on anion exchangers and polyampholytes containing an amino and phosphite group obtained from local raw materials from artificial solutions under static conditions was studied. The factors (time, temperature, concentration) that influence the sorption process in static conditions are investigated. The subordination of the absorption of zinc (II) and Cr (III) ions to anionites and polyampholytes is established to isotherms of Langmuir

monomolecular adsorption, and Freundlich parameters were calculated. Based on the research results, thermodynamic parameters, isobaric-isothermal potentials, free energy (ΔG), changes in enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS) are calculated.

Ключевые слова: поливинилхлорид, анионит, полиамфолит, аммиачный буфер, трилон Б, сорбция, хемосорбция, кинетика, изотерма, адсорбат, адсорбент, свободная энергия, энтальпия, энтропия.

Keywords: polyvinyl chloride, anion exchange resin, polyampholyte, ammonia buffer, Trilon B, sorption, chemisorption, kinetics, isotherm, adsorbate, adsorbent, free energy, enthalpy, entropy.

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется модификации поливинилхлорида различными химическими реагентами с целью получения ионообменного материала проявляющего ионообменные и комплексообразовательные свойства. Ионообменные иониты имеют высокую механическую и термическую устойчивость и удобны при использовании в технологических условиях. Поэтому почти во всех сферах производства используются каплевидные ионообменные материалы. Они широко используются в тепловых и атомных электростанциях для умягчения воды, в химических заводах для обессоливания воды, гидрометаллургии для выделения редких, ценных, цветных и тяжелых металлов из технологических растворов, а также в целях уменьшения вреда наносимого экологии, для очистки сточных вод от ядовитых ионов [1-4]. Но получение каплевидных сорбентов содержащих азот и фосфор на основе поливинилхлорида и исследование их физико-химических и сорбционных свойств не представляются полными [5-6]. Ионообменные полимерные материалы являются нерастворимыми веществами цепного строения, ионы в их составе можно заменить на другие [7].

В течении многих лет при моделировании изотерм равновесия Лэнгмюра, Фрейндлиха, Дубинина, Радускевича, Темкина и другие обращали внимание в основном на кинетический анализ и изменение термодинамических параметров процессов [8].

Целью исследования является исследование процесса сорбции ионов $Zn(II)$ и $Cr(III)$ на аниониты и полиамфолиты, содержащие амино- и фосфитную группу, синтезированные на основе ПВХ.

2. Материалы и методы

2.1. Используемые материалы и анализ результатов исследований

2.1.1. Физико-химические и сорбционные свойства анионита, полиамфолита

Получен анионит модификацией пластика поливинилхлорида с ПЭПА (полиэтиленполиамин), полученный анионат модифицирован в присутствии фосфористой кислоты формальдегидом по реакции Чичибабина с получением полиамфолита, содержащего азот- и фосфор [9].

Как видно из строения полученного в результате модификации продукта, сорбент содержит амино- и фосфитную группу, что придает сорбенту имеющему и основные и кислотные свойства полиамфолитный характер.

2.2. Сорбция ионов металлов из растворов

Для изучения сорбции ионов $Zn(II)$ и $Cr(III)$ на каплевидный ионообменный сорбент использовались растворы различной концентрации. Для изучения сорбции ионов металлов на анионит, полиамфолит готовили растворы водорастворимых солей в воде концентрацией 1 моль/л, после разбавлением раствора получили рабочие растворы с концентрациями 0,001, 0,0025, 0,005, 0,0075, 0,01, 0,025, 0,05, 0,075 М. 0.2 г активированного сорбента вносили в конусообразную колбу, приливали 100 мл раствора соли металла и выдерживали в течении 2, 4, 6, 8, 10 часов. Исследования проводили при температурах 303 К, 313 К, 323 К. Начальные и конечные концентрации ионов хрома (III) в растворах определяли на спектрофотометре SPECORD 50. Для определения концентрации использовали оптические плотности эталона и исследуемого раствора.

Так как водорастворимые соли цинка (II) бесцветные не представлялось возможным определение концентрации на УФ спектрофотометре. Для определения изменения концентрации ионов $Zn(II)$ в процессе сорбции использовали метод комплексонометрического титрования. Из разницы концентраций металла до и после сорбции находили количество сорбированного металла.

На основе полученных результатов количество ионов металлов сорбированных на сорбенты марки ППЭ-1 и ППЭ-1-Р вычисляли по формуле:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_M) \cdot V}{m} \quad (1.)$$

Здесь: q_e -количество иона поглощенного ионитом, ммоль/г; C_0 -начальная концентрация, ммоль/л; C_e –равновесная концентрация, ммоль/л; V – объем раствора, л; m - масса сухого сорбента, г.

2.3. Изучение адсорбционного равновесия

Для исследования равновесных процессов основным средством считаются изотермы адсорбции. Для выражения равновесных процессов в жидких и твердых системах широко применяемыми и удобными являются модели Лэнгмюра и Фрейндлиха [10]. [О.В. Нецкина Адсорбция из растворов на твёрдой поверхности Новосибирск 2015; 3-15]

2.3.1. Модель изотермы Лэнгмюра

Выражается следующим уравнением:

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

здесь: q_e – количество металла поглощенного известной массой сорбента, мг г^{-1} , C_e – равновесная концентрация раствора, мг л^{-1} , $q_{\max}$ – максимальное количество металла поглощенного известной массой сорбента, мг г^{-1} .

Для нахождения константы Лэнгмюра (K_L) можно перевести уравнение Лэнгмюра в линейную форму (2). Значения $q_{\max}$ и K_L можно найти из графика зависимости C_e/q_e от C_e :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_e K_L} + \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e \quad (3)$$

Основным свойством параметров изотермы Лэнгмюра является то, что исходя из коэффициента разделения “ R_L ” можно сделать вывод об отношении адсорбента к адсорбату.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (4)$$

Исходя из (4): для процесса адсорбции выражают, $0 < R_L < 1$ удобный, $R_L > 1$ неудобный,

$R_L = 1$ линейный и $R_L = 0$ необратимый.

2.3.2. Модель изотермы Фрейндлиха

Выражается уравнением (5):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Рисунок 1. Изотерма сорбции иона цинка (II) при различных температурах

С помощью уравнения изотермы Фрейндлиха можно изучать процессы сорбции идущие в различных (неидеальных) растворах [11]. [Namasivayam C, Yamuna RT, Jayanthi J (2003) Removal of methylene blue from wastewater by adsorption on cellulosic].

Линейное уравнение данной модели можно выразить следующим образом:

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (6)$$

здесь: q_e – количество металла поглощенного известной массой сорбента, мг г^{-1} , C_e – равновесная концентрация раствора, мг л^{-1} , K_F – константа Лэнгмюра, $1/n$ – интенсивность сорбции. Значение констант Фрейндлиха K_F и n ($n \approx 1-10$) можно найти из угла пересечения кривой графика $\log q_e$ и $\log C_e$ осью.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Кинетика зависимости процесса сорбции от концентрации раствора, времени и температуры

Изучена зависимость сорбции ионов металлов на сорбенты ППЭ-1 и ППЭ-1-Р от времени, температуры и концентрации растворов солей металлов. на рис.1-4 приведены изотермы сорбции на основе полученных результатов.

Из приведенных графиков видно, что с увеличением температуры увеличивается количество поглощенных ионов металла. Это можно объяснить тем, что при увеличении температуры увеличивается подвижность ионов металлов в растворе, что приводит к частым столкновениям с цепью сорбента и увеличивается вероятность образования связи между сорбентом и ионом металла. Если рассматривать гетерогенные химические процессы присоединения и обмена, протекающие при участии неизменного числа функциональных групп в рамках закона действия масс, то можно увидеть, что им присущи “Лэнгмюровы” свойства.

Рисунок 2. Изотерма поглощения иона цинка (II) полиамфолитом при различных температурах

Рисунок 3. Изотерма сорбции ионов хрома (III) на аниотин при различных температурах

Рисунок 4. Изотерма сорбции ионов хрома (III) полиамфолитом при различных температурах

Для характеристики изотермы сорбции используется следующее уравнение Лэнгмюра:

$$q_e = q_{\max} \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}$$

здесь: K – константа равновесия адсорбции, $q_{\max}$ – максимальное значение адсорбции при заданной

температуре. Обычно, для нахождения значений K и q_e уравнение Лэнгмюра приводится к следующему виду [12-14]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{B}{q_{\max}} \cdot \frac{1}{C}$$

Рисунок 5. Зависимость $1/q_e$ от $1/C_0$ для процесса сорбции ионов Zn (II) анионитом

Рисунок 6. Зависимость $1/q_e$ от $1/C_0$ для процесса сорбции ионов Zn (II) полиамфолитом

Рисунок 7. Зависимость $1/q_e$ от $1/C_0$ для процесса сорбции ионов Cr (III) анионитом

Рисунок 8. Зависимость $1/q_e$ от $1/C_0$ для процесса сорбции ионов Cr (III) полиамфолитом

Для построения графика $B=I/K$ строится график зависимости I/q_e от I/C_p , тангенс угла прямой дает значение $B/q_{\max}$, а точка пересечения оси ординат дает значение $I/q_{\max}$. В рис. 5-8 приведены графики зависимости I/q_e от I/C процесса сорбции ионов

металлов сорбентом при различных температурах. Для нахождения изменения энтальпии системы (ΔH) строится график зависимости $R \ln K$ от $1/T$ и находится тангенс угла (рис.9-12).

Рисунок 9. Зависимость натурального логарифма константы от обратной температуры (ППЭ-1, Zn (II))

Рисунок 10. Зависимость натурального логарифма константы от обратной температуры (ППЭ-1-Р, Zn (II))

Рисунок 11. Зависимость натурального логарифма константы от обратной температуры (ППЭ-1, Cr (III))

Рисунок 12. Зависимость натурального логарифма константы от обратной температуры (ППЭ-1-Р, Cr(III))

Для оценки изотермы адсорбции процессов протекающих между твердыми и жидкостями удобно использовать модель Лэнгмюра.

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_L$$

здесь: ΔG – свободная энергия, R-универсальная газовая постоянная ($8,314 \text{ Ж} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T-

температура. Используя уравнение можно оценить изменение таких термодинамических параметров системы как энтальпия (ΔH) и энтропия (ΔS) [15].

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\ln K_L = \left(\frac{\Delta S}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H}{R} \right) \frac{1}{T}$$

Таблица 1.

3.2. Результаты модели изотермы Лэнгмюра

3.2.1. Термодинамические параметры сорбции ионов металла сорбентом ППЭ-1

Ион Металла ППЭ-1	T, К	q_e , ммоль/г	K, л/ммоль	$-\Delta G$, Ж/моль	$-\Delta H$, Ж/моль	$-\Delta S$, Ж/моль·К
Zn^{+2}	303	250	40	9292,6	2857	30,7
	313	187,5	66,67	10928,5		34,92
	323	166,67	81,82	11827,9		36,63
Cr^{+3}	303	250	32,3	8754,7	2333,3	28,9
	313	187,5	46,2	9974,03		31,87
	323	166,67	57,1	10863,9		33,64

Таблица 2.

3.2.2. Термодинамические параметры сорбции ионов металла сорбентом ППЭ-1-Р

Ион металла ППЭ-1-Р	T, К	q_e , ммоль/г	K, л/ммоль	$-\Delta G$, Ж/моль	$-\Delta H$, Ж/моль	$-\Delta S$, Ж/моль·К
Zn^{+2}	303	200	50	9854,5	2143	32,5
	313	172	65,7	10892,1		34,8
	323	153,8	86,67	11982,5		37,1
Cr^{+3}	303	200	44,4	9557,6	3000	31,55
	313	166,7	60	10653,7		34,04
	323	125	91,4	12126,3		37,55

Как видно из данных таблиц, свободная энергия, энтальпия и энтропия системы имеют отрицательные значения, что указывает на самопроизвольность протекания сорбции ионов цинка (II) и хрома (III) сорбентом.

 3.3. Модель изотермы Фрейндлиха
 3.3.1. Кинетика сорбции ионов цинка (II)
 сорбентом ППЭ-1

Фрейндлих ППЭ-1

Фрейндлих ППЭ-1-Р

Рисунок 13. - 3.3.2. Изменение термодинамических параметров процесса сорбции под действием температуры

В таблице приведены все параметры вычисленные по уравнению изотермы сорбции Фрейндлиха. По значениям параметров Фрейндлиха для ионов Zn^{2+} и Cr^{3+} , соответственно, для ППЭ-1 $n=1,43-1,33$ и для ППЭ-1-Р $n=1,2-1,22$, а это свидетельствует о сорбции ионов металлов

полиионитом. Значения корреляционных коэффициентов R^2 для Zn^{2+} 0,992-0,986, для Cr^{3+} 0,991- 0,989 и свидетельствует о подчинении изменения концентрации в процессе адсорбции теории адсорбции Фрейндлиха.

Таблица 3.

Значения корреляционных коэффициентов R^2 для Zn^{2+} и Cr^{3+}

Ион металла	Т, К	Фрейндлих ППЭ-1			Фрейндлих ППЭ-1-Р		
		$K_F (L \cdot mg^{-1})$	n	R^2	$K_F (L \cdot mg^{-1})$	n	R^2
Zn^{2+}	303	13.3	1.43	0.992	3.172	1.33	0.985
	313	21.9	1.37	0.989	6.88	1.25	0.986
	323	24.6	1.37	0.980	7.406	1.24	0.978
Cr^{3+}	303	11.9	1.2	0.988	9.57	1.22	0.987
	313	15.9	1.2	0.991	16.74	1.17	0.989
	323	39.7	1.1	0.985	26.46	1.12	0.983

Общие выводы

Изучена сорбция ионов $Zn(II)$ и $Cr(III)$ на аниониты и полиамфолиты, содержащие amino- и фосфитную группу, полученных из местного сырья из искусственных растворов в статических условиях. Исследованы факторы (время, температура, концентрация) влияющие на процесс сорбции в статических условиях. Установлено подчинение поглощения ионов цинка (II) и Cr (III) на аниониты и полиамфолиты изотермам мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра и теории адсорбции Фрейндлиха. Показана экзотермическая природа изменения термодинамических параметров в процессе сорбции, что свидетельствует о

химическом поглощении ионов металлов полиионитом. На основе данных можно считать полученный полиионит механически и термически устойчивым, и удобным при использовании в технологических условиях. Поэтому ионообменные полииониты используются во всех сферах промышленности. Они широко используются в тепловых и атомных электростанциях для умягчения воды, в химических заводах для обессоливания воды, гидрометаллургии для выделения редких, ценных, цветных и тяжелых металлов из технологических растворов, а также в целях уменьшения вреда наносимого экологии, для очистки сточных вод от ядовитых ионов.

Список литературы:

1. D.J. Bekchanov, M.G. Mukhamediev, N.J. Sagdiev " Study sorption of heavy metals nitrogen - and- phosphorus containing polyampholytes" Journal " American Journal of Polymer Science" America 2016 year, ¹ 6. (2). P.p. 46-49
2. М. К. Rustamov, D. A. Gafurova, M.M. Karimov, D.J. Bekchanov, N. M. Rustamova, M. G Mukhamediev "Application of Ion-Exchange Materials with High Specific Surface Area for Solving Environmental Problems" Russian Journal of General Chemistry 2014. Vol. 84. ¹13. pp. 2545-2551.
3. Каримов М. М., Рустамов М. К., Мухамедиев М. Г., Бекчанов Д. Ж. Способ получения ионитов с amino- и фосфитовыми группами. IAP 2012 0463.

4. D.J. Bekchanov, M.G. Mukhamediev "New anion exchange sorbent for industrial water treatment" 8th International Symposium "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems" St. Petersburg, June 2-6, 2014. P, 118
5. Nadeem R., Hanif M., Shaheen F. et al. Physical and chemical modification of distillery sludge for Pb(II) biosorption, J. Hazard. Matter, 2008, 150, 335–342.
6. Padmavathy V. Biosorption of nickel (II) ions by baker's yeast: Kinetic, thermodynamic and desorption studies, Bioresource. Technol, 2008, 99, 3100–3109. Contreras, C., Rosa, G.D.L., Vide, J.R.P., and Torresdey, J.L.G., 2006. J. Hazard. Mater., 133, 1-3, 79–84
7. Zagorodni, A.-A.: Ion Exchange Materials: Properties and Applications, Elsevier, 2007;
8. Foo, K.Y., Hameed B.H.: Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, Chemical Engineering Journal, 2010, 156(1), 2-10;
9. D.J. Bekchanov "Получение и физико-химические свойства азот и фосфор содержащих ионитов на основе поливинилхлорида" диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук
10. О.В. Нецкина Адсорбция из растворов на твёрдой поверхности Новосибирск 2015; 3-15
11. Namasivayam C, Yamuna RT, Jayanthi J (2003) Removal of methylene blue from wastewater by adsorption on cellulosic
12. Полуляхова. Н.Н. Изучение термодинамики и кинетики ионного обмена катионов металлов на новом фильтрующем материале Вестник Тюменского государственного университета.
13. E. Pehlivan, T. Altun . "Ion-exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80. Jour of Hazardous Materials. 9 (140), 2007, 299-307.
14. Иванов В.А., Горшков В.И. 70 лет истории производства ионообменных смол. // Сорбционные и хроматографические процессы. -2006. -Т.6.- Вып.1. - С.5-31.
15. Тимофеев К. Л. Сорбция тяжелых металлов из стоков горно–металлургических предприятий. диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук Екатеринбург – 2013, с 10-14

КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА СОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ ПОЛИМЕРНЫМ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Шахидова Дилбар Нематовна

ст. преподаватель, Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: d.shahidova@nuu.uz

Орзикулов Бунёд Тошмирзаевич

науч. сотр., Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: b.orzikulov@nuu.uz

Махкамов Бунёджон Ганижонович

науч. сотр., Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: mahkamov556089@mail.ru

Гафурова Дилфуза Анваровна

д-р хим. наук, доцент, Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: d.gafurova@nuu.uz

KINETICS AND THERMODYNAMICS OF THE PROCESS OF SORPTION OF ORGANIC IONS BY A POLYMERIC SORBENT BASED ON POLYACRYLONITRILE

Shakhidova Dilbar

Senior Lecturer of the Department National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent

Orziqulov Bunyod

research associate National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent

Makhkamov Bunyodjon

research associate, Fergana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Fergana

Gafurova Dilfuza

doctor of chemical sciences, associate professor, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Статья посвящена исследованию кинетики и термодинамики сорбции Арсеназы III в статических условиях на волокнистом сорбенте СМА-1, полученное химической модификацией полиакрилонитрила.

ABSTRACT

This report is devoted to the study of the kinetics and thermodynamics of sorption of Arsenase III under static conditions on a fibrous sorbent CMA-1, obtained by chemical modification of polyacrylonitrile.

Ключевые слова: полиакрилонитрил, комплекс, анионит, сорбция, модификация, кинетика, термодинамик процесс.

Keywords: polyacrylonitrile, complex, anion exchange resin, sorption, modification, kinetics, hermodynamics process.

ВВЕДЕНИЕ

Количественное определение следовых количеств тяжелых металлов в объектах окружающей среды (природных и сточных водах и т.п.) вызывает у экологов, химиков-аналитиков определенные затруднения. Это объясняется тем, что известные методы определения недостаточно чувствительны.

Одним из эффективных приемов повышения чувствительности в практике химического анализа является предварительное концентрирование. Один из способов концентрирования – сорбция на разного вида сорбентах. В последнее время в аналитической практике получили широкое распространение модифицированные сорбенты, созданные иммобилизацией органических реагентов – комплексообразователей на различные носители [1, 2].

Исследования последних лет [3-9] показали, что химико-аналитические свойства иммобилизованных реагентов, в особенности комплексообразующая способность, зачастую заметно отличаются от их свойств в растворе. При этом химизм взаимодействия в двухфазной системе «определяемое вещество в растворе – аналитический реагент», закрепленный на поверхности твердого носителя изучен в недостаточной степени.

Таким образом, использование органических реагентов, закрепленных на твердой матрице, представляет собой новое направление в современной химической науке, развивающееся на стыке аналитической и химии высокомолекулярных соединений.

Исходя, из вышеизложенного были исследованы и оптимизированы процессы, условия получения ряда иммобилизованных реагентов на полимерную матрицу. Изучены их комплексообразование с ионами тяжелых и токсичных металлов [10-15].

Арсеназо III был предложен в качестве аналитического реагента и благодаря его ценным свойствам довольно быстро нашел широкое практическое применение. Этот реагент применяется при фотометрических определениях и концентрировании более 30 металлов с образованием окрашенных комплексов, включая ионы 15 редкоземельных металлов. Фотометрические методы с использованием Арсеназо III характеризуются высокой чувствительностью, предел обнаружения, которых равен 0,01-0,1 мкг/см³.

Была осуществлена иммобилизация арсеназо (III) на полимерный сорбент и полученный полимерный реагент был использован для определения ионов железа (III).

Однако до настоящего времени не было изучена кинетика и термодинамика процесса иммобилизации, что естественно позволило бы оптимизировать данный процесс. Связи с этим в данной работе были исследованы физико-химические основы процесса сорбции арсеназо (III) на волокнистых сорбентов. В качестве полимера содержащий в своём составе несколько первичных аминогрупп был использован анионообменный волокнистый материал СМА-1 (продукт модификации нитрона гексаметилендиаминном), который был получен на основе волокна «нитрон» и имел СОЕ по HCl равной 3,2 мг-экв/г.

Результаты, полученные при иммобилизации арсеназо (III) на различных носителях показали, что арсеназо (III) хорошо связывается с волокнистым сорбентом СМА-1. Из-за наличия сильноосновных групп, сорбент полученный модификацией гексаметилендиамином (СМА-1) полиакрилонитрильного волокна нитрон в отличие от сорбентов полученных модификацией гидроксиламином и гидразином хорошо сорбирует арсеназо (III) [16-19].

Рисунок 1. Кинетика сорбции арсеназо (III) ионообменным волокном СМА-1. 1, 2, 3- температуры сорбции 293, 303, 313 К соответственно, $C=0,1$ г/л.

Рисунок 2. Кинетика сорбции арсеназо (III) ионообменным волокном СМА-1. 1, 2, 3- температуры сорбции 293, 303, 313 К соответственно, $C=0,2$ г/л.

Рисунок 3. Кинетика сорбции арсеназо (III) ионообменным волокном СМА-1. 1, 2, 3- температуры сорбции 293, 303, 313 К соответственно, $C=0,25$ г/л.

На рис. 1-3 представлены кинетические кривые сорбции арсеназо (III) сорбентом СМА-1 при различных температурах. Из кривых видно, что насыщение сорбента на начальных стадиях протекает быстро, затем процесс замедляется. Возрастания температуры приводит к увеличению адсорбции.

На рис. 4 и 5 приведены изотермы сорбции арсеназо (III) сорбентом СМА-1 при различных температурах. Видно, что увеличение концентрации органических ионов и повышение температуры в исходном растворе приводит к возрастанию сорбции органического реагента сорбентом СМА-1.

1, 2, 3- температуры сорбции 293, 303, 313 К соответственно.

Рисунок 4. Изотермы сорбции арсеназо (III) ионообменным волокном СМА-1 при различных температурах

Рисунок 5. Зависимость $1/G$ от $1/C$ для сорбции арсеназо (III) сорбентом СМА-1 при различных температурах. 1, 2, 3- температуры сорбции соответственно 293, 303, 313 К.

Как видно из рис.5, это зависимость имеет прямолинейный характер, что свидетельствует о подчинении данной системы мономолекулярной адсорбционной теории Ленгмюра.

В таблице представлены значения K_p и данные изменение термодинамических функций процесса адсорбции арсеназо (III) сорбентом СМА-1.

Как видно из таблицы величина константы равновесия адсорбции намного выше единицы, что свидетельствует о сильном связывании процесса

сорбции арсеназо (III) сорбентом СМА-1. При этом надо отметить что, не смотря на возрастания адсорбции с увеличением температуры значения константы равновесия уменьшается. Такое изменение значения константы с температурой указывает на то, что связывания протекает не только за счет ионного обмена но и других слабых сил связывания, которые ослабевают с увеличением температуры и приводят к уменьшению значения константы равновесия.

Таблица 1.

Значения константы равновесия (K_p) и изменения термодинамических функций при сорбции сорбентов СМА-1 с арсеназо (III)

Т, К	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^{-4}$ моль/г	К	ΔG , Дж/моль	ΔH , Дж/моль	ΔS , Дж/моль·К
293	5,3	3558,7	-19955	-37500	-59,8
303	8,3	2573,8	-19892		-58,1
313	13,3	1503,8	-19039		-58,9

Из представленных данных видно, что изменения термодинамических функции процесса связывания органического реагента арсеназо (III) сорбентом

СМА-1 указывают на самопроизвольность данного процесса и компактизации системы.

Таким образом, изучения кинетики и термодинамики процесса связывания арсеназо (III) с волокнистыми сорбентами показало необходимость сильно-основных групп для сильного связывания данного

реагента. Такое связывания позволило использовать этот полимерный реагент для аналитического определения ионов различных металлов [10-15].

Список литературы:

1. Аль-Хадрами И.С., Королев А.Н., Семенистая Т.В., Назарова Т.Н., Петров В.В. Исследование сенсорных свойств медьсодержащего полиакрилонитрила. // Изв. Вузов Электроника. 2008, №1, с.20-25.
2. Амелин В.Г. Тест-системы для индикации окружающей среды. // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54, № 7. С. 753-759.
3. Гафурова Д.А., Хакимжанов Б.Ш. Химическая модификация полиакрилонитрила гексаметилендиамином. // Пластмассы со специальными свойствами. Сборник научных трудов. Санкт-Петербург, 2011 г. с. 175-177.
4. 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.
5. Гафурова Д.А., Хакимжанов Б.Ш., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. Химическая модификация нитрона гексаметилендиамином. // Узб хим.журн. 2000, №1, с.54-57.
6. Золотов Ю.А. и др. Сорбционное концентрирование микроэлементов из растворов: применение в неорганическом анализе / М.: Наука. 2007. 320 с.
7. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа // Успехи химии. 2005. Т.74, вып.1. С.41-66.
8. Липунов И.Н. и др. Твердофазные реагенты с формазановыми группировками для экспресс-анализа токсичных элементов в объектах окружающей среды // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. L. -№ 5. - С.64 - 69.
9. Патент IAP 02518. Способ получения волокнистого анионита. / Гафурова Д.А., Хакимджанов Б.Ш., Мусаев У.Н., Мухамедиев М.Г., (Узбекистан). Оpubл. 21.10.2004
10. Пирогов А.В. Полиэлектrolитные сорбенты для ионной хроматографии. // Журн. анал. химии. 2000. Т.55. №12. С.1285-1291.
11. Саввин С.Б., Дедкова В.П., Швоева О.П. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // Успехи химии. 2000. - Т.69. -№ 3. - С. 203-217.
12. Сманова З.А., Геворгян А.М., Гафурова Д.А., Джамалов Х.Т., Бобомурадова М. Применение иммобилизованного ксиленолового оранжевого для определения ртути. // Кимё фак. проф.-ўқит. ва ёш олимларининг илмий-амалий конф. материаллари, 14-15 май, Тошкент 2009, 56-59 бет.
13. Сманова З.А., Савичева С.В., Гафурова Д.А. Иммобилизация комплекса палладия с метиланабазин- α -азо- β -нафтолом на полиакрилонитрильных волокнистых сорбентах. // Материалы I Респуб. научно-прак. конф. (с межд. участием) «Зелёная химия»- в интересах устойчивого развития. Самарканд, 26-28 марта 2012 г. с. 442-445
14. Сманова З.А., Геворгян А.М., Гафурова Д.А. Экспресс определение ртути иммобилизованным на полимерные материалы аналитическим реагентом. // Энциклопедия инженера химика. // Изд. ООО «Наука и технологии», №9, 2010 год, с. 40-45.
15. Сманова З.А., Мамаджанова Г.А., Бобомурадова М.С. Определение железа с помощью иммобилизованного Конго красного. // Вестник НУУз, №3, 2009г. с. 39-41.
16. Турабов Н.Т., Эшмурзаев Й.Ш., Гафурова Д.А. Изучение оптимальных условий иммобилизации органических реагентов на волокнистых модифицированных сорбентах. // Вестник НУУз, №3, 2009г. с. 52-56.
17. Шмелева, Д.В. Тест-метод определения железа(3+) в природных и сточных водах. // Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов 2003». Секция Химия. - 2003. - Т. 1 - С. 50.
18. Raskop M.P., Grimm A., Seubert A. Polyesterene immobilized ionenes as novel stationary phase for ion chromatography. // Microchim. Acta. 2007. V.158. P.85-94.
19. Smanova Z. A., Savchikov A. V., Gafurova D.A. Disodium 1-(2-Pyridylazo)-2-oxynaphthalene-3,6-disulfonate: An Immobilized Reagent for Iron(III) Determination // Russian Journal of General Chemistry, 2011, Vol. 81, No. 4, pp. 739-742.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЛА(II)
НА ОСНОВЕ БИС-5-ОКСИПИРАЗОЛИНОВ**Абдурахмонов Сайфиддин Файзуллаевич***докторант, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: abdu_sayfiddin@mail.ru***Ганиев Бахтиёр Шукуруллаевич***преподаватель, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: b.ganiyev1990@gmail.com***Худоярова Эътибор Ахатовна***преподаватель, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: xudoyarova81@gmail.ru***Холикова Гуляйра Кулдошевна***магистрант, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: ximiya@mail.ru***Умаров Бако Бафаевич***доктор химических наук, профессор, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: umarovbako@mail.ru*SYNTHESIS AND STUDY OF VANADYL(II) BINUCLEAR COMPLEXES BASED
ON BIS-5-OXYPYRAZOLINES**Sayfiddin Abdurakhmonov***Doctorant of Bukhara State University,
Uzbekistan, Bukhara***Bakhtiyor Ganiyev***Teacher of Bukhara State University,
Uzbekistan, Bukhara***Etibor Khudoyarova***Teacher of Bukhara State University,
Uzbekistan, Bukhara***Gulyayra Kholikova***Teacher of Bukhara State University,
Uzbekistan, Bukhara***Bako Umarov***Doctor of Chemistry, Professor of Bukhara State University,
Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

Биядерные комплексные соединения состава $(VO)_2L \cdot 2Py$ получали взаимодействием спиртовых растворов лигандов бис-5-оксипиразолинового типа, пиридиновой смеси соли ванадил(II) сульфата и ацетата натрия в соотношении 1:2:2:4. Показано, что в процессе комплексообразования лиганд координируется бис- N, O_2 -тридентатной форме, а четвертое место в экваториальной плоскости квадратного пирамидального многогранника занимает молекула пиридина. Состав и строение комплексов устанавливаются с помощью таких методов, как элементный анализ, ИК- и ЭПР спектроскопии.

ABSTRACT

Binuclear complex compounds of the composition $(VO)_2L \cdot 2Py$ were obtained by the interaction of alcohol solutions of bis-5-hydroxypyrazoline type ligands, a pyridine mixture of vanadyl(II) sulfate and sodium acetate in the ratio 1:2:2:4. It is shown that during complexation, the ligand is coordinated with the bis- N, O_2 – tridentate form, and the pyridine molecule occupies the fourth place in the equatorial plane of the square pyramidal polyhedron. The composition and structure of the complexes are established using methods such as elemental analysis, IR and EPR spectroscopy.

Ключевые слова: Биядерные комплексы $(VO)II$, бициклические лиганды, внутримолекулярный антиферромагнетизм, энергия обменного взаимодействия.

Keywords: Binuclear complexes of the $(VO)II$, bicyclic ligands, intramolecular antiferromagnetism, energy of exchange interaction.

Биядерные комплексы некоторых переходных металлов с продуктами конденсации β -дикетонильных соединений, ароматических оксиальдегидов и дигидразидов дикетонных кислот изучены достаточно подробно [1-4]. Теоретический и практический интерес представляет изучение сверхтонкой структуры (СТС) спектров ЭПР координационных соединений переходных металлов вообще и в частности для соединений на основе бис-5-оксипиразолинов, так как в конечном счете имеет выход к решению задачи создания магнитных полупроводников и соединений со сверхпроводимостью. Работа в области изучения СТС комплексных соединений переходных металлов получили дальнейшее развитие в исследовании обменных спин-спиновых взаимодействий в гомобиядерных комплексах некоторых парамагнитных ионов переходных металлов. Известно, что биядерные комплексы меди(II) на основе продуктов конденсации дигидразидов щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой и адипиновой кислот с ацетил- и

бензоилацетоном, ацетилпинаколином, салициловым альдегидом, в которых моноядерные металлоциклы связаны между собой полиметиленовой цепочкой $(CH_2)_n$, характеризуются появлением слабого ($J=80 \text{ см}^{-1}$) антиферромагнитного обменного взаимодействия [1-3]. В биядерных комплексах ванадила(II) на основе бис-бензоилгидразона 2,6-диформил-4-метилфенола $[(VO)_2L \cdot OCH_3]$, где два металл-комплексобразователя связаны мостиковыми атомами кислорода фенольной и метоксильных групп, обнаружено достаточно сильное обменное взаимодействие ($J=-191,3 \text{ см}^{-1}$) между ионами ванадила(II), а в некоторых биядерных комплексах ванадила(II) с триазен-1-оксииминными мостиковыми лигандами обнаружено весьма слабое антиферромагнитное обменное взаимодействие [4].

В свете изложенного представляет интерес синтезированные нами гомобиядерные комплексы ванадила(II) состава $(VO)_2L \cdot 2Py$ с лигандами на основе бис-5-оксипиразолинов:

$R=CH_3, n=0(I), 1(II);$

$R=C_6H_5, n=0(III), 1(IV);$

$R=C(CH_3)_3, n=0(V), 1(VI).$

Экспериментальная часть

Синтез комплексов произведен по видоизмененной методике [5]. Для получения комплекса I в 50 мл этанола растворяли 2,03 г (0,005 моля) лиганда H_4L (H_4L – продукт конденсации ацетилацетона с дигидразидом щавелевой кислоты) и 0,80 г (0,01 моля) пиридина. К полученному гомогенному спиртовому раствору лиганда и пиридина добавляли при медленном перемешивании 50 мл водного раствора 1,63 г (0,01 моля) сульфата ванадила(II) и 2,72 г (0,02 моля)

ацетата натрия. По мере перемешивания при нагревании с обратным холодильником через 15-20 минут синий цвет реакционной смеси, обусловленный присутствием ионов $(VO)II$, исчезает и постепенно выпадает осадок зеленовато-бурого цвета. Через сутки реакционную смесь высаливали водой, осадок отфильтровывали, промывали этанолом и ацетоном, высушивали в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 . Аналогично были получены комплексные соединения II-VI.

Таблица 1.

Выходы и результаты элементного анализа комплексов ванадила(II) на основе бис-5-оксипиразолинов

Соединение	Выход, %	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
		V	C	H	N		V	C	H	N
I	68	17,87	46,56	3,06	14,17	$C_{22}H_{18}N_6O_6V_2$	18,06	46,81	3,22	14,90
II	62	17,51	47,32	3,37	14,31	$C_{23}H_{20}N_6O_6V_2$	17,62	47,75	3,49	14,54
III	55	14,48	55,23	3,96	11,89	$C_{32}H_{28}N_6O_6V_2$	14,68	55,35	4,06	12,10
IV	68	14,02	55,48	4,25	11,72	$C_{33}H_{30}N_6O_6V_2$	14,39	55,94	4,24	11,86
V	67	15,41	50,99	5,35	12,92	$C_{28}H_{36}N_6O_6V_2$	15,57	51,36	5,55	12,84
VI	69	15,01	52,01	5,47	12,67	$C_{29}H_{38}N_6O_6V_2$	15,25	52,08	5,73	12,58

В синтезированных комплексах определяли наличие ванадия трилонометрическим методом [5], углерод и водород – сжиганием в токе кислорода, азот определяли по методу Дюма. Все комплексы хорошо растворяются в ацетоне, толуоле, хлороформе, ДМСО и ДМФА. Выходы и результаты элементного анализа полученных комплексов I-VI приведены в табл. 1.

ИК-спектры комплексных соединений снимали на приборе UR-20 в области 400-4000 cm^{-1} , в прессованных таблетках бромида калия. Спектры ЭПР жидких и замороженных растворов в смеси толуол-хлороформ сняты при 293 и 77 К на радиоспектрометре SE/X-2542 фирмы «Радиопан» (Польша) с частотой 9.4 ГГц. Для удаления кислорода и лучшего разрешения линий СТС в спектрах ЭПР растворы подвергали

вакуумной дегазации многократным замораживанием и размораживанием. G-факторы спектров определяли относительно стабильного радикала дифенилпикрилгидразила.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ИК спектрах биядерных комплексов ванадила(II) отсутствуют характерные полосы поглощения в области 3400 cm^{-1} (ν_{O-H}) оксипиразолинового цикла и 1660-1670 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$, амид I) амидного фрагмента свободного лиганда I. Появляются новые интенсивные полосы поглощения около 1585-1595, 1500-1510, 1450-1460, 1380-1390, и 1040-1050 cm^{-1} , обусловленные валентными и валентно-деформационными колебаниями $C=N$, $N=C-O^-$, $>C=N-N=C<$, $C-O$ и $N-N$, соответственно, то есть, системой связи в пяти- и шестичленных металлоциклах (табл. 2).

Таблица 2.

Основные колебательные частоты (cm^{-1}) в ИК спектрах комплексов ванадила (II) на основе бис-5-оксипиразолинов

Соединение	Отнесение частот колебаний, cm^{-1}							
	$C=N$	$N=C-O^-$	$C=N-N=C$	$C-O$	$N-N$	$V=O$	$V-N$	$V-O$
I	1580	1505	1465	1385	1055	1015	590	460
II	1570	1500	1460	1385	1060	1020	580	465
III	1595	1510	1460	1390	1050	1010	595	450
IV	1595	1510	1460	1380	1050	1005	590	445
V	1585	1500	1435	1370	1040	1000	590	455
VI	1590	1505	1440	1370	1045	1010	590	455

Следует отметить одиночные валентные колебания ванадила(II) $\nu_{(V=O)}$. Это свидетельствует об отсутствии межмолекулярных связей типа $V=O \cdots V=O$ в биядерных комплексах ванадила(II) в твердом состоянии; в случае дополнительной координации молекул донорных оснований или полярных растворителей в транс-положении к -иловому кислороду это колебание должно смещаться на ~20-40 cm^{-1} в низкочастотную область [5-9]. Полосы поглощения при 580-585 cm^{-1} $\nu_{(V-N)}$ и 445-460 cm^{-1} $\nu_{(V-O)}$ свидетельствуют о координации к двум атомам ванадия четырежды депротонированного остатка гексидентного лиганда донорными атомами азота и кислорода.

Строение полученных комплексов установлено на основании анализа спектров ЭПР в растворе толуола и хлороформа, которые описываются симметричным спиновым гамильтонианом (СТГ) вида:

$$H = g\beta HS + \langle a \rangle SI \quad (1)$$

где g – изотропный g-фактор, β – магнетон Бора, H – приложенное магнитное поле, S – электронный спин ($S=1/2$), $\langle a \rangle$ – изотропная константа СТС от ядра ванадия, I – спин ядра ^{51}V ($I=7/2$).

Рисунок 1. Спектр ЭПР раствора комплекса II в толуоле при комнатной температуре

Спектры ЭПР толуол-хлороформных растворов соединений I–VI при комнатной температуре соответствуют обычным изотропным спектрам в растворе с разрешением восьми линий СТС от взаимодействия неспаренного электрона с ядром ^{51}V (рис. 1, табл. 3) [5]. Значения параметров ЭПР всех комплексных соединений близки между собой (табл. 3), что указывает на одинаковое строение полученных комплексов и соответствует соединению ванадила(II) с *транс*- N_2O_2 -окружением. Параметры СТ хорошо согласуются с литературными данными [5,10-13] для комплексов ванадила(II), имеющих симметрию C_{4v} , в которых ванадил(II)-ион окружен двумя атомами азота и двумя атомами кислорода. Ширина линий спектров ЭПР комплексов достаточно велика, что свидетельствует об отсутствии антиферромагнитного обменного взаимодействия между соседними атомами ванадия внутри одной молекулы. В низкотемпературных стёклах при 77 К спектры ЭПР описываются аксиально-симметричным СТ:

$$H = g_{\parallel}\beta H_z S_z + g_{\perp}\beta(H_x S_x + H_y S_y) + AS_z I_z + B(S_x I_x + S_y I_y) \quad (2)$$

где: $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$ – главные значения g -тензора в параллельной и перпендикулярной ориентациях; A и B – значения констант от ядра атома ванадия в параллельной и перпендикулярной ориентациях. В замороженных стёклах также хорошо разрешаются линии СТС в параллельной и перпендикулярной ориентациях (рис 2, табл.3). Вид спектров и значения параметров спектров ЭПР ($g_{\parallel} < g_{\perp}$ и $A > B$) характеризуют состояние d^1 - иона с одним неспаренным электроном преимущественно на d_{xy} -орбитали. Параметры спектров ЭПР в стеклах, как и для растворов при комнатной температуре, соответствуют комплексам ванадила(II) с N_2O_2 – транс набором атомов, связанных с комплексообразователем в экваториальной плоскости.

Рисунок 2. Спектр ЭПР замороженного стекла комплекса ванадила(II) в растворе толуола при 77 К;
 v- линии $A_{\parallel}$ A- линии $B_{\perp}$

Как видно из спектров ЭПР (табл. 3), изменение заместителей β -дикарбонильной части лиганда ($R=CH_3$, C_6H_5 , $C(CH_3)_3$) не влияет на параметры ЭПР спектров. Изменение длины полиметиленовой цепочки $(CH_2)_n$ ($n=0,1$) между моноядерными металлхелатами внутри одной молекулы также не влияет на вид и параметры спектров ЭПР. По сравнению с го-

мобиядерными комплексам меди(II), у которых обнаружено слабое антиферромагнитное обменное взаимодействие между ионами меди(II) внутри одной молекулы, зависящее от длины полиметиленовой цепочки – $(CH_2)_n$ с аналогичными лигандами [13], в полученных нами гомобиядерных комплексах ванадила(II) такие магнитные свойства не обнаружены.

Таблица 3.

Параметры спектров ЭПР комплексов ванадила(II) на основе бис-5-оксипиразолинов в растворе толуола при 293 К и замороженных стеклах при 77 К

Соединение	$g \pm 0,001$	$\langle a \rangle$, $\pm 0,1$ Э	$g \parallel$ $\pm 0,003$	A , ± 3 Э	$g \perp \pm 0,003$	B , ± 1 Э
I	1,976	98	1,951	175	1,988	59
II	1,974	99	1,954	172	1,987	57
III	1,975	98	1,944	176	1,985	62
IV	1,974	99	1,948	174	1,986	60
V	1,975	98	1,944	176	1,987	63
VI	1,974	98	1,947	175	1,986	62

Такое различие в магнетохимических свойствах комплексов меди(II) и ванадила(II) с одинаковым координационным окружением, на наш взгляд, возможно, объясняется разной электронной конфигурацией и разным основным состоянием двух парамагнитных ионов с одним неспаренным электроном. Как

известно, ион меди(II) с электронной конфигурацией d^9 и основным состоянием D_{4h} имеет неспаренный электрон орбитали $d_{x^2-y^2}$, а неспаренный электрон ванадила(II) с конфигурацией d^1 и основным состоянием C_{4v} находится на орбитали d_{xy} .

Список литературы:

1. Умаров Б.Б. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с бис-5-оксипиразолинами. Дис. ... докт. хим. наук.- Ташкент.- ИУ АН РУз.- 1996.- 351 с.
2. Абдурахмонов С.Ф., Худоярова Э.А., Умаров Б.Б. Гетеробиядерные комплексы меди(II) и никеля(II) на основе бис-5-оксипиразолинов // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. 2019. № 10(64). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/7862>.
3. Абдурахмонов С.Ф., Худоярова Э.А., Умаров Б.Б., Минин В.В. Гомобиядерные комплексы меди(II) и их ЭПР спектроскопия / Тезисы докладов XVI Международная конференция “Спектроскопия координационных соединений”. - Туапсе, 2019.- С. 45-46.
4. Луков В.В., Левченков СИ., Коган В.А. Новые биядерные металлхелаты меди (II) на основе бис-ацетилгидразонов 2,6-диформил-4-К-фенолов // Координац. химия, 1999, т.25, №1. - С.51-54.
5. Мардонов У.М., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Минин В.В., Якимович С.И., Зерова И.В., Парпиев Н.А. Синтез и ЭПР спектроскопия комплексов меди(II) и ванадила(II) с бензоилгидразонами 2-трифторацетилцикло-алканонов // Тез. Докл. XXII Межд. Чугаевской конф. по координационной химии.-Кишинёв, 2005.- С.142-144.
6. Авезов К.Г., Умаров Б.Б. Синтез, ИК- и ЯМР спектроскопия комплексов никеля(II) на основе бензоилгидразонов 2-перфторацетилциклоалканонов // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.- 2016.- №12(30).- URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/3981>
7. Tursunov M.A., Avezov K.G. and Umarov B.B. Nickel(II) and Zinc(II) Complexes with Benzoylacetalddehyde Derivatives // Russian Journal of Coordination Chemistry. - 2019, V. 45, #. 7. - P. 484-488.
8. Турсунов М.А., Умаров Б.Б. Синтез и кристаллическая структура комплекса никеля(II) на основе бензоилгидразона метилового эфира 4-фенил-2, 4-диоксобутановой кислоты // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.- 2018.- №. 12.(54). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/3981>
9. Tursunov M.A., Umarov B.B., Avezov K.G. Synthesis and Crystal Structure of Nickel(II) and Zinc(II) Complexes with Benzoylacetalddehyde Derivatives //Moscow university chemistry bulletin. – 2019. – Т. 74. – №. 3- С. 138-142.
10. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Севинчов Н.Г., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Синтез и таутомерия в ряду ацилгидразонов жирноароматических альдегидов // Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты.- 2015.- №. 18.- С. 151-172.

11. Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Абдурахмонов С.Ф., Кучкарова Р.Р. и др. Комплексные соединения Ni(II) и Cu(II) на основе бензоилгидразонов ароилтрифторацетилметанов / Тезисы докладов III Международной конференции по молекулярной спектроскопии Самарканд.-СамГУ. 2006.-С. 114-117..
12. Худоярова Э.А., Абдурахмонов С.Ф. Двухядерные комплексы Ni(II) с продуктом конденсации бензоилацетона и дигидразида субериновой кислоты // Ученый XXI века.- 2016.- №. 2-1.- С. 15-19.
13. Abdurakhmonov S.F., Xudoyarova E.A., Umarov B.B. Theoretical aspects of weak exchange interaction in the ESR spectra of homobinuclear complexes of copper(II) // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology Vol. 6, Issue 9 , September 2019.- P 10665-10701.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АММОФОСФАТА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ ФОСФОРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗАБАЛАНСОВОЙ ФОСФОРИТНОЙ РУДЫ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ

Ортикова Сафие Саидмамбиевна

доктор философии (PhD), старший преподаватель кафедры «Химическая технология»,
Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: ortikova.sofiya@mail.ru

Хокимов Абдулазиз Эргашали угли

магистрант, кафедра «Химическая технология», Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана

Нурматова Зулайхо Набижон кизи

студент группы 75^а-17, кафедра «Химическая технология», Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана

STUDY OF CHEMICAL COMPOSITION OF AMMOPHOSPHATE, OBTAINED BASED ON PHOSPHORIC ACID PROCESSING OF OFF-BALANCE PHOSPHORITE ORE OF THE CENTRAL KYZYL KUM

Safiye Ortikova

Doctor of Philosophy, PhD, Senior Lecturer of «Chemical Technology» Chair, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana

Abdulaziz Khokimov

Master's Degree Student, «Chemical Technology» Chair, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana

Zulaykho Nurmatova

Student of 75^a-17 Group, «Chemical Technology» Chair, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana

АННОТАЦИЯ

В данной работе приводятся результаты исследований по изучению химического состава аммофосфата, полученного на основе фосфорноокислотной переработки забалансовой фосфоритной руды Центральных Кызылкумов. Установлено влияние массового соотношения фоссырья и экстракционной фосфорной кислоты на содержание в готовом продукте азота, а также общих и усвояемых форм P_2O_5 . Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования техногенного отхода – забалансовой руды в качестве альтернативного источника фосфорсодержащего сырья, а полученные удобрения на его основе вполне удовлетворяют требования сельского хозяйства.

ABSTRACT

In the article research results of studying the chemical composition of ammophosphate obtained on the basis of phosphoric acid processing of off-balance phosphorite ore of the Central Kyzyl Kum are presented. The influence of the mass ratio of phos-raw materials and extraction phosphoric acid on the content of nitrogen in the finished product, as well as common and assimilable forms of P_2O_5 , has been established. The obtained results indicate the possibility of using industrial waste - off-balance ore as an alternative source of phosphorus-containing raw materials, and the produced fertilizers on its basis fully satisfy the requirements of agriculture.

Ключевые слова: экстракционная фосфорная кислота, забалансовая руда (минерализованная масса), разложение, аммонизация, аммофосфат.

Keywords: extraction phosphoric acid; off-balance ore (mineralized mass); decomposition; ammonization; ammophosphate.

Отечественный и зарубежный опыт применения минеральных удобрений показывает, что внесение оптимальных норм туков вдвое повышает урожайность сельскохозяйственных культур и улучшает их качество. Узбекским научно-исследовательским институтом хлопководства давно показано, что хлопчатник без удобрений дает урожай в 12 ц/га хлопксырца, а при применении 225 кг азота, 150 кг фосфора и 100 кг калия на гектар обеспечивается его гарантированный урожай в 30-35 ц/га. Затраты на производство и применение удобрений в 2-3 раза окупаются стоимостью дополнительно произведенной сельскохозяйственной продукции. В 2019 году в сельском хозяйстве Узбекистана выращен и собран богатый урожай сельскохозяйственной продукции – произведено более 6 млн. 500 тыс. т зерна и более 3 млн. т хлопксырца. Одним из основных факторов, определяющих урожайность растений, является применение минеральных удобрений, в частности фосфорсодержащих.

В настоящее время три АО: «Аммофос-Максам», «Самаркандкимё» и «Кокандский суперфосфатный завод» производят фосфорсодержащие удобрения, ассортимент которых состоит из аммофоса, суперфоса, обогащенного суперфосфата, PS-Агро, нитрокальцийфосфата и простого аммонизированного суперфосфата. В 2018 году предприятия Республики произвели 140,38 тыс. т фосфорных удобрений (в расчете на 100% питательных веществ). А потребность сельского хозяйства в них составляет в год 525,21 тыс. т P_2O_5 . Наиболее сложная ситуация сложилась с производством фосфорсодержащих удобрений. Во-первых, не хватает качественного фосфатного сырья – мытого обожженного фосфоконцентрата (716 тыс. т в год со средним содержанием 26% P_2O_5), но несмотря на это, исследования по его переработке интенсивно развиваются [3,4]. В то же время на Кызылкумском фосфоритовом комбинате в отвалах скопилось свыше 10 млн. т минерализованной массы (12-14% P_2O_5), которая является отходом процесса обогащения фосфоритов. В условиях острейшего дефицита фосфатного сырья её тоже желательно вовлечь в производство фосфорсодержащих удобрений.

Одним из способов применения бедного сырья в производстве концентрированных фосфорных удобрений и снижения их себестоимости является технология получения аммофосфата [1,8,9,10]. Важным преимуществом аммофосфата является возможность использования при его производстве практически любого вида фосфатного сырья [5,6,7].

В соответствии с техническими условиями (ТУ 113-08-552-84) содержание общей формы P_2O_5 в аммофосфате должно быть не менее 38-39%, водорастворимой P_2O_5 не менее 26%, азота 4-5%, влаги не более 1,5%. Статическая прочность гранул – не менее 3

МПа (30 кгс/см²). Грансостав: содержание гранул 1-4 мм не менее 90%, менее 1 мм – не более 5%. [11].

Данные показатели говорят о том, что аммофосфат возможно использовать в качестве комплексного удобрения, а также и в виде одностороннего фосфорсодержащего удобрения, вносимого под зяблевую пахоту.

Учитывая вышесказанное, целью настоящего исследования явилось изучение химического состава аммофосфата, полученного фосфорнокислотной переработкой некондиционного сырья-минерализованной массы. А это в свою очередь будет способствовать не только расширению ассортимента фосфорсодержащих удобрений, но и утилизации огромного объема скопившегося в отвалах техногенного отхода.

Объекты и методы исследования. В исследовании по получению аммофосфата использовали минерализованную массу (состав, вес. %: 14,33 P_2O_5 ; 43,66 CaO; 1,19 MgO; 1,38 Fe_2O_3 ; 1,18 Al_2O_3 ; 2,22 SO_3 ; 14,70 CO_2 ; 1,75 F; 13,23 н.о.) – отход производства мытого обожженного фосфоконцентрата. Она обрабатывается при первичной сухой сортировке фосфоритной руды Кызылкумского месторождения. Для разложения фосфатного сырья (ФС) применяли экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК), получаемую из мытого обожженного фосфоконцентрата дигидратным способом на Алмалыкском АО «Аммофос-Максам» и имеющую состав (вес. %): 18,43 P_2O_5 ; 0,21 CaO; 0,30 MgO; 0,44 Fe_2O_3 ; 0,79 Al_2O_3 ; 1,71 F; 1,47 SO_3 . Для получения образцов аммофосфата, качество которых отвечало бы вышеуказанным требованиям, количество исходных компонентов брали исходя из массовых соотношений ЭФК : ФС от 100 : 15 до 100 : 30.

Опыты по разложению минерализованной массы фосфорной кислотой проводились в трубчатом стеклянном реакторе, снабженном винтовой мешалкой, приводимой в движение мотором. Необходимое количество экстракционной фосфорной кислоты помещали в реактор и разогревали до 65°C. Расчетное количество фоссырья дозировали в течение 10-15 мин. при интенсивном перемешивании. Время взаимодействия компонентов после дозировки сырья составляло 45 мин. После этого кислые фосфатные пульпы нейтрализовали газообразным аммиаком до значений pH = 3,8-4,2. Необходимо отметить, что аммонизация пульпы при всех изучаемых соотношениях ЭФК : ФС приводит к её загустеванию. Поэтому мы добавляли в аммонизированную пульпу необходимое количество воды, чтобы сделать её текучей. Затем пульпы высушивали в термостате сначала при 60°C в течение суток, а далее при 100°C до постоянного веса. Высушенные образцы продуктов подвергались анализу по известным методикам [2]. Результаты химического анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Состав аммофосфата, полученного в результате разложения минерализованной массы экстракционной фосфорной кислотой

Массовое соотношение ЭФК : ФС	рН 10 %-ного раствора продукта	Состав высушенных продуктов, вес. %					$\frac{P_2O_{5\text{усв.}}}{P_2O_{5\text{общ.}}}$, $\frac{P_2O_{5\text{усв.}}}{P_2O_{5\text{общ.}}}$ в 2% лим. к-те, %	$\frac{P_2O_{5\text{усв.}}}{P_2O_{5\text{общ.}}}$, $\frac{P_2O_{5\text{усв.}}}{P_2O_{5\text{общ.}}}$ по 0,2 М трил. Б, %	$\frac{P_2O_{5\text{водн.}}}{P_2O_{5\text{общ.}}}$, %
		N	P ₂ O ₅ общ.	P ₂ O ₅ усв. в 2% лим. к-те	P ₂ O ₅ усв. по 0,2 М трил. Б	P ₂ O ₅ водн.			
100:15	3,64	5,18	44,76	42,44	41,51	32,75	94,82	92,74	73,17
100:20	3,26	4,02	43,29	39,99	39,29	30,88	92,38	90,76	71,33
100:25	3,06	3,22	41,24	37,33	35,97	28,45	90,52	87,22	68,99
100:30	3,34	2,07	40,16	36,12	34,52	25,95	89,94	85,96	64,62

Результаты и их обсуждение. Как видно из таблицы 1, с увеличением массовой доли минерализованной массы в смеси с кислотой от 15 до 30 в продуктах содержание азота изменяется от 5,18 до 2,07%, фосфора – от 44,76 до 40,16%, усвояемой формы P_2O_5 по лимонной кислоте – от 42,44 до 36,12%, усвояемой формы P_2O_5 по трилону Б – от 41,51 до 34,52% и водорастворимой формы P_2O_5 – от 32,75 до 25,95%. Относительные содержания усвояемых форм P_2O_5 по лимонной кислоте, трилону Б и водорастворимой формы P_2O_5 меняются при этом от

94,82 до 89,94%, от 92,74 до 85,96% и от 73,17 до 64,62% соответственно. Причиной этому является увеличение количества вносимого низкосортного фосфатного сырья.

Закключение. Таким образом, результаты исследований наглядно подтвердили целесообразность организации производства фосфорсодержащих удобрений, типа аммофосфата, на базе некондиционного фосфорсодержащего сырья-забалансовой фосфоритной руды Центрального Кызылкума.

Список литературы:

- Астрелин И.М., и др. А.с.1583402 СССР. МКИ С 05 В 11/04. Способ получения аммофосфата / - Б.И. 1990. – № 29.
- Винник М.М. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов /– М.: Химия, 1975. – 218 с.
- Назирова Н.Р. и др. Получение NPK-удобрения из мытого сушенного фосфоритового концентрата// Universum:Технические науки:электронный научный журнал.-2016. №10(31). Режим доступа: URL:<http://7universum.com/ru/tech/archive/item/3774>.
- Назирова Н.Р., и др. Интенсивная технология NPK-удобрений на основе мытого сушенного фосфоритового концентрата Центральных Кызылкумов // Проблемы современной науки и образования: научный журнал.- 2019.№2(135). Режим доступа: URL:<http://ipi1.ru/homepage/arkhiv-zhurnala.html>.
- Ортикова С.С., Алимов У.К., и др. Исследование водонерастворимой части кислой кальций фосфатной и аммофосфатной пульпы, полученных на основе разложения минерализованной массы Кызылкумских фосфоритов экстракционной фосфорной кислотой. Химическая промышленность.- Санкт-Петербург,2015.- т.92, №6.- С. 289-296.
- Ортикова С.С. и др. Рациональный способ решения проблемы переработки забалансовой руды фосфоритов Центральных Кызылкумов на аммофосфатное удобрение. Узбекский химический журнал. -Ташкент, 2015. - № 5. -С.56-60.
- Ортикова С.С. и др. Фосфорные и азотнофосфорнокальциевые удобрения, получаемые путем фосфорнокислотной переработки забалансовой фосфоритной руды Центральных Кызылкумов Химическая промышленность сегодня.- Москва,2016.-№11.- С.13-21.
- Суетинов А.А., Хамидов В.А. и др. А.с.1399301 СССР. МКИ С 05 В 19/00. Способ получения аммофосфата / - Б.И. 1988. – № 20.
- Суетинов А.А. и др. Новые разработки в технологии аммофосфата // Обз. инф. НИИТЭХИМ. Сер.: Минерал. удобр. и сер. к-та. М.: НИИТЭХИМ. 1990. 51 с.
- Суетинов А.А., Новиков А.А., Янишевский Ф.В., Микаев Б.Т., Габескирия О.В., Кузнецова А.Г., Левин В.И., Стародубцев В.С. Исследования, разработка и освоение технологии нового сложного удобрения – аммофосфата // Обз.инф. НИИТЭХИМ. Сер.: Минерал. удобр. и сер. к-та. М.: НИИТЭХИМ, 1987. – 56 с.
- ТУ 113-08-552-84. Аммофосфат. 1984.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОНЕРАСТВОРИМОЙ ЧАСТИ АММОФОСФАТА НА ОСНОВЕ ФОСФОРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗАБАЛАНСОВОЙ ФОСФОРИТНОЙ РУДЫ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ

Ортикова Сафие Саидмамбиевна

доктор философии (PhD), старший преподаватель кафедры «Химическая технология»,
Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: ortikova.sofiya@mail.ru

Жураев Абдулазиз Илхомжон угли

магистрант, кафедра «Химическая технология», Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана

Нурматова Зулайхо Набижон кизи

студент группы 75^a-17, кафедра «Химическая технология», Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана

RESEARCH OF THE WATER-INSOLVED PART OF AMMOPHOSPHATE BASED ON PHOSPHORIC ACID PROCESSING OF OFF-BALANCE PHOSPHORITE ORE OF THE CENTRAL KYZYL KUM

Safiye Ortikova

Doctor of Philosophy, PhD, Senior Lecturer of «Chemical Technology» Chair, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana

Abdulaziz Zhurayev

Master's Degree Student, «Chemical Technology» Chair, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana

Zulaykho Nurmatova

Student of 75^a-17 Group, «Chemical Technology» Chair, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana

АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты лабораторных исследований по изучению водонерастворимой части аммофосфата на основе фосфорнокислотной переработки забалансовой фосфоритной руды Центральных Кызылкумов. Установлено, что в водонерастворимой части удобрения фосфор на 40-54 % находится в усвояемой для растений форме по отношению к общему его содержанию. В свою очередь, данное явление подтверждает активацию фосфатного минерала. Фосфор, находящийся в аммофосфате, будет подвергаться меньшему вымыванию из почвы, по сравнению с традиционными удобрениями.

ABSTRACT

The article deals with results of laboratory research on studies of the water-insoluble part of ammophosphate based on phosphoric acid processing of off-balance phosphorite ore of the Central Kyzyl Kum. It is established that phosphorus in the water-insoluble part of fertilizer is 40-54% in the assimilable form for plants relative to its total content. In turn, this phenomenon confirms the activation of the phosphate mineral. The phosphorus in the ammophosphate will be less leached out of the soil compared to traditional fertilizers.

Ключевые слова: забалансовая руда (минерализованная масса), разложение, аммофосфат, активация, сушка, водонерастворимая часть, аммофосфат.

Keywords: off-balance ore (mineralized mass); decomposition; ammophosphate; activation; drying; water-insoluble part; ammophosphate.

В настоящее время в Республике Узбекистан основным сырьём при производстве фосфорсодержащих удобрений являются фосфориты Центральных Кызылкумов (ЦК). По содержанию основного компонента фосфора эти фосфориты относятся к бедным. Они не пригодны для производства концентрированных фосфорсодержащих удобрений. В связи с этим в Навоийской области была построена промышленная установка по обогащению фосфоритов ЦК методом обжига при 850-900°C. Основными стадиями технологии обогащения фосфоритовых руд является сухое грохочение, обеспыливание и обжиг. В результате процесса обжига содержание P_2O_5 в фосфоконцентрате достигается 26-28% P_2O_5 за счет удаления конституционной воды, декарбонизации (удаление CO_2 из кальцита) и выгорания органических веществ. Опытные-промышленные испытания обожженного фосфоконцентрата на АО «Аммофос-Максам» показали, что из-за высокого содержания хлора в сырье оборудование цеха экстракционной фосфорной кислоты подвергалось интенсивной коррозии.

С целью исключения этого серьёзного негативного явления согласно Постановлению Президента Республики Узбекистан № ПП-420 от 18 июля 2005 года на Кызылкумском фосфоритовом комбинате (КФК) была построена промышленная установка по отмывке фосфоритной руды от хлора. Начиная с 2007 по 2014 годы, КФК производил три вида фосфоритовой продукции: 400 тыс. т в год мытого обожженного концентрата (МОК) с содержанием 27-28% P_2O_5 ; 200 тыс. т в год мытого сухеного концентрата (МСК) с содержанием 18-19% P_2O_5 и 200 тыс. т в год рядовой фосфоритовой муки с содержанием 16-17% P_2O_5 . МСК служил сырьем при производстве простого аммонизированного суперфосфата на АО «Кокандский суперфосфатный завод», а из рядовой фосфоритовой муки на АО «Самаркандкимё» производили нитрокальцийфосфатное удобрение. Только МОК является пригодным фосфатным сырьем для производства аммофоса и Супрефоса на АО «Аммофос-Максам». Но из-за недостаточного объема МОК производственные мощности АО «Аммофос-Максам» загружены не полностью.

На последующих стадиях, согласно новой технологической схеме, увеличена мощность производства МОК с 400 тыс. т до 716 тыс. т в год со средним содержанием P_2O_5 не менее 26%. При переработке такого объема МОК (186160 т P_2O_5) обеспечивается потребность сельского хозяйства республики в фосфорных удобрениях всего лишь на 35%. Кроме того, ныне функционирующая технологическая схема обогащения на КФК, не является рациональной, так как не предусматривает попутное производство МСК и рядовой фосфоритовой муки. А повышение концентрации P_2O_5 в МОК (26 % P_2O_5) по сравнению с его концентрацией в исходной сырьевой руде (17,58%) всего на 8,42% происходят на фоне значительной потери P_2O_5 (134,77 тыс. т P_2O_5 или 42% от исходного P_2O_5 в руде) с хвостами обогащения со статусом «забалансовая руда». На сегодняшний день уже накоплено около 10 млн. т минерализованной массы и более 3 млн. т шламового фосфорита. Пока отсутствует

эффективная и ресурсосберегающая переработка вышеуказанных отходов фосфоритов, поэтому решение проблемы утилизации некондиционных фосфоритов ЦК, являющаяся одним из путей увеличения объема фосфорсодержащих удобрений, должно быть в центре внимания ученых и производственников.

Более реальным и целесообразным способом использования отходов фосфоритов является вовлечение их в технологию производства аммофосфата. В отличие от аммофоса, расход серной кислоты на производство 1 т P_2O_5 в виде аммофосфата на 10-15 % ниже, а степень использования фосфатного сырья на 1,0-1,5 % выше. Процесс его получения основан на разложении природных фосфатов высокой нормой (150-200%) фосфорной кислоты с последующей нейтрализацией оставшейся кислотности аммиаком, гранулировании и сушке продукта [5,6]. Широкие агрохимические испытания показали, что аммофосфат для всех основных культур и различных почв по эффективности не уступает аммофосу и двойному суперфосфату, а при поливном режиме даже несколько выше, что объясняется меньшим вымыванием фосфора из аммофосфата [7].

В работах [2,3] были получены образцы аммофосфата, отвечающие требованиям сельского хозяйства, а также были изучены их реологические свойства [4].

Анализируя химический состав готовых продуктов целью настоящего исследования явилось изучение водонерастворимой части аммофосфатных удобрений, а именно её химического состава потому, что разница между общей и водорастворимой формами P_2O_5 в продуктах была значительной.

Объекты и методы исследования. В качестве сырья использовалась минерализованная масса (состав, вес. %: 14,33 P_2O_5 ; 43,66 CaO; 1,19 MgO; 1,38 Fe_2O_3 ; 1,18 Al_2O_3 ; 2,22 SO_3 ; 14,70 CO_2 ; 1,75 F; 13,23 н.о.) – отход производства мытого обожженного фосфоконцентрата и экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) Алмалыкского АО «Аммофос-Максам» состава (вес. %): 18,43 P_2O_5 ; 0,21 CaO; 0,30 MgO; 0,44 Fe_2O_3 ; 0,79 Al_2O_3 ; 1,71 F; 1,47 SO_3 . Количество исходных компонентов брали исходя из массовых соотношений ЭФК : ФС от 100 : 15 до 100 : 30.

С целью достижения поставленной цели после взаимодействия экстракционной фосфорной кислоты с минерализованной массой при условиях [2] пульпу быстро расфилтровывали под вакуумом 550-600 мм рт. ст. на воронке Бюхнера, применяя один слой фильтровальной бумаги. Оставшийся на фильтре осадок промывали горячей водой до нейтральной реакции по индикаторной бумаге. Промытый осадок высушивали с фильтровальной бумагой в сушильном шкафу при 105°C. Высушенный осадок взвешивали и анализировали на содержание общей, усвояемой и водорастворимой форм P_2O_5 [1].

Результаты и их обсуждение. Результаты исследований приведены в таблице 1. Из данных таблицы можно наблюдать наличие следовых количеств водорастворимой P_2O_5 , но это говорит о недостаточной промывке осадка.

Таблица 1.

Состав водонерастворимой части аммофосфатных удобрений

Массовое соотношение ЭФК : ФС	Масса сухого осадка, гр.	Содержание P_2O_5 , вес. %				$\frac{P_2O_{5\text{усв}}}{P_2O_{5\text{общ}}}$, в 2% лим. кис-те, %	$\frac{P_2O_{5\text{усв}}}{P_2O_{5\text{общ}}}$, по 0,2 М трил. Б, %
		$P_2O_{5\text{общ}}$	$P_2O_{5\text{усв}}$ в 2% лим. кис-те	$P_2O_{5\text{усв}}$ по 0,2 М трил. Б	$P_2O_{5\text{водн}}$		
100 : 15	8,6	16,70	8,99	7,42	0,32	53,83	44,43
100 : 20	11,4	17,89	8,27	6,96	0,28	46,23	38,90
100 : 25	15,8	21,49	8,96	7,49	0,10	41,69	34,85
100 : 30	22,2	22,11	8,94	6,96	-	40,43	31,48

Главный результат исследования заключается в том, что в водонерастворимой части удобрения фосфор на 40-54 % находится в усвояемой для растений форме по отношению к общему его содержанию. Это говорит о том, что при взаимодействии фосфорной кислоты с минерализованной массой происходит активация фосфатного минерала. Активации способствует интенсивное выделение CO_2 из фосфатного минерала, разрушающее его структуру. При активации непрореагировавшие фосфаты существенно отличаются по строению от исходных. Их зерна протравлены кислотой, имеют пористую структуру и по размеру в 15-30 раз меньше первоначальной. Поэтому, хотя они и являются водонерастворимыми, но

их P_2O_5 является доступной для растений. Именно поэтому аммофосфаты и относятся к, так называемым, «частично разложенным фосфатам».

Заключение. Результаты лабораторных исследований подтвердили пригодность минерализованной массы для производства высококонцентрированных фосфорсодержащих удобрений. Их водонерастворимая часть также содержит усвояемые для растений формы P_2O_5 , а это доказывает то, что удобрения будут пролонгированно воздействовать на корневую систему, способствуя благоприятному развитию и росту.

Список литературы:

1. Винник М.М. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М.М.Винник, Л.Н.Ербанова, П.М.Зайцев и др. – М.: Химия, 1975. – 218 с.
2. Ортикова С.С., Алимов У.К., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Каймакова Д.А. Рациональный способ решения проблемы переработки забалансовой руды фосфоритов Центральных Кызылкумов на аммофосфатное удобрение. Узбекский химический журнал. -Ташкент, 2015. - № 5. -С.56-60.
3. Ортикова С.С., Алимов У.К., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Беглов Б.М. Фосфорные и азотнофосфорно-кальциевые удобрения, получаемые путем фосфорнокислотной переработки забалансовой фосфоритной руды Центральных Кызылкумов Химическая промышленность сегодня.- Москва, 2016.-№11.- С.13-21.
4. Ортикова С.С., Ибрагимов А.А., Мирсалимова С.Р. Реологические показатели аммофосфатных пульп на основе фосфорсодержащей минерализованной массы Центрально-Кызылкумского месторождения // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. 2019. № 11(65). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/8102>. Дата обращения: 25.11.2019 год.
5. Суетинов А.А. и др. Исследования, разработка и освоение технологии нового сложного удобрения – аммофосфата // Обз.инф. НИИТЭХИМ. Сер.: Минерал. удобр. и сер. к-та. М.: НИИТЭХИМ, 1987. – 56 с.
6. Суетинов А.А., Новиков А.А., Янишевский Ф.В. и др. Новые разработки в технологии аммофосфата // Обз. инф. НИИТЭХИМ. Серия: Минерал. удобр. и сер. к-та. М.: НИИТЭХИМ. 1990. 51 с.
7. Янишевский Ф.В., Новикова З.М., Подколзина Г.В., Суетинов А.А., Новиков А.А. Агрохимическая эффективность аммофосфата в полевых опытах на различных почвах // Агрохимия. – 1992. - № 8. - С. 50-56.

НЕФТЕХИМИЯ**ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПАВ
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ХЛОПКОВОГО СОАПСТОКА****Аноров Рустамжон Абдурахмонович***доц. кафедры «Химическая технология», Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана***Абидова Мамурахон Алишеровна***ассистент кафедры «Химическая технология» Ферганский политехнический институт,
Узбекистан, г. Фергана**E-mail: mamurahonabidova@gmail.com***RESEARCH OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF WATER-SOLUBLE
SURFACES OBTAINED FROM FATTY ACIDS OF COTTON SOAPSTIC COMPOSITION****Anorov Rustamjon***Dosent, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana***Mamurakhon Abidova***assistant, Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana***АННОТАЦИЯ**

С ростом мирового производства расширяются сферы применения их продуктов. В связи с этим, предъявляют новые требования к их качеству и переработке отходов. Охрана экологии Ферганского региона требует сокращения образования на промышленных предприятиях твердых отходов в том числе отработанных замасленных и парафинированных глинистых адсорбентов и их захоронения на загородных свалках. Нами разработан способ регенерации отработанных замасленных и парафинированных адсорбентов путем их обработки ПАВ-содержащим водным раствором, себестоимость которого в основном зависит от цены последних. путем омыления сырых жирных кислот хлопкового мыла сначала сульфитом натрия, далее триэтаноламином (ТЭА) получили жидкую моющую основу для создаваемой композиции ПАВ.

Физико-химические показатели полученных ПАВ анализировали стандартными методами. Основные физико-химические показатели полученной основы композиции ПАВ представлены в таблице. Создан ряд композиций ПАВ существенно состоящие из местного сырья. Для повышения эффективности действия ПАВ в состав композиции вводятся силикат натрия, сульфит натрия, сода кальцинированную, натрий хлор и сульфат аммония.

Таким образом, проведенные исследования и полученные результаты позволяют рекомендовать полученные композиции ПАВ для регенерации отработанных замасленных и парафинированных глинистых адсорбентов.

ABSTRACT

With the growth of world production, the scope of application of their products is expanding. In this regard, they impose new requirements on their quality and waste management. The environmental protection of the Ferghana region requires a reduction in solid waste generation at industrial enterprises. The number of waste oily and waxed clay adsorbents and their disposal in country landfills. We have developed a method for the regeneration of spent oily and waxed adsorbents by treating them with a surfactant-containing aqueous solution, the cost of which mainly depends on the price of the latter. By saponification of crude cotton soap fatty acids, first with sodium sulfite, then with triethanolamine (TEA), a liquid detergent base was created for the surfactant composition being created. Physico-chemical parameters of the obtained surfactants were analyzed by standard methods. The main physico-chemical parameters of the obtained basis of the surfactant composition are presented in the table. A number of surfactant compositions have been created essentially consisting of local raw materials. To increase the effectiveness of surfactants, sodium silicate, sodium sulfite, soda ash, sodium chlorine and ammonium sulfate are introduced into the composition.

Thus, the studies and the results obtained allow us to recommend the obtained surfactant compositions for the regeneration of used oily and waxed clay adsorbents.

Ключевые слова: глинистых адсорбент, парафинированных адсорбент, триэтаноламин (ТЭА).

Keywords: clay adsorbent, waxed adsorbents, triethanolamine (TEA).

Охрана экологии Ферганского региона требует сокращения образования на промышленных предприятиях твердых отходов в том числе отработанных замасленных и парафинированных глинистых адсорбентов и их захоронения на загородных свалках.

Нами разработан способ регенерации отработанных замасленных и парафинированных адсорбентов путем их обработки ПАВ-содержащим водным раствором, себестоимость которого в основном зависит от цены последних.

Известно что, сегодня эффективные ПАВ завозятся на предприятия в основном из зарубежа по дорогой цене.

Следовательно, создание и применение композиций водорастворимых ПАВ из местного сырья считается актуальной и экономически важной задачей.

В этом аспекте, жирные кислоты хлопкового соапстока считаются дешевым сырьем для получения ПАВ т.к. в Узбекистане их производство освоено на 18 крупных масло-жировых предприятиях.

Обработка сырых (или дистиллированных) жирных кислот щелочными реагентами позволит получить их соли, которые хорошо растворяются в воде

[1]. Однако, моющая, пенообразующая, смачивающая и другие коллоидно-физические свойства таких растворов не всегда удовлетворяют требования потребителей, что обусловлено составом и содержанием обрабатываемого материала.

Отработанные замасленные и парафинированные глины считаются многокомпонентными высокодисперсными материалами, а их регенерация водным растворителем требует применения специальных композиций ПАВ, преимущественно полученных из местных компонентов.

Путем омыления сырых жирных кислот хлопкового соапстока сперва сульфитом натрия, далее триэтаноламином (ТЭА) получена жидкая моющая основа для создаваемой композиции ПАВ [4].

Физико-химические показатели полученных ПАВ анализировали стандартными методами [6].

В таблице 1 представлены основные физико-химические показатели полученной основы композиции ПАВ.

Таблица 1.

Физико-химические показатели моющей основы, полученной из сырых жирных кислот хлопкового соапстока

Наименование показателей	При массовой доле жирных кислот хлопкового соапстока, %		
	30	40	50
1. Внешний вид и консистенция	Мазеобразная		
2. Цвет	светло-коричневый	коричневый	темно-коричневый
3. Массовая доля, %	0,25		
-свободный едкой щелочи		0,14	0,12
-свободный углекислый соды	0,8	0,9	1,0
-примесей, нерастворимых в		0,4	0,5
Воды	0,3		
4. Первоначальный объем пены, мл	200	250	300

Из табл. 1 видно, что с увеличением массовой доли жирных кислот цвет основы ПАВ темнеет, увеличиваются массовая доля свободной углекислой соды и примесей, нерастворимых в воде. При этом также повышается первоначальный объем пены (от 200 мл до 300 мл). Причем с увеличением массовой доли жирных кислот в получаемой основе снижается содержание свободной едкой щелочи от 0,15 до 0,12%.

На практике для повышения эффективности действия ПАВ чаще используют их композиции т.к. последние по своим коллоидно-химическим свойствам превосходят индивидуальные моющие основы.

Учитывая это, создан ряд композиций ПАВ существенно состоящие из местного сырья.

Состав и содержания разрабатываемых композиций ПАВ представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Составы и содержания разрабатываемых композиций ПАВ

Наименование компонентов композиции ПАВ	Композиция ПАВ, масс, %			
	№1	№2	№3	№4
1.Основа ПАВ из СЖК хлопкового мыла	20	20	25	25
2.Силикат натрия	2,5	3,0	2,5	3,0
3.Сульфат натрия	4,5	5,0	4,0	4,5
4. Сода кальцинированная	2,0	2,0	3,0	3,0
5.Натрий хлор	0,2	0,3	0,3	0,4
6.Сульфат аммония	0,2	0,3	0,4	0,5
7.Вода	ост	Ост	Ост	ост

Примечание: Композиции ПАВ №1 и 2 предназначены для обезпарафинирования отработанных глинистых адсорбентов. Композиции ПАВ №3 и 4 для обезмасливания отработанных глинистых адсорбентов.

Из табл. 2 видно, что для повышения эффективности действия ПАВ в состав композиции вводятся силикат натрия, сульфит натрия, сода кальцинированную, натрий хлор и сульфат аммония.

В таблице 3 представлены коллоидно-химические показатели водных растворов из подобранных полученных композиций ПАВ.

Таблица 3.

Коллоидно-химические показатели водных растворов подобранных ПАВ

Номер ПАВ	рН 1%-ного водного раствора	Удельный вес, г/см ³	Пенообразующая способность, мл	Устойчивость к расплавлению	Моющая способность, усл.ед.
Синтетический ПАВ (контроль)	9,5	1,02	145	Уст	112
№1	9,0	1,05	150	Уст	114
№2	9,2	1,07	165	Уст	116
№3	9,7	1,09	175	Уст	120
№4	9,9	1,06	180	Уст	222

Из табл. 3 видно, что предлагаемые композиции ПАВ превосходят известный ПАВ по пенообразующей, моющей способностям и др.

Таким образом, проведенные исследования и полученные результаты позволяют рекомендовать полученные композиции ПАВ для регенерации отработанных замасленных и парафинированных глинистых адсорбентов.

Список литературы:

- Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Справочник, Л.: Химия, 1979-376 С.
- Мамадалиева С.В. Зависимость показателей очищаемого парафина от размера гранул применяемого адсорбента // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. 2019. № 11(65). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/8079> (дата обращения: 20.11.2019).
- Рахронов О.К., Мамадалиева С.В. Механизм воздействия ультразвука на парафин при его очистке композицией адсорбентов из местных глин // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. 2019. № 11(65). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/8109> (дата обращения: 20.11.2019).
- Ребиндер П.А. Поверхностно-активные вещества и их применение в химической и нефтяной промышленности. Киев. Наука думка 1971-4С.
- Паронян В.Х., Принь В.Т. Технология синтетических моющих средств. М.: Химия, 1984-224 С.
- Товбина. И.М. Справочник по мыловарному производству М.: Пищевая промышленность, 1974-518 С.

ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

Ганцев Александр Викторович

канд. техн. наук, доц., Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» - УГНТУ,
РФ, Республика Башкортостан, г. Уфа
E-mail: info@rusoil.net

Аюпов Эмиль Рамилович

магистрант, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» - УГНТУ,
РФ, Республика Башкортостан, г. Уфа

APPLICATION OF A ZEOLITE-CONTAINING CATALYST IN THE PROCESS OF CATALYTIC REFORMING

Alexander Gantsev

candidate of technical Sciences, Federal state budgetary educational institution of higher education
«Ufa state petroleum technological University» – USPTU,
Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa

Emil Ayupov

undergraduate, Federal state budgetary educational institution of higher education
«Ufa state petroleum technological University» – USPTU,
Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa

АННОТАЦИЯ

В настоящее время наиболее используемым методом облагораживания прямогонных бензинов является процесс каталитического риформинга. Практически на каждом НПЗ имеется установки каталитического риформинга [3]. Доля реформата в приготовлении товарного бензина составляет: 20-25% в США, 30-40 в Западной Европе и 45-50 в РФ [6].

Катализатор каталитического риформинга является основным процесса, благодаря чему осуществляется реакция, в связи с этим основным направлением исследований является разработка новых типов катализаторов [5].

В статье произведен литературный обзор последних тенденций развития каталитической системы процесса каталитического риформинга в том числе применения цеолитсодержащих катализаторов.

ABSTRACT

Currently, the most used method of refining straight-run gasolines is the catalytic reforming process. Almost every refinery has catalytic reforming units [3]. The share of reformate in the preparation of commercial gasoline is: 20–25% in the USA, 30–40 in Western Europe and 45–50 in the Russian Federation [6].

The catalytic reforming catalyst is the main process, due to which the reaction is carried out, in this regard, the main focus of research is the development of new types of catalysts [5].

The article provides a literary review of the latest development trends of the catalytic system of the catalytic reforming process, including the use of zeolite-containing catalysts.

Ключевые слова: каталитический риформинг, катализатор, платина, бензин, цеолит.

Keywords: catalytic reforming, catalyst, platinum, gasoline, zeolite.

Каталитический риформинг является одним из важнейших процессов современной нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Каталитический риформинг имеет два основных предназначения: 1) производство ароматических углеводородов – бензола, толуола и ксилолов, 2) производство высокооктановых компонентов автомобильных

бензинов. Также не менее важным продуктом процесса каталитического риформинга является водородсодержащий газ, с высоким содержанием водорода, который используется в гидрогенизационных процессах. Основная часть установок каталитического риформинга на российских НПЗ построены по

проектам института ООО «ЛЕНГИПРОНЕФТЕ-ХИМ», введенные в эксплуатацию в 60-е и 70-е годы [10].

Суммарная мощность процесса риформинга в мире по последним данным составляет около 14 млн. баррелей в сутки (600 млн. тонн в год), из них 2/3 эксплуатируются по бензиновому варианту для производства высокооктанового компонента автобензина и 1/3 – по ароматическому варианту для производства индивидуальных ароматических углеводородов [7].

В настоящее время на НПЗ России эксплуатируется 51 установка каталитического риформинга общей мощностью порядка 30 млн. тонн в год, из которых 45 установок с общей мощностью 27 млн. тонн в год работают по бензиновому варианту и 6 установок по ароматическому варианту (3 млн. тонн в год) [7].

В нашей стране развитие технологии риформинга реализуется по трем направлениям.

Направление № 1 — оптимизация технологических условий проведения процесса с целью повышения его жесткости и выхода целевых продуктов.

Направление № 2 — модернизация существующих катализаторов и разработка абсолютно новых катализаторов.

Направление № 3 — улучшение технологической схемы установок с целью увеличения октанового числа, не снижая выходов целевых продуктов, а также уменьшение содержания ароматических углеводородов в риформате [1].

Основная часть установок каталитического риформинга в России была построена еще в советские годы. Вследствие большего срока службы данных установок, реконструкция и модернизация существующих установок требует больших капиталовложений, более экономичным вариантом в настоящее время является разработка и внедрение новых катализаторов.

В процессе каталитического риформинга используют бифункциональные катализаторы. В начале промышленного освоения процесса каталитического

риформинга, в основном, применялись окисные катализаторы или алюмомолибденовые катализаторы. Позднее были внедрены платиновые катализаторы, что дало толчок в развитии процесса каталитического риформинга. Высокая стоимость платины предопределила низкое содержание платины в катализаторе и последующее создание в 1968 году платинорениевых катализаторов, в таких типах катализатора содержание платины составляет от 0,3 до 0,7 масс. % [2; 11]. Со временем происходит снижение активности катализатора, связано это с отложением кокса на поверхности катализатора, а также из-за уменьшения дисперсности платины, так как идет накопление ядов, которые невозможно удалить. Для восстановления активности применяют процесс регенерации, но даже после регенерации катализатор не восстанавливает своей полной активности, что в результате со временем требует замены катализатора.

Особенностью рассмотрения применения цеолитсодержащих катализаторов является то, что применение данного вида катализатора в процессе каталитического риформинга позволит снизить температуру проведения процесса. Температура процесса влияет на активность катализатора, что в свою очередь определяет продолжительность межрегенерационного срока его применения. Короткий межрегенерационный срок характеризуется частыми остановками процесса и, соответственно, прекращением выпуска продукции, а также увеличением затрат на регенерацию катализатора [4].

Каталитическая система с использованием цеолитсодержащего катализатора для низкотемпературного риформинга представлена в работе [9]. Авторами была изобретена каталитическая система включающая три последовательно соединенных реактора, первый содержит катализатор имеющий в своем составе цеолит структуры AEL, второй и третий реакторы содержат катализатор с цеолитом структуры LTL. Состав используемых катализаторов представлен в таблице 1.

Таблица 1.

Состав катализаторов

№ реактора	Состав катализатора, масс %					
	Pt	Re	Mg	Цеолит в составе носителя (структура цеолита)		Al ₂ O ₃
				SAPO-11 (AEL)	KL (LTL)	
I	0,1-0,3	-	-	10,0-60,0	-	Остальное
II	0,1-0,3	-	1,8-2,1	-	10,0-60,0	Остальное
III	0,1-0,3	-	1,8-2,1	-	10,0-60,0	Остальное

Параметры процесса с использованием каталитической системы разработанной авторами [9], представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Параметры проведения эксперимента

№ реактора	t в реакторе, °C	t _{ср} трёх реакторов, °C	Выход риформата, масс %	Изо-алканы/ароматические УВ в риформате, масс%
I	350-380	433-450	75,0-77,8	0,31-0,40
II	470-500			
III	470-500			

Технический результат заключается в повышении выхода целевого продукта и улучшении его состава при более низкой температуре процесса.

Еще одним примером использования цеолитсодержащего катализатора является Сургутский завод стабилизации газового конденсата, в секции рифор-

минга комбинированной установки ЛКС 35-64 используется платино-эрионитный катализатор СГ-ЗП-М (производитель НПФ «ОЛКАТ»).

По соседству на заводе имеется установка риформинга фирмы «Петрофак», загруженная платинорениевым катализатором КР-108У. Обе установки используют одно и то же сырье. Сравнение работы представлено в таблице 4 [8].

Таблица 4.

Сравнение результатов проведения процесса на катализаторе СГ-ЗП-М и КР-108У

Показатели	СГ-ЗП-М ЛКС 35-64	КР-108У «Петрофак»
Объемная скорость, ч ⁻¹	4,0	1,7
Средняя t, °C	446	471
Суммарный перепад температуры, °C	120	185
Выход стабильного риформата, % мас.	92	85
Октановое число риформата (ИОЧ)	94	93,5

Процесс на платиноэрионитном катализаторе выгодно отличается по условиям – большей объёмной скоростью и более низкой температурой. При этом наблюдается больший выход стабильного риформата (92% против 85%) того же качества, чем при использовании платинорениевого катализатора КР-108У.

Таким образом, результаты проведенного литературного обзора показали возможность использования цеолитсодержащих катализаторов при более мягких условиях без ущерба для селективности процесса каталитического риформинга.

Список литературы:

- Белый А.С., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е., Затолокина Е.В. Современное состояние, перспективы развития процесса и катализаторов риформинга бензиновых фракций нефти // Нефтегазопереработка. Нефтехимия. – 2015. - №8 – С.3.
- Георгиева Э.Ю., Панькин А.Н., Мяло В.А. Современные технологии в каталитическом риформинге // Научно-практический электронный журнал Аллея Науки. – 2017. - №7 – С.3-4.
- Дударева А.А., Смольникова Т.В., Давлетшина А.З. Гидродинамические процессы в реакторах каталитического риформинга // Химические технологии и продукты. – 2017. - №2. – С.31.
- Ермулин А.А., Дронов С.В. Влияние температуры на активность катализатора процесса каталитического риформинга // Сборник тезисов VIII научно-технической конференции «Неделя Науки-2018». – 2018. – С.105.
- Имашев У.Б., Тюрин А.А., Удалова Е.А. Особенности развития процесса каталитического риформинга в России // Башкирский химический журнал. – 2009. - №4 – С.185.
- Капустин В.М. Технология производства автомобильных бензинов. М.: Химия, 2015. – С.254.
- Кирьянов Д.И., Смоликов М.Д., Голинский Д.В., Белопухов Е.А., Затолокина Е.В., Удрас И.Е., Белый А.С. История развития и современное состояние процесса каталитического риформинга в России // Российский химический журнал. – 2018. - №1-2 – С. 14-15.
- Михайловский А.А., Терентьева Н.А., Гараева Н.С. Применение эрионитного катализатора для снижения содержания бензола в катализатах риформинга и возможности его применения на топливно-энергетических комплексах Татарстана // Вестник технологического университета. – 2017. - №2 – С.62-63
- Патент РФ № 2670108С1, 18.10.2018. Каталитическая система для низкотемпературного риформинга бензиновых фракций и способ его осуществления с применением каталитической системы // Патент России № 2670108С1. 2018. Бюл. № 29. / Фадеев В.В., Абрамова А.В., Хемчян Л.Л. [и др.].
- Пиянзин Р.Д. Оптимизация и перевод блока стабилизации установки каталитического риформинга на одноколонную схему // Современные технологии в науке и образовании. – 2016. – Том 3 – С.154.
- Хатмуллина Д. Д. Катализаторы риформинга // Молодой ученый. 2014. - №1- С.136.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Ганцев Александр Викторович

канд. техн. наук, доц., Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» – УГНТУ,
РФ, Республика Башкортостан, г. Уфа
E-mail: info@rusoil.net

Виниченко Михаил Викторович

магистрант, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» – УГНТУ,
РФ, Республика Башкортостан, г. Уфа

CURRENT STATE AND PROSPECTS OF DEVELOPMENT OF PROCESS OF CATALYTIC CRACKING OF OIL RAW MATERIALS

Alexander Gantsev

candidate of technical Sciences, Federal state budgetary educational institution of higher education
«Ufa state petroleum technological University» – USPTU,
Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa

Mikhail Vinichenko

undergraduate, Federal state budgetary educational institution of higher education
«Ufa state petroleum technological University» – USPTU,
Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa

АННОТАЦИЯ

В данной статье авторы ставят перед собой цель рассмотреть теоретические аспекты и вопросы современного состояния крекинга нефтяного сырья на примере конкретных технологических процессов. Так, авторы выделяют основные перспективные технологии каталитического крекинга нефтяного сырья, рассматривают и акцентируют внимание на ведущих особенностях технологий. Авторами дается вывод о перспективах развития каталитического крекинга в мире. Авторы предлагают для достижения увеличения глубины каталитического крекинга построить и внедрить в эксплуатацию современные установки на российских НПЗ по каталитическому крекингу с очисткой вакуумного газойля и установки по гидрокрекингу.

ABSTRACT

In this article, the author aims to consider theoretical aspects and issues of the current state of cracking of oil raw materials on the example of specific technological processes. Thus, the author highlights the main promising technologies of catalytic cracking of oil raw materials, considers and focuses on the leading peculiarities of technologies. The author concludes on the prospects for the development of catalytic cracking in the world. The author proposes to build and put into operation modern installations at the Russian catalytic cracking refinery with vacuum gas oil purification and hydrocracking plants in order to achieve improvement of the catalytic cracking depth.

Ключевые слова: каталитический крекинг, крекинг, крекинг нефтяного сырья, перспективы развития, современный этап.

Keywords: catalytic cracking, cracking, cracking of oil raw materials, prospect of development, present stage.

На данный момент потребность в моторных топливах и смазочных материалах увеличивается за счет увеличения нефтедобычи. Однако уже сейчас очевидно, что такой ресурс, как нефтяное сырье, является исчерпаемым. Именно с целью решения этой проблемы уже несколько десятилетий идет процесс развития нефтепереработки в направлении [1]: 1)

углубления и химизации процесса; 2) повышения эффективности и достижения оптимизации качества получаемого конечного продукта, снижения его расхода; 3) варианты создания и использования альтернативных видов топлива.

Первое направление представляет собой наиболее высокотехнологичную и интенсивно развивае-

мую на данный момент отрасль нефтеперерабатывающей промышленности, с созданием гибких технологических схем и всевозможных каталитических и гидрогенизационных процессов глубокой переработки нефти и нефтяных остатков [2; 4]. В этой связи при рассмотрении каталитических технологических схем наибольший интерес представляет собой каталитический крекинг нефтяного сырья, который способен из низкокачественного, малоценного и дешевого тяжелого сырья получать компоненты высококачественного топлива для двигателей внутреннего сгорания, с октановым числом 85-95 [3]. Помимо этого, данный технологический процесс сопряжен с побочным получением таких продуктов, как смешанные газы, по составу представляющие собой пропан-пропиленовые и бутан-бутиленовые газы, которые, в свою очередь, являются сырьем для производства различных углеводородов, например эфиров, алкилатов и др. С помощью крекингových установок получают такие ценные в химической продукции компоненты, как сажевое сырье и нафталин, дорогостоящие виды кокса («игольчатый» кокс) [10]. В то же время при всей своей близости к термическим процессам перераспределения водорода в углеводородах крекинг обладает значительно более высоким выходом конечного продукта и, что особенно важно, более высоким качеством; в том числе важно заметить – современные технологии позволяют значительно снизить вредное влияние на окружающую среду [11].

Исторически крекинг зародился на заре 30-х годов прошлого столетия и за это время претерпел ряд трансформаций как по способу контакта сырья и катализатора (в стационарном слое, в движущемся слое шарикового катализатора, в «кипящем» слое микросферического катализатора в аппаратах с лифт-реактором) [12], так и в отношении применяемых катализаторов (таблетированные на основе природных глин, шариковые синтетические алюмосиликаты, микросферические алюмосиликаты, в том числе цеолитсодержащие) [8]. Все эти изменения привели к рекордному росту показателей выхода, качества и эффективности процесса. Например, только лишь выход целевого продукта повысился с 25-35% от массы до невиданных ранее цифр – 75% [7]. В свою очередь, развитие технологий приводило к попыткам вовлечь в технологический процесс каталитического крекинга все более «непригодные» виды тяжелого сырья, вплоть до использования на сегодняшний день остатков нефтяной переработки – современные установки работают с мазутами, деасфальтизатами и их различными смесями [9].

Проблема, которую смогли решить технически, – это присутствие в тяжелых видах сырья таких компонентов, как смолисто-асфальтеновые вещества, серо-, азот- и металлсодержащие соединения [25]. Сам же каталитический крекинг тяжелого и особо тяжелого сырья приводит к получению большого количества кокса, что, в свою очередь, приводит к снижению выхода ценного бензина, а сам процесс в связи с его селективностью требует регенератора увеличенного объема, в том числе и создания каких-либо мер по утилизации избыточного тепла при сгорании

кокса, дабы не нарушить тепловой баланс системы и процесса [23]. Также существуют проблемы с неполным испарением высококипящих фракций, что приводит к увеличению выхода кокса и, как следствие, к повышенному закоксуыванию оборудования [24].

Так или иначе, проблема была частично решена – были разработаны специальные катализаторы, обладающие улучшенной селективностью по выходу кокса, обладающие порами повышенного диаметра – так называемые мезопоры, что позволяет углеводородам конденсироваться и не приводит к закупорке [16]. Мезопоры же создаются с использованием цеолитов нового поколения, которые не позволяют водороду перемещаться слишком быстро, что ведет к уменьшению числа образовавшихся полиядерных соединений, предшествующих коксу [20].

Отсюда вытекает важнейшая техническая задача – создание цеолитов с определенными свойствами, такими как высокая стабильность. Этим требованиям отвечают высококремнеземистые цеолиты [30]. Конкретные разработки можно рассмотреть на примере нескольких компаний. Например, компании Ashland Oil и UOP создали установку для каталитического крекинга мазута RCC [19]. А французская компания Total и французский институт нефти разработали процесс R-2-R [18]. Несмотря на обилие отличий в конструктивных решениях, предпринятых для создания данных установок, они обладают и многими схожими техническими решениями [13; 14]:

- присутствие в системе двух генераторов с раздельной подачей воздуха и выводом дымовых газов;
- применение повышенной температуры на этапе смешения, что способно обеспечить быстрое и почти полное испарение сырья, в том числе это приводит к снижению коксообразования;
- с целью поддержания температуры используется газойль, охлажденный до определенных температур;
- ввод сырья осуществляется с использованием головок Лавала или трубы Вентури, с созданием ударной волны, позволяющих создать диспергированный аэрозоль;
- в самой нижней точке лифт-реактора подаются легкие фракции углеводородов, позволяющих отделить на катализаторе металлы от сырья на самом катализаторе;
- осуществляют выжигание кокса с использованием воздуха, обогащенного кислородом. Концентрацию повышают до 34-37%, все это приводит к значительному снижению на катализатор;
- температурный режим поддерживается с помощью выносных холодильников и охлаждающих змеевиков внутри реактора.

Другая фирма, BARCO, использовала технологию так называемого ультракороткого контакта в системе катализатора установки нефтяного крекинга [26]. Важнейшим отличием является полное изменение концепции лифт-реактора. Подобная система носит название MSCC (миллисекундный каталитический крекинг). Стоит отметить, что данная технология успешно функционирует на многих установках

[7]. Сама же технология процесса заключается в следующем. Нефтяное сырье подводится перпендикулярно потоку, исходящему из катализатора. Продукты распада и сам катализатор перемещаются в первичный сепаратор, в котором происходит процесс разделения паров с катализатором [24]. Помимо очевидных преимуществ в виде повышения эффективности и увеличения выхода целевых продуктов, сам монтаж и установка реактора стоят значительно дешевле системы с использованием лифт-реактора. В том числе имеется возможность монтажа самого реактора на заводе-изготовителе. Собственно, экономическая выгода использования технологии ультракороткого времени контакта приводит к экономии в 20-30% [27].

Что касается вопросов о возрастающем потреблении и потребности в пропилене как одном из основных видов нефтехимического процесса в качестве сырья, имеется ряд модификаций каталитического крекинга с повышенным выходом пропилена [22]:

- применение технологии жесткого крекинга в комбинации с крекингом за границами лифт-реактора с использованием пара;
- рецикличное использование катализатора, нагруженного углеродом.

Помимо этого, широко распространились особые присадки, использующиеся в катализаторах, которые способствуют увеличению выхода легких олефинов в результате вторичных реакций крекинга олефинов бензиновых фракций на бутилены и пропилен. Примером может послужить присадка «SuperZ», выпускаемая фирмой Intercat (США), хорошо зарекомендовавшая себя в этом плане. Так, используя данную присадку, можно добиться увеличения углеводородов C3-C4 до 34%, а пропилена – до 14% [29].

Рассмотрим еще один технологический процесс (от фирмы UOP (США)) – PetroFCC [6]. В данном процессе используются специальные присадки на катализаторе и в комбинации с рециклом катализатора, нагруженного углеродом. Итогом является получение большего количества легких олефинов (особенно пропилена) и ароматических углеводородов [28].

Стоит пояснить, в чем заключается важность и ценность метода использования рецикла катализатора, нагруженного углеродом. Технология состоит в том, что даже самые современные катализаторы, подвергнувшись коксованию, все еще сохраняют свою активность, к тому же они имеют точки так называемой «экстремальной» активности и обладают более

предпочтительными характеристиками в определенных случаях. Так, катализатор, подвергнувшийся коксованию, становится более селективным и мягким [27].

Что касается процессов каталитического крекинга с применением нанотехнологий, то на данный момент происходит активное внедрение этой перспективной отрасли. Так, используя нанокатализ аэрозоля (вакуумного газойля), возможно получить бензин. Исследования в данном направлении все еще продолжаются, но очевидна его несомненная перспектива. Например, указанная технология позволит снизить себестоимость производства высокооктанового бензина за счет существенного снижения цены на катализатор, его крайне низкого расхода, упрощения вплоть до полного исключения стадии регенерации. И, конечно же, это сопряжено с уменьшением металлоемкости процесса и капитальных вложений в установку [16].

Отечественные установки «флюид» также обладают широкими возможностями в плане их модификации. Однако в связи с большим ресурсом вакуумных дистиллятов в нашей стране все модернизации связаны исключительно с повышением эффективности функционирования реакторно-регенераторного процесса, повышением глубины процесса, увеличением выхода конечного продукта (бензина), повышением избирательности процесса, увеличением стабильности каталитического блока, снижением количества токсичных выбросов в окружающую среду и, разумеется, увеличением межремонтного пробега (в некоторых случаях до 3 лет) [17]. Естественно, чтобы достичь этого, необходимо использовать современные, ультрастабильные, с высоким содержанием кремнезема, цеолитные или алюмофосфатные катализаторы. Важно также использовать такие технологии, как снижение времени контакта, повышение температуры в лифт-реакторе, использование водяного пара и равномерного распределения частиц нефтяного сырья в блоке катализатора, использование регенерации катализатора.

Решение проблемы углубления переработки нефти до 85% к 2025 году будет определяться наличием углубляющих процессов, освоением новых технологий для вовлечения в глубокую переработку нефтяных остатков, в том числе каталитического крекинга. Несомненно, чтобы достичь таких результатов, важно внедрить в эксплуатацию современные установки на российских НПЗ по каталитическому крекингу с очисткой вакуумного газойля и установки по гидрокрекингу.

Список литературы:

1. Агафонов А.В., Абаева Б.Т., Окиншевич Н.А. Новости нефтяной и газовой техники // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 1. – С. 18-21. 2. Аликин А.Г., Матвеева Н.К., Сюняев З.И. Механизм снижения коксообразования при каталитическом крекинге модифицированного вакуумного дистиллята // Химия и технология топлив и масел. – 2011. – № 5. – С. 9-11.
2. Ахметов С.А. Физико-химическая технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие. – Уфа: УГНТУ, 2014. – 304 с.
3. Козин В.Г. Современные технологии производства компонентов моторных топлив: Учебное пособие / В.Г. Козин, Н.Л. Солодова, А.И. Абдуллин, Н.Ю. Башкирцева. – Казань: Изд-во Казан. гос. техн. ун-та, 2016. – 328 с.

4. Масагутов Р.М. Алюмосиликатные катализаторы и изменение свойств при крекинге нефтепродуктов. – М., Химия, 2016. – 272 с.
5. Романовский Б.В., Топчиева К.В., Иванова Т.М. // В кн. «Современные проблемы физической химии». – М.: Изд-во МГУ, 2017. – Т. 8. – С. 78-110.
6. Сафин З.И. Комплексная оценка нефтеперерабатывающих заводов и заводов по переработке тяжелых нефтей и природных битумов / З.И. Сафин А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов, Н.А. Терентьева // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 14. – № 9. – С. 188-191.
7. Сериков П.Ю., Зайцева Н.П., Смидович Е.В. Интенсификация процесса каталитического крекинга добавками тяжелого каталитического газойля // Химия и технология топлив и масел. – 2017. – № 3. – С. 7-9.
8. Ademiluyi T., Adebayo T.A. Fuel gases from pyrolysis of waste polyethylene sachets. J. Appl. Sci. Environ. Manage. 2017. V. 56 No. 2. P. 21-26.
9. Aguado J., Serrano D.P., Miguel G.S., Escola J.M., Rodriguez J.M. Catalytic activity of zeolitic and mesostructured catalysts in the cracking of pure and waste polyolefins. J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2016. V. 78. P. 153-177.
10. Ay Ion E., Colino A. F., Navarro M. V., Murillo R., Garcia T., Mastral A. M. Waste tire pyrolysis: comparison between fixed bed and moving bed reactor. Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 47. P. 4029-4033.
11. Chiu S.J., Cheng W.H. Thermal degradation and catalytic cracking of poly (ethyleneterephthalate). Polymer Degradation and Stability. 2013. V. 63. P. 407-412.
12. Decalin Solvent: Effect of the Reaction Time and Temperature. Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. P. 3497.
13. Degnan T.F. Applications of Zeolites in Petroleum Refining. Topics in Catalysis. 2000. V. 13. P. 349-356.
14. Demmel E.Y. et. al. Oil & Gas J. 1966. V. 64. No. 20. P. 178-180.
15. Gates B.C., Katzer J.R., Schiut G.C.-A. Chemistry of Catalytic Processes. N.Y., McGraw-Hill, Inc., 1979. 464 p.
16. Henz H. Re-invent FCC. Hydrocarbon Processing. 2014. No. 9. P. 41-48.
17. Hotelling A.J., Mourey T.H., Owens K.G. Importance of solubility in the sample preparation of poly (ethylene terephthalate) for MALDI TOFMS. Anal Chem. 2015. V. VII. No. 3. P. 750-756.
18. Kim J.-S. Pyrolysis of plastic waste using the non-catalytic hamburgprocess and a catalytic process using the cycled-spheres-reactor. Environ. Eng. Res. 2014. V. 9. No. 1. P. 31-37.
19. Knight J., Mehlberg K. Maximize propylene from your FCC unit. Environ. Eng. Res. 2014. V. 9. No. 2. P. 33-34.
20. Lin Y.-H., Sharratt P.N., Garforth A.A., Dwyer J. Deactivation of US-Y zeolite by coke formation during the catalytic pyrolysis of high density polyethylene. Thermochemica Acta. 2017. V. 294. P. 45-50.
21. Marcilly C.R. Where and how shape selectivity of molecular sieves operates in refining and petrochemistry catalytic processes. Topics In Catalysis. 2015. V. 13. No. 4. P. 357-366.
22. New FCC catalyst. Hydrocarbon Processing. 2016. No. 3. P. 29-35.
23. Scherzer J. Octane-enhancing, zeolitic FCC catalysts: scientific and technical aspects. Marcel Dekker, Inc. 2015. P. 41-109.
24. Seth D., Sarkar A. Thermal pyrolysis of polypropylene: effect of refluxcondenser on the molecular weight distribution of products. Chemical Engineering Science. 2014. V. 59. No. 12. P. 2433-2445.
25. Vasile C., Pakdel H., Mihai B., Onu P., Darie H., Ciocalteu S. Thermal and catalytic decomposition of mixed plastics. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2013. V. 57. P. 287-303.
26. Venuto P.B., Habib E.T. Catalyst-feedstock-engineering interactions in fluid catalytic cracking. Catal. Rev. 2016. V. 18. No. 1. P. 25.
27. Venuto P.B., Habib E.T. Catalyst-feedstock-engineering interactions in fluid catalytic cracking. Catal. Rev. 2018. V. 18. No. 1. P. 1-158.
28. Wang Y.-Z. Solubility Parameters of Poly (sulfonyldiphenylene phenylphosphonate) and Its Miscibility with Poly (ethylene terephthalate). Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 2013. V. 41. P. 2296-2301.
29. Xue G., Ji G., Yan H. Morphology and Molecular Motion of Poly (ethylene terephthalate) in Polymer/Oligomer Gel. Macromolecules. 2017. V. 31. P. 7706-7711.

УЛУЧШЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ДИЗЕЛЬНЫХ МАСЕЛ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ХИММОТОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Ярбабаев Азамат Асрорович

мл. науч. сотр. института Общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
Email: axiles1985@mail.ru

IMPROVEMENT OF DIESEL OIL COMPOSITIONS TO ENHANCE CHEMOTOLOGICAL PROPERTIES

Azamat Yarbabaev

Junior Research Scientist of the Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy of Sciences,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Изучены эксплуатационные качества дизельных масел Ферганского нефтеперерабатывающего завода, влияние коллоидно-химического состава и структуры масла на химмотологические свойства. А также, изучено влияние коллоидно-химмотологических свойств масел на надёжность и долговечность двигателей внутреннего сгорания. Разработаны новые композиции дизельных масел с улучшенными эксплуатационными качествами.

ABSTRACT

The operational properties of diesel oils of the Ferghana oil refinery, the influence of the colloidal chemical composition and structure of the oil on the chemical properties were studied. And also, the influence of the colloidal-chemotological properties of oils on the reliability and durability of internal combustion engines has been studied. Developed new diesel oil compositions with improved performance.

Ключевые слова: дизельные масла, двигатель внутреннего сгорания, коллоидно-химический состав, химмотология, эксплуатационные качества масел, композиция, коагуляция, углеводородный состав нефти.

Keywords: diesel oils, internal combustion engine, colloidal chemical composition, chemotology, oil performance, composition, coagulation, oil hydrocarbon composition.

Разработки передовых технологий в сфере машиностроения и двигателестроения позволили производить высокотехнологичные продукты в вышеуказанных отраслях промышленности. Особое развитие наблюдается в производстве современных двигателей внутреннего сгорания (ДВС) удельной мощностью относительно её массе. Достижение высокой мощности и надёжности при минимальной массе ДВС достигается за счёт применения новых композиций сплавов, минимального допуска и зазора между трущимися поверхностями, повышение уровня тепловой нагрузки и т.д. Все эти параметры служат увеличению форсированности ДВС, и, соответственно увеличению её полезной мощности. Но с увеличением её форсированности, мощности, тепловой нагрузки, а также уменьшение зазоров между трущимися поверхностями ДВС, режимы и условия работы для масел становятся очень жесткими [1, 2].

Соответственно, это ставит задачу перед производителями моторных масел, повышать качество и уровень химмотологических свойств моторных масел до требуемых стандартов. Такая тенденция наблюдается в классификациях требований для смазочных материалов, такие как API, ACEA, JACA, ILSAC и т.д. Каждый крупный автопроизводитель, а также производитель ДВС, транс-

миссий и силовых приводов после их проектирования, закладывает соответствующие регламент и минимальные условия их эксплуатации.

Это относится и к дизельным маслам, так как дизельные двигатели намного форсированнее и теплонапряженнее, чем остальные виды ДВС. А это предъявляет более жесткие требования к дизельным маслам, таким как смазывающие, противозадирные, антифрикционные свойства, индекс вязкости, антиокислительная устойчивость, высокодиспергирующие и антикоагуляционные свойства, депрессионные свойства против низкотемпературного застывания и многие другие [2, 5].

Дизельные масла, как и другие моторные масла, состоят из основы базовых компонентов масел и различных функциональных присадок различного назначения, которые улучшают те, или иные физико-химические показатели и эксплуатационные свойства товарного моторного масла. Базовые компоненты масла – могут быть минерального, синтетического и полусинтетического происхождения. Последнее получают на основе смеси нефтяных и синтетических компонентов. Присадки могут состоять из различных синтезированных химических компонентов.

Качество дизельных масел зависит от качества базовых масел, присадок и оптимального соотноше-

ния их композиции. Качество нефтяного минерального базового масла также зависит от углеводов, входящих в их состав.

Для решения проблем эксплуатационных качеств дизельных масел, производимых в Узбекистане, Ферганским нефтеперерабатывающим заводом и лабораторией «Химии нефти» Института общей и неорганической химии Академии Наук Узбекистана (ИОНХ АН РУз) были проведены научно-исследовательские работы. Цель научной работы изучение коллоидных свойств дизельных масел ФНПЗ для повышения химмотологических и эксплуатационных свойств последних.

Литературный обзор технологий [3,4,5] производств современных моторных масел и исследования дизельных масел ФНПЗ показало, что качество получаемых базовых минеральных масел находится в прямой зависимости от группового углеводородного

состава и глубины очистки дистилятных и остаточных масляных фракций.

Объектом исследования является дизельное моторное масло М-14Г2к, так как именно эта марка дизельного масла составляет основной объем производства на ФНПЗ и широко применяется в народном хозяйстве Узбекистана.

Процедура приготовления опытного образца моторного масла проводилась смешением компонентов масла М-14Г2к III и II фракций из резервуаров № 128 и № 308, соответственно, и с добавлением присадок К-61, К-471н и антипенной присадки ПМС-200А. Физико-химические свойства исходных компонентов и приготовленного масла анализировались по качественным показателям.

Физико-химические показатели исходных компонентов масла представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Физико-химические свойства компонентов базовых масел ФНПЗ

Наименование показателей	Наименование компонентов	
	II фракция 308 резервуар	III фракция 128 резервуар
Вязкость кинематическая при 100°C, сСт	4,75	8,26
Вязкость кинематическая при 40°C, сСт	24,85	66,33
Индекс вязкости	113	91
Цвет на колориметре ЦНТ, ед. ЦНТ	1,5	3,5

Рецептура нового масла, получившее условное название «ИОНХ», приготовлено на базе компонентов масла М-14Г2к и содержит:

Компонент готового масла III фракции – 12,44 %

Компонент готового масла II фракции – 82 %

К-471н – 4,4%

К-61 – 1,15 %

ПМС-200А – 0,005 %

Соотношение компонентов было подобрано, исходя из необходимости обеспечения кинематической вязкости моторного масла в пределах 13,5-14,5 мм²/с при 100°C.

Таблица 2.

Качественный анализ приготовленного масла М-14Г2к

№ п/п	Наименование показателей	Стандарт М-14Г2к		
		Норма по Ts 05767930-240:2014 [6]	ИОНХ	М-14Г2к
1.	Вязкость кинематическая при 100°C, мм ² /с	13,5-14,5	14,18	14,7
2.	Индекс вязкости	не менее 85	135	92
3.	Температура вспышки в открытом тигле, °C	не ниже 220	228	227
4.	*Щелочное число, мг КОН/г	не менее 6,0	7,15	7,15
5.	Температура застывания, °C	не выше -15	-19	-17
6.	Цвет на колориметре ЦНТ с разбавлением 15:85, ед.ЦНТ	не более 4,0	1,0	3,0
7.	Массовая доля активных элементов, %:			
	- цинка	не менее 0,05	0,075	0,075
	- кальция	не менее 0,19	0,23	0,23
	- фосфор	0,04-0,12	-	-
8.	Зольность сульфатная, %	не более 1,15	0,88	0,9
9.	*Стабильность по индукционному периоду осадкообразования (ИПО) в течение 50 ч	Выдерживает	Выдерживает	Выдерживает
10.	*Моющие свойства по ПЗВ, баллы	не более 0,5	-	-
11.	*Коррозионность на пластинках из свинца, г/м ²	не более отс.	-	-
12.	*Массовая доля механических примесей, %	не более 0,015	0,0015	0,0025
13.	*Массовая доля воды	Следы	-	

**Данные цеха №10 Ферганского нефтеперерабатывающего завода.*

Приготовленное моторное масло М-14Г2к соответствует показателям технического стандарта предприятия ТзН 05767930-240:2014 [6].

Анализируя данные таблицы 2, качественные физико-химические показатели полученного нового образца и действующей заводской композиции дизельного масла М-14Г2к, следует отметить, что, основной эксплуатационный показатель масла - индекс вязкости повысился на 43 пункта с 92 до 135. Этот показатель индекса соответствует требованиям 3-группы базовых масел по классификации API, в то

время, как заводская рецептура масла отвечает только требованиям 1-группы.

Изучение углеводородного состава и объемного количества компонентов каждой из композиций проводили методом газовой хроматографии с использованием хроматографа «Agilent Technology 7890А». Качественные показатели состава масел, такие как нафтено - парафиновые, ароматические углеводороды и смолистые соединения, рассчитанные на основе хроматограмм, представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Групповой углеводородный состав композиций дизельных масел

Наименование показателей	ИОНХ	М-14Г2к
Нафтено-парафиновые углеводороды	68,81 %	50,61 %
Ароматические углеводороды	34,86 %	46,45 %
Смолистые соединения	0,97 %	1,50 %

Выводы

В результате экспериментальных исследований установлено, что масла, приготовленные из базовой основы, преимущественно состоящей из парафино-нафтеновых углеводородов с молекулами изо-строения, повышают их коллоидную стабильность за счёт высокого индекса вязкости, а также повышенной антиокислительной способности, предотвращающей преждевременную коагуляцию дизельных масел.

Преобладание ароматических углеводородов в исходных композициях дизельного масла М-14Г2к снижает уровень эксплуатационных характеристик и свойств моторных масел.

Таким образом, проведенные исследования способствуют оптимизации технологии подбора композиции и приготовления высококачественного дизельного масла с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Список литературы:

1. Фукс И.Г., Спиркин В.Г., Шабалина Т.Н. Основы химмотологии. Химмотология в нефтегазовом деле. Учебное пособие. -М: -ФГУП Изд-во "Нефть и газ" РГУ Нефти и газа имени И. М. Губкина, 2004 – 280 с.
2. Сафонов А.С. Ушаков А.И. Гришин В.В. Химмотология горюче-смазочных материалов. СПб.: НПИКЦ, 2007. — 488 с.
3. Капустин В.М., Тонконогов Б.П., Фукс И.Т. Технология переработки нефти. Часть третья. Производство нефтяных смазочных материалов. Москва: Химия, 2017. — 328 с.
4. Капустин В.М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. М.: КолосС, 2008. - 232 с.
5. Лосиков Б.В. (ред.) Нефтепродукты: свойства, качество, применение. Справочник. — Москва: Химия, 1966. — 776 с.
6. <http://fnpz.uz/index.php/ru/uslugi/produksiya>. Дата обращения. 1.12.2019.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

НИТРОВАНИЕ БЕНЗИЛБЕНЗОАТА

Холиков Турсунали Суюнович

канд. хим. наук, доцент, Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: t.xoliqov@nuu.uz

Таджимухамедов Хабибулла Сайфуллаевич

канд. хим. наук, и.о. профессора, Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: h.tojimuhamedov@nuu.uz

Сапаев Фрунза Адомбоевич

докторант, Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: f.sapaev@nuu.uz

NITRATION OF BENZYL BENZENOATE

Tursunali Kholikov

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor. National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent

Khabibulla Tadjimuhamedov

Candidate of Chemical Sciences, Acting Professor. National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent

Frunza Sapaev

PhD Student. National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Изучено нитрование бензилового эфира бензойной кислоты нитрующей смесью и концентрированной азотной кислоты при температуре 0-5⁰C. Показано, что при нитровании нитрующей смесью образуется две продуктов - п-нитробензиловый эфир м-нитробензойной кислоты и п-нитробензиловый эфир бензойной кислоты, в случае азотной кислоты образуется единственный продукт п-нитробензиловый эфир бензойной кислоты. Строение полученных веществ доказаны с помощью ИК- и ПМР спектроскопией.

ABSTRACT

The nitration of benzoic ester of benzoic acid with a nitrating mixture and concentrated nitric acid at a temperature of 0-5⁰C was studied. It was shown that during nitration with a nitrating mixture, two products are formed - p-nitrobenzyl ester of m-nitrobenzoic acid and p-nitrobenzyl ester of benzoic acid, in the case of nitric acid, the only product is formed p-nitrobenzyl ester of benzoic acid. The structure of the obtained substances was proved using IR and PMR spectroscopy.

Ключевые слова: бензилбензоат, нитрование, нитрующей смесь, азотная кислота, тонкослойная хроматография, спектроскопия.

Keywords: benzyl benzoate, nitration, nitrating mixture, nitric acid, thin-layer chromatography, spectroscopy.

В литературах имеются данные по нитрованию эфиров бензойной кислоты. В этих работах реакции алкиловых эфиров бензойной кислоты проводилась с

нитрующей смесью [1,2]. Обычно для нитрования ароматических соединений используют различные нитрующие агенты. Например, в работах [3-5]

применялись азотная кислота в растворе дихлорэтана, нитрат серебра, и нитрат алюминия в кислой среде.

На основе литературных данных можно сделать следующие выводы: а) при нитровании производных бензойной кислоты, содержащие неразветвленный алифатический радикал содержание м-нитропродукты образуются больше чем в случае нитрования разветвленных производных; б) чем ближе разветвленный радикал к бензоильному остатку тем меньше образование м-изомеров.

С повышением температуры происходит уменьшение содержания м-изомеров, а содержание о- и п-изомеров увеличивается.

При нитровании производных бензойной кислоты при температуре 25°C образуется больше побочных продуктов, по этому нитрование проводят при пониженных температурах (0°C).

В реакциях нитрования в основном используют нитрующую смесь состоящую из концентрированной азотной и серной кислот. Для нитрования некоторых соединений, нестабильных в кислой среде используют азотную кислоту или производных азотной кислоты.

Для нитрования бензилбензоата нами использована смесь азотной и серной кислоты. Известно, что нитрование является электрофильным замещением в ароматическом ядре, и в этой реакции в качестве основного нитрующего агента выступает катион нитрония NO_2^+ .

При нитровании алифатических эфиров бензойной кислоты нитрование протекает на ароматическом ядре кислоты, а при нитровании эфиров бензойной кислоты, содержащие ароматическое ядро нитрование протекает на более активное ароматическое ядро. Например при нитровании 4-дифенилбензоата образуются в основном 4'-, 2'-, 2-нитропроизводные.

На основе этих можно сделать вывод, что при нитровании бензилбензоата образуются не только нитропродукты бензильного ядра, а также производные бензоильного ядра. В молекуле бензилбензоата имеется два бензольных кольца с разной реакционной способностью. Ядро бензильного спирта легко вступает в реакцию электрофильного замещения. Реакцию мононитрования можно представить по следующему:

Из уравнения реакции видно, что при этой реакции могут получиться 5 продуктов нитрования.

В литературе не встречаются данные по нитрованию бензилбензоата, по этому для нитрования мы

выбрали методику нитрования этилбензоата. Опыты проводились при температуре 0-5°C. Результаты опытов приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Результаты нитрования бензилбензоата нитрующей смесью (температура 0-5°C)

Соотношение реагентов: бензилбензоат: нитрующая смесь- $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	Продолжительность реакции, час	Общий выход продукта, %
1:1	1,5	47
1:1,3	1,5	54
1:2	1,5	74
1:2	2	58

Из таблицы видно, что выход продуктов зависит от соотношения продуктов, с увеличением продолжительности реакции выход продукта уменьшается.

Самый высокий выход продуктов (74%) достигается при соотношении реагентов бензилбензоат: нитрующая смесь 1:2, в течение 2 часов

При изучении состава реакционной смеси с помощью тонкослойной хроматографии найдено, что кроме бензилбензоата в смеси содержится две вещества. Хроматографические константы для первого

вещества $R_f = 0,37$; для второго вещества $R_f = 0,58$ (система: бензол:ацетон=5:1; проявитель пары йода). С целью разделения смеси веществ реакционную смесь промывали в бензоле, ацетоне и спирте, при этом установили, что один из продуктов плохо растворим в этих растворителях при низких температурах, при перекристаллизации этого вещества получили желтое кристаллическое вещество с температурой плавления 104-105°C. При повторной хроматографии определяли, что это вещество соответствует первому веществу с $R_f = 0,37$. Изучением данных ИК- и ПМР- спектроскопии установили строение этого вещества и оно

соответствует п-нитробензиловому эфиру м-нитробензойной кислоты

В ИК-спектре: $\nu_{as}CH_2 = 2920 \text{ см}^{-1}$, $\nu_sCH_2 = 2850 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{C=O} = 1720 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{C=C} = 1602 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}NO_2 = 1525 \text{ см}^{-1}$, $\nu_sNO_2 = 1342-1270 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{CH} = 854 \text{ см}^{-1}$ (1,4 дизамещённое бензольное кольцо), $\delta_{CH} = 1070 \text{ см}^{-1}$ (1,3 дизамещённое бензольное кольцо).

В ПМР спектр (ДМСО, $CHCl_3$, ГМДС, δ , м.д.) $\delta = 8,0-8,5$ м.д. (5 АгН (2,4,6,3'5')) (мультиплет), $\delta = 7,5-7,8$ м.д. (3 АгН (3,2'6')) (мультиплет), $\delta = 5,3$ м.д. (2Н OCH_2) (синглет).

Второе вещество в составе реакционной смеси хорошо растворяется в холодном ацетоне, после упаривания ацетона полученное вещество очищали перекристаллизацией из спирта и получили белые игольчатые кристаллы с т.пл. $88-89^\circ\text{C}$ и $R_f = 0,58$. Строение этого вещества определили с помощью ИК- и ПМР спектроскопией. Спектроскопические

данные показали, что его строение соответствует п-нитробензиловому эфиру бензойной кислоты:

В ИК-спектре наблюдались следующие полосы поглощения: $\nu_{as}CH_2 = 2926 \text{ см}^{-1}$, $\nu_sCH_2 = 2854 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{C=O} = 1723 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{C=C} = 1602 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}NO_2 = 1524 \text{ см}^{-1}$, $\nu_sNO_2 = 1340-1270 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{CH} = 855 \text{ см}^{-1}$ (1,4 дизамещённое бензольное кольцо), $\delta_{CH} = 712 \text{ см}^{-1}$ (монозамещённое бензольное кольцо).

В ПМР спектре (ДМСО, $CHCl_3$, ГМДС, δ , м.д.) $\delta = 8,3$ м.д. (2Н АгН (3'5')), $\delta = 8,0$ м.д. (2Н АгН (2,6)), $\delta_{4,3,5,2',6'} = 7,5-7,8$ м.д. (5Н АгН (4,3,5,2',6')) (мультиплет), $\delta = 5,4$ м.д. (2Н OCH_2) (синглет).

С целью получения второго вещества другим путём проводили реакцию натриевой соли бензойной кислоты п-нитробензилхлоридом в присутствии ДМФА и получили 4-нитробензиловый эфир бензойной кислоты.

Полученную 4-нитробензилбензоат очищали перекристаллизацией из спирта, физико-химические константы полученного продукта соответствует с вторым веществом полученного из первой реакции ($R_f = 0,58$ т.пл. $-88-89^\circ\text{C}$).

Следующие опыты по нитрованию бензилбензоата проводили концентрированной азотной кислотой, при этом определили выход продуктов от соотношения реагентов. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Результаты нитрования бензилбензоата концентрированной азотной кислотой
(температура $0-5^\circ\text{C}$)

Мольное соотношение реагентов: бензилбензоат:азотная кислота	Продолжительность реакции, час	Выход продуктов, %
1:1	1,5	15,6
1:1,3	1,5	33
1:2	1,5	47
1:2	2	39

В данном опыте также наблюдалось, что с увеличением продолжительности реакции выход продуктов уменьшается. При исследовании продуктов реакции с помощью тонкослойной хроматографии наблюдалось образование только одного продукта. Физические константы этого вещества соответствует п-нитробензилбензоату. $R_f = 0,58$. Т.пл. $= 88-89^\circ\text{C}$.

Результаты нитрования бензилбензоата показали, что нитрование нитрующей смесью идет в обе ароматическое ядро. При нитровании азотной кислоты образуется единственный продукт 4-нитробензиловый эфир бензойной кислоты.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрометре SPECORD-75IR и Avator 360 в таблетках KBr, спектры ЯМР ^1H

– на “Unity 400plus (Varian)” в ДМСО, CHCl_3 , внутренний стандарт – HMDSO.

Синтез бензилбензоата осуществляли по методике приведенной [6]. ИК-спектре $712.29 \text{ см}^{-1} \nu_{\text{CH(Ar)}}$; $1453.76 \text{ см}^{-1} \nu_{\text{C=C (Ar)}}$; $1700-1697 \text{ см}^{-1} \nu_{\text{C=O}}$.

Нитрование бензилбензоата нитрующей смесью осуществляли по следующему: в пробирку вводили 0,01 моль бензилбензоата и при охлаждении добавили 0,01 моль конц. азотной ($\rho=1,52 \text{ г/см}^3$) и

0,015 моль серной кислоты ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$). Реакционную смесь продержали в ледяной бане в течение 1,5 часов перемешивая со временем, после наливали в стакан с ледяной водой. При этом продукты реакции выделяются в виде кристаллов. Для удаления остаточной кислоты реакционную смесь 3 раза промывали холодной водой. Кристаллы отделили от реакционной смеси фильтрованием.

Список литературы:

1. O. Klais, H. Hoffmann, E. Kyaw Naing. Nitration of Alkyl Benzoates with Mixed Acid. Chemical Engineering and Technology/ Volume32, Special Issue: Chemical Safety/February, 2009 P 319-327
2. Горелик М.В., Эфрос Л.С. Основы химии и технологии ароматических соединений. -М.: Химия, 1992.-133-158 с.
3. Hitomi Suzuki, Toyomi Takeuchi, Tadashi Mori. Ozone-Mediated Nitration of Phenylalkyl Ethers, Phenylacetic Esters, and Related Compounds with Nitrogen Dioxide. The Highest Ortho Substitution Observed in the Electrophilic Nitration of Arenes. J. Org. Chem. 1996, 61, 17, 5944-5947.
4. Tian-Shu Zhang, Rong Wang, Pei-Jun Cai, Wen-Juan Hao, Shu-Jiang Tu and Bo Jiang. Silver-catalyzed nitration/annulation of 2-alkynylanilines for a tunable synthesis of nitrated indoles and indazole-2-oxides.
5. Kevin A. Juárez-Ornelas, J. Oscar C. Jiménez-Halla, Terumasa Kato, César R. Solorio-Alvarado, Keiji Maruoka. Iodine(III)-Catalyzed Electrophilic Nitration of Phenols via Non-Brønsted Acidic NO_2^+ Generation. Org. Lett. 2019, 21, 5, 1315-1319.
6. Холиков Т.С., Бобоназарова С.Х., Таджимухамедов Х.С. Получение бензилбензоата из бензоата натрия и хлористого бензила в присутствии малых количеств диметилформамида// Докл.Акад. наук РУз. – Тошкент, 2005. -№1- С. 34-36.

СИНТЕЗ НОВОГО ПРОИЗВОДНОГО КОЛХАМИНА С ПРОПЕНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛАМ

Аликулов Рустам Валиевич

канд. хим. наук, доцент, Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез

E-mail: rv_alikulov@rambler.ru

Гелдиев Юсуф Аллаярович

преподаватель, Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез

Рузиева Бахтигул Юлдашевна

ст. преп., Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез

Атамуратова Дилором Маматмуминовна

преподаватель, Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез

Имамова Лобар

преподаватель, Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез

Нуралиев Гайрат Тураевич

преподаватель, Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез

SYNTHESIS OF A NEW DERIVATIVE OF COLCHINE WITH PROPENYLETHINYLCARBINOLS

Rustam Alikulov

Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences, Termez State University,
Uzbekistan, Termez

Yusuf Geldiev

Lecturer, Termez State University,
Uzbekistan, Termez

Baxtigul Ruzieva

Lecturer, Termez State University,
Uzbekistan, Termez

Dilorom Atamurotova

Lecturer, Termez State University,
Uzbekistan, Termez

Lobar Imamova

Lecturer, Termez State University,
Uzbekistan, Termez

Gayrat Nuraliev

Lecturer, Termez State University,
Uzbekistan, Termez

АННОТАЦИЯ

Синтезированы 4-(колхамин N/пропенил-1-бутин-2) карбинол. Строения синтезированных соединений подтверждены данными ИК- и ПМР-спектров.

ABSTRACT

Synthesized 4- (colchamino N/propenyl-1-butyne-2) carbinol. The structures of the synthesized compounds are confirmed by the data of IR and PMR spectra.

Ключевые слова: Колхамин, пропенилэтинилкарбинолам 4-(колхамин N/пропенил-1-бутин-2) карбинол.

Keywords: Colchamine, propenylethynylcarbinolam 4- (colchamino N / propenyl-1-butyne-2) carbinol.

Введение. Известно, что введение в молекулу лекарственных веществ групп, содержащих ацетиленовую связь, заметно снижает их токсичность. Ввиду того, что такая работа в области колхициновых алкалоидов ранее не проводилась, нами синтезированы

производных колхамина (1) со пропенилэтинилкарбинол (2) [3].

Исходные соединения для синтеза ацетиленовых производных колхамина (1) :

Экспериментальная часть.

а) Производные, колхамина со пропенилэтинилкарбинолом. Навеску 1,0 г колхамина растворяли в 17 мл высушенного и свежеперегнанного диоксана и

в раствор добавляли 0,12 г пара-форма, 0,01 г гидрохинона и 0,03 г однохлористой меди. После этого добавив в раствор ещё эквимолекулярное количество пропенилэтинилкарбинол содержимое колбы хорошо перемешивали.

Таблица 1.

Условия реакции пропенилэтинилкарбинол с колхамина

№	Реагент	Расчетное количество реагента	Взятое количество реагента	Выход продукта (%)
1.	Колхамин	0,78	1,0	93

Реакционную смесь нагревали на глицириновой бане с обратным холодильником при 70-90° в течение 4-6 часов. Окончание реакции определяли по тонкослойной хроматографии реакционной смеси.

После практического окончания реакции нерастворимые в диоксане вещества отделяли фильтрованием и растворитель (диоксан) отгоняли на роторной установке. Остаток растворяли в 20-30 мл хлороформа, полученный очень темный хлороформный раствор трехкратно экстрагировали по 20 мл 5%-ной уксусной кислоты.

Уксуснокислый экстракт содержит непрореагировавший колхамин, который выделили подщелачиванием кислого раствора аммиаком и экстракцией хлороформом.

Хлороформный раствор продукта реакции, после отделения исходного колхамина, сушили над безводным сульфатом натрия, сульфат отфильтровали и фильтрат пропускали через небольшой слой (5-7 г)

окси алюминия. При этом темный экстракт сильно осветляется. Растворитель отгоняли и продукт реакции сушили в вакуум-эксикаторе.

Результаты и их обсуждение. Реакцию конденсации колхамина с ацетиленовыми соединениями проводили по Манниху [4], в эквимолекулярных соотношениях реагентов:

Основное исходное соединение - колхамин (1) для проведенных синтезов был выделен из *Colchicum luteum baker* произрастающий Сурхандаринской области.

В результате нами синтезированы; 4-(колхамин N/пропенил-1-бутин-2) карбинол (3) (табл.2) [5].

Полученные соединения представляют светло-желтого цвета порошки, о близких между собой значениями R_f . В то же время по хроматографической подвижности они сильно отличаются от исходных колхамина, имея высокие значения R_f .

Характерным для всех ацетиленовых производных является присутствие в их ПМР-спектрах двухпротонного дублета от мостиковой N-CH₂- группы, который проявляется в области 3,32-3,38 м.д. Мостиковая же OCH₃-группа, имеющаяся в соединениях 4-5, образует узкий двухпротонный дублет в области 4,53-4,70 м.д.

Строения синтезированных соединений подтверждены данными ИК- и ПМР-спектров. В ИК-спектрах соединений со сложноэфирной группировкой

(3-4) проявляются полосы поглощения карбонильной группы (1735-1730 см⁻¹).

Колхаминовая фрагменты синтезированных соединений в-ПМР-спектрах существенно не различаются: сигналы N-метильной группы проявляются при 2,20-2,22 м.д., метоксильных групп - 3,56-3,60 (при C-1) и 3,82-3,85 м.д. (при C-2, C-3 C-10), протона Н-4 - при 6,44-6,51 м.д., Н-8 - 7,90-7,96 м.д., Н-11 - 6,68-6,75 м.д. и Н-12 - 7,17-7,22 м.д.

Синтезированные ацетиленовые производные

4-(колхамин N/пропенил-1-бутин-2) карбинол (3).

ИК-спектр: 1210, 1140, 1730, 2600, 3000, 3410, 3540 см⁻¹.

ПМР-спектр: 1,60, 1,85 (CH₂), 2,05 (CH₃), 2,26 (N-CH₃), 3,58; 3,85 x 2, 3,83 (3H x 4, cc, 4OCH₃), 5,16 (OH), 6,48 (H-4), 6,94 (H-11), 7,24 (H-12 и H-8) м.д.

Выводы.

1. Синтезированы новые производные колхамина с пропенилэтинилкарбинолам.

2. Синтезированного соединения подтверждены ПМР и ИК спектральными данными.

Список литературы:

1. Киселев В.В., Меньшиков Г.П. Химические свойства колхамина. Докл. АН СССР. 1953. Т. 88. №5. С. 825-827.
2. Santavy F. Substanzen der Herbstzeitlose und ihre Derivate. XXVII. Beitrag zur Konstitution der Substanz F. – Collect. Czech.Chem.Comm., 1951, B.16, №7, s. 676-688.
3. Аликулов Р.В. Алкалоиды Colchicum kesselringii Rgl. и Merendera robusta Bge. строения новых гомопроропфиновых и гомоапорфиновых алкалоидов. Дисс. на соиск.уч.степ. к.х.н., Ташкент, 1993. С. 53-57.
4. Вацура К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии. М., 1976
5. Юсупов М.К., Аликулов Р.В., Чоммадов Б.Ч., Насирова Б., Закиров С. Новые N-ацильные производные колхамина // Четвертое всесоюзное совещание по химическим реактивам. Тез. докл. и сообщений. Баку. 1991. Т.1. С.125.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ 1-ТИАИНДАНОВ И 1-ТИАХРОМАНОВ

Рахматова Гузал Ботировна

*преподаватель кафедры химии Каршинского инженерно-экономического института,
Узбекистан, г. Карши*

Email: rahmatova85guzal@mail.ru

Курбанов Мингникул Жумагулолович

*канд. хим. наук, доцент кафедры химии Каршинского госуниверситета,
Узбекистан, г. Карши*

E-mail: kurbanovmj@mail.ru

Рузибоев Миртемир Тоштемурович

*магистр Каршинского госуниверситета,
Узбекистан, г. Карши*

SYNTHESIS AND STUDY ACYLATION REACTION RATE 1-THIAINDANES AND 1-THIOCHROMANES

Guzal Rakhmatova

*Senior lecturer of Karshi engineering-ekonomical institute,
Uzbekistan, karshi*

Mingnikul Kurbanov

*Dosent of Karshi State Universite
Uzbekistan, Karshi*

Mirtemir Ruzibaeyv

*Master Student of Karshi State University
Uzbekistan, Karshi*

АННОТАЦИЯ

В статье изучены скорость и направление реакции ацилирования 1-тиаиндан, 2-метил-1-тиаиндан и 1-тиохроманов с хлорангидридами уксусной кислоты в присутствии катализатора $AlCl_3$ и в растворе хлористого метилена. В результате реакции были получены 5-ацетил-1-тиаиндан, 2-метил-5-ацетил-1-тиаиндан и 6-ацетил-1-тиохроман.

Изучение скоростей и направлений реакции ацилирования проводили с помощью ГЖХ с использованием метода конкурентных реакций. Из результатов конкурентных реакций следует, что при повышении температуры сравниваются скорости реакции ацилирования 2-метилтиаиндана и 1-тиохромана, а также активности положений 5 и 6 в 2-метилтиаиндане.

ABSTRACT

The article learnt the rate and direction of the acylation reaction of 1-thiaindane, 2-methyl-1-thiaindane and 1-thiochroman with acetic acid chlorides in the presence of an $AlCl_3$ catalyst and in a methylene chloride solution. The reaction resulted 5-acetyl-1-thiaindane, 2-methyl-5-acetyl-1-thiaindane and 6-acetyl-1-thiochroman.

The learnt of the rates and directions of the acylation reaction was carried out using GLC using the competitive reaction method. From the results of competitive reactions, with increasing temperature, it equalizes both the acylation rates of 2-methylthiaindan and 1-thiochroman and the activity of positions 5 and 6 in 2-methylthiaindan.

Ключевые слова: ацилирование, тиаинден, тиаиндан, тioxроман, сульфид.

Keywords: acylations, thiainden, thiaindane, thiochroman, sulfide.

Ацилирование бензо[b]тиофенов и его гомологов различными ацилирующими агентами изучено до-

статочно подробно, но не описано также ацилирование 1-тиаинданов, 1-тиохроманов и их производных

[1-5]. С целью поиска оптимальных условий, изучения скоростей и направления реакции ацилирования изучено взаимодействие 1-тиаиндан, 2-метил-1-тиаиндан и 1-тиохроманов с хлорангидридами уксусной кислоты.

В связи с этим была проведена реакция ацилирования 1-тиаиндан, 2-метил-1-тиаиндан и 1-тиохрома-

нов с хлорангидридами уксусной кислоты в присутствии катализатора $AlCl_3$ и в растворе хлористого метилена. Опыты проводились при соотношении субстрат: хлорангидрид: катализатор - 1:1:2 в течение 2-3 часов при температуре $25\text{ }^{\circ}C$. При этом выход ацилпроизводных достигается от 80% до 95%.

Таким образом, в результате реакции были получены 5-ацетил-1-тиаиндан (I), 2-метил-5-ацетил-1-тиаиндан (II) и 6-ацетил-1-тиохроман (III). Изучение ИК - спектров соединений I-III показало, что полосы поглощения, характеризующие наличие в бензольном кольце трех рядом стоящих атомов водорода ($750-810\text{ см}^{-1}$) присутствующих в ИК- спектрах исходных соединений исчезают. Кроме того, в ИК-спектрах соединения III отсутствуют полосы поглощения, которые могла бы быть отнесены к вне плоскостным деформационным колебаниям двух соседних атомов водорода в бензольном кольце ($800-860\text{ см}^{-1}$).

Во всех спектрах соединений I-III имеются интенсивные полосы поглощения в области $1670-1705\text{ см}^{-1}$, которые характеризуют наличие в рассматриваемых молекулах карбонильных групп. Интенсивные полосы поглощения в области $860-840\text{ см}^{-1}$ наблюдаемые в спектрах 5-ацетил-, 5-ацетил-2-метил-1-тиаиндана и 6-ацетил-1-тиохромана можно отнести к вне плоскостным деформационным колебаниям двух соседних атомов водорода.

В ПМР- спектрах 5-ацетил-2-метил-1-тиаиндана сигналы протонов CH_3 группы в положении 2 наблюдается в форме дублета при 1,31 м.д., метиновой протон в положении 2 дают сигналы симметричный мультиплет с центром 3,66 м.д., все расстояние между линиями равны 7 Гц, что указывают на равенство спин-спинового взаимодействия этого протона со всеми пятью протонами его окружения. Сигналы протонов метильной группы в карбонильной части

молекулы появляется при 2,51 м.д., а сигналы ароматической части протонов наблюдаются при 7,3-7,5 м.д.

В ПМР- спектре 6-ацетил-1-тиохромана наблюдается сигналы протонов метельной группы при 2,6 м.д., в форме синглета, а сигналы протонов бензельной группы CH_2 появляется при 1,78 м.д., в форме искаженного триплета, а другие сигналы протонов CH_2 группы наблюдаются похожи на первый при 2,52 м.д., и 2,79 м.д. Сигналы ароматических протонов наблюдаются при 7,38 м.д., 7,49 м.д., и 6,34 м.д. Константы спин-спинового взаимодействия между протонами метиленовой группы равно 6 Гц, а ароматических протонов $J_{H_5H_7} = 7\text{ Гц}$, $J_{H_7H_8} = 29\text{ Гц}$.

Изучение скоростей и направлений реакции ацилирования проводили с помощью ГЖХ с использованием метода конкурентных реакций (табл.1). Важным фактором, повышающим активность соединений, является ароматичность сульфидного цикла в молекулах тиаиндена. Тиаинден и его производные имеют активность более высокую, чем тиаиндана и тioxромана. Вторым фактором, влияющим на активность тиаинденового цикла, является наличие метильных групп в качестве заместителей. Как известно, алкильные и в частности, метильных групп, являясь заместителем первого рода, активируют ароматические системы в реакциях электрофильного замещения. Известно, что 3,5-диметилтиаинден более активен, чем тиаиндан благодаря наличию метильных групп и вакантным электронам серы.

Представляет интерес тот факт, что положение 5 в 1-тиаиндане и 2-метил-1-тиаиндане в 7 раз активнее, чем положение 6 в 1-тиохромане. В реакции ацилирования 2-метил-1-тиаиндана, наряду с главным продуктом 2-метил-5-ацетил-1-тиаиндан (I) образуется изомер 2-метил-6-ацетил-1-тиаиндан. Повышенную активность 2-метилтиаиндана по сравнению с тioxроманом и появление изомера 2-метил-6ацетил-1-тиаиндана можно объяснить влиянием метильной группы в положении 2, которые через атом серы передается положительный индукционный эффект на ароматическое кольцо. Кроме того, специфическими особенностями сульфидного пятичленного цикла, конденсированного с ароматическим кольцом по сравнению с шестичленным конденсированным ароматическим соединением.

В таблице 1 приведены результаты конкурентных реакций ацилирования 2-метил-1-тиаиндана и 6-

ацетил-1-тиохромана при разных температурах. Как следует из этих данных, при повышении температуры сравниваются скорости ацилирования 2-метилтиаиндана и 1-тиохромана и активности положений 5 и 6 в 2-метилтиаиндане. Однако темпы этого выравнивания существенно ниже в первом случае. По нашему мнению, причина различий заключается в том, что атакующая частица $AlCl_3 \cdot CH_3COCl$ делает выбор между молекулам тиаиндана и тioxромана на стадии образования π -комплекса, в то время как выбор между отдельными положениями внутри молекулы производится на стадии образования σ -комплекса. Образование σ -комплекса в электрофильном замещении в ароматических соединениях определяет скорость реакции. Поэтому именно на эту стадию реакции изменение температуры оказывает решающее влияние.

Таблица 1.

Скорости и конкурентной реакции ацилирования сульфидов ($AlCl_3$, CH_2Cl_2)

Исходный сульфид	Продукт реакции	0 °C	20 °C	40 °C	60 °C
*) 5,0	3,9	2,3	2,12
6,0	4,9	3,6	3,1
0,10	0,30	0,42	0,84
1,02	1,02	1,03	1.03

*Погрешность измерений составляет 10%.

Экспериментальная часть

ИК-спектры синтезированных соединений получены на Фурье-спектрометре модели 2000 (Perkin Elmer) в таблетках KBr, ПМР-спектры сняты на приборе JNM-4H-100 Varian Unity 400 (+) d CD_3OD , внутренней стандарт ГМДС. Чистота продуктов и ход синтеза реакции контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в разных системах растворителей.

Проявители: пары йода и УФ-свет. Температура плавления полученных соединений определили в микроскопе на столике Бюэтуса.

Синтез 5-ацетил-1-тиаиндана (I)

В трехгорлую колбу емкостью 50 мл снабженную механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой помещались 3г (0,0235 моль) безводного $AlCl_3$, а затем при интенсивном перемешивании прибавлялось по каплям 5 мл хлористого метилена. Полученная суспензия охлаждалась, и к ней добавлялось 2,72 г (0,02 моль) 1-тиаиндана. Перемешивая реакционную колбу из капельной воронки прикапывались

еще 1,2 г хлористого ацетила. Содержимое колбы перемешивалось еще в течение 2-3 часов при 20°C температуре. После чего содержимое колбы выливалось в стакан с толченым льдом, куда добавлялась также концентрированная соляная кислота.

Органический слой отделялся и для доведения нейтральной среды промывался водой, затем сушился сульфатом магния. После отгонки растворителя, остаток подвергался вакуумной перегонке. Отобрана фракция с температурой кипения 160-165 °C/3 мм. рт. ст. Температура плавления 45-46 °C. Перекристаллизовывали из гексана. Выход продукта составляет 2,25 г (80%).

Синтез 5-ацетил-2-метил-1-тиаиндана (II)

Синтез 5-ацетил-2-метил-1-тиаиндана (II) осуществлялся аналогичным образом по синтезу 5-ацетил-1-тиаиндана (I). Было взято 3г (0,02 моль) 5-ацетил-2-метил-1-тиаиндана.

Органический слой отделяли, для доведения до нейтральной среды промывался водой и сушился сульфатом магния. После отгонки растворителя, остаток подвергался вакуумной перегонке. Отобрана фракция с температурой кипения 165-169 °C/2 мм. рт.

ст. Температура плавления 36-37 °С. Перекристаллизовывали из гексана. Выход продукта составляет 2,50 г (84%).

Синтез 6-ацетил-1-тиохромана (III)

Синтез 6-ацетил-1-тиохромана (III) осуществлялся аналогичным образом по синтезу 5-ацетил-1-тиаиндана (I). Было взято 3г (0,0202 моль) 1-тиохроман.

Органический слой отделяли, для доведения до нейтральной среде промывался водой и сушился сульфатом магния. После отгонки растворителя, остаток подвергался вакуумной перегонке. Отобрана фракция с температурой кипения 223-225 °С/20 мм. рт. ст. Температура плавления 106-107 °С. Перекристаллизовывали из гексана. Выход продукта составляет 2,394 г (87%).

Список литературы:

1. Wang X, Wang Y, Da-Ming Du and Xu J. Solvent-free, AlCl₃-promoted tandem Friedel–Crafts reaction of arenes and aldehydes. J of Molecular Catalysis A: Chemical. 2006;255:31–35
2. MonatHosseini Sarvari, Hashem Sharghi. Simple and Improved Procedure for the Regioselective Acylation of Aromatic Ethers with Carboxylic Acids on the Surface of Graphite in the Presence of Methanesulfonic Acid SYNTHESIS 2004, No. 13, pp 2165–2168x.x.204
3. E.G. Derouane, G. Crehan, C.J. Dillon, D. Bethell, H. He, S.B. Abd Hamid, J. Catal. 194 (2000) 410.
4. B.M. Devassy, S.B. Halligudi, C.G. Hedge, A.B. Halgeri, F. Lefebvre, Chem. Commun. (2002) 1074.
5. J. Kaur, K. Griffin, B. Harrison, I.V. Kozhevnikov, J. Catal. 208 (2002) 448.

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ СВЯЗУЮЩИЙ ДЛЯ БРИКЕТИРОВАНИЯ УГЛЯ**Юсупов Сухроб Кахрамон угли**

базовый докторант Института общей и неорганической химии Академии и наук Республики Узбекистан,
Лаборатория «Химические технологии и ПАВ»,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: suhrob090990@gmail.ru

Эшметов Иззат Дусимбатович

д-р техн. наук, профессор Института общей и неорганической химии Академии наук
Республики Узбекистан, Лаборатория «Коллоидной химии»,
Узбекистан, г. Ташкент

Бектурдиев Гулом Мавлонбердиевич

канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаб. «Химическая технология и ПАВ»
Института общей и неорганической химии АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент

Байматова Гулноза Ахмедовна

мл. науч. сотр. лаборатории «Химические технологии и ПАВ» Института общей и неорганической химии
Академии и наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: gulnoza1965gmail.com

MODIFIED BINDER FOR COAL BRIQUETTING**Sukhrob Yusupov**

basic doctoral student of the scientific-research Institute of General and Inorganic chemistry of
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Izzat Eshmetov

Doctor of technical science., Head of the Laboratory of Colloid chemical
of Institute of general and inorganic chemistry of Uzbekistan Academy of sciences;
Uzbekistan, Tashkent

Bekturdiyev Gulom

Candidate of technical sciences, senior researcher of laboratory of Chemical technology and SAS of
Institute of general and inorganic chemistry of Uzbekistan Academy of sciences (UAS),
Uzbekistan, Tashkent

Baymatova Gulnosa

Junior Researcher, Laboratory, Chemical Technologies and SAS of Institute of General
and inorganic chemistry of the Academy Sciences Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье обоснована разработка технологии получения связующего на основе местного сырья для производства угольных брикетов. Получаемое сырьё должно иметь высокую теплотворность, низкую зольность, снизить выбросов в атмосферу при сгорании, с качеством, совпадающим со стандартными показателями.

ABSTRACT

The article substantiates the development of a technology for producing a binder based on local raw materials for the production of coal briquettes. The resulting raw materials should have high calorific value, low ash content, reduce atmospheric emissions during combustion, with a quality that matches the standard indicators.

Ключевые слова: уголь, угольная пыль, связующее, синтез, брикеты, теплоотдача, морозостойкость, кислород, механическая прочность, прогорание.

Keywords: coal, coal dust, binder, synthesis, briquettes, heat transfer, frost resistance, oxygen, mechanical strength, burn-through.

Утилизация мало востребованных классов углей различных марок (отсевы, шламы и т.п.), являющихся фактически отходами угледобычи и углеобогащения, становится острой проблемой в районах производства и потребления угля. Большие объемы потерь каменноугольной массы связаны с измельчением во время транспортировки и погрузо-разгрузочных работ и в течение хранения вследствие выдувания. Проблема решается при производстве брикетированного угля. Эта технология позволяет из угольной пыли при высоком давлении изготовить топливные брикеты. Они хорошо переносят транспортировку и хранение, имеют большую теплотворную способность по сравнению с исходными материалами (не менее 6000 ккал/кг), не выделяют дыма и газов, прогорают полностью распадаясь в золу (зольность брикета не более 10% от объема) [1].

Брикетирование углей может происходить как с использованием связующих, так и без них. Связующие вещества бывают неорганические и органические. К неорганическим относятся: известь, глина, гипс, цемент, магнезит, трепел, щелочи, фосфаты натрия и кальция, гранулированный доменный шлак, чугунная стружка и т.д. Применяют эти вещества, как в отдельности, так и в смеси. К органическим связующим веществам относятся: коксующийся уголь, пек, гудрон, смолы и различные отходы целлюлозно-бумажной и пищевой промышленности, например, сульфитный щелок, меласса и др [2].

При промышленном изготовлении в качестве связующего элемента добавляют следующие вещества:

- нефтебитум;
- лигносульфонаты;
- меласса;
- жидкое стекло;
- цемент.

Смешивание угля со связующим производится при температуре окружающей среды.

В настоящее время в угольной промышленности в связи с дефицитом связующих проводится интенсивный поиск и разработка связующих для брикетирования углей с использованием побочных продуктов и отходов различных производств. Основным требованием к сырьевой смеси для производства брикетов являются гранулометрический состав шихты и расход связующего, оптимальный с точки зрения обеспечения заданной прочности как готового брикета так и брикета-сырца направляемого в сушку. Помимо этого, готовый брикет должен обладать влагостойкостью, быть экологически безвредным и иметь достаточно низкую себестоимость, оставаясь конкурентоспособным видом топлива на рынке энергоресурсов [3].

Для получения связующего для угольных брикетов изучены местные сырьевые ресурсы в целях получения качественного связующего для производства угольных брикетов, а также их свойства.

ИК-спектроскопические исследования гидролизат ПАН (нитронное волокно), мелассы - отхода сахарного производства и полученного связующего для угольных брикетов проводили на Инфракрасном спектрометре Фурье-спектрометр «IRTracer-100» (SHIMADZU CORP., Япония, 2017) (спектральный диапазон по шкале волновых чисел - 4000÷400 см⁻¹; разрешение - 4 см⁻¹, чувствительность соотношение сигнал/шум - 60,000:1; скорость сканирования - 20 спектров в секунду).

Методика определения механической прочности полученных угольных брикетов при истирании в барабане заключалась в следующем. Отобранную пробу брикетов определенной массы загружали в барабан, который вращали в течение 4 мин со скоростью 25 об/мин. После 100 циклов вращения барабан останавливали, открывали дверцу люка и высыпали содержимое барабана в ящик. Подвергнутые истиранию в барабане брикеты рассеивали на грохоте с ячейкой сита размером 25 мм до прекращения выделения подрешетного продукта. Надрешетный продукт, оставшийся на сите, собирали и взвешивали.

Для определения механической прочности брикетов при испытании сбрасыванием целые брикеты, предварительно взвешенные, загружали в ящик с открывающимся дном и помещали его над металлической плитой на высоте 1,5 м.

Створки дна ящика открывали и сбрасывали брикеты на плиту. Брикеты с плиты собирали, в том числе и их отдельные куски, загружали в ящик и повторяли сбрасывание. После четвертого сбрасывания испытываемые брикеты и их куски собирали и подвергали рассеву аналогично как при испытании на истирание. Оставшиеся на сите грохота брикеты собирали в ящик и взвешивали.

Водостойкость брикетов оценивали приростом массы брикетов в процентах после 2 и 24 часов пребывания под водой.

Брикетирование методом экструзии представляет собой процесс прессования, в ходе которого происходит наиболее плотная укладка частиц материала с образованием большого количества капиллярных каналов. В результате испарения внешней влаги, взаимодействие сил поверхностного натяжения стягивает частицы материала между собой, тем самым образуя прочную молекулярную связь [4].

Таким образом, при «жесткой» экструзии получается очень прочный и плотный пустотелый или полнотелый топливный брикет, пригодный при добавлении гидрофобизатора, для длительного хранения в открытом складе и транспортировке в полувагоне.

После измельчения, смесь смешивается с вязущим веществом с добавлением воды. Смесь растирается, чтобы униформизировать распределение вязущей добавки и повысить вязкость для достижения состояния, в котором легко придается форма. Потом смесь помещается в прессующую формовочную машину, чтобы изготовить брикеты. Брикеты высушиваются и охлаждаются.

Для технологии холодного брикетирования Ангренских бурых углей необходимо такое связующее,

которое бы было при обычных условиях одновременно и вязким, и достаточно жидкотекучим. Этому требованию в полной мере отвечает разработанное комплексное связующее. В лаборатории химической технологии ИОНХ АН РУз и в производственных условиях УП «Наманган кумир етказувчи» синтезировано и испытано связующее на основе местного сырья.

Рисунок 1. Технологическая схема получения связующего для производства угольных брикетов

В этих целях собрана пилотная установка для получения связующего угольных брикетов и получены опытные образцы связующих. Создана пресс установка для получения угольных брикетов с применением связующего. Получены и испытаны образцы угольных брикетов в лаборатории химической технологии.

Технологическая схема брикетирования угля включает следующие операции: сушка рядового компонента; дробление до крупности -3 мм (с предварительном грохочением); смешивание с подогретым до 120- 180 °С битумом (при этом вся шихта нагревается до температуры 75-80 °С); прессование; охлаждение форм; складирование [5].

Дроблённая смесь смешивается с связующим веществом с добавлением воды. Смесь растирается, чтобы униформизировать распределение вязущей добавки и повысить вязкость для достижения состояния, в котором легко придается форма. Потом смесь помещается в прессующую формовочную машину, чтобы изготовить брикеты. Брикеты высушиваются и охлаждаются.

Были проведены ряд работ по определению показателей качеств образцов угольных брикетов без добавления связующих и со связующими, разработанные нашими сотрудниками, показанные в таблице 1.

Таблица 1.

Показатели качеств образцов угольных брикетов

№	Наименование параметров	Без связующего	3% связующее	5% связующее	7% связующее
1	Массовая доля, %	30,2	32,8	32,8	30,4
2	Зольность, %	49,4	27,8	27,8	21,6
3	Низшая теплота сгорания, ккал/кг	1980	3050	3050	3530
4	Высшая теплота сгорания, кал/кг	6300	6880	6880	6990

Как видно из таблицы, технический анализ полученных угольных цилиндрических брикетов калорийность и механическая прочность имеют высокие показатели качества, зольность низкие.

Рисунок 2. ИК – спектры исходного полимерного продукта (ПАН)

Рисунок 3. ИК – спектры отхода сахарного производства (меласса)

Рисунок 4.

ИК – спектры полученного связующего продукта на основе гидролизованного (ПАН) и мелассы.

Согласно анализам проведенного ИК-спектров исходного ПАН, мелассы и полученного продукта

МГС на их основе показывает, что при взаимном действии исходных веществ образуется композиция, обладающая свойством адгезии по отношению к различным твёрдым дисперсным системам, конкретно угольным брикетам.

Из приведенных выше результатов следует, что термообработанные брикеты с новым связующим материалом по показателям механической прочности и атмосферо-водоустойчивости значительно превышают требования потребительских стандартов на бытовое брикетное топливо, предъявляемые на отечественном и зарубежном рынках.

По данным химического анализа исследуемые брикеты относятся к сравнительно малосернистому (общая сера 1,0 %) и среднеми-нерализованному угольному топливу. Брикеты характеризуются высокой теплотворной способностью (6990 ккал/кг), имеют низкий выход летучих веществ и незначительное содержание кислорода.

За критерий оценки по показателям механической прочности и водоустойчивости брикетов принимали значения, соответствующие отечественному и зарубежному уровням:

- прочность на истирание в барабане, не менее, % 80,0
- прочность на сбрасывание, не менее, % 85,0
- прочность на сжатие, не менее, МПа 7,0
- водопоглощение, не более, % 4,0

Заключение. На основе гидролизат ПАН (нитронное волокно), мелассы - отхода сахарного производства разработано принципиально новое малотоксичное связующее для производства бездымных брикетов из Ангренских бурых углей, который позволит организовать в нашей стране современное углебрикетное производство.

Список литературы:

1. Сухомлинов Д.В., Кусков Е.Б., Кускова Я.В. Получение каменноугольных брикетов с низкой температурой воспламенения //Горный информационно-аналитический бюллетень(научно-технический журнал). Отдельные статьи (специальный выпуск). — 2013. —№ 5. — 20 с.— М.: Издательство «Горная книга».
2. Кусков В.Б., Ленев Л.А. Влияние технологии изготовления угольных брикетов на их свойства. Записки Горного института том 169, СПб, 2006. —С.147-149.
3. Кусков В.Б., Калашникова В.Ю., Скрипченко Е.В. Разработка технологии получения топливных брикетов из маловостребованного углеродсодержащего сырья. Записки горного института. 2012 г., т. 196. — С. 147 – 149.
4. Кусков В.Б., Кускова Я.В., Николаева Н.В., Сухомлинов Д.В.Топливные брикеты с низкой температурой воспламенения. Материалы Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья», Екатеринбург, 2010.— С. 321 – 324.
5. Юсупов С.К., Юсупов Ф.М., Эшметов И.Д., Бектурдыев Г.М., Курбанов А.Р. Получение угольных брикетов с применением нового связующего. Science and technology in oil and gas business, Armavir, February 9-10, 2018, p. 85-87.

РЕАКЦИИ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА СО СПИРТАМИ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

Холиков Турсунали Суюнович

канд.хим.наук, доцент. Национальный университет Узбекистана им.Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: t.xolikov@nuu.uz

Таджимухамедов Хабибулла Сайфуллаевич

канд. хим. наук, и.о.профессор, Национальный университет Узбекистана им.Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: h.tojimuhamedov@nuu.uz

Абдушукуров Анвар Кабирович

д-р хим. наук, профессор, Национальный университет Узбекистана им.Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: abdushukurov-ximik@mail.ru

Ёдгоров Чинмурот Гуломович

докторант, Национальный университет Узбекистана им.Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: ch.yodgorov@nuu.uz

Юсуфов Мухриддин Саидович

докторант, Национальный университет Узбекистана им.Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: m.yusufov@nuu.uz

REACTIONS OF PHTHALIC ANHYDRIDE WITH ALCOHOLS IN THE PRESENCE OF METAL SALTS

Tursunali Kholikov

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor. National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan. Tashkent

Khabibulla Tadzhimuhamedov

Candidate of Chemical Sciences, Acting Professor. National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan. Tashkent

Anvar Abdushukurov

Doctor of Chemical Sciences, Professor, National University,
Uzbekistan, Tashkent

Chinmurot Yodgorov

PhD Student. National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent

Muxriddin Yusufov

PhD Student. National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье представлены реакции фталевого ангидрида, пропиловым, бутиловым и бензиловым спиртами в присутствии $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатора. Результаты опытов показали, что в этих условиях соль железа катализирует реакцию этерификации. Среди приведенных спиртов бензиловый спирт показал наиболее

реакционную способность. На основе литературных данных предложено механизм реакции. Строение полученных веществ доказано ИК- и ПМР спектроскопией.

ABSTRACT

The article presents the reactions of phthalic anhydride with propyl, butyl and benzyl alcohols in the presence of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as a catalyst. The results of the experiments showed that under these conditions, the iron salt catalyzes the esterification reaction. Among the above alcohols, benzyl alcohol showed the most reactivity. Based on published data, a reaction mechanism is proposed. The structure of the obtained substances was proved by IR and PMR spectroscopy.

Ключевые слова: этерификация, фталевы ангидрид, спирт, катализатор, механизм, сложный эфир, спектроскопия, фталаты.

Keywords: esterification, phthalic anhydride, alcohol, catalyst, mechanism, ester, spectroscopy, phthalates.

Сложные эфиры карбоновых кислот нашли широкое применение в различных отраслях промышленности как растворители, компоненты различных эссенций, пищевых добавок, парфюмерных композиций, смазочных материалов, присадок к смазочным маслам и топливам, реагентов для обработки текстиля и бумаги и многих других. Основным и наиболее простым методом получения сложных эфиров является этерификация карбоновых кислот или переэтерификация их эфиров в присутствии катализаторов - сильных протонных кислот. Однако, применение протонных кислот не всегда приводит к желаемым результатам. Например, при этерификации карбоновых кислот с участием концентрированной серной кислотой наблюдается ускорение многих побочных реакций, кроме того после окончания реакции необходимо нейтрализовать реакционную массу, которое ограничивает возможность их использования. Высокого выхода сложных эфиров можно достичь при использовании комплексных катализаторов на основе титана, олово и других металлов [1-2], но они эффективны лишь при высоких температурах, что сильно затрудняет их практическое применение.

В работе [3] приведены и обобщены результаты реакций с участием титансодержащих катализаторов в реакциях этерификации и переэтерификации. Основное внимание на работе уделено селективности и активности титансодержащих катализаторов.

Также имеются работы по применению PdCl_2 в реакциях этерификации моно- и дикарбоновых кислот также переэтерификации сложных эфиров карбоновых кислот [4].

Катализаторы, приведенные в литературных данных, являются малодоступными и частично токсичными соединениями. В связи с этим поиск и изучение новых катализаторов для осуществления одностадийного синтеза сложных эфиров карбоновых кислот с высокими выходами и не требующих жестких условий проведения реакции является актуальной задачей.

Данная работа посвящена синтезу эфиров фталевой кислоты этерификацией фталевого ангидрида пропиловым, бутиловым и бензиловым спиртами в присутствии $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатора. Фталаты - сложные эфиры фталевой кислоты относятся к важнейшим продуктам химической промышленности. В основном фталаты применяют в качестве пластификаторов, придающих пластичность полимерным материалам. Например, при производстве поливинилхлорида массовая доля фталатов составляет до 40%. Также их применяют в производстве пестицидов, лаков и красок, косметических продуктов, строительных и отделочных материалов, медицинских материалов, игрушек, тканей, пищевой упаковки, бумаги и т.д. Ежегодное производство фталатов составляет около 5 млн. тонн, спектр их использования в различных областях промышленности достаточно широк благодаря своей дешевизне и свойствам [5].

Ранее нами было исследовано переэтерификация метилового и этилового эфиров бензойной кислоты бензиловым спиртом в присутствии $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [6]. Эти работы показали возможность использования данного катализатора в реакциях переэтерификации. Известно что реакции этерификации и переэтерификации осуществляется в одинаковых условиях и одинаковым механизмом в зависимости от условия проведения реакции и используемых реагентов. Имея в виду эту мы решили использовать $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в реакции этерификации ангидрида фталевой кислоты спиртами.

С этой целью для этерификации фталевого ангидрида мы выбрали пропилового, н-бутилового и бензилового спиртов.

Реакции с пропиловым и н-бутиловым спиртами показали что реакции протекают медленно и выход полученного продукта не превышает 65%, а реакция с бензиловым спиртом протекает более высоким выходом в отличие от предыдущих спиртов. Данные проведенных реакций приведены в таблице.

Таблица 1.

Результаты алкилирования фталевого ангидрида спиртами в присутствии $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатора

№	Соотношение реагентов фталевый ангидрид:спирт: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Продолжительность реакции (час)	Выход (%)		
			Пропиловый спирт	Бутиловый спирт	Бензиловый спирт
1	1:2:10 ⁻⁴	1	33	39	47
2	1:2:10 ⁻⁴	2	38	45	53
3	1:2:10 ⁻⁴	3	45	53	62
4	1:2:10 ⁻⁴	4	55	55	70
5	1:2:10 ⁻⁴	5	56	59	74
6	1:2:10 ⁻⁴	6	55	65	78
7	1:2:10 ⁻⁴	7	55	62	78

Результаты проведенных реакций показали, что $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ можно использовать в реакциях

этерификации в качестве катализатора. Уравнения реакций можно изобразить по следующему.

Известно, что $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ является кислотой Льюиса и легко координируется кислородному атому карбоксильной группы в молекуле фталевого ангидрида, в результате этого наблюдается дефицит

электронов в одной карбоксильной группе и наблюдается атака кислородного спирта. На основе выше указанных рассуждений механизм этой реакции можно изобразить по следующему.

Строение полученных веществ доказаны методом ИК-спектроскопией. Результаты исследования показали, что в реакциях этерификации протекает в присутствии солей железа, среди использованных спиртов более активным является бензиловый спирт.

Экспериментальная часть:

ИК-спектры сняты на спектрометре SPECORD-75IR и Avator 360 в таблетках KBr, спектры ЯМР ^1H – на “Unity 400plus (Varian)” в DMSO , CHCl_3 , внутренний стандарт – HMDSO.

Методика синтеза эфиров: в круглодонную колбу объемом 100 мл, снабженную аппаратом Дина-Старка и обратным холодильником помещали 0,01 моль фталеного ангидрида 0,02 мол соответствующего спирта, 10^{-4} моль $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатори и 10 мл бензола. Реакционную смесь нагревали до прекращения выделения воды. После окончания реакции из реакционной смеси отгоняли бензол и избыточную спирт. Оставшую отгоняли в вакууме

Дипропилфталат бесцветный маслянисты жидкость с темп. кип. 317°C (194 $^\circ\text{C}$ 20 мм.рт.ст.) ИК- спектре; в области 1599 см^{-1} , 3071 см^{-1} , 1470 см^{-1}

соответствующие дизамещенного араоматического ядра, в области 2900 см^{-1} $1380\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ $1380\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ полосы поглощения CH_3 -группы, 1731 см^{-1} полоса поглощения соответствующие сложным эфирам фталевой кислоты,

В ПМР-спектре 7,4 м.д. сигналы 4- и 5-атомов водорода в ароматическом ядре, 7,58 м.д. сигналы 3- и 5-атомов водорода в ароматическом ядре

Дибутилфталат бесцветная маслянистую жидкость, с темп. кип. 340°C (250°C при 20 мм рт. ст.) ИК- и ПМР спектры дибутилфталата аналогична с спектрами дипропилфталата.

Дибензилфталат бесцветные кристаллы с т.пл 45°C : в ИК- спектре наряду с вышеприведенными сигналами наблюдаются сигналы в области 1070 см^{-1} , 1450 см^{-1} , 3060 см^{-1} соответствующие монозамещенному ароматическому ядре, в ПМР спектре 4,3 м.д. наблюдаются колебания CH_2 группы и 7,2 м.д. колебания соответствующие монозамещенному ароматическому ядра.

Список литературы:

1. Патент Р.Ф. 2181307/ РИДЛЭНД Джон (GB); ХЕППЛВАЙТ Йэйн Весли (GB) Катализаторы этерификации. 2002
2. Junzo Otera, Toru Yanu, Atsua Kuvaluta, Hitosi Worani Nowel distannoxanecatalyzed transesterification and a new entry to α,β -unsaturated carboxilid acids// Tetrahedron Let. –Oxford, 1986 -№21(27)- P.2383-2386.
3. М.И. Силинг, Т.Н. Ларичева. Соединения титана как катализаторы реакций этерификации и перэтерификации.//Успехи химии. 65.(3) 1996 г. С.279-304.
4. Свирский К.С., Кунакова Р.В., Докичев В.А., Зайнуллин Р.А. Катализируемая PdCl_2 этерификация карбоновых кислот и перэтерификация сложных эфиров // Башкирский химический журнал. - 2010. - Т. 17. - №2. - С. 162-164.
5. М.В. Андрюхова, О.И. Рубан, И.Н. Мурыгина./ Определение дибутил-, бензилбутилфталатов и бутилгидроксианизола в природных и сточных водах. Ползуновский вестник № 4 Т.2 2015 С. 75-78.
6. Патент РУз. № IAP 02923. Способ получения бензилбензоата/ Таджимухамедов Х.С., Ахмедов К.Н., Холиков Т.С., Ражабова Х.А.// Б.И. – 2005- №6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ МАРГАРИНА ДЛЯ СЛОЕНОГО ТЕСТА****Рахимов Дилишод Пулатович**

ассистент кафедры «Технология пищевых продуктов», Ташкентский химико-технологический институт,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: rahimov1984@list.ru

Салижанова Шахнозахон Дилмурадовна

докторант, Ташкентский химико-технологический институт,
Узбекистан, г. Ташкент

Рузибаев Акбарали Турсунбаевич

канд. техн. наук, Ташкентский химико-технологический институт,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: akbar216@mail.ru

Ачилова Санобар Собировна

докторант, Ургенчский государственный университет,
Узбекистан, г. Ургенч

Санаев Эрмат Шерматович

ассистент кафедры «Технология пищевых продуктов», Ташкентский химико-технологический институт,
Узбекистан, г. Ташкент

DETERMINATION OF THE OPTIMAL TEMPERATURE REGIME DURING COOLING AND CRYSTALLIZATION IN THE PRODUCTION OF MARGARINE FOR A LAYERED PASTRY**Dilshod Rakhimov**

Assistant of the Department «Technology of food products», Tashkent Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent

Shaxnozaxon Salijanova

PhD student, Tashkent Chemical-Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

Akbarali Ruzibaev

PhD, Tashkent Chemical-Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

Sanobar Achilova

PhD student, Urgench State University,
Uzbekistan, Urgench

Ermat Sanayev

Assistant of the Department «Technology of food products», Tashkent Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В работе исследовано регулировка параметров кристаллизации на кристаллизаторе-комбинаторе путем изменения последовательности валов.

Определены оптимальные режимы конфигурации схем процесса кристаллизации при производстве маргарина для слоенного теста.

Выявлено что улучшилось консистенция маргарина, который удобен при раскатывании слоев теста.

ABSTRACT

In this work, the adjustment of crystallization parameters on a crystallizer-combinator by changing the sequence of shafts is studied.

The optimal configuration modes of the crystallization process schemes were determined in the production of margarine for puff pastry.

It was revealed that the consistency of margarine, which is convenient when rolling layers of dough, has improved.

Ключевые слова: маргарин, саломас, охлаждения, кристаллизация, слоеного теста, структурно-реологические свойства, твердой фазы.

Keywords: margarine, hydrogenated oil, cooling, crystallization, puff pastry, structural and rheological properties, solid phase.

В последнее время в республике Узбекистан развивается производства пищевых продуктов конкурентоспособных в мировом уровне. В целях развития современного производства введется модернизация пищевых производств, кондитерские, хлебопекарные заводы и в частности масложировые комбинаты. Для узбекистанцев мучные выпеченные изделия: торты, кексы, печенье – давно стали неотъемлемой частью повседневного рациона. Однако даже среди этих популярных продуктов питания можно выделить особую группу, спрос на которую не прекращает расти, – изделия из слоеного теста. И это неудивительно, ведь именно слойка может предложить бесконечное количество различных видов выпечки: самса, чебуреки, гумма, пирожки. По назначению слоеные изделия могут быть: хлебобулочными – «несладкая продукция, как правило, без начинки: булочки, слоеные конвертики, особенно круассаны»; кондитерскими – «кремовые и фруктовые торты и пирожные, слоеное печенье с начинкой или без начинкой»; кулинарными – «пирожки и пироги со всевозможными начинками» [1-3]. Основным отличием слоеного дрожжевого от слоеного бездрожжевого теста является подъем во время выпечки. Слоеное бездрожжевое тесто поднимается только за счет водяного пара [3].

Во время нагрева вода интенсивно кипит, вызывая образование водяного пара, что приводит к тому, что слои теста отделяются друг от друга из-за градиентов давления между средней камеры и самой заготовки, в то время как маргарин действует как изолирующий слой.

Качество жирового сырья и его правильная подготовка перед началом работы имеют особое значение. Саломас, масло растительное, в частности подсолнечное масло и пальмовое масло, а также эмульгатор, лецитин, соль, консервант, ароматизатор, лимонную кислоту, краситель и воду применяют в качестве основных компонентов в маргаринах для слоеного теста с массовой долей жира 70, 80-82% [6,7]. Маргарин должен быть достаточно пластичным, чтобы получить очень тонкие сплошные жировые пленки между слоями теста, при этом использование специальных маргаринов для слоения с высоким индексом твердости жира является предпочтительным [4-8]. Поэтому мы поставили перед собой цель: выработать необходимый температурный режим и добиться хорошей консистенции маргарина по рецептуре приведенной в табл 1.

Таблица 1.

Рецептура маргарина по рецептуре «Слойка-70%» для слоеного теста

Наименование компонентов	%	1т
Водорастворимая фаза		
Вода	99,098	296,56
Сорбат калия	0,167	0,5
Соль	0,334	1,0
Лимонная кислота	0,167	0,5
Ароматизатор SY732466	0,234	0,7
Итого	100,000	299,3
Жирорастворимая фаза		
Масло подсолнечное	91,980	91,98

Эмульгатор Palsgaard 0093	3,000	3
Эмульгатор Palsgaard 1117	2,000	2
Лецитин	3,000	3
Краситель В-каротин	0,020	0,020
Итого	100,000	100,000
Эмульсионная фаза		
Cargill масло пальмовое 43	43,000	430
Cargill масло пальмовое 39	12,000	120
Масло подсолнечное	5,044	50,44
Жирорастворимая фаза	10,000	100
Водорастворимая фаза	29,926	299,3
Ароматизатор SY732464	0,030	0,3
Итого	100,000	1000,00

В рецептуре слойки мы использовали следующие ингредиенты: жиры Cargill 39, 43; масло подсолнечное; эмульгаторы Palsgaard 0093, 1117; лецитин; сорбат калия; соль; лимонная кислота; краситель; ароматизаторы SY732464, SY732466. К этой рецептуре мы сначала пробовали применить режим стандартный на кристаллизаторе вал-1, пинроттор-1, вал-2, пинроттор-2. Однако с использованием этой конфигурации, не соответствовала требованиям консистенция маргарина.

Традиционные маргарины для слоеного теста имеют жирность 80-82%, хотя в нашем рецепте 70%,

и используются в кондитерской промышленности при производстве различных видов слоеных изделий. При этом маргарин должен обладать высокой пластичностью, позволяющей при раскатке теста получать равномерное распределение слоев теста и маргарина, обеспечивая «слоеную» структуру и высокие органолептические показатели.

Мы предлагали для этой рецептуры конфигурацию для кристаллизатора и ввели в программу необходимые параметры:

A₁ – вал первого охлаждения, A₂ – вал второго охлаждения, B₁ – первый пинроттор (декристаллизатор), B₂ – второй пинроттор.

Кристаллизатор-комбинатор представляет собой двухчастный аппарат и состоит из 4 цилиндров. В верхней части аппарата установлен блок цилиндров двухсекционного переохладителя, а в нижней части аппарата установлены два пинроттора для механической обработки. Каждый из цилиндров представляет собой теплообменник типа «труба в трубе» с теплоизоляцией. В первой внутренней трубе находится полый вал, куда подается горячая вода для предотвращения налипания маргариновой эмульсии, и она является рабочей камерой. На валу закреплены 12 ножей, и обычная частота вращения вала составляет от 50 до 500 об/мин. Пространство между двумя трубами занимает испарительная камера для охлаждающего агента – фреона, который подается через систему трубопроводов. Маргариновая эмульсия, охлаждаясь, кристаллизуется на поверхности внутренней трубы и снимается ножами. Температура эмульсии на выходе из второго цилиндра – от 9 до 11-14 °С.

Затем эмульсия поступает в кристаллизатор, где приобретает необходимую кристаллическую структуру требуемой консистенции: твердость, однородность и пластичность, необходимые при фасовке

маргарина. Основными узлами кристаллизатора являются две цилиндрические для фреоновой охлаждения, и последовательный стоящий пинроттор в которых маргарин обрабатывается механически и движется в сторону турбо кристаллизации и затем в фазовочный автомат. Компенсирующее устройство дозатор обеспечивает прерывистую подачу маргарина на фасование. Температура при этом повышается до 17-18 °С за счет теплоты кристаллизации.

Кристаллизация и рекристаллизация триглицеридов происходит при охлаждении маргариновой эмульсии. Кристаллизация и рекристаллизация являются сложными процессами и определяют консистенцию, пластичность и температуру плавления готовой продукции.

Твердые фракции в жировых основах мягких маргаринов представляют собой суспензию твердых триглицеридов в жидких при достаточно высоких температурах. Тогда содержание такой фракции невелико. По мере снижения температуры наименее растворимые высокоплавкие триглицериды кристаллизуются и начинают отделяться из расплава. При этом содержание твердой фракции увеличивается.

Тогда маргариновая эмульсия охлаждается, протекает сложный процесс кристаллизации. В основе

кристаллизации лежат явления полиморфизма, связанные с переходом менее устойчивых «метастабильных» низкоплавких кристаллических «а-форм» через промежуточные ромбические «Р-формы» к устойчивым «стабильным» высокоплавким кристаллическим структурам. Обычно «Р-формы» кристаллы жира присутствуют в мягких маргаринах. При этом из-за появления крупных кристаллов с более плотной упаковкой молекул, с высокой температурой плавления и плотностью «Р-формы» кристаллы отрицательно влияют на структурно-реологические свойства мягких маргаринов. Интенсивное перемешивание и длительная механическая обработка (при кристаллизации маргариновой эмульсии в

действии с механической обработкой) после глубокого охлаждения эмульсии обеспечивают однородную пластичную структуру мягких маргаринов и образование мелкодиспергированных кристаллов твердой фазы. Твердая и жидкая фракции жировой основы распределяются равномерно. А также готовый продукт не теряет текучести при наливке в фольгу, усваивает пластичную консистенцию, сохраняющуюся длительное время при температурах 9-11°C. Нарушение режимов кристаллизации и охлаждения относятся к числу недостатков маргаринов, которые невозможно устранить механической обработкой [7].

В таблице 2 приведен режим:

Таблица 2.

Температурный режим на кристаллизаторе

Кон- фи- гура- ция валов	Q, h/l	P.bar	Входящая и выходящая температуры по валам								T _п	T _о	T _к	n, об/мин n ₁ ,n ₂ ,n ₃
			A ₁		B ₁		A ₂		B ₂					
			t ₁	t ₂	t ₁	t ₂	t ₁	t ₂	t ₁	t ₂				
A ₁ -B ₁ - A ₂ -B ₂	2150	20	47	21	19	25,2	26	28	27	9	79	47	26	200, 230, 240
A ₁ -B ₁ - A ₂	2250	19	45	19	19	25	16	9	-	-	80	45	27	190, 230, 250
A ₁ -B ₁ - B ₂ -A ₂	2250	23	50	20	20	27,2	30,7	10	27,2	30,7	80	50	28,7	225, 225, 250

Примечание: Q – производительность насоса высокого давления

В таблице 2 на третьей строке указаны результаты, которые мы хотели получить. С этой конфигурацией мы добились оптимального режима для приготовления слойки с использованием 70%-ного маргарина.

Достоинство данной рецептуры состоит в том, что продукт обладает высокой пластичностью в широком интервале температур. Удобен при раскатыва-

нии слоев теста, уменьшает эффект образования комков и выкрашивания в готовом изделии. Подходит для полностью автоматизированных и полуавтоматизированных линий. Придает слоеным изделиям сливочный вкус и аромат, золотистый цвет. Не обтекает при расстойке и остается пластичным при охлаждении между этапами раскатки. Уникален: требует незначительное количество муки на подпыл слоев. Идеален для работы.

Список литературы:

1. Джахонгирова Г.З., Турсунходжаев П.М. Современное состояние вопроса физиологически функциональной значимости хлеба в рационе питания населения и алиментарно-зависимые заболевания // Хлебопродукты. – 2016. – № 2. – С. 21-28.
2. Исследование переработки соевого масла и использование его при производстве маргарина / Ш.Д. Салиджанова, А.Т. Рузibaев, Ботирова М.Н., С.Ж. Шавкатов // Universum: Технические науки. – 2018. – № 12 (57). – С. 67-72
3. Ларионова Е.П., Хабарова Е.В. Исследование влияния рецептурных ингредиентов на потребительские качества слоеных изделий // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: 4-я Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием: материалы. – Бийск: Изд-во Алтайский государственный технический университет, 2011. – С. 345–347.

4. О'Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение. – СПб.: Профессия, 2007. – С. 744.
5. Рузibaев А.Т., Кадиров Ю.К. Интенсификация процесса гидрогенизации растительных масел // Химия и химическая технология. – 2015. – № 4. – С. 74-78.
6. Рузibaев А.Т., Салиджанова Ш.Д. Исследования процесса получения маргарина на основе местного жирового сырья // Universum: технические науки. – 2017. – 10 (43). – С. 9-11.
7. Руководство по технологии получения и переработки растительных масел и жиров. Производство маргариновой продукции, майонеза и пищевой горчицы / Под общ. науч. ред. д-ра техн. наук проф. А.Г. Сергеева. – Ленинград, 1977. – Т. 3. – Кн. 2. – С. 351.
8. Intensification of the hydrogenation process of vegetable oils with effective methods of detoxication of catalyst
9. A.T. Ruzibayev, Y Kadirov, D.P. Rahimov. European Applied Sciences. 2015. No. 5. P. 58-61.

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА С МАРГАНЕЦ И МОЛИБДЕН СОДЕРЖАЩИМ КАТАЛИЗАТОРОМ

Файзуллаев Нормурот Ибодуллаевич

*д-р техн. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии химического факультета
Самаркандского государственного университета,
Узбекистан, г. Самарканд
E-mail: fayzullayev72@inbox.ru*

Турсунова Наргиза Самаритдиновна

*ассистент кафедры неорганической химии и материаловедения химического факультета
Самаркандского государственного университета,
Узбекистан, г. Самарканд
E-mail: t-nargiza2019@mail.ru*

KINETICS OF THE CATALYTIC REACTION OF METHANE DIMERIZATION WITH MANGANESE AND MOLYBDENUM-CONTAINING CATALYST

Normurot Fayzullayev

*doctor of technical Sciences, Professor, Department of physical and colloidal chemistry, faculty of chemistry,
Samarkand state University,
Uzbekistan, Samarkand*

Nargiza Tursunova

*assistant, Department of inorganic chemistry and materials science, faculty of chemistry,
Samarkand state University,
Uzbekistan, Samarkand*

АННОТАЦИЯ

В данной работе исследована кинетика каталитической димеризации метана с катализатором состава $(\text{Na}_2\text{MoO}_4)_x \cdot (\text{Mn}_2\text{O}_3)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$.

Установлено, что контактный газ на выходе из реактора содержит: C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CO и CO_2 . Продукты реакции определяли методом газовой хроматографии. Установлено, что при неизменном объеме катализатора с уменьшением объема реактора выход этилена уменьшается, а этана возрастает. Это означает, что димеризация метана на поверхности катализатора, а также превращения этана в этилен в свободном объеме реактора осуществляется без участия катализатора и кислорода.

В процессе исследования были выявлены феноменологические модели реакции димеризации метана, и на основании экспериментальных данных рассчитаны параметры Аррениуса.

ABSTRACT

In this paper, the kinetics of catalytic dimerization of methane with a catalyst composition is investigated $(\text{Na}_2\text{MoO}_4)_x \cdot (\text{Mn}_2\text{O}_3)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$.

The contact gas after the reactor was found to contain: C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CO and CO_2 . The reaction products were determined by gas chromatography. It has been proved that at a constant volume of the catalyst with a decrease in the volume of the reactor, the yield of ethylene decreases and ethane increases. This means that dimerization of methane on the catalyst surface and the conversion of ethane to ethylene in the free volume of the reactor is carried out without catalyst and oxygen.

Phenomenological models of methane dimerization reaction were revealed in the process of research, Arrhenius parameters were calculated on the basis of experimental data.

Ключевые слова: метан, этан, этилен, окислительная димеризация, катализатор, кинетические уравнения, энергия активации, модель, константа скорости.

Keywords: methane, ethane, ethylene, oxidative dimerization, catalyst, kinetic control, activation energy, model, velocity constant.

Введение

В настоящее время получение C_2 -углеводородов, и, прежде всего, этилена, с использованием реакции каталитической димеризации метана остаётся весьма актуальной. Для осуществления этого каталитического процесса в качестве катализаторов обычно применяются оксиды различных элементов и сложные композиции на их основе [1,2]. При этом катализаторы на основе соединений щелочных и щелочно-земельных металлов, содержащих в составе оксид марганца проявляют высокую каталитическую активность [3-4].

Исследование механизма гомогенно-гетерогенной каталитической реакции димеризации метана показывает, что атомарный кислород, находящийся в дефектах кристаллической решетки катализатора, преобразует молекулы CH_4 в метил радикалы $\dot{C}H_3$, которые рекомбинируются с образованием C_2H_6 .

Образующийся C_2H_6 также каталитически способен превращаться в этилен [6-8]. Технология получения этилена из метана по этой технологии требует от

исследователей создания и изучение свойств новых высокоэффективных и дешевых катализаторов [9-10].

Целью данного исследования является изучение каталитических свойств катализатора состава $(Na_2MoO_4)_x \cdot (Mn_2O_3)_y \cdot (ZrO_2)_z$, полученного методами «золь-гель» технологии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование каталитического процесса димеризации метана проводили с использованием установки, схема которой представлена на рисунке 1. Установка включала реактор проточного типа из кварцевой трубки длиной 650 мм и диаметром 11 мм, частично заполненной гранулированным $(Na_2MoO_4)_x \cdot (Mn_2O_3)_y \cdot (ZrO_2)_z$ катализатором с размером гранул 0,25-0,5 мм.

Газовая смесь, состоящая из метана, кислорода и аргона, подавалась на вход реактора, и контактировала с катализатором, разогретым до 750-850 °С.

Варьировалось объемное соотношение ингредиентов газовой смеси $CH_4 : O_2 : Ar$.

Рисунок 1. Схема лабораторной установки для проведения окислительной димеризации метана

1-газометр; 2-приёмник; 3-трубчатая печь; 4-катализатор; 5-насадка; 6-термопара; 7-вольтметр; 8-кварцевый реактор; 9-автотрансформатор; 10-сместитель; 11-реометр; 12-источник метана; 13-компрессор; 14-источник инертного газа (гелий).

Анализ газовой смеси на входе и выходе из реактора проводили газохроматографическим методом с использованием газовых хроматографов марок «Газохром 3101» и «Цвет 100, модель 105» с термокатализатором (ТК) и теплопроводным (ДТП) детекторами, соответственно. Стальная хроматографическая колонка длиной 100 см и диаметром 0,3 см заполнена активированным углем и была термостатирована при 100°C. В качестве газа носителя использовали особо чистый аргон со скоростью протекания 35 см³/мин.

Калибровку хроматографа проводили по искусственной модельной смеси, состав которой был максимально приближен к составу природного газа, используемого в эксперименте.

Для количественного определения компонентов газовой смеси, полученной в результате каталитической реакции, был применен метод абсолютной градуировки (калибровки) и установлены поправочные коэффициенты для детектора по теплопроводности (ДТП).

С этой целью для каждого компонента смеси был построен график зависимости площади хроматографического пика (S) от объема (V) газообразного вещества [12]. На основании этих расчетов для каждого компонента был установлен поправочный коэффициент. Объемная концентрация каждого компонента в образце рассчитывалась по формулам:

$$V_i = \frac{k_i S_i}{V} \cdot 100\% \text{ и } k_i = \frac{V_i}{S_i},$$

где V_i - объем i -го компонента; k_i - поправочный коэффициент i -го компонента; V - общий объем смеси; S_i - площадь пика i -го компонента.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Газохроматографические исследования показали, что качественный состав газовых смесей на входе и на выходе из реактора содержит метан, азот, низшие предельные и непредельные углеводороды. Типичная хроматограмма реакционной смеси представлена на рисунке 2.

Рисунок 2. Типичная хроматограмма реакционной смеси, полученная при выбранных условиях

Для установления кинетических закономерностей каталитического преобразования CH_4 в C_2 -углеводороды проводили количественное определение содержания этилена и этана в газовой смеси на выходе из реактора при использовании катализаторов различного состава. Исходя из полученных данных, оценивали каталитическую эффективность катализатора и конверсии метана.

В таблице 1 приведены результаты этого эксперимента.

Таблица 1.

Результаты оценки каталитической активности изученных систем

№	Катализатор	Конверсия метана, %	Селективность C_2 -углеводородов, %	Выход C_2 -углеводородов, %
1	$\text{PbO-SnO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	4,2	34,0	1,4
2	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	23,8	42,0	10,0
3	$4\%\text{NaCl-L}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	31,0	32,3	10,0
4	$13\%\text{NaCl-17}\%\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$	26,6	28,6	7,6
5	$4\%\text{NaCl-10}\%\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$	30,0	36,0	10,8
6	$4\%\text{Na-10}\%\text{Mn-O}/\text{SiO}_2$	20,1	34,8	7,0
7	$4\%\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-10}\%\text{Mn-O}/\text{SiO}_2$	39,6	47,1	18,6
8	$(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x(\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y(\text{ZrO}_2)_z$	52,6	81,4	42,8

Из таблицы видно, что наибольшую каталитическую активность, проявляющуюся в эффективности конверсии метана, показал предлагаемый нами катализатор состава $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x(\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y(\text{ZrO}_2)_z$.

В связи с этим дальнейшие наши исследования были направлены на оптимизацию мольного состава

газовой смеси, подаваемой в зону катализатора и условий протекания (температурный режим) каталитического процесса.

Результаты эксперимента представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Зависимость конверсии метана и селективности C₂-углеводородов от мольного соотношения CH₄:O₂ и температуры

T, °C	$n_{CH_4}^0$, моль/с	$n_{O_2}^0$, моль/с	Конверсия метана, %	Выход, %				
				C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆
800	0,27	0,09	73,0	12,8	14,8	3,1	24,7	0,03
700	0,27	0,09	70,0	10,2	11,9	3,4	18,5	0,07
750	0,27	0,09	70,9	11,4	9,7	3,1	22,7	0,16
800	0,30	0,12	56,2	11,1	31,7	2,2	12,2	0,08
700	0,30	0,12	48,1	10,8	17,9	2,7	8,72	0,05
750	0,30	0,12	54,4	10,1	27,8	3,9	10,6	0,07
800	0,40	0,20	48,3	11,4	11,3	2,8	17,8	0,07
700	0,40	0,20	43,2	10,1	15,2	3,2	12,8	0,02
750	0,40	0,20	45,0	8,42	15,0	3,0	16,4	0,07
800	0,35	0,23	46,8	10,1	8,7	4,1	13,9	0,03
700	0,35	0,23	42,7	15,9	17,5	2,5	6,84	0,09
750	0,35	0,23	44,1	13,7	16,0	2,6	12,7	0,13

Из полученных результатов следует, что оптимальным температурным режимом для получения целевого продукта – этилена является 750 - 800°C при этом скорость подачи ингредиентов газовой смеси в контактную зону должна составлять 0,30 моль/сек и 0,12 моль/сек для метана и кислорода, соответственно.

Представлял практический интерес установление зависимости выхода этилена и этана от свободного объема реактора. Для этого был осуществлен эксперимент с трубчатым реактором различной длины, но с постоянным объемом, заполненным катализатором.

Результаты эксперимента приводятся в таблице 3.

Таблица 3.

Результаты исследование на реакторе различных свободного объема после слоя катализатора

T, °C	$n_{CH_4}^0$, моль/с	$n_{O_2}^0$, моль/с	Выход, %			
			$V_{\text{своб.объем}}=45 \text{ см}^3$; $V_{\text{кат}}=0.5 \text{ см}^3$		$V_{\text{своб.объем}}=25 \text{ см}^3$; $V_{\text{кат}}=0.5 \text{ см}^3$	
			C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
800	0,312	0,267	15,4	17,1	26,2	5,3
800	0,402	0,2671	12,49	14,9	22,69	4,7
800	0,402	0,267	12,49	14,9	22,69	4,7
800	0,402	0,244	12,26	14,1	22,16	4,2
800	0,402	0,267	12,49	14,9	22,69	4,7
800	0,267	0,178	12,49	14,9	22,69	4,7
800	0,535	0,443	14,69	16,8	26,59	4,9
800	0,535	0,343	12,78	14,6	22,88	4,5
800	0,535	0,343	12,78	14,6	22,88	4,5
800	0,535	0,312	11,67	13,8	21,77	3,7

Из таблицы видно, что при неизменном объеме слоя катализатора при уменьшении свободного объема реактора выход этилена понижается, а выход этана возрастает. Этот эффект объясняется малым объемом реактора, и как следствие, уменьшение времени контакта.

На основании вышесказанного следует вывод: димеризация метана в этан осуществляется на поверхности катализатора. В этом случае кислород активного центра катализатора, взаимодействуя с молекулой метана, образует кислород-углеродный комплекс $[Z \cdot OCH_3]$, где Z-активный центр катализатора. Образующийся комплекс взаимодействует с молекулой метана, конверсируя его в этан. Однако, в свободном объеме реактора этан переходит в этилен.

Для определения энергии активации процесса различных интервалов температур применяли метод наименьших квадратов. Конверсии метана и селективность C₂-углеводородов рассчитывали по полученным кинетическим параметрам.

Таблица 4.

Параметры Аррениуса, рассчитанные на основе кинетических закономерностей реакции димеризации метана и опытных данных

№	Реакция уравнения	Кинетическое уравнение	Е _а , кДж/моль
1	$2\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	$W_1 = k_1 \cdot P_{\text{CH}_4}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}$	49,86
2	$\text{C}_2\text{H}_6 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$W_2 = k_2 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}$	41,42
3	$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$W_3 = k_3 \cdot P_{\text{CH}_4}^2 \cdot P_{\text{O}_2}$	51,35
4	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$W_4 = k_4 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_6}$	41,46
5	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$W_5 = k_5 \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{O}_2}^2$	44,85
6	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	$W_6 = k_6 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{O}_2}^2$	71,45
7	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	$W_7 = k_7 \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{O}_2}$	92,11
8	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	$W_8 = k_8 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2$	74,6
9	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$W_9 = k_9 \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}$	26,47
10	$\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$W_{10} = k_{10} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{O}_2}^3$	57,59
11	$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$	$W_{11} = k_{11} \cdot P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}$	27,23
12	$\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 5\text{H}_2$	$W_{12} = k_{12} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}$	74,6

Как видно из данных таблицы 4, образование этана из метана по отношению к метану является реакцией 2-го порядка (см. реакция №1).

ВЫВОДЫ

Изучен процесс каталитической димеризации метана с использованием катализаторов на основе солей щелочных и щелочно-земельных металлов, содержащих в своем составе оксиды молибдена и марганца.

Установлено, что каталитическая конверсия метана осуществляется на поверхности катализатора, адсорбировавшего кислорода с образованием активного комплекса $[\text{ZOCH}_3]$.

Показано, что каталитическая конверсия метана может сопровождаться как образованием этана, так и

этилена. При этом в свободном объеме реактора увеличивается доля этилена по сравнению с этаном, что допускает протекание реакции образования этилена уже без кислорода и катализатора.

Проведена оптимизация каталитического процесса димеризации метана, показавшая, что процесс должен протекать при температуре 750–800°C при контролируемой скорости подачи реакционной смеси газов в зону катализатора 0,3 моль/сек CH_4 и 0,12 моль/сек O_2 .

Составлены феноменологические уравнения кинетики каталитической реакции димеризации метана и рассчитаны константы скорости и параметры Аррениуса.

Список литературы:

1. Ломоносов В.И., Усманов Т.Р., Синев М.Ю., Бычков В.Ю. Закономерности окисления этилена в условиях реакции окислительной конденсации метана // Кинетика и катализ. -2014. -Т. 55.- № 4. -С. 498–505.
2. Fayzullayev.N.I. Catalytic Oxicondensation of Methane // International Journal of Chemical and Physical Science. – 2015. - V. 4. - N 2. – P. 49-54.
3. Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю., Пешнев Б.В., Арутюнов В.С. Влияние газовой среды и гетерогенных факторов на газофазный окислительный крекинг этана // Кинетика и катализ. -2013. -Т. 54. -№ 4. -С. 413–419.
4. Ломоносов В.И., Гордиенко Ю.А., Синев М.Ю. Кинетические закономерности окислительной конденсации метана в присутствии модельных катализаторов // Кинетика и катализ. 2013. -Т. 54. - № 4. - С.474–486.
5. Ломоносов В.И., Синев М.Ю. Механизм и кинетика процесса окислительной конденсации метана // Кинетика и катализ. 2016. -Т. 57.- № 5. -С. 652–684.
6. Aseem A., Jeba G.G., Conato M.T., Rimer J.D., Harold M.P. Oxidative Coupling of Methane over Mixed Metal Oxide Catalysts: Steady State Multiplicity and Catalyst Durability // Chemical Engineering Journal. 2018. –P.132-143.
7. Elkins T.W., Roberts S.J., Hagelin-Weaver H.E. Effects of Alkali and Alkaline-Earth metal Dopants on Magnesium Oxide Supported Rare-Earth Oxide Catalysts in the Oxidative Coupling of Methane // Applied Catalysis, A: General. 2016. –P.175-190.

8. Liang W., Sarsani S., West D., Mamedov A., Lengyel I., Perez H., Lowrey J. Performance Improvement for a Fixed-Bed Reactor with Layered Loading Catalysts of Different Catalytic Properties for Oxidative Coupling of Methane // Catalysis Today. - 2018.-P. 60-66.
9. Sarsani S., West D., Liang W., Balakotaiah V. Autothermal Oxidative Coupling of Methane with Ambient Feed Temperature // Chemical Engineering Journal. - 2017, 328. – P. 484-496.
10. Siang T.J., Danh H.T., Singh S., Truong Q.D., Setiabudi H.D., Vo D.V.N. Syngas Production from Combined Steam and Carbon Dioxide Reforming of Methane over Ce-modified Silica-supported Nickel Catalysts // Chemical Engineering Transactions. - 2017, 56. - P.1129-1134.
11. Fayzullayev N.I., Tursunova N.S. Marganes saqlovchi katalizatorlarda metandan etilen olish // Химия и химическая технология. - 2018, №1. -С.24-28.
12. Царев Н.И., Царев В.И., Катраков И.Б. Практическая газовая хроматография. – Барнаул, 2000.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 12(66)
Декабрь 2019

Свидетельство о регистрации СМИ: ПИ № ФС 77 – 66239 от 01.07.2016
Свидетельство о регистрации СМИ: ЭЛ № ФС 77 – 55878 от 07.11.2013

Подписано в печать 05.12.19. Формат бумаги 60x84/16.
Бумага офсет №1. Гарнитура Times. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 6,75. Тираж 550 экз.

Издательство «МЦНО»
123098, г. Москва, улица Маршала Василевского, дом 5, корпус 1, к. 74
E-mail: mail@7universum.com
www.7universum.com

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета в типографии «Allprint»
630004, г. Новосибирск, Вокзальная магистраль, 3