UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

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

Выпуск: 11(77)

Ноябрь 2020

Часть 2

Москва
2020

УДК 54+57
ББК 24+28
U55

Главный редактор:

Ларионов Максим Викторович, д-р биол. 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 Владислав Олегович, д-р хим. наук;
Козьминых Елена Николаевна, канд. хим. наук, д-р фарм. наук;
Кунавина Елена Александровна, канд. хим. наук;
Левенец Татьяна Васильевна, канд. хим. наук;
Муковоз Пётр Петрович, канд. хим. наук;
Рублева Людмила Ивановна, 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. – № 11(77). Часть 2. М., Изд. «МЦНО», 2020. – 48 с. – Электрон. версия печ. публ. – <http://7universum.com/ru/nature/archive/category/1177>

ISSN : 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2020.77.11-2

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2020 г.

Содержание

Органическая химия	4
ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕСС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОРФОЛИНА С ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОМ	4
Жумаев Жаббор Хамрокулович Шарипова Насиба Уктамовна	
СИНТЕЗ 5-ГИДРОКСИ-5-МЕТИЛГЕКС-3-ИНОВОЙ КИСЛОТЫ	8
Журабоев Фозилжон Мамасолиевич Нурмонов Сувонкул Эрхонович	
СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ ПРИ УЧАСТИИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА ИЗ ОДНОАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ СОДЕРЖАЩИХ АРИЛОВУЮ ГРУППУ	11
Назаров Шомурод Ахмедов Вохид Олимов Бобир Садулло Ҳайтов	
ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА, ТЕМПЕРАТУРЫ И РАСТВОРИТЕЛЯ НА СИНТЕЗ И ВЫХОД ПРОДУКТА РЕАКЦИИ С ВИНИЛОВЫМ ЭФИРОМ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА	16
Рахматов Марат Салимович	
ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ СОРТОВ ДЫНИ ПРИ ИК-КОНВЕКТИВНОЙ СУШКЕ	21
Тухтаев Шухрат Кудратович Самадов Отабек Бахриддин угли Чориев Абдусаттар Жураевич Додаев Кучкор Одилович Ахраров Умид Бакирович Абдуназаров Кенжаполвон Абдунаби угли Саидахмедов Саидахмат Сайидамин угли	
ИЗВЛЕЧЕНИЕ КРАСЯЩИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПОРОШКА БАЗИЛИКА, ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРО-И МАКРОЭЛЕМЕНТНОГО, УГЛЕВОДНОГО И ВИТАМИННОГО СОСТАВА ЭКСТРАКТА	26
Усмонжоновна Хулкар Умаркуловна Атхамова Саида Кудусовна Додаев Кучкор Одилович	
СИНТЕЗ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА И ЦИКЛОГЕКСАНОНА	30
Юсупова Лола Азимовна Нурмонов Сувонкул Эрхонович Эргашев Ёркин Тулкин угли	
ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НИЗКОЙ ЧАСТОТЫ (ЭМП НЧ) В ПРОИЗВОДСТВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ИНГРЕДИЕНТОВ	34
Мухамадиев Баходир Темирович Садикова Машхура Идиллоевна	
Физическая химия	37
КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АЛКИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ	37
Рашидова Камила Хамидовна Акбаров Хамдам Икрамович	
ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КРИОСЕПАРАЦИИ И КРИОСУБЛИМАЦИИ	41
Рузиева Комила Эрназаровна Мухамадиев Баходир Темурович	
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ И ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ Н-ГЕКСАНА В ЦЕОЛИТЕ HZSM-5	44
Якубов Йулдош Юсупбоевич Рахматкариева Фируза Гайратовна	

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕСС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОРФОЛИНА
С ВИНЛАЦЕТИЛЕНОМ**Жумаев Жаббор Хамрокулович***ассистент кафедры «Химия»,
Бухарский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: jabbor.jumayev@mail.ru***Шарипова Насиба Уктамовна***ассистент кафедры «Химия»,
Бухарский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Бухара*INFLUENCE OF SOLVENTS ON THE INTERACTION
OF MORPHOLINE WITH VINYL ACETYLENE**Jabbor Jumaev***Assistant of the Department of Chemistry,
Bukhara Engineering Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Bukhara***Nasiba Sharipova***Assistant of the Department of Chemistry,
Bukhara Engineering Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

В статье исследуется влияние растворителей и температуры на реакцию взаимодействия морфолина с винилацетиленом в щелочной среде. Был выбран альтернативный вариант растворителя для этой реакции. В качестве катализатора использовали КОН.

ABSTRACT

The article examines the influence of solvents and temperature on the reaction of interaction of morpholine with vinyl acetylene in an alkaline medium. An alternative variant of the investigated solvent was chosen for this reaction. KOH was used as a catalyst.

Ключевые слова: ДМФА, ДМСО, КОН, N-морфолинбутадиен-2,3, катализатор, морфолин, винилацетилен, алленизация, нуклеофильный, растворитель, щелочная среда.

Keywords: DMF, DMSO, KOH, N-morpholinebutadiene-2,3, catalyst, morpholine, vinylacetylene, allenization, nucleophilic, solvent, alkaline medium.

Введение

Известно из патентных исследований [2], что гетероциклические вторичные алифатические амины считаются соединениями, обладающими сильными основными свойствами. Поэтому аллены образуются, когда вторичные амины взаимодействуют с винилацетиленом под высоким давлением в щелочной среде.

Морфолин участвует в большинстве реакций, характерных для вторичных аминов. Из-за наличия

в структуре атома кислорода, оттягивающего электронную плотность от атома азота, морфолин менее нуклеофилен, чем структурно подобный вторичный амин, такой как пиперидин, который обычно используется для производства енамина [3]. Морфолин широко используется в органическом синтезе. Например, он является строительным блоком при приготовлении антибиотика линезолида, противоракового препарата гифитиниба и анальгетика-декстроморамида. Низкая себестоимость морфолина, его полярность и свойства растворителя для химических

реакций позволяют его использовать не только в научных исследованиях, но и в химической промышленности. Морфолин известен как ингибитор биосинтеза эргостерола, производные которого используются в качестве сельскохозяйственных фунгицидов для обработки зерновых [4].

Применение высокоосновных каталитических сред, разработка новых принципов повышения реакционной способности нуклеофильных реагентов наряду с осуществлением важных реакций в присутствии винилацетилена приводят к созданию новых синтетических методов синтеза [1].

Цель исследования

Изучить влияние различных растворителей в реакции синтеза N-морфолинбутадиена-2,3. Выбор оптимального из вариантов в зависимости от выхода продукта.

Материалы и методы исследований

Реакцию алленизации морфолина в системах с высоким содержанием основания проводили в трехгорловой колбе, в которой были установлены:

термометр, мешалка и трубка для подачи винилацетилена. Трехгорловую колбу поместили на регулируемый нагреватель. В начале реакции в колбу наливали смесь из 2,55 г КОН (15 % по массе морфолина) и 50 мл ДМСО, смесь перемешивали и нагревали при 97–100 °С, затем охлаждали до 35 °С, после чего добавляли 16,98 мл (0,2 моль) морфолина, нагревали, при достижении 60 °С через смесь пропускали винилацетилен. Через 4 ч процесс образования останавливали, смесь охлаждали, после чего из реакционной смеси перегонкой убирали растворитель, затем смесь экстрагировали эфиром, сушили сульфатом натрия и добавляли в нее ингибитор гидрохинона.

После анализа полученной смеси было определено, что точка плавления полученного вещества, была приблизительно равна точке плавления N-морфолинбутадиена-2,3. Это указывает, что полученное вещество – N-морфолинбутадиена-2,3. Выход продукта – 6,4 г – 23 %.

Результаты исследования и обсуждение

Изучено влияние растворителей на реакцию взаимодействия морфолина с винилацетиленом. Процесс продолжался 4 ч. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Влияние растворителя на процесс алленизации морфолина (продолжительность реакции – 4 ч)

№	Природа растворителя	Температура реакции, °С	Количество катализатора КОН, % (по отношению к массе морфолина)	Выход N-морфолинбутадиена-2,3, %
1	–	55–60	15	2
2	H ₂ O	55–60	15	18
3	ДМФА	55–60	15	9
4	ДМСО	55–60	15	23

Результаты исследования показывают, что растворитель оказывает значительное влияние на реакцию алленизации морфолина, то есть без участия растворителя образуется N-морфолинбутадиена-2,3 с выходом 2 %, а при тех же условиях, но в присутствии растворителя ДМСО выход продукта составляет уже 23 %. Для изучения влияния природы растворителя на реакцию в процессе использовали растворитель ДМФА в интервале температур 55–60 °С с содержанием катализатора 15 % (по отношению к массе морфолина). При этом выход продукта составил 9 %.

Результаты влияния природы растворителя на реакцию алленизации морфолина в виде количественного выхода продуктов даны в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что наиболее активным из используемых растворителей в процессе реакции алленизации в щелочной среде является растворитель ДМСО по сравнению с другими. Это связано с тем, что биполярный – апротонный растворитель не только образует сильно щелочную систему с катализатором, увеличивая его срок действия, но и ускоряет нуклеофильное связывание промежуточного соединения – морфолината калия с винилацетиленом.

Рисунок 1. Кинетика процесса алленизации морфолина в присутствии различных растворителей (содержание KOH – 15 %, температура – 60 °C): 1 – без растворителя; 2 – с участием ДМФА; 3 – в растворе ДМСО

На основании анализа экспериментальных результатов можно сказать, что N-морфолинбутадиен-2,3 может образоваться без участия апротонных диполярных растворителей, но в этом случае его содержание в продукте очень низкое (2 %). В растворителе ДМФА выход продукта составил 9 % при температуре процесса 60 °C, а продолжительности реакции – 4 ч. Замена растворителя на ДМСО привела к значительному увеличению выхода N-морфолинбутадиен-2,3. В растворителе ДМСО при тех же условиях выход продукта составил 23 %. Зависимость увеличения выхода продукта (%) от типа растворителя и времени реакции графически изображена на рис. 1.

Известно, что процессы алленизации гетероциклических аминов происходят при гораздо более высоких температурах. Поэтому важно изучить влияние температуры на такие процессы. Кроме этого, необходимо изучать влияние атмосферного давления на процесс алленизации морфолина при гомогенных условиях в высокоосновных системах (KOH-ДМСО и KOH-ДМФА).

Для измерения влияния температуры на процесс алленизации использовался интервал температур от 40 до 70 °C, продолжительность реакции – от 2 до 8 ч.

Максимальный выход продукта – около 31,7 % – был получен при реакции гомогенизации морфолина алленированием: температура – 70 °C, продолжительность – 4 ч, количество катализатора (KOH) – 15 %.

Выводы

В заключение можно сказать, что процесс алленизации морфолина зависит от природы и температуры растворителя. По результатам наших экспериментов было обнаружено, что из альтернативных вариантов растворителей наиболее эффективным по процентному выходу продукта оказался растворитель ДМСО. После растворения в нем морфолина реакции продолжались в течение 4 ч при 70 °C, после окончания реакции был получен продукт с выходом около 32 %. Но когда температура превышала 80 °C, выход продукта снижался. Следовательно, для комбинации морфолина и винилацетилена при атмосферном давлении в растворителе ДМСО при температуре около 70–75 °C в присутствии катализатора KOH образуется N-морфолинбутадиен-2,3 с выходом 32–34 %. В общем виде реакцию можно описать следующим образом.

Список литературы:

1. Олимов Б.Б., Ахмедов В.Н. Винацетиле асосида фенолларнинг винил эфирлари синтези. “Замонавий ишлаб чиқаришнинг муҳандислик ва технологик муаммоларини инновацион ечимлари” Халқаро илмий анжуман материаллари. – Бухоро, 2019. – Б. 37–39.
2. Способ получения N-винилпирролидона // Патент России № 198339. 1967. Бюл. № 14 / Шостаковский М.Ф., Сидельковская Ф.П., Кононов Н.Ф., Заруцкий В.В. [и др.].
3. Lindsay Smith J.R., McKeer L.C., Taylor J.M. 4-Chlorination of Electron-Rich Benzenoid Compounds: 2,4-Dichloromethoxybenzene // Org. Synth.; Coll. – 1993. – Vol. 8: 167.
4. Silversmith F.E., Nickon A. Organic Chemistry // Modern Coined Terms and Their Origins Elsevier Science. – 2013. – P. 313.

СИНТЕЗ 5-ГИДРОКСИ-5-МЕТИЛГЕКС-3-ИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Журабоев Фозилжон Мамасолиевич*докторант Национального университета Узбекистана,
Республика Узбекистан, г.Ташкент
E-mail: jfm_75@mail.ru***Нурмонов Сувонкул Эрхонович***д-р тех. наук, профессор
Национального университета Узбекистана,
Республика Узбекистан, г.Ташкент
E-mail: nurmonov_se@mail.ru*

SYNTHESIS OF 5-HYDROXY-5-METHYLHEX-3-INIC ACID

Juraboev Foziljon*doctoral student
of the National University of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent***Nurmonov Suvonkul***Doctor of Sciences, Professor
of the National University of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В статье описан синтез 5-гидрокси-5-метилгекс-3-иновой кислоты на основе монохлоруксусной кислоты с ацетиленовым спиртом и описаны квантово-химические свойства полученного вещества. Была продемонстрирована роль триэтиламина в этом процессе.

ABSTRACT

The article describes the synthesis of 5-hydroxy-5-methylhex-3-yne based on monochloroacetic acid with acetylene alcohol and describes the quantum-chemical properties of the resulting substance. The role of triethylamine in this process has been demonstrated.

Ключевые слова: ацетиленовый спирт, монохлоруксусная кислота, триэтиламин, хлорид меди (I), квантово-химические расчеты, электронная плотность.

Keywords: acetylene alcohol, monochloroacetic acid, triethylamine, copper I-chloride, quantum-chemical calculation, electron density.

Введение. В связи с особенностями строения полифункциональных соединений ацетилена и их широким спектром биологического действия, существует интерес к исследованиям, направленных на создание лекарственных (в виде универсальных блок-синтонов) и сельскохозяйственных препаратов с помощью тонкого органического синтеза. Интерес к таким соединениям обусловлен тем, что сильный акцептор электронов рядом с тройной связью резко увеличивает его электрофильность, позволяя реакциям нуклеофильного связывания, характерным для ацетиленов, протекать с высокой эффективностью и стереоселективностью в очень мягких условиях, даже без использования катализаторов и реагентов с высоким содержанием оснований. В результате сложные полициклические структуры могут быть получены в режиме одного реактора. Это, в свою очередь, требует теоретических исследований для поиска

новых биологически активных веществ на основе этого типа соединений ацетилена.

Исходя из вышесказанного, целесообразно провести исследования по синтезу гидроксикислот ацетилена и их производных.

Методика исследования. Для синтеза использовали реагенты квалификации «х.ч.»: 2-метилбут-3-ин-2-ол, монохлоруксусную кислоту, триэтиламин, хлорид меди (I), а также растворители диоксан и хлороформ.

В трёхгорлую колбу объёма 250 мл, снабжённую мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали 8,4 г (0,1 моль) монохлоруксусной кислоты, 100 мл диоксана, 10 мл (0,1 моль) ацетиленового спирта – 3-метилбутин-1-ол-3, 17 мл (0,1 моль) триэтиламина и 0,02 г соли хлорида меди (I). Реакционную смесь нагревали при 95-98 °С в течение 4-5 часов при перемешивании. Затем процесс останавливали и готовый продукт оставляли на 1 сутки.

Затем реакционную смесь переносили в делительную воронку на 1000 мл. Остаток в реакционной колбе промывали 10-15 мл дистиллированной воды. Вливали 100 мл хлороформа в реакционную смесь в воронке, экстрагировали и отделяли органическую часть. Этот процесс повторяли не менее 3 раз.

Органические продукты, выделенные из реакционной смеси, состоят из гидроксикислот ацетилена

и растворителей. Хлороформ в этой смеси отгоняли на водяной бане при температуре 60-80 °С. Затем отгоняли диоксан при 98-110 °С.

Обсуждения результатов. В данном исследовании гидроксикислота ацетилена была синтезирована на основе ацетиленового спирта – 2-метилбут-3-ин-2-ола и монохлоруксусной кислоты. Процесс происходит согласно схеме 1 ниже

Схема 1.

При взаимодействии ацетиленового спирта и монохлоруксусной кислоты в среде инертного растворителя и в присутствии катализатора на основе триэтиламина и хлорида меди (I) происходят следующие процессы:

1) Ацетиленовый спирт образует π -комплекс с катализатором хлорида меди (I) (Схема 2), уменьшая плотность электронных облаков в тройной связи.

Схема 2.

В результате атом водорода, связанный с углеродом, имеющего тройную связь, активируется и его положительный заряд увеличивается.

2) Активные центры монохлоруксусной кислоты в нейтральной среде следующие: молекула имеет дипольный момент 4,96 Дебая, эта поляризация происходит, в основном, в карбоксильной группе молекулы (рис.1).

Рисунок 1. Строение молекулы монохлоруксусной кислоты

В этом случае заряд углерода карбоксильной группы составляет +0,588 эВ. Заряды кислорода 3 и 4 составляют -0,162 и -0,649 эВ, соответственно. Заряд атома углерода в метиленовой группе (-CH2-) составляет -0,013 эВ. В среде неполярного растворителя активные центры монохлоруксусной кислоты расположены на атомах углерода и кислорода ($\text{C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$) в ее карбонильной группе. Связывание молекулы с ацетиленовым спиртом через углерод - $\text{C}\equiv\text{N}$ в этом случае считается невозможным.

3) Необходимо изменить активные центры монохлоруксусной кислоты, чтобы обеспечить обмен водорода, присоединенного к углероду, который имеет тройную связь в ацетиленовом спирте. Для этого в реакционную среду добавляют триэтиламин. Молекула триэтиламина имеет структуру, богатую нуклеофильными центрами.

Эти нуклеофильные части электростатически взаимодействуют с электрофильным атомом углерода (С (2)) монохлоруксусной кислоты, но связанный с углеродом атом кислорода встречает пространственный барьер из соседних атомов углерода (1) и хлора (5), и не может образовывать с ним прямую связь (см. рис.1). В результате нуклеофильная часть молекулы смещается к 1-углеродному атому (С (1)). Этот атом углерода (С (1)) взаимодействует с атомом углерода метильной группы в молекуле триэтиламина. В результате этого взаимодействия связь между атомом углерода С (1) и атомом хлора (Cl (5)) ослабляется. Здесь следует отметить, что особая структура триэтиламина играет важную роль в возникновении следующей стадии механизма реакции. Нераспределенные электронные пары атома азота в этой молекуле образуют донорно-акцепторную связь с водородом при $\equiv\text{C}-\text{H}$, который активируется катализатором на основе хлорида меди (I). Это, в свою очередь, обеспечивает преобразование относительно освобожденного атома хлора в монохлоруксусной кислоте в атом водорода. В этом случае ацетиленовый спирт образует большое промежуточное соединение, состоящее из меди (I) - хлорида, триэтиламина, монохлоруксусной кислоты (схема 3).

Схема 3.

Это промежуточное соединение имеет очень небольшую стабильность из-за наличия многих невалентных взаимодействий и его большого размера и массы.

Таким образом, промежуточное соединение распадается на отдельные молекулы, которые являются энергетически приемлемыми и стабильными. Прежде всего, высвобождается гидрохлорид триэтиламина и ацетильная группа связывается с тройной связью в ацетиленовом спирте. Поскольку σ -связь, образованная этим соединением, является прочной, активирующий тройную связь хлорид меди (I) высвобождается из образовавшегося нового соединения.

Список литературы:

1. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et. al. (2007) // Gaussian 03 (Revision E0.1), Gaussian Inc., Pittsburgh PA.
2. Чуев Г.Н. Молекулярные модели сольватации в полярных жидкостях. // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, № 9. – С. 827–851.
3. Tomasi J. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. // Chem. Rev. – 2005. – V. 105, No. 8. – P. 2999–3094.
4. Солиев М.И. и др. Расчет электронных строений молекулы некоторых веществ с основе компьютерных программ // Журнал «Новые информационные технологии в науке». ООО «АЭТЕРНА» 2015. №2, Т-2. С. 12-14.
5. Солиев М.И. Расчет реакционной способности молекулы полуэмпирическим методом с использованием информационных технологий // Современные научные исследования и инновации. 2015. – № 4. Ч. 1 [Электронный ресурс]. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2015/04/51392>. Дата обращения: 14.09.2020.
6. Темкин О.Н. Химия ацетилена // Соросовский образовательный журнал. – 1998. -№ 12. - С. 52-58.
7. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. –М.: -2001. –С. 128-139.
8. Солиев М.И., Охундаев А.К. Теоретическое расчёты электронных строений молекулы ментола и тимолола // Журнал «Вопросы науки и образования». -2018.- № 8(20).Россия. /<https://scientificpublication.ru>. Дата обращения: 14.09.2020.

Наконец, образуется продукт реакции ацетиленового спирта и монохлоруксусной кислоты – гидроксикислота ацетилена (схема 4).

Схема 4.

Выводы

Проведенные исследования и квантово-химические расчеты позволяют сделать следующие выводы: в процессе синтеза гидроксикислоты ацетилена 5-гидрокси-5-метилгекс-3-иновая кислота на основе ацетиленового спирта и монохлоруксусной кислоты первоначально образует π -комплекс катализатора хлорида меди (I) с ацетиленовым спиртом (Схема 2).

Полученный комплекс реагирует с монохлоруксусной кислотой с помощью триэтиламина с образованием нестабильного промежуточного соединения (схема 3). Затем разложение промежуточного соединения приводит к образованию 5-гидрокси-5-метилгекс-3-ин кислоты (схема 4).

СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ ПРИ УЧАСТИИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА ИЗ ОДНОАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ СОДЕРЖАЩИХ АРИЛОВУЮ ГРУППУ

Назаров Шомурод

стажер-исследователь кафедры химии
Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара

Ахмедов Вохид

доцент кафедры химии
Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: voxid7@mail.ru

Олимов Бобир

ассистент кафедры химии
Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: chemistry2927@mail.ru

Садулло Хайтов

студент бакалавриата
Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара

SYNTHESIS OF MONOMERS WITH THE PARTICIPATION OF VINYL ACETYLENE FROM ODOATOMIC PHENOLS CONTAINING ARYL GROUP

Nazarov Shomurod

Research Assistant at the Department of Chemistry,
Bukhara Engineering Technological Institute,
Uzbekistan, Bukhara

Akhmedov Vohid

Associate Professor of the Department of Chemistry,
Bukhara Engineering Technological Institute,
Uzbekistan, Bukhara

Olimov Bobir

Assistant of the Department of Chemistry,
Bukhara Engineering and Technology Institute,
Uzbekistan, Bukhara

Sadullo Khaitov

Undergraduate student of Bukhara Engineering and Technology Institute,
Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

В результате развития химической промышленности сегодня в нашей стране быстро развиваются многие отрасли. Развитие химической промышленности, особенно органического синтеза, играет важную роль в решении проблем ряда областей сельского хозяйства и медицины. Сегодня в химической промышленности в основном полимерные материалы синтезируются на основе небольшого количества мономеров. Синтез мономеров, содержащих различные функциональные группы, еще больше расширяет область применения полимеров. В этой статье описан синтез сложных виниловых эфиров из одноатомных фенолов и винилацетилена в среде супер основания. KOH/DMSO/CsF использовали в качестве супер основной среды. Поскольку синтезированный виниловый эфир содержит две двойных связи, к нему также можно присоединять различные вещества. Это в свою очередь приведет к обладанию различных свойств полученному мономеру и синтезируемым из него полимерам.

ABSTRACT

As a result of the development of the chemical industry, many industries are rapidly developing in our country today. The development of the chemical industry, especially organic synthesis, plays an important role in solving problems in a number of areas of agriculture and medicine. Today in the chemical industry mainly polymeric materials are synthesized based on small amounts of monomers. The synthesis of monomers containing various functional groups further expands the field of application of polymers. This article describes the synthesis of vinyl esters from monohydric phenols and vinyl acetylene in a superbase medium. KOH / DMSO / CsF was used as super basic medium. Since the synthesized vinyl ester contains two double bonds, various substances can also be attached to it. This, in turn, will lead to the possession of different properties of the obtained monomer and polymers synthesized from it.

Ключевые слова: винилацетилен, KOH/DMSO/CsF, супер основная среда, виниловый эфир.

Keywords: vinyl acetylene, KOH / DMSO / CsF, super basic medium, vinyl ether.

Введение

Производство винилацетилена на сегодняшний день является наиболее эффективной технологией переработки ацетилена. В последние годы переработка природного, нефтяного и попутных газов дала много положительных результатов в развитии этой технологии. На этой основе также можно организовать производство производных винилацетилена.

Однако, в химической промышленности еще недостаточно изучены все возможности использования винилацетиленовых углеводородов. Об этом свидетельствуют, прежде всего, данные о сдвигах в литературе последних лет [1, 2].

Метилвинилкетон с хорошим выходом получается при взаимодействии винилацетилена с водой в присутствии катализатора Кучерова. вторичными продуктами здесь являются кетобутанол и β , β' -дикетобутиловый эфир:

Некоторые научные исследования также показали образование диацетила в этой реакции [3, 4].

Винилацетиленметил- β -алкоксиэтилкетоны в спиртовых растворах в присутствии катализатора Кучерова; в фенольных растворах – метил- β -феноксизтилкетоны; метил- β -ацилоксиэтилкетоны образуются в растворах органических кислот.

Спирты присоединяются к винилацетилену как по двойной связи, так и по тройной связи в присутствии фторида бора и оксида красной ртути. По этому образу присоединяются и гликоли.

В зависимости от условий реакции в присутствии щелочей образуются разнообразные продукты. При нормальном давлении в присутствии алкоголятов

калия присоединение спиртов происходит в 1,4 положении, в последующем происходит изомеризация аллен-1,3-диена в результате образуется α -алкоксибутадиен [5-6].

В этом случае в качестве побочных продуктов получают β -алкоксибутадиен, а иногда и ацетиленовые эфиры. Когда эту реакцию проводят при нормальном

давлении в присутствии алкоголятов натрия, начальная реакция присоединения спиртов в случае 1,4 положения сопровождается образованием эфиров ацетилена и изомеризацией алленацетилена [7].

Для гомологов винилацетилена присоединение спиртов происходит так же, как присоединение воды [9, 10].

Углеводороды енина с изолированными кратными связями связывают спирты в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{HgO}$ только по ацетиленовой связи. Двойная связь в этом не меняется.

В некоторых научных исследованиях приводятся результаты о том что, винилацетилены

связывают спирты аналогично под действием кислотных катализаторов (фторид бария). Однако, эти данные требуют проверки в контексте новых исследований по включению воды и спиртов в винилацетилен в присутствии алкоголятов.

Аллилацетилены связывают спирты аналогично:

Связывание кислот с винилацетиленом происходит по следующей схеме только с образованием дивинил-β-ацилоксиловых производных.

В присутствии катализатора на основе фторида бора образуется формилоксибутадиен с выходом 60% и ацетоксибутадиен с выходом 30%. В присутствии сульфата ртути выход очень мал. Присоединение бензойной кислоты к винилацетилену не дало практических результатов [10, 11].

В одном американском патенте говорится, что β-феноксибутадиен синтезируется из винилацетилена и фенола [12].

Результаты и их обсуждение: Изучена молекулярная и электронная структура винилацетилена и метилфенолов. Согласно полученным данным, распределение электронного облака относительно плотное из-за высокой электроотрицательности кислорода в гидроксильной группе в исходном веществе

и является реакционным центром, где может присоединяться электрофильный реагент. Следовательно, в условиях реакции, изученных в фенолах, реакция винилирования протекает за счет их гидроксильной группы.

На основании полученных данных проведен синтез виниловых эфиров орто- и пара-крезолов из метилфенолов на основе винилацетилена. Для винилирования орто- и пара-крезолов была использована каталитическая система супер основания CsF-MOH-DMCO ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). На основании полученных результатов доказано образование сложных виниловых эфиров орто- и пара-крезолов.

Использование суперосновной среды во время процесса реакции дополнительно повышает щелочную среду системы и позволяет увеличить выход получаемого продукта.

Во всех химических процессах выход продукта и направление реакции зависят от природы и количества катализатора и растворителя, температуры, молекулярных соотношений исходных материалов.

Исследовано влияние катализатора на процесс винилирования орто- и пара-крезолов. В качестве катализаторов использовали гидроксиды лития, натрия, калия. Во всех случаях обнаружено образование винилового эфира орто- и пара-крезолов. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Влияние природы катализатора на выход виниловых эфиров орто- и пара-крезолов (продолжительность реакции - 3,5 часа, температура - 30-35 ° С)

Катализатор	Выход продукта %
LiOH	16,6
NaOH	29,7
KOH	38,7

По результатам исследования относительно хороший результат среди катализаторов показал KOH, где выход винилового эфира орто- и пара-крезолов составил 38,7%, а при использовании LiOH и NaOH - 16,6 и 29,7% соответственно.

Винилирование орто- и пара-крезолов было затруднено, когда синтез проводился без растворителя, и было невозможно разделить и определить его состав, поскольку выход реакции был очень низким. Винилирование проводили в присутствии ДМСО с катализатором в количестве 14-25% от массы орто- и пара-крезолов для винила.

Было обнаружено, что при проведении синтеза при атмосферном давлении в присутствии гидроксидов щелочных металлов активность катализатора снижается в следующем порядке:

Сравнивая каталитическую активность KOH, $2\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, было показано, что количество воды во всех случаях усложняет виниловый процесс. Было обнаружено, что синтез относительно высокоэффективен при использовании CsOH относительно других безводных гидроксидов щелочных металлов. Однако дегидратация гидроксидов рубидия и цезия очень затруднена. Согласно результатам экспериментов, количество KOH в системе существенно влияло на ход реакции, и его оптимальное количество составляло 15% от массы резорцина.

Выводы: Сегодня в химической промышленности мономеры, содержащие виниловые связи, заложили основу для синтеза полимеров с различными свойствами. Исходя из этого, были синтезированы виниловые эфиры в присутствии винилацетилена. При исследовании состава полученного мономера современными методами было установлено, что он содержит две двойных связи. Это в свою очередь за счет присоединения ряда функциональных групп

позволяет получать вещества с заданными свойствами. Тот факт, что активность КОН в реакциях винилирования метилфенолов с винилацетиленом выше, чем у LiOH и NaOH, можно объяснить тем что легко образуются соответствующие этиниды и фе-

ноляты. Результаты полученных исследований могут быть использованы не только в винилировании фенолов но и в проведены реакции винилирования азот- и сера содержащих гетероциклических соединений, спиртов, тиолов и ароматических оксикислот.

Список литературы:

1. Трофимов Б.А., Нестеренко Р.Н., Михалева А.И. Новые примеры винилирования NH-гетероциклов ацетиленом в системе КОН-ДМСО // ХГС. -Рига, 1986. -№4. -С.481-485.
2. Trofimov B.A., Oparina L.A., Kolyvanov N.A., Vysotskaya O.V., & Gusarova N.K. Nucleophilic addition to acetylenes in superbasic catalytic systems: XVIII. Vinylation of phenols and naphthols with acetylene //Russian Journal of Organic Chemistry. – 2015. – Т. 51. – №. 2. – С. 188-194.
3. Ларионова Е.Ю., Кэмпф Н.В., Орел В.Б. Исследование процесса переноса протона в реакции винилирования метанола в среде КОН/ДМСО методами квантовой химии. Вестник ИрГТУ, 2011. - №4. – -С. 183-185.
4. Трофимов Б.А. Суперосновные катализаторы и реагенты: концепция, применение, перспективы. Современные проблемы органической химии. – 2004. – Вып. 14. – С. 131–175.
5. Трофимов Б.А. Суперосновные среды в химии ацетилена //ЖОрХ-Ленинград, 1986. -Т.XXII. -вып.9, -С.1991-2011.
6. Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э., Хабиев Ф.М., Худайберганаева С.З., Тешабаев Б. Разработка катализаторов для синтез N-винилморфолина. // II Межд. науч. конф. «Современная химия: Успехи и достижения». -Чита. - 2016 г. -С. 282-283.
7. Зиядуллаев О.Э., Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э. Турли усуллар ёрдамида ароматик ацетилен спиртлари синтези. // ЎзМУ Хабарлари журнали. -Тошкент, -2012. -№3/1. -С.25-29.
8. Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э., Жураев В.Н. Каталитический синтез N-винилпиперидина. // Журн. ХПС. - Ташкент. -2001. -Спец. вып. -С.86-87.
9. Мирхамитова Д.Х. Азот тутган гетероциклические бирикмаларни винилхосилалари синтези ва хоссалари. // ЎзМУ Хабарлари журнали. -Ташкент, -2012. -№3/1. -С.79-84.
10. Б.Б. Олимов, В.Н. Ахмедов. Виналацетилен асосида фенолларнинг винил эфирлари синтези. “Замонавий ишлаб чиқаришнинг муҳандислик ва технологик муаммоларини инновацион ечимлари” Халқаро илмий анжуман материаллари Бухоро. 2019. 37-39 б.
11. B.B. Olimov, V.N. Ahmedov, S. Hayitov. Ikki atomli fenollar asosida vinilli efirlarni olish usullari. Fan va texnologiyalar taraqqiyoti ilmiy – texnikaviy jurnal. - № 1/2020.
12. Б.Б. Олимов, В.Н. Ахмедов, Ш.К. Назаров. Электронная структура и квантово-химические расчёты виниловых эфиров фенолов. U55 Universum: химия и биология: научный журнал. – № 4(70). М., Изд. «МЦНО», 2020. – 53-57 с.

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА, ТЕМПЕРАТУРЫ И РАСТВОРИТЕЛЯ НА СИНТЕЗ И ВЫХОД ПРОДУКТА РЕАКЦИИ С ВИНИЛОВЫМ ЭФИРОМ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

Рахматов Марат Салимович

ассистент

Бухарского инженерно-технологического института,

Республика Узбекистан, г. Бухара

E-mail: b_sspo_devon@mail.ru

INFLUENCE OF THE CATALYST, TEMPERATURE AND SOLVENT ON THE SYNTHESIS AND YIELD OF THE PRODUCT OF THE REACTION WITH VINYL ETHER OF SALICYLIC ACID IN THE PRESENCE OF VINYL ACETYLENE

Marat S. Rakhmatov

Assistant

at the Bukhara Engineering Technological Institute,

Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

В данной статье исследуется влияние катализатора и температуры на синтез ненасыщенных связывающих сложных эфиров, содержащих винилацетилен и салициловую кислоту. Гидроксиды щелочных металлов были выбраны в качестве высокоосновной среды. Самый высокий из этих результатов наблюдался при выполнении в среде КОН-ДМСО. CsF также использовался для улучшения хорошо заземленной среды. Установили, сущность высокой основности системы КОН-ДМСО со слабой сольватацией сильных анионов катионов. Среди катализаторов, использованных в эксперименте, наиболее активным был КОН, при этом салициловая кислота давала 31,8% винилового эфира и 14,5 и 22,7%, соответственно, при использовании LiOH и NaOH.

ABSTRACT

This article examines the effect of catalyst and temperature on the synthesis of unsaturated binding esters containing vinyl acetylene and salicylic acid. Alkali metal hydroxides were chosen as the highly basic medium. The highest of these results was observed when performed in KOH-DMSO environment. CsF has also been used to improve a well grounded environment. The essence of the high basicity of the KOH-DMSO system with weak solvation of strong cation anions was established. Among the catalysts used in the experiment, KOH was the most active, with salicylic acid giving 31,8% vinyl ester and 14,5 and 22,7%, respectively, when using LiOH and NaOH.

Ключевые слова: ацетилен, винилацетилен, катализатор, салициловая кислота, КОН-ДМСО, диметилформамид, диметилсульфоксид.

Keywords: acetylene, vinyl acetylene, catalyst, salicylic acid, KOH-DMSO, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide.

Введение

Ароматические оксикислоты, содержащие винильную группу, отличаются устойчивостью к гидролизу и склонностью к радикальной полимеризации по сравнению с алифатическими аналогами простых виниловых эфиров. Реактивная активность этих веществ как строительных блоков в органическом синтезе очень высока [1, 2, 4, 12, 14, 17].

В химии синтез арилвиниловых эфиров и их производных быстро развивался за последние несколько десятилетий. Они используются в синтезе новых композитных полимеров, а также в качестве консервантов для растений [1, 3, 5]. Ацетилен - один из основных сырьевых материалов в химическом синтезе. Это делается за счет треугольника внутри него.

Благодаря этим свойствам можно осуществлять синтез очень важных веществ в химической промышленности, а также в синтетической органике [2, 3, 4, 9, 11].

Внедрение в химию винилацетилена высокоосновных систем с щелочно-дипольным раствором апротона позволило оптимизировать условия получения трудно синтезируемых виниловых соединений, а также ароматических оксикислот и их виниловых эфиров.

Экспериментальная часть

В ходе исследования систематически изучались реакции винила с винилацетиленом с использованием высокоосновных систем КОН-ДМСО и КОН-ДМФА в присутствии щелочи салициловой кислоты (КОН) [2, 5].

Роль ДМСО в системе КОН-ДМСО заключается в том, что под его влиянием происходит диссоциация пары основных ионов, образование низкоосновного аниона димсила с низкой растворимостью:

Следует отметить, что суть этой системы в целом можно объяснить изменениями диэлектрической проницаемости среды, водородными связями и другими эффектами. Введение фторидов металлов в систему ДМСО-КОН увеличивает их основность, упрощает процесс и увеличивает выход виниловых эфиров [1, 5, 6, 8, 16].

Для винилсалициловой кислоты использовали каталитическую систему с высоким содержанием оснований CsF-MON-DMSO (M = Li, Na, K). В процессе определено образование винилового эфира салициловой кислоты, схематическое изображение реакции следующее:

Изучено влияние природы катализатора на винильный процесс салициловой кислоты. В качестве катализаторов использовали гидроксиды лития,

натрия, калия. Во всех случаях обнаружено образование эфира салициловой кислоты. Результаты, полученные в зависимости от природы используемого катализатора, представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Влияние салициловой кислоты на выход сложных виниловых эфиров в зависимости от природы катализатора (продолжительность реакции - 3 часа, температура - 30°C)

Катализатор	Выход продукта, %
LiOH	14,6
NaOH	22,7
KOH	31,7

Согласно результатам, наиболее активным использованным катализатором был КОН, с выходом винилового эфира салициловой кислоты 31,8%, LiOH и NaOH 14,5 и 22,7% соответственно.

Когда эксперименты проводятся без растворителя, процесс получения винилсалициловой кислоты затруднен, так как выход продукта настолько низок, что невозможно было разделить его и определить

его состав. Катализатор в количестве 12-24 мас.% Салициловой кислоты испытывали на винил в присутствии ДМСО.

Процесс винилирования проводили при атмосферном давлении в присутствии гидроксидов щелочных металлов. Было установлено, что активность катализатора снижается в следующем порядке:

КОН ва $2\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ было показано, что количество воды во всех случаях усложняет виниловый процесс по сравнению с каталитической активностью. Было обнаружено, что CsOH относительно высокоэффективен при использовании безводных гидроксидов щелочных металлов в виниловом процессе. Однако дегидратация гидроксидов рубидия и цезия очень затруднена. Обычно его кипятят с такими растворителями, как октан, толуол и ксилон, которые образуют азеотропную смесь с водой.

Согласно результатам, полученным в эксперименте, количество КОН в системе оказывает существенное влияние на протекание реакции, и его оптимальное количество составляло 13% по массе салициловой кислоты, в последующих экспериментах количество катализатора проводилось в том же процентном соотношении.

Результаты изучения влияния растворителей на реакцию винилирования салициловой кислоты приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Влияние растворителя на виниловый процесс салициловой кислоты (продолжительности реакции 2,5 ч).

№	Природа растворителя	Температура реакции, °C	Количество катализатора КОН, % (по отношению к массе салициловой кислоты)	Выход винилового эфира салициловой кислоты, %
1.	-	25-30	13	5,2
2.	ДМСО	25-30	13	20,3
3.	ДМФА	25-30	13	16,3

Из приведенных выше данных можно видеть, что природа растворителя оказывает значительное влияние на винильную реакцию салициловой кислоты. В процессе образования винилового эфира салициловой кислоты без растворителя с выходом 5,2%, и в аналогичных условиях в присутствии ДМСО выход составил 20,3%. Для изучения влияния природы растворителя на реакцию процесс проводили в присутствии ДМФА при 25–30°C с содержанием катализатора 11% (по массе резорцина). При этом доходность составила 16,3%. Среди использованных растворителей ДМСО оказался более активным, чем ДМФА

в виниловом процессе. Это связано с тем, что, как упоминалось ранее, полярные двухпротонные растворители образуют сильно заземленную систему с КОН. Это увеличивает срок действия КОН и ускоряет нуклеофильное связывание промежуточного соединения - калиевой салициловой кислоты с винилацетиленом.

Для дальнейшего увеличения выхода винилового эфира салициловой кислоты реакцию салициловой кислоты изучали с участием системы КОН-ДМСО-CsF. Температуру поддерживали в диапазоне 25–45°C. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Влияние температуры на выход салициловой кислоты в виниловом эфире в виниле салициловой кислоты в присутствии системы КОН-ДМСО-CsF (Количество катализатора КОН по отношению к массе салициловой кислоты - 13%)

№	Температура реакции, °C	Продолжительность реакции, час.	Выход винилового эфира салициловой кислоты, %
1.	25-30	1	25,6
2.	25-30	2	28,5
3.	25-30	3	34,2
4.	25-30	4	35,3
5.	25-30	5	38,7
6.	30-35	5	50,2
7.	50-75	5	36,5

Из таблицы видно, что выход винилового эфира салициловой кислоты достигает максимума при увеличении продолжительности реакции с 1 до 5 ч. При температуре 25-30°C и продолжительности реакции 3 часа выход продукта составляет 34,2%. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции приводит к снижению выхода винилового эфира салициловой кислоты, его выход достигает максимального значения через 5 часов, т.е. 38,7%. Повышение температуры до 30-35°C привело к увеличению выхода продукта на 50,2%. Повышение температуры выше 50°C привело к снижению выхода продукта. Это можно объяснить олигомеризацией синтезированного

винилового соединения и частичным окислением салициловой кислоты и полученного продукта либо снижением растворимости винилацетилена при высоких температурах и деструктивным изменением продукта [7, 10, 13, 15].

Таким образом, исследование винильной реакции салициловой кислоты показало, что ее оптимальными условиями являются: растворитель - ДМСО, количество катализатора КОН - 13% (по отношению к массе резорцина), температура 30-35°C, выход винилового эфира салициловой кислоты составляет 50,2% за 5 часов.

По результатам исследования влияния температуры на протекание винильной реакции салициловой кислоты был также построен график зависимости выхода винилового эфира салициловой кислоты от продолжительности реакции при различных температурах (рис. 1).

Рисунок 1. Влияние продолжительности реакции салициловой кислоты на выход винилового эфира при различных температурах

На основании полученных данных был построен график температурной зависимости выхода продукта (рис. 2). Этот закон объясняется снижением растворимости винилацетилена при высоких температурах, что приводит к уменьшению его содержания в реакционной системе, скорости реакции и выхода винилового эфира в моносостоянии резорцина.

Рисунок 2. Температурная зависимость выхода винилового эфира салициловой кислоты (продолжительность реакции 5 часов)

Закключение: По результатам экспериментов было установлено, что температура оказывает существенное влияние на выход продукта. Во всех случаях выход продукта увеличивается в зависимости от времени и температуры. При повышении температуры с 30 до 35°C при продолжительности реакции 5 ч выход продукта также увеличивается с 38,7 до 50,2% соответственно. Дальнейшее повышение температуры относительно медленно замедляет реакцию, и при 75°C выход составляет 36,5%.

Были изучены эффекты катализатора, температуры и растворителя на виниловую реакцию на основе винилацетилена.

Список литературы:

1. Трофимов Б.А., Нестеренко Р.Н., Михалева А.И. Новые примеры винилирования NH-гетероциклов ацетиленом в системе КОН-ДМСО // ХГС. -Рига, 1986. -№4. -С.481-485.
2. Trofimov B.A., Oparina L.A., Kolyvanov N.A., Vysotskaya O.V., &Gusarova N.K. Nucleophilic addition to acetylenes in superbasic catalytic systems: XVIII. Vinylation of phenols and naphthols with acetylene //Russian Journal of Organic Chemistry. – 2015. – Т. 51. – №. 2. – С. 188-194.
3. Трофимов Б.А. Суперосновные среды в химии ацетилена // ЖОрХ-Ленинград, 1986. -Т.XXII. -вып. 9, -С. 1991-2011.
4. Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э., Хабиев Ф.М., Худайберганаева С.З., Тешабаев Б. Разработка катализаторов для синтез N-винилморфолина. // II Межд. науч. конф. «Современная химия: Успехи и достижения». - Чита. - 2016 г. -С. 282-283.
5. Зиядуллаев О.Э., Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э. Турли усуллар ёрдамида ароматик ацетилен спиртлари синтези. // ЎзМУ Хабарлари журнали. -Тошкент, -2012. -№3/1. -С. 25-29.
6. Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э., Жураев В.Н. Каталитический синтез N-винилпиперидина. // Журн. ХПС. -Ташкент. -2001. -Спец. вып. -С.86-87.
7. Мирхамитова Д.Х. Азот тутган гетероҳалкали бирикмаларни винилҳосилалари синтези ва хоссалари. // ЎзМУ Хабарлари журнали. -Ташкент, -2012. -№3/1. -С.79-84.
8. М.С. Рахматов., С.Э. Нурмонов., В.Н. Ахмедов. Ароматик оксикислоталар винил эфирлари синтези. “Замонавий ишлаб чиқаришнинг муҳандислик ва технологик муаммоларини инновацион ечимлари” Халқаро илмий анжуман материаллари Бухоро. 2019. 93-94 б.
9. B.B. Olimov, V.N. Ahmedov, S. Hayitov. Ikki atomli fenollar asosida vinilli efirlarni olish usullari. Fan va texnologiyalar taraqqiyoti ilmiy – texnikaviy jurnal. - № 1/2020.
10. Б.Б. Олимов, В.Н. Ахмедов, Ш.К. Назаров. Электронная структура и квантово-химические расчёты виниловых эфиров фенолов. U55 Universum: химия и биология: научный журнал. – № 4(70). М., Изд. «МЦНО», 2020. – 53-57 с.

11. Nazarov Shomurod Komilovich, Olimov Bobur Bahodirovich, Akhmedov Vohid Nizomovich. Electronic structure and quantum-chemical calculations of vinyl esters of phenols. Austrian Journal of Technical and Natural Sciences Scientifi journal № 3–4 2020 (March – April).
12. В.Н. Ахмедов, Б.Б. Олимов. Винацетилен асосида фенолларнинг винил эфирлари синтези. “Замонавий ишлаб чиқаришда муҳандислик ва технологик муаммоларнинг инновацион ечимлари” халқаро илмий анжуман материаллари. 3 ТОМ, 14-16 ноябр 2019 г. Бухара-2019.
13. В.Н. Ахмедов, Б.Б. Олимов. Способ получения виниловых эфиров на основе винацетилена. Gaydar Aliyevning 97 yilligiga bag'ishlangan IV yosh tadqiqotchilarning xalqaro ilmiy anjumani. 2020 yil, Boku muhandislik universiteti, Xirdalan / Ozarbayjon.
14. Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э., Тиллабаев А.А., Сирлибаев Т.С. Гомогенно-каталитический синтез N-виниланабазина. // журн. Вестник ГулГУ. -Гулистан. -2003. -№ 4. -С. 86-88.
15. С. Абдувалиева, С.Э. Нурманов, Д.Х. Мирхамитова, Б.Р. Абдурасулов. Юқори асосли системада бензотриазолни виниллаш. // “Биоорганик кимё фани муаммолари” Республика конференцияси. -Наманган. 21-22 ноябр 2014, - С.286-288.
16. Mirkhamitova D.Kh., Nurmanov S.E., Khudayberganova S.Z., Yodgorova M. Catalytic vinylation of some heterocyclic amines at the atmospheric pressure. // Межд. конф. «Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической нефтегазовой и пищевой промышленности». -Ташкент. 26 мая 2016 г. -С. 84-85.
17. С.Б. Абдувалиева, Д.Х. Мирхамитова, С.Э. Нурманов. Бензотриазолни гомоген-каталитик виниллаш. // Материалы VIII Межд. научно-технической конф. “Актуальные проблемы химии и химической технологии”, - Навои. 19-21 ноября 2015 г. -С. 80.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ СОРТОВ ДЫНИ ПРИ ИК-КОНВЕКТИВНОЙ СУШКЕ

Тухтаев Шухрат Кудратович

ст. преп., Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Самадов Отабек Бахриддин угли

ассистент, Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Чориев Абдусаттар Жураевич

зав. кафедрой, канд. техн. наук, доц.,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: abdusattor197582@gmail.com (abdusattor_1975@mail.ru)

Додаев Кучкор Одилович

д-р техн. наук, проф.,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Ахраров Умид Бакирович

канд. экон. наук, доц.,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Абдуназаров Кенжаполвон Абдунаби угли

магистр,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Саидахмедов Саидахмат Сайидамин угли

магистр,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

STUDY OF MOISTURE CHANGES IN MELON VARIETIES AT IR-CONVECTIVE DRYING

Shukhrat Tukhtaev

Senior teacher, Tashkent Chemical-Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Otabek Samadov

Assistant, Tashkent Chemical-Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Abdusattar Choriev

Head of the department, Ph.D., Associate Professor,
Tashkent Chemical-Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Kuchkor Dodaev

doctor of technical sciences, professor,
Tashkent Chemical-Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Umid Akhrarov*Ph.D., Associate Professor,
Tashkent Chemical-Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Saidakhmat Saidakhmedov***master of science, Tashkent Chemical-Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Kenjapolvon Abdunazarov***master of science, Tashkent Chemical-Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Показано, что использование ИК-излучения совместно с конвективной сушкой позволяет уменьшить дисперсность продукта и его влажность относительно традиционного способа.

ABSTRACT

It is shown that the use of IR radiation together with convective drying allows to reduce the dispersion of the product and its humidity relative to the traditional method.

Ключевые слова: бахчевые культуры, дыня, влажность дыни, ИК-конвективная сушка, аппарат, высушенная мякоть дыни.

Keywords: melons, melon, melon moisture, IR-convective drying, apparatus, dried melon pulp.

Введение

Инфракрасная сушка пищевых продуктов относится к одному из самых современных и эффективных способов обработки. При обработке продуктов в электромагнитном поле инфракрасного диапазона лучи проникают на глубину до 7 мм и оказывают не только термическое воздействие на продукт, но и биологическое, ускоряя биохимические процессы в белках и жирных кислотах. Эти лучи поглощаются самим продуктом, что дает возможность проводить процесс сушки при довольно низких температурах – 40–60 °С. Биологически активные вещества и полезные витамины после инфракрасной сушки сохраняются до 90 % от их исходного содержания в свежем продукте. Сохраняются практически полностью полезная микрофлора, естественный цвет и вкус исходного продукта [6].

Как известно, при сушке термоизлучением возможности передачи энергии материалу велики, и скорость сушки определяется не столько скоростью передачи тепла, сколько скоростью перемещения влаги в продукте. При этом максимальная температура продукта в процессе сушки не вызывает изменений его молекулярной структуры.

Возможность создания селективного ИК-излучателя появилась в связи с разработкой функционального керамического устройства, которое позволяет генерировать лучи, способные проникать глубже в толщу пищевого материала и воздействовать на воду на молекулярном уровне [11].

Выбор для излучателя инфракрасных лучей средне- и длинноволнового диапазона благоприятно сказывается как на равномерности распределения лучистой энергии по поверхности продукта, так и на долговечности самих излучателей.

В связи с этим имеет место механизм послойной сушки пищевого продукта. Такой механизм не допускает вынос растворимых веществ на поверхность продукта и образование поверхностной пленки, а сравнительно высокая скорость сушки не позволяет активно развиваться окислительным процессам и предотвращает потери витаминов и биологически активных веществ в продукте в ходе сушки.

Сохранение целостности клеточных мембран вещества позволяет при замачивании продукта сохранить клеточную структуру продукта и тем самым восстановить первоначальную его форму и упругость, естественный цвет, аромат и вкус. Кроме того, излучение, генерируемое функциональным керамическим материалом, обладает дезинфицирующим эффектом, что приводит к существенному подавлению первичной микрофлоры в продукте в процессе сушки. Совместное воздействие этих факторов позволяет вырабатывать сушеные продукты высокого качества, практически недостижимого при других известных способах сушки.

В последние годы интенсивно проводились работы, посвященные вопросам применения коротковолновых инфракрасных лучей для термической обработки пищевых продуктов [2; 12; 4; 5; 10; 9; 8].

Коротковолновые инфракрасные лучи этого диапазона оказывают более сильное воздействие на пищевые продукты как за счет большей глубины проникновения, так и более эффективного воздействия на молекулярную структуру продуктов.

Объекты и методы исследования

Исследованы физико-химические и другие свойства сортов дыни как объекта промышленной переработки.

Сахаристость дынь колеблется от 9 до 18 %. Поверхность спелого плода может быть гладкой,

бугристой, сегментированной, морщинистой, с сетчатостью, свойственной определенному сорту [1]. По наибольшему поперечному диаметру плоды дынь делятся: при круглой или сплюснутой форме на: крупные – 22 см и выше, средние – 15–22 см, мелкие – до 15 см; при удлинённой форме на: крупные – 30 см и выше, средние – 25–30 см, мелкие – до 25 см. Мякоть дыни в период биологической спелости разделяют на четыре основных типа: расплывчатая, очень сочная, тает во рту; плотная, вязкая; хрустящая, арбузообразная; картофелеобразная, как будто рассыпчатая.

Химический состав дыни включает следующие компоненты в процентах относительно к сырому весу: сухие вещества колеблются от 9,5 до 15,6 %; фруктоза – от 0,75 до 2,02 %; глюкоза – от 1,1 до 2,8 %; сахароза – от 4 до 8 %; зольность – от 0,59 до 0,71 %; органические кислоты – от 8 до 56 мг%; пектиновые вещества – от 0,19 до 0,38 %; клетчатка – от 0,2 до 0,3 %; крахмал – от 0,06 до 0,11 %.

Кроме того, в состав дыни входят: вода, минеральные вещества Na, K, Ca, Mg, P, Fe, витамины B₁, B₂, PP, C (табл. 1).

Таблица 1.

Химический состав сортов дынь

Химический состав	% к сырому весу по сортам дынь									
	Кокча	Ич-кзыл	Акур-рук	Умыр-ваки	Кара-пучак	Кой-баш	Актум-шук	Ханда-ляк	Амери	Зард
Сухие вещества	15,38	15,50	14,05	12,41	12,12	12,05	12,08	7,3–8,9	9,5	7–10
Общий сахар	12,21	12,48	10,98	9,05	8,95	9,25	8,98	5,8–11,9	6,5–18,1	3,5–11,1
Моносахара	2,72	4,54	3,92	4,05	3,82	2,08	3,12	1,5–3,2	0,35–3,6	1,6–3,4
Фруктоза	0,80	1,16	1,80	1,25	1,82	0,98	2,02	0,5–2,3	0,2–2,9	0,9–1,9
Глюкоза	1,92	3,38	2,12	2,80	2,00	1,10	1,10	2,7–8,0	3,1–12,9	0,7–8,4
Сахароза	7,98	6,86	6,20	4,43	4,38	6,99	4,80	3,2–10,3	3,3–15,8	1,6–10,3
Клетчатка	0,30	0,21	0,21	0,20	0,22	0,24	0,23	0,21	0,23	0,24
Пектиновые вещества	0,22	0,20	0,19	0,28	0,28	0,24	0,24	0,27	0,22	0,24
Крахмал	0,09	0,10	0,11	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07	0,06
Пентозаны	0,38	0,40	0,28	0,16	0,19	0,12	0,22	0,20	0,15	0,20

Наиболее легкий сорт дынь, сохраняющий хорошие вкусовые качества до весны следующего года, – умырваки и т. д.

Лучшие сорта для переработки – ич-кзыл, амери и т. д.

Также можно отметить, что для сушки пригоден сорт дыни амери и т. д.

Результаты и обсуждение

Эксперименты на этих установках проведены в следующей последовательности:

Нарезаны дыни, получены косточки, мякоть и кожица, на аналитических весах взвешена исходная масса каждой навески и произведено разделение на отдельные пробы.

Рисунок 1. Изменение влажности косточек дыни по времени при температуре 60 °C

Рисунок 2. Изменение влажности мякоти дыни по времени при температуре 60 °C

Исследовали изменения влажности косточек, мякоти и кожицы сортов дыни «Раис уруг» и «Харезм», осуществлен процесс сушки в сушильном аппарате с ИК-конвекцией. Результаты представлены на

рис. 1–3 [3; 7]. Каждая навеска при этом достигла постоянного веса.

Рисунок 3. Изменение влажности кожицы дыни по времени при температуре 60 °C

Исходя из экспериментальных данных, становится ясно, что процесс сушки зависит от механической структуры сырья. Установлено, что

использование ИК-излучения совместно с конвективной сушкой позволяет уменьшить дисперсность продукта и его влажность.

Список литературы:

1. Артиков А.А., Чориев А.Ж. Характеристика и питательная ценность сортов дыни, выращиваемых в Узбекистане // Хранение и переработка сельхозсырья. – М., 2001. – № 3. – С. 54–55.
2. Волончук С.К., Шорникова Л.П. Полноценное питание и инфракрасная сушка растительного сырья // Пищевая промышленность. – М., 1998. – № 5. – С. 6–8.
3. Джураев Х.Ф., Чориев А.Ж., Артиков А.А. К вопросу распределения влаги при сушке пластинчатых, коллоидно-капиллярно-пористых изделий на примере тонко нарезанной дыни // Хранение и переработка сельхозсырья. – М., 2002. – № 7. – С. 70–72.

4. Жураев Х.Ф., Базарбаева Д.Ш., Хикматов Д.Н. Системный анализ процесса переработки плодов // Хранение и переработка сельхозсырья. – М., 2001. – № 9. – С. 60–61.
5. Жураев Х.Ф., Додаев К.О., Чориев А.Ж. Технология переработки бахчевых культур // Хранение и переработка сельхозсырья. – М., 2001. – № 9. – С. 52.
6. Иванец В.Н., Романенко Ю.В., Чертилин Н.Г. Некоторые аспекты изучения процесса переработки травянистого растительного сырья, используемого в пищевой промышленности и медицине // Хранение и переработка сельхозсырья. – М., 2004. – № 7. – С. 9–10.
7. Интенсификация процесса тепломассообмена при комплексной переработке сельхозпродуктов / А.Ж. Чориев, Х.Ф. Джураев, А.А. Артиков [и др.] // Хранение и переработка сельхозсырья. – М., 2003. – № 11. – С. 47–48.
8. Исследование изменения влажности тыквы при ИК-конвективной сушке / О.Б. Самадов, Ш.К. Тухтаев, А.Ж. Чориев, К.О. Додаев [и др.] // Вестник Казахского университета технологии и бизнеса. – Казахстан, 2019. – № 4. – С. 47–51.
9. Оптимизация процесса ИК-конвективной сушки дыни / О.Б. Самадов, Ш.К. Тухтаев, К.О. Додаев, А.Ж. Чориев // Химия и химическая технология. – Ташкент, 2018. – № 2. – С. 64–68.
10. Особенности переработки бахчевых культур / Х.Ф. Жураев, К.О. Додаев, Р.А. Бабаяров, А.Ж. Чориев // Пищевая промышленность. – М., 2002. – № 11. – С. 40–41.
11. Рахимов Р.Х. Керамические нагреватели и их применение. Ч. III. – «Фаргона», 2005. – 316 с.
12. Сушка пыльцевой обножки в инфракрасных лучах / С.К. Волончук, Г.П. Чекрыга, Т.Т. Кузнецова, И.Г. Трещук // Пчеловодство. – 2010. – № 2. – С. 5–7.

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ КРАСЯЩИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПОРОШКА БАЗИЛИКА,
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРО-И МАКРОЭЛЕМЕНТНОГО, УГЛЕВОДНОГО
И ВИТАМИННОГО СОСТАВА ЭКСТРАКТА**

Усмонжоновна Хулкар Умаркуловна

докторант,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: dakn3s_93@mail.ru

Атхамова Саида Кудусовна

канд. хим. наук, доц.
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Додаев Кучкор Одилович

д-р техн. наук, проф.
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

**EXTRACTION OF COLORING SUBSTANCES FROM BASIL POWDER,
STUDY OF MICRO- AND MACROELEMENT, CARBOHYDRATE
AND VITAMIN COMPOSITION OF THE EXTRACT**

Hulkar Usmonjonova

doctoral student,
Tashkent chemical-technological institute,
Uzbekistan, Tashkent

Saida Atkhamova

PhD., Tashkent Chemistry and Technology Institute
Uzbekistan, Tashkent

Kuchkor Dodaev

doctor of technical sciences, prof.
Tashkent chemical-technological institute
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Основным объектом получения натуральных пищевых красителей является растительный мир. Помимо безвредных пигментов, многие натуральные пищевые красители содержат биологически активные компоненты, витамины, аминокислоты, углеводы, ароматические вещества, минеральные соли.

В ходе исследования антоцианы, содержащие красящие пигментные вещества, были выделены из листьев растения *Occimum basilicum* L. Lamiaceae (базилик). Определено влияние температуры на эффективность процесса экстракции, количество микро- и макроэлементов, углеводов и витаминов в концентрате красителя.

ABSTRACT

The main object for obtaining natural food dyes is the flora. In addition to harmless pigments, many natural food dyes contain biologically active components, vitamins, amino acids, carbohydrates, aromatic substances, mineral salts.

During the study, anthocyanins containing colored pigment substances were isolated from the leaves of the plant *Occimum basilicum* L. Lamiaceae (basil). The effect of temperature on the efficiency of the extraction process, the amount of micro- and macronutrients, carbohydrates and vitamins in the dye concentrate were determined.

Ключевые слова: антоцианы, красители, экстракты, макро- и микронутриенты, углеводы.

Keywords: anthocyanins, dyes, extracts, macro- and micronutrients, carbohydrates.

Введение

Цвет продуктов питания и безалкогольных напитков важен, потому что именно цвета привлекают внимание потребителей. Недорогие синтетические красители используются для придания еде цвета, близкого к естественному цвету фруктов и овощей. В результате вредные канцерогены, содержащиеся в некоторых искусственных красителях, постепенно накапливаются в организме человека. Эта ситуация требует отказа от использования ряда синтетических красителей. В будущем пищевая промышленность должна использовать безвредные для человека натуральные красители вместо синтетических.

Натуральные красители получают из растительного сырья, овощей и фруктов. Помимо безвредных пигментов, они содержат биологически активные вещества, витамины, аминокислоты, углеводы, ароматические вещества, минеральные соли. Природные красители можно разделить на антоцианы, каротиноиды, флаваноиды, хлорофиллы и их комплексы с медью и другие.

Целью нашего исследования является изучение некоторых растений - красителей, произрастающих в стране, их биологии и особенностей окраски растений, из которых извлекаются антоцианы. Базилик простой. *Ocimum basilicum* L. Lamiaceae относится к семейству яснотка.

Родина базилика - Иран, Индия и Южная Азия, где человечество уже 5000 лет использует базилик в медицине и кулинарии. На планете насчитывается около 150 видов базилика. Базилик обыкновенный (*Ocimum basilicum* L. Lamiaceae) широко распространен в странах Центральной Азии, а также в Узбекистане.

Зеленые листья базилика обладают неповторимым ароматом и вкусом, так как все виды базилика богаты эфирными маслами, которые являются ароматным компонентом растения. В кулинарии используют свежесрезанные или сушеные листья базилика как чудесную пряность. В узбекской кухне базилик ценится как пряность, в том числе базилик, используемый для ароматизации мясных, жирных ингредиентов и консервированных овощей. Надземная часть базилика содержит камфорное масло, помимо синеола, линолина, пинена и других терпинов. В поверхностных частях базилика было обнаружено до 6% добавок, гликозидов, сапонинов, витаминов R, C и около 3,0-8,7% витамина A. С учетом этих свойств были изучены антоцианы в листьях базилика [6-8].

Целью исследования является изыскание оптимального способа извлечения красителей из порошка базилика, исследование микро- и макроэлементного состава экстракта базилика.

Объектом исследования служат сушеные листья *Ocimum basilicum* L. Lamiaceae (базилика), экстракты листьев базилика в растворе с концентрацией спирта в пределах 10-50%.

Методы исследований

Уровень кислотности растительного экстракта определяется с помощью прибора pH-150 MI и индикатора (лакмусовой бумаги) [4,5].

Количество сухого вещества определяют с помощью экспресс-рефрактометра мобильной марки 53000 C. Удельный вес определяют с помощью ареометра АОН-1 [7].

Количество природных красителей в концентрате определяют по методике ОСТ-18-53-75 на длине волны 590 нм с помощью фотоэлектроколориметрического измерительного прибора марки КФК-2 UXL. Количество общих углеводов определяется по методу Дюбуа [8].

Витамины определяют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [9].

Для обоснования параметров получаемых красителей изучается влияние ряда факторов: гранулометрический состав измельченных листьев, продолжительность процесса, температура, при которой происходит процесс, гидромодуль, свойства экстрагента.

Результаты исследований

Экстракт получали в гидромодуле 1:10 в 10-50% растворе спирта с добавкой лимонной кислоты 1:1. Антоцианы в базилике также растворимы в воде, и 10-50% водно-спиртовые растворы были испытаны в качестве экстрагента. Экстракты концентрировали в роторном испарителе и определяли количество красителя. При экстракции порошка листьев базилика в 20% спиртовом растворе количество красителя в экстракте 0,5%, в 30% растворе - 4,1%, в 40% растворе - 5,0% и в 50% растворе - 7,08%. Максимальное количество красителя в экстракте 7,08% [12].

Одним из важных факторов при получении пищевых красителей с учетом природы происхождения антоцианов и их биологически активных свойств является температура процесса. Следовательно, процесс экстракции проводили в 50% -ном концентрированном растворе спирта при гидромодуле 1:10 и температурах 20, 30, 40, 50°C в течение периода от 10 мин до 18 часов. Затем растворы фильтровали каждые 20 мин, концентрировали в роторном испарителе.

В полученных концентратах определяли количество сухих веществ, кислотность, плотность и содержание антоцианов, определяли количество углеводов и витаминов в концентрате. Было замечено, что количество сухих веществ в экстракте из листьев базилика пропорционально увеличивается с увеличением концентрации спиртового раствора. Также определялась кислотность раствора в концентрате спиртового раствора. При увеличении концентрации спиртового раствора, используемого для экстракции, с 10 до 50%, кислотность среды изменилась с 3,2 до 4,5. Это означает, что кислотность среды снижается.

Результаты исследования влияния температуры, при которой происходит процесс, на оптическую плотность водно-спиртового экстракта листьев растения базилика показаны на рисунке 1.

Рисунок 1. Влияние температуры на эффективность процесса экстракции

$$Y^4 = 8,9e-012x^5 - 7,5e-009x^4 + 2,3e-006x^3 - 0,032x^2 + 0,021x + 0,032$$

Изменение оптической плотности экстракта с повышением температуры выражено уравнениями регрессии, полученными из экспериментальных результатов.

$$Y^1 = 1e-009x^4 + 6,7e-007x^3 - 0,015x^2 + 0,017x + 0,034$$

$$Y^2 = 6,6e-012x^5 - 6e-009x^4 + 2e-006x^3 - 0,03x^2 + 0,021x + 0,023$$

$$Y^3 = 8,2e-012x^5 - 7,1e-0,09x^4 + 23e-006x^3 - 0,032x^2 + 0,021x + 0,29$$

Обнаружено, что количество натурального красителя в экстракте, полученном при температуре 20°C в 50% спиртовом растворе, было самым высоким.

Содержание макро- и микроэлементов в полученном концентрате было проверено методом масс-спектрометра плазмы ISP-MS и показало следующие результаты. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Содержание макроэлементов в составе концентратов, полученных из порошка базилика

Макро- и микроэлементы		Тяжёлые металлы	
Элементы	мг/кг	Элементы	мг/кг
Бор (В)	409,89	Хром (Cr)	13,14
Натрий (Na)	20344,433	Цинк (Zn)	370,02
Магний (Mg)	84526,03	Мишьяк (As)	4,29
Фосфор (P)	15770,23	Селен (Se)	8,80
Кальций (Ca)	32685,01	Рубидий (Rb)	63,75
Марганец (Mn)	170,91	Стронций (Sr)	296,09
Железо (Fe)	179,79	Кадмий (Cd)	0,20
Литий (Li)	21,198	Свинец (Pb)	1,72
Алюминий (Al)	28,29	Никель (Ni)	8,8
Титан (Ti)	15,57	Молибден (Mo)	7,4
Кобальт (Co)	5,5		
Медь (Cu)	29,7		

На основании анализа таблицы можно сделать следующий вывод: состав концентрата богат макроэлементами, такими как Na, Mg, P, Ca, а также микроэлементами Al, Li, и проявляет лечебные свойства. Количество тяжелых металлов соответствует допустимому и безвредно для человеческого организма.

Натуральный краситель, извлеченный из листьев базилика, содержит фруктозу - 7,04, глюкозу - 5,6,

сахарозу - 6,82 мг/л, витамины В₁ - 273,040, В₂ - 265,70, В₁₂ - 526,32. и В₅ - 617,20 мг/л.

Экстракт, полученный из листьев базилика с применением различных экстрагентов, содержит фруктозу, глюкозу и сахарозу, содержание фруктозы в 1,3-2,1 раза выше. Следовательно, продукт, окрашенный этими веществами, имеет диетические свойства для людей с такими заболеваниями, как

диабет, атеросклероз, высокое кровяное давление, инсульт, сердечный приступ [9-12].

Количество сухого вещества, полученного из листьев базилика, также увеличивается, когда концентрация спиртового раствора в сухом веществе увеличивается с 10 до 50%.

При концентрации спиртового раствора красителей в концентрате, равной 50%, натуральные красители извлекаются максимально, но по мере

увеличения концентрации раствора количество растворенных антоцианов более не увеличивается. Оптимальной для экстракции найдена концентрация спиртового раствора, равная 50% с добавлением 1% лимонной кислоты при температуре среды в 20°C.

Состав концентрата богат макро- и микроэлементами, что усиливает его диетические свойства при добавлении в пищу.

Список литературы

1. Н.С. Колмакова. Последние исследования в области безопасности синтетических красителей и тенденции развития рынка // Пищевая промышленность. -2008.-№11.-С 56-57.
2. В.М. Болтов, Е.С. Шичкина, П.Н. Саввин, В. Хрипушин. Особенности технологии совместного извлечения каротиноидных и антоциановых пигментов // Вестник ВГУИТ. -2012. -№ 2. -С. 110-112.
3. П. Коллинс, О. Пшемислав. Пищевые окрашивающиеся продукты – наиболее эффективная альтернатива искусственным красителям // М.: Издательство «Пищевая промышленность», - 2013. - С. 22-23.
4. С.К. Атхамова, А.К. Каримджонов, З.Б. Рахимхонов, Ф.Х. Мухамедова. Получение пищевых красителей из растительного сырья // АНРУз Информационный сообщение.-1989.-№ 467.-С. 1-8.
5. С.К. Atxamova, D.N. Dalimov, A.K. Ismoilov // A review of Alcea rosea Plaunts. Internationmal workshop ou biotechnology commercialization and security, Tashkent, October.-2003. -С. 14-15.
6. И.О. Отамухамедов, Х.У. Усмонжонова. Получение пищевых красителей из свекла. Техник ва ижтимоий-иктисодий фанлар сохаларининг мухим масалалари // Республика олий ўқув юртлараро илмий ишлар тўплами. Тошкент. 2012. - Б. 154-155.
7. У.Х. Усмонжонова, С.К. Атхамова, К.О. Додаев. Исследование способов извлечения пищевых красителей из цветков Амаранта (Amaranthus). Universum: Технически Науки. Москва 2019.-№ 58. -С. 41-45.
8. М.С. Зокирова, С.К. Атхамова, К.О. Додаев, Б.С. Зокиров, З.Р. Ахмедова. Исследование изменения макро- и микроэлементного состава фруктозного сиропа // Хранение и переработка сельхозсырья.- Москва, 2017.- № 3.-С. 18-20.
9. Е.В. Красникова, В.И. Филиппов, М.И. Кременевская. Совершенствование технологии получения пищевого красителя из ягод аронии // Пищевые ингредиенты: сырье и добавки. -2002. -№ 1. -С. 24-26.
10. Жураев Х.Ф., Чориев А.Ж., Артиков А.А., Хикматов Д.Н., Додаев К.О., Сафаров О.Ф., Мехмонов И.И. Интенсификация процесса тепломассообмена при комплексной переработке сельхозпродуктов // «Хранение и переработка сельхозсырья» № 11. 2003. -С. 47-48.
11. Джураев Х.Ф., Додаев К.О., Чориев А.Ж. Технология переработки бахчевых культур // Хранение и переработка сельхозсырья. № 9, 2001 г. - С. 52.
12. Абдукадыров И.Т., Додаев К.О., Джураев Х.Ф., Бобояров Р.А., Чориев А.Ж., Додаева Д.К., Рахимов Д.А., Иванова И.А. Особенности переработки бахчевых культур // Изд.«Пищевая промышленность». М.: Журнал «Пищевая промышленность» № 11, 2002 г. -С. 40.

СИНТЕЗ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА И ЦИКЛОГЕКСАНОНА

Юсупова Лола Азимовна

д-р философии по техн. наук, (PhD), доцент
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: lolayusupova01488@mail.ru

Нурмонов Сувонкул Эрхонович

д-р техн. наук, профессор, Национального университета Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: nurmonov_se@mail.ru

Эргашев Ёркин Тулкин угли

преподаватель
Ташкентского химико-технологического института,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: comfort_oil@mail.ru

SYNTHESIS OF VINYL ETHERS BASED ON METHYLETHYLKETONE AND CYCLOHEXANONE

Lola Yusupova

Doctor of Philosophy in tech. Sciences, (PhD), Associate Professor,
Tashkent Chemical-Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

Suvonkul Nurmonov

Doctor of technical science, professor,
National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Yorkin Ergashev

Lecturer at Tashkent Chemical-Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Исследован синтез ацетиленовых диолов на основе метилэтилкетона и циклогексанона, а также их виниловых эфиров методом винилирования. Изучено влияние природы растворителя, температуры и количества катализатора (KOH) на выход виниловых эфиров синтезированных диолов.

ABSTRACT

Synthesis of acetylene diols on the bases of methylethylketone and cyclohexanon and also their vinyl ethers by method of vinylation were investigated. The influence of solvent nature, temperature and quantity of catalyst (KOH) to the yield of vinyl ethers of the synthesized diols were also investigated.

Ключевые слова: 3,6-диметилоктин-4-диол-3,6, ацетилен, катализатор, KOH-DMCO, винил эфир, ацетиленовые диолы, концентрация, выход, гомогенный катализ, метилэтилкетона, циклогексанон

Keywords: 3,6-dimethyloctin-4-diol, acetylene, catalyst, KOH-DMSO, vinyl ethers, acetylenic diol, concentration, yield, homogeneous catalysis, methylethylketone, cyclohexanon

Введение винильной группы в состав органических соединений занимает особое место и осуществляется главным образом, с использованием ацетилена и ряда других его производных. При этом по-

лучаемые виниловые соединения, в основном, применяются для синтеза полимеров с различными ценными физико-химическими и эксплуатационными свойствами, используемых в медицине, радиотехнике, химической промышленности и др.[1-3].

Имеются многочисленные литературные материалы по получению винил содержащих соединений из аминов, меркаптанов, сульфидов и спиртов. Процессы проводятся при высоких температурах и давлениях. Из числа спиртов предельные спирты наиболее широко изучены, ненасыщенные спирты, в том числе и ацетиленовые спирты, а также диолы ацетиленового ряда остаются малоисследованными. Причем эти соединения легко синтезируются из аце-

тилена или монозамещенных ацетиленовых соединений с карбонильными соединениями по реакциям Фаворского и Гриньяра-Июича [4,5,6].

Нами был исследован синтез ацетиленового диола из метилэтилкетона, циклогексанона а также синтез виниловых эфиров на их основе.

Реакция синтеза диолов проведена стационарным способом в присутствии гидроксида калия в растворе диэтилового эфира:

На примере метилэтилкетона процесс проводили следующим образом: из порошкообразного гидроксида калия приготавливается суспензия в абсолютном

диэтиловом эфире и при постоянном сильном перемешивании пропускает ток ацетилена в течении 25-30 мин. При этом образуется ацетиленид калия.

После этого при постоянном пропускании ацетилена в реакционную массу постепенно по каплям (при скорости 1 капля в 6-7 секунд) добавляли мети-

лэтилкетон и при этом образовывали калиевый алколят диола при гидролизе которого ледяной водой синтезировался 3,6-диметилэтилен-4-диол-3,6 с выходом до 64%.

Из циклогексанона также получается ди(1-гидроксициклогексил) ацетилен с выходом 71%.

Исходя из этого проведено винилирование синтезированного 3,6-диметилэтилен-4-диола-3,6 ацетиленом в растворе бензола в присутствии KOH в качестве катализатора и в системе KOH-DMCO.

Выход продукта составил 25,6%. В ходе реакции также образуется дивиниловый эфир ацетиленового диола в количестве 5-10%. Причина низкого выхода

В растворе бензола реакция винилирования протекает за счет одной OH - группы с образованием моновинилового эфира ацетиленового диола:

заключается в том, что KOH не растворяется в растворителе и не может работать в полной мере в качестве катализатора.

При проведении реакции в суперосновной среде в системе КОН - ДМСО, в основном, образуется дивиниловый эфир исследуемого диола:

В присутствии КОН 20% от количества диола дивиниловый эфир образуется с выходом 53%, а в присутствии КОН 50% от количества диола выход эфира увеличивается до 57% при температуре 97-100 °С. С увеличением температуры реакции до 120-125 °С выход дивинилового эфира в незначительной степени снижается и составляет 55%, что объясняется тем, что при высоких температурах под действием

щелочи начинается частичное разложение ацетиленового диола на исходный кетон и ацетилен; полученные экспериментальные результаты по синтезу виниловых эфиров ацетиленовых диолов приведены в таблице 1.

Чистота синтезированных соединений определена методом ГЖХ, их структуры доказаны методами ПМР и ИК - спектроскопии.

Таблица 1.

Некоторые физико-химические константы моно- и дивинил производных 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6

Моно - и дивиниловый эфиры	Растворитель: бензол	Растворитель: ДМСО	Выход, %	n_{20}^D
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{O}-\text{CH} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \end{array} $	25,6		25,6	1,4700
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{O}-\text{CH} \quad \text{O}-\text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \end{array} $	13,1	57	57	1,4788

Для выяснения влияния температуры на протекание винилирования 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6 реакцию проводили в интервале температур 60-120 °С, количество катализатора составляло 45% от массы диола. При этом полученные результаты приведены в табл. 2.

Результаты показали, что при более низких температурах (60-70 °С) образуется смесь моно - и дивинилового эфиров 3,6-диметилоктин-4-диол-3,6. Причем во всех случаях выход дивинилового эфира больше, чем моновинилового. Наблюдается, что с

увеличением температуры в интервале 60-80 °С выход моновинилового эфира увеличивается от 11,3 до 14,5%, а повышение температуры до 90 °С уменьшает его выхода до 9,6%. При температуре выше 90 °С моновиниловый эфир не образуется. С увеличением температуры образование дивинилового эфира проходит через максимум при 100 °С и составляет 46,4%. Образование, в основном, дивинилового эфира объясняется тем, что при каталитическом винилировании 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6 по нашему мнению лимитирующей стадией реакции является образование моновинилового эфира.

Таблица 2.

Влияние температуры на выход моно-и дивинилового эфиров 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6

Температура, °С	Выход винилового эфира диола, %	
	моновиниловый	дивиниловый
60	11,2	18,5
70	13,0	26,0
80	14,5	35,6
90	9,6	41,4
100	-	46,4

110	-	43,0
120	-	32,4

Надо отметить, что в литературе имеются данные о том, что с увеличением кислотности спиртов затрудняется их винилирование. Кислотность диола больше, чем одноатомного спирта. При винилировании диола, как кислотность больше, первой гидроксильной группы трудно винилируется с образованием моновинилового эфира (т.е. одноатомного ацетиленового спирта). После этого кислотность молекулы меняется и происходит образование дивинилового эфира с большой скоростью, чем моновинилового. При высоких температурах (выше 90 °C), моновиниловый эфир не образуется, т.е. полностью переходит в дивиниловый эфир. С увеличением температуры до 100 °C скорость реакции и выход дивинилового эфира увеличиваются. Дальнейшее увеличение температуры (при 120 °C) приводит к уменьшению растворимости ацетилена, а также частичному разложению ДМСО (запах сульфида водорода), за счет этих явлений резко снижается выход продукта.

Определены оптимальные условия винилирования 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6 обеспечивающие максимальный выход дивинилового эфира 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6. Наилучшее действие в качестве растворителя из исследованных бензол, диметилсульфоксид, оказывает диметилсульфоксид.

Экспериментальная часть

В четырёхгорлую колбу, снабжённую обратным холодильником, термометром и трубкой для подачи ацетилена, помещали 0,85 г КОН (20% от количества диола) и 100 мл ДМСО, нагревали до 100 °C при перемешивании, затем медленно охлаждали до температуры 35-40 °C. Добавляли 4,25 г (0,025 моль) 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6 и после образования алкоголята пропускали ацетилен.

Винилирование осуществляли при постоянном интенсивном перемешивании раствора при температуре 100 °C. Через 6 часов реакционную смесь охлаждали, экстрагировали эфиром, эфирные вытяжки высушивали, растворитель отгоняли перегонкой в вакууме при комнатной температуре и затем в охлаждаемую ловушку собирали 2,76 г продукта (выход 53%) с $T_{\text{кип.}} = 130-133$ °C при 15 мм.рт.ст.; $d_4^{20} = 1,1200 \text{ г/см}^3$. Данная реакция изучена также в растворе бензола (катализатор КОН в количестве 20% от количества диола) при различных температурах по выше описанной методике.

Достоверность результатов исследования подтверждается тем, что состав и структура синтезированных веществ доказаны газо-жидкостной (ГЖХ «CHROM 5») и тонкослойной хроматографией (ТСХ), ПМР («100 MGs») - и ИК («СФ-4А») - спектроскопией.

Список литературы:

1. Трофимов Б.А.-В кн.: Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по химии ацетилена. Ереван: Изд. АН АрмССР, 1984, с. 28.
2. Шостаковский М.Ф. Химия ацетиленовых соединений. Москва, Наука, 1988. 328 с.
3. Нурманов С.Э., Геворгян А.М., Матмуратов Ш.А., Синтез винилфенилового эфира и применение его в качестве аналитического реагента. Журнал прикладной химии, Ленинград, 2002, Т. 75, вып. 3. С. 441-493.
4. Махсумов А.Г., Синтез, свойства, применение пропалгиловых эфиров и их производных. Автореферат дис. докт. хим. наук. Москва, 1985. 43 с.
5. A. Benito, A.M. A. Pedro, Cristina A., R. Raguel. Новые аспенты химии карбонил лактамов в присутствии индия. РЖХим. 2005, 14-19ж38.
6. Юсупова Л.А., Нурмонов С.Э., Ёкубов Б.Б. Влияние температуры на выход моно-и дивинилового эфиров 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6 // «Инновационные разработки в сфере химии и технологии топлив и смазывающих материалов» Сборник докладов и тезисов Международной научно-практической конференции Ташкент, 19-20 сентябрь 2019, – С. 170-172.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НИЗКОЙ ЧАСТОТЫ (ЭМП НЧ) В ПРОИЗВОДСТВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ИНГРЕДИЕНТОВ

Мухамадиев Баходир Темирович

доц., Бухарский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Бухара

Садикова Маишхура Идилловна

ассистент, Бухарский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Бухара

THE APPLICATION OF A LOW-FREQUENCY ELECTROMAGNETIC FIELD (EMF LF) IN THE PRODUCTION OF PLANT INGREDIENTS

Bahodir Muhammadiyev

Associate Professor of Bukhara Institute of Engineering and Technology,
Republic of Uzbekistan, Bukhara

Mashkhura Sadikova

Assistant, Bukhara Institute of Engineering and Technology,
Republic of Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

В статье обсуждаются вопросы применения ЭМП НЧ (электромагнитное поле низкой частоты) в производстве растительных ингредиентов, например, глицирризиновой кислоты (ГК), которая находит применение в пищевой и фармацевтической промышленности.

ABSTRACT

The article deals with application issues of EMF LF (a low-frequency electromagnetic field) in the production of plant ingredients, such as glycyrrhizic acid (GA) which is used in food and pharmaceutical industry.

Ключевые слова: растительные ингредиенты, глицирризиновая кислота, электромагнитное поле, низкая частота, лепестки, диффузионный сок.

Keywords: plant ingredients; glycyrrhizic acid; low-frequency electromagnetic field; diffusion juice.

Введение

Растительные ингредиенты пищевого и фармацевтического назначения получают главным образом экстракцией различными органическими растворителями [1, 2]. В последнее время для этих целей стали применять CO₂ в сжатом, сжиженном и сверхкритическом состоянии [3]. Для этого растительное сырье проходит соответствующую подготовку, чтобы обеспечить максимальное извлечение целевого вещества. Одним из способов предварительной обработки является воздействие ЭМП НЧ. С этой целью мы провели исследование по влиянию ЭМП НЧ на корни солодки, которые являются источником получения глицирризиновой кислоты.

Использование лепестков корней солодки позволяет улучшить характеристики диффузионного сока, так как такие материалы в электрическом поле способны удерживать из растворов коллоидно-дисперсные частицы, полимерные цветные вещества. Сущность процесса электрофильтрации заключается в том, что при пропускании раствора через слой лепестков

корней солодки в постоянном электрическом поле происходят коагуляция и удерживание дисперсной фазы на поверхности лепестка, что обусловлено возникновением сил поляризационного взаимодействия между самими частицами и поверхностью фильтрующего слоя. Доказана принципиальная возможность получения диффузионного сока лакрицы высокого качества, пригодного для выделения глицирризиновой кислоты при незначительном расходе материалов. Кроме того, оказалось, что электрическое поле ускоряет процесс переноса глицирризиновой кислоты (ГК) из объема капиллярно-пористого тела к поверхности раздела фаз и в массообменные процессы на границе раздела капиллярно-пористое тело-жидкость. Такой процесс применяется для предварительной обработки сокоотрующей смеси электрическим полем перед основным процессом СК-CO₂ экстракции, так как это обеспечивает необратимую электрокоагуляцию веществ коллоидной дисперсности и полимерных соединений в лепестках и соке солодки, что позволяет затем вести дальнейшую диффузию без применения ЭМП НЧ.

Результаты и их обсуждение

Важными технологическими параметрами, влияющими на процесс электрофильтрации, являются концентрация глицирризиновой кислоты и температура. При изменении этих параметров в первую очередь изменяется вязкость раствора. Увеличение вязкости вызывает уменьшение подвижности ионов электролитов, что приводит к уменьшению электропроводности раствора. Создаются условия для увеличения напряженности электрического поля и эффекта электрофильтрации.

Иногда этот матрикс может концентрироваться в отдельных участках клетки, при возрастании температуры до 75 °С разрушаются структуры клетки, в результате образуются отдельные мелкие структуры неправильной формы и осмиофильные конгломераты.

Усиление агрегации внутриклеточного содержимого клетки лакрицы под влиянием ЭМП НЧ связано с тем, что происходит поляризация обладающих электрическим зарядом компонентов мембран, образование крупных конгломератов приводит к тому, что, обладая меньшей подвижностью, они удерживаются в клетке, не препятствуя выходу из нее ГК. Эти выводы подтверждаются изучением лишенных ГК лакричных лепестков. Содержание ГК в жоме при действии ЭМП НЧ уменьшается, что связано с ростом массопереноса в капиллярно-пористой среде за счет электроосмотических явлений. Следовательно, в процессе экстрагирования ГК из корней лакрицы (лепестки) в электрическом поле, в значительной степени изменяющем ультраструктуру растительной клетки, наблюдается ряд структурно-функциональных процессов, приводящих к увеличению количества сухих веществ в лакричном жоме, что увеличивает качество диффузионного сока и уменьшает потери ГК в жоме [2].

Исследования, проведенные на модельных системах растительной клетки, выявили, что удержание на поверхности растительной клетки коагулировавшихся частиц из диффузионного сока является результатом электростатического осаждения зелей. Коагулировавшие частицы диффузионного сока белковой природы, поляризуясь в электрическом поле, являются в основном отрицательно заряженными. Экспозиция диффузионного сока в ЭМП НЧ, после чего происходит процесс электроудержания молекул полимеров диффузионного сока на поверхности лепестков, зависит от напряженности поля, температуры, pH среды.

Электрохимический способ диффузии дает возможность получать диффузионный сок, чистота которого выше на 5–8 %, эффект очистки составляет 30–50 %, цветность ниже 40–50 % по сравнению с обычным способом. Микробиологическими исследованиями установлен стерилизующий эффект ЭМП НЧ на диффузионный сок, при этом термофильные и мезофильные микроорганизмы погибают на 90 %, слизеообразующие мизофилы – до 75 %, на плесневые грибы ЭМП НЧ практически не влияет. Следовательно, на качественные показатели диффузионного сока больше влияет ЭМП НЧ и меньше температура.

Целесообразным является проводить электродиффузию при 55–56 °С и напряженности 7–10 В/см.

При исследовании влияния напряженности электрического поля и времени его действия на смесь, состоящую из лепестков и сока, в ходе получения и очистки диффузионного сока выявлено, что оптимальные значения этих параметров равны 1–3 В/см и 12–16 мин. Диффузионный сок, полученный этим способом, содержит меньше веществ коллоидной дисперсности на 40–60 %, красящих веществ – на 30–40 % по сравнению с контролем.

Сейчас наиболее перспективными являются физические методы обработки сырья и продуктов, так как ранее они недооценивались при создании технологии переработки сырья с целью получения безопасных для здоровья людей и домашних животных продуктов и корма. Важные исследования в области влияния ЭМП НЧ показали их перспективность в диапазоне крайне низких частот (3–30 Гц) ЭМП. Превращение компонентов пищевого сырья под влиянием ЭМП НЧ в ходе технологического процесса и создание новых энергосберегающих технологий являются современной проблемой развития отрасли. Важнейшим преимуществом технологий, использующих ЭМП НЧ, является отсутствие консервантов, ароматизаторов и др. Для создания ресурсосберегающей технологии и высококачественной продукции следует решать проблемы.

1. Установить закономерности влияния ЭМП НЧ на микробиологические процессы.

2. Установить характер изменения физико-химических показателей и свойств материалов, полученных обработкой ЭМП НЧ сырья и полуфабрикатов.

3. Установить изменения физико-химических показателей дрожжей под влиянием ЭМП НЧ.

4. Научно обосновать и разработать способы обработки сырья и растительных материалов ЭМП НЧ.

Многочисленными исследованиями с применением ЭМП НЧ установлены:

1) условия обработки ЭМП НЧ диффузионных соков: напряженности поля, частоты, время воздействия;

2) параметры ЭМП НЧ-частоты и напряженности поля для контролирования развития микроорганизмов в диффузионном соке и других материалах;

3) параметры ЭМП НЧ для улучшения органолептических показателей.

Следующим шагом в области применения ЭМП НЧ являются исследование их влияния на фенольные соединения, которые играют роль антиокислителей и вместе с тем участвуют в процессе побурения диффузионных соков, качественный и количественный анализ этих соединений, в частности, антоцианов в экстрактах необходимо для контролирования окислительно-восстановительных процессов. Через некоторое время содержание фенольных веществ уменьшается в результате образования плохо растворимых фенольно-дубильных веществ и выпадения их в осадок.

Увеличение антоцианов происходит не только из-за полной экстракции, но и в результате перехода лейко-антоцианов при агрегации. Наибольшее накопление фенольных веществ происходит с увеличением частоты и достигает максимального значения при частоте 18 Гц.

Заключение

Превращения антоцианов в процессе экстракции весьма разнообразны. Главный путь заключается в окислении антоцианов, которое может быть биологическим и небиологическим, а также и самопроизвольным (аутоокисление), на определенной стадии полимеризации конденсированные антоцианы теряют растворимость и уходят в осадок. Образующиеся новые красящие вещества на основе полимеров антоцианов и танина менее чувствительны и изменению pH и достаточно устойчивы к дальнейшему

окислению другими соединениями. В их окрашивании принимают участие коричнево-красные продукты гидролиза, конденсации и полимеризации фенольных веществ.

Возрастание количества мономерных флавоноидов является положительным фактором, так как они обладают Р-витаминной активностью. Они связывают свободные радикалы и способны заменять свободно-радикальные процессы, кроме того, окисляются до хинонов – реакционно-способных соединений, которые способны окислять другие компоненты.

Таким образом, рассмотренная информация показывает сложность строения полимеров, и влияние на них ЭМП НЧ можно использовать при разработке способов обеспечения стабильности окраски и регулирования превращения полифенолов.

Список литературы:

1. Касьянов Г.И., Сязин И.Е., Кочерга А.В. Инновационные технологии криогенной обработки сельскохозяйственного сырья. – Краснодар : Экоинвест, 2013.
2. Ломачинский В.В., Касьянов Г.И. Технология получения и применения плодоовощных криопорошков. – Краснодар : Экоинвест, 2009.
3. Применение электромагнитного поля низкой частоты в технологии пищевых производств / Г.И. Касьянов, Г.С. Гешетова, Г.Т. Христюк, И.А. Хрипко. –Краснодар : Экоинвест, 2019.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ИНГИБИТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АЛКИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ**Рашидова Камила Хамидовна***канд. хим. наук,
Джизакский государственный педагогический институт,
Республика Узбекистан, г. Джизак***Акбаров Хамдам Икрамович***д-р хим. наук, проф.,
Национальный Университет Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: tunikom57@mail.ru*QUANTITATIVE EVALUATION OF THE EFFICIENCY OF POLYFUNCTIONAL INHIBITORS
BASED ON ALKYLENE PHOSPHONIC ACID DERIVATIVES**Kamila Rashidova***Candidate of Chemical Sciences
of the Jizzakh State Pedagogical Institute,
Republic of Uzbekistan, Jizzakh***Khamdam Akbarov***Doctor of Chemical Sciences, prof.
National University of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В данной работе рассматриваются результаты исследования и количественная оценка эффективности полифункциональных ингибиторов на основе производных аминометиленфосфоновой кислоты (АМФК). Результаты показывают, что эффективность разработанных двухкомпонентных систем на основе производных АМФК несколько превышает эффективность систем на основе полифосфатов. В работе исследовалось влияние различных факторов на эффективность ингибиторов.

ABSTRACT

This this work, the results of a study, a quantitative assessment of the effectiveness of polyfunctional inhibitors based on aminomethylene phosphonic acid derivatives (AMPA), are analyzed. The results show that the efficiency of the developed two-component systems based on aminomethylenephosphonic acid (AMPA) derivatives slightly exceeds the efficiency of systems based on polyphosphates. In the work, the influence of various factors on the effectiveness of inhibitors was investigated.

Ключевые слова: коррозия металлов, защита от коррозии, ингибитор коррозии, натрийкарбоксиметилцеллюлоза (NaКМЦ), гидролизированный полиакрилонитрил (ГИПАН), унифлок, пиперидин-1-ил-метиленфосфоновая кислота (ПМФК), 3-нитрофенил пиперидин-1-ил-метиленфосфоновая кислота (НПМФ).

Keywords: piperidine, phosphoric acid, three-component condensation, piperidine-1-ylmethylen phosphonic acid; m-nitrobenzaldehyde; 3-nitrophenyl piperidine-1-ylmethyl phosphonic acid.

I. Введение

В странах с развитой химической и нефтехимической промышленностью в результате коррозии металлов наносится большой экономический ущерб,

поэтому создание и использование на практике высокоэффективных ингибиторов коррозии являются еще более важными [5].

На сегодняшний день в мире особое внимание уделяется созданию новых полифункциональных

ингибиторов, предотвращающих химическую, электрохимическую, микробиологическую коррозию и солеотложение, при этом является важной их экологическая безопасность. В промышленно развитых странах разработаны и нашли применение ряд многофункциональных ингибиторов на основе фосфорсодержащих соединений: производных фосфорной и фосфоновой кислот и органофосфонатов и их композиций с полиэлектролитами [6].

II. Метод исследования

В данной работе исследовали ингибиторы двухкомпонентного типа на основе полиэлектролитов и фосфорсодержащих соединений [6]. Исследования проведены в фоновых растворах состава: 5 % Na_2SO_4 + 3 % H_2SO_4 (Ф-1) и в нейтральной среде (Ф-2). Электроды изготовлены из Ст.3 состава %: Fe = 98,36; C = 0,20; Mn = 0,50; Si = 0,15; P = 0,04; S = 0,05; Cr = 0,30; Ni = 0,20; Cu = 0,20. В гравиметрических экспериментах использованы образцы стали в виде пластин размером $3,0 \times 3,0 \times 0,1$ см, обработанные абразивной бумагой SIC марок 320, 400 и 600 соответственно. Объектами исследования являлись натрийкарбоксиметилцеллюлоза (NaКМЦ), гидролизированный полиакрилонитрил (ГИПАН), унифлок и их смеси с ПМФК (пиперидин-1-ил-метиленфосфоновая кислота), НПМФ (3-нитрофенил пиперидин 1-ил-метиленфосфоновая кислота). Были проведены экспериментальные работы по определению скорости коррозии рабочего электрода в солевых средах в присутствии исследованных ингибиторов при их различных концентрациях и соотношениях в определенном температурном интервале гравиметрическим методом. Для получения усредненного результата каждый эксперимент проводился трижды, чтобы получить точный результат [1]. Коэффициент торможения и степень защиты (%) рассчитывали с использованием уравнений:

$$\gamma = \frac{i_c}{i_c'}; \quad (1)$$

$$Z = \frac{i_c - i_c'}{i_c} * 100\%, \quad (2)$$

в пределах 88,38–97,84 %.

где i_c и i_c' – токи коррозии соответственно в отсутствие и присутствии ингибитора.

Скорость коррозии (i_c) определялась по следующему уравнению:

$$i_c = \frac{P * n * 26,8}{S * \tau * A} ; \Gamma * \frac{\text{А}}{\text{см}^2} \quad (3)$$

n – валентность металла;

26,8 – число Фарадея;

P – убыль в массе электрода, г;

S – площадь электрода, см^2 ;

τ – время испытания, ч;

A – атомная масса металла.

III. Обсуждение результатов исследования

Результаты гравиметрических исследований и расчетов значений скорости коррозии, коэффициента торможения и степени защиты алифатических производных АМФК с полиэлектролитами при различных температурах и в зависимости от pH приведены в табл. 1. Для сравнения в данной таблице приведены результаты ранее проведенных на кафедре физической химии работ, где был рассмотрен ряд двухкомпонентных систем на основе полифосфатов и полиэлектролитов [7; 4]. Сравнение полученных данных показывает, что эффективность разработанных нами двухкомпонентных систем на основе производных АМФК несколько превышает эффективность систем на основе полифосфатов. С повышением температуры (табл. 1) значения коэффициента торможения и степени защиты двухкомпонентных ингибиторов на основе производных АМФК и полиэлектролитов в эквимольных соотношениях в зависимости от химической природы второго компонента возрастают. Для всех исследованных двухкомпонентных систем с повышением температуры наблюдается увеличение значений коэффициента торможения и степени защиты, что свидетельствует о хемосорбционных процессах. Из табл. 1 видно, что с изменением pH среды значения степени защиты увеличиваются и изменяются

Таблица 1.

Сравнительная таблица результатов гравиметрического определения степени защиты Ст.20 двухкомпонентными ингибиторами в эквимольных соотношениях в растворах в зависимости от pH среды

Ингибитор	pH	T, °C	K, (г/м ² ·сут)	γ	Z, %
ПАМФК–УНИФЛОК	5	20	8,07	8,60	88,38
	6		6,56	12,12	91,75
	8		2,69	18,79	94,68
	5	40	7,08	12,45	91,97
	6		4,48	13,26	93,46
	8		3,97	17,85	96,79
ПАМФК–ГИПАН	5	20	7,98	14,18	92,95
	6		6,56	15,33	93,48
	8		3,69	25,90	96,14
	5	40	6,89	13,28	95,47
	6		4,91	18,05	95,46
	8		3,56	42,55	97,84

ПАМФК–NaКМЦ	5	20	6,21	14,21	86,12
	6		4,32	12,29	86,89
	8		3,02	11,96	93,54
	5	40	7,71	22,74	88,48
(NaPO ₃)n-желатин	6		4,23	18,75	94,97
	8		3,23	35,23	96,69
	5		8,62	13,78	92,75
	6		11,27	10,03	90,03
	8		11,53	10,25	90,25
(NaPO ₃)n-NaКМЦ	5		28,18	4,22	76,29
	6		11,55	9,74	89,79
	8		4,56	25,93	95,14

Количественная оценка эффективности смешанного ингибитора в сравнении с индивидуальными компонентами проведена на основе расчетов коэффициента их взаимного влияния: $\chi^{\Sigma} = \gamma^{\Sigma} / \Pi \gamma_i = \Pi \chi_i$, где $\gamma^{\Sigma} = K_o / K^{\Sigma}$ и $\gamma_i = K_o / K_i$ – коэффициент торможения

коррозии стали ингибитором; K^{Σ} – скорость коррозии в присутствии смешанного ингибитора, K_i – скорость коррозии в присутствии лишь одного из его компонентов [2]. Условие $\chi^{\Sigma} > 1$ соответствует взаимному усилению защитных свойств компонентов, $\chi^{\Sigma} < 1$ – их взаимному ослаблению.

Таблица 2.

Значения коэффициента торможения и коэффициента взаимного влияния компонентов многокомпонентных ингибиторов (рН = 8, Т = 20 °С и Синг. = 10 мг/л)

Ингибитор	Соотношение компонентов	γ^{Σ}	$\sum \gamma_i$	χ^{Σ}
ПАМБФК – УНИФЛОК	1:3	10,79	11,56	0,93
	1:2	13,27	11,56	1,14
	1:1	17,81	11,56	1,54
	2:1	16,03	11,56	1,38
	3:1	11,74	11,56	1,02
ПАМБФК – ГИПАН	1:3	10,23	13,18	0,77
	1:2	16,73	13,18	1,27
	1:1	36,27	13,18	2,75
	2:1	14,25	13,18	1,08
	3:1	9,06	13,18	0,69
ПАМБФК – NaКМЦ	1:3	9,25	11,27	0,81
	1:2	12,47	11,27	1,10
	1:1	26,81	11,27	2,38
	2:1	18,12	11,27	1,61
	3:1	8,53	11,27	0,75

Исследования показали, что при 20 °С и рН = 8 наиболее эффективными оказались композиции ПАМБФК – ГИПАН при эквимольном соотношении (табл. 2). Для систем ПАМБФК – УНИФЛОК и ПАМБФК – NaКМЦ также наблюдается высокий синергетический эффект при эквимольном соотношении, но несколько ниже, чем в первом случае.

IV. Заключение

По сравнениям полученных данных доказано, что эффективность разработанных двухкомпонентных систем на основе производных аминотетрафосфоновых кислот несколько превышает эффективность систем на основе полифосфатов и они проявляют хемосорбционные свойства.

Список литературы:

1. Аминофосфонаты: механизмы образования, реакционная способность и аналитические свойства / Р.А. Черкасов, В.И. Галкин, И.В. Галкина [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2005. – Т. 6. – № 1. – С. 30–36.
2. Холиков А.Ж., Акбаров Х.И. Влияние двухкомпонентных ингибиторов на коррозию стали в различных пластовых водах // Химическая промышленность. – СПб., 2014. – Т. 91. – № 6. – С. 37–43.
3. Awad H.S. The effect of zinc-to-HEDP molar ratio on the effectiveness of zinc-1, hydroxy ethylidene-1,1 diphosphonic acid in inhibiting corrosion of carbon steel in neutral solutions // Anti-Corrosion Methods and Materials. – 2005. – V. 52. – № 1. – P. 22–28.
4. Engel R., Lee J., Cohen I. Synthesis of carbon-phosphorus bonds. – Florida : CRC Press LLC, 2000. – 187 p.
5. Experimental and theoretical study of organic corrosion inhibitors on iron in acidic medium / M. Bouayed, H. Rabaa, A. Srhiri, J.Y. Saillard [et al.] // Corros. Sci. – UK, 1999. – Vol. 41. – P. 501–509.

6. Kholikov A.J. Phisico-chemical properties alkilaminomethylenfosfonoviy inhibitors // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – Vienna (Austria), 2015. – № 11–12. – P. 68–71.
7. Synergistic effect of molybdate and Zn^{2+} on the inhibition of corrosion of mild steel in neutral aqueous environment / S. Rajendran, B.V. Apparao, N. Palaniswamy // J. Electrochem. Soc. India. – 1999. – V. 48. – № 1. – P. 89–93.

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КРИОСЕПАРАЦИИ И КРИОСУБЛИМАЦИИ

Рузиева Комила Эрназаровна*ст. преп. Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара***Мухамадиев Баходир Темурович***канд. биол. наук, доцент
Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: b_sspo_devon@mail.ru*

INNOVATIVE TECHNOLOGIES OF CRYOSEPARATION AND CRIOSUBLIMATION

Komila Er. Ruzieva*Senior Lecturer,
Bukhara Engineering Technological Institute,
Uzbekistan, Bukhara***Bakhodir T. Mukhamadiev***Cand. biol. Sciences, Associate Professor
of the Bukhara Engineering and Technological Institute,
Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

В статье рассматриваются существующие уровни криообработки продукции агропроизводства, влияние криоконсервирования и других факторов на кристаллообразование в сельскохозяйственном сырье и продуктах. Рассматриваются физико-химические процессы, лежащие в основе криообработки.

ABSTRACT

In the article are presented label of the criotechnological treatment agriculture raw materials and end-products. As well as influence of the law temperature and other factors in food products.

Ключевые слова: сырьё и продукция агропроизводства, низкая температура, криообработка, кристаллообразование.

Keywords: raw materials, end-products, agrifoods, law temperature, criotreatment, cristal production.

Введение

Сравнительно новым подходом является пневмо-инертно-газовый метод сепарации, основанный на дифференциации дезинтегрированного сырья по массе с помощью сепарирующего агента. Данный метод вполне удовлетворяет требования соблюдения отрицательной температуры по всему циклу технологического процесса. Помимо этого, данный метод основан на отсутствии контакта обрабатываемого материала с кислородом воздуха. Целью данной статьи является сравнительное рассмотрение различных вариантов криогенной обработки растительных материалов.

Результаты и их обсуждение

1. Пневмо – воздушное разделение криоизмельченного сырья рассматривает различия в скоростях витания частиц сырья, наблюдаемых при движении в потоке газовой среды. Здесь наиболее важной

физико-химической характеристикой сырья выступает плотность его компонентов.

Сепарация порошка на легкую и тяжелую фракцию в потоке инертного газа, направлявшегося с определенной скоростью, является начальной стадией технологии по обработке порошка из смешанных по размеру фракций. Метод основан на различиях компонентов (по массе) аэродинамическим характеристикам, т.е. критическая скорость частиц смеси - такую скорость газового потока, при которой компоненты смеси переходят во взвешенное состояние, т.е. витают в объеме камеры. Тогда, когда скорость газа превышает скорость витания частиц, они выносятся за пределы камеры, а при невысокой скорости газа частицы оседают вниз. Значение скорости витания значительно отличается у большинства компонентов смеси, потому что они имеют различную плотность и парусность. Из смеси криопорошка отвеиванием легко выделяют компоненты, имеющие малую скорость витания. При этом в рабочем канале устанавливают скорость воздушного

потока, близкую к скорости витания рассматриваемой смеси. Различия в скоростях служат основой для разделения частиц, и чем больше эти различия, тем лучше разделяется смесь.

2. Криоэлектросепарация или электрофильтрация – метод основанный на различии электромагнитных свойств частиц сыпучей среды. Дисперсионную среду сперва ионизируют в электрическом поле высокого напряжения, а затем подбирают условия для сорбции ионов частицами дисперсной фазы. Заряженные при этом частицы движутся в электрическом поле к противоположно заряженному электроду и здесь они разряжаются и оседают по действию сил тяжести. Криосепарация смеси в электрическом поле приводит к появлению у диспергированных частиц электрических зарядов и созданию упорядоченного влияния на них электрических и механических сил.

Отметим, что ситовое фракционирование и фрикционное разделение удобно применять для оперативного разделения криоизмельченного сырья по степени дисперсности.

3. Фрикционное разделение основано на различии и компонентов по величине трения частиц о поверхности. По разности в коэффициенте трения отделяют примеси и мелкие частицы. Криопорошки из крупных плодов растительных организмов по размерам отличаются от частиц из мелкоплодных растений по фрикционным свойствам, т.е. различаются по углам трения. Такие частицы отделяют на фрикционных сепараторах. Угол наклона сепаратора подбирают так, чтобы он превосходил угол трения крупных частиц и был меньше угла трения мелких частиц. Тогда мелкие частицы увлекаются потоком вверх, а крупные скатываются вниз.

4. Просеивание – ситовое фракционирование. Этот метод имеет свои разновидности: определение дисперсности сухим просеиванием, мокрым просеиванием, методом определения гранулометрического состава. Рассевы состоят из набора ситовых рам, совершающих круговое поступательное движение в горизонтальной плоскости. Просеивание может проводиться на механических ситах – встряхивателях, на электромеханических или механических выбираторах.

Максимальная эффективность процесса криоразделения зависит от однородности измельченных частиц. Для проведения технологического процесса криообработки следует соблюдать условия, при которых частицы не должны расщепляться и агрегировать, т.е. они должны сохранять дисперсность и сыпучесть токоизмельченных частиц пищевого сырья.

Криосепарация, в основном, применяется к мясным и рыбным продуктам. Процессы криообработки плодов и овощей еще не до конца изучены. Например, термолабильные овощи и фрукты не являлись предметом криотехнологии, а именно криоконсервирования и криосепарации. Следует отметить важность измельчения растительного сырья и продукта до и после замораживания. Допустим, что предварительно нарезанный растительный

продукт дает возможность проведения криоконсервирования сжиженными газами. При этом криосепарацией с криоизмельчением можно добиться получения продукта высокого качества для использования в различных отраслях пищевой промышленности.

Таким образом, процессы криоизмельчения и криоразделения являются энергетически выгодными и экологически безопасными. Имея в виду, что криоразделенный высушенный продукт (замороженный порошок) способен обогатить ценными БАВ и долго храниться, стоит заниматься процессами криообработки как альтернативой другим технологиям.

Криосублимация

В основе ряда технологических процессов пищевой и других отраслей промышленности лежат фазовые переходы – сублимация и десублимация. Криосублимация, возгонка, представляет собой переход вещества из твердого состояния (охлажденная) в газообразную, без перехода в жидкую. Сублимация как одна из разновидностей парообразования, может произойти во всем диапазоне температур и давлений, при которых возможны твердая и газообразные фазы. В ходе сублимации давление паров вблизи твердой поверхности всегда ниже равновесного. Иначе имеет место обратный процесс – конденсация вещества, десублимация. При динамическом равновесии давление паров и температура твердого вещества находятся между собой в одинаковом состоянии, которое определяется диаграммой состояния, из которой можно определить параметры возможных процессов сублимации и десублимации.

Процесс сублимации делает возможным порционное давление в сублимационной камере, должно быть ниже давления паров воды над продуктом, которое должно быть ниже давления тройной точки воды. Сублимацию можно проводить при атмосферном давлении (сухой холодный воздух), так и при пониженном давлении – вакуумная сублимационная сушка. Теплота сублимации равна сумме теплот плавления и испарения. Термодинамические закономерности сублимации и испарения из жидкой фазы одинаковы.

Имея в виду, что сушке подвергаются материалы, различающиеся по своим физико-химическим свойствам и строению, единую оценку влияния процессов внутреннего тепло-массо обмена дать очень сложно. Созданные к настоящему времени методы интенсивного энергоподвода (ЭМПНГ) указывают на то, что их использование для сушикматериалов не оказывает заметного влияния на интенсификацию процесса. Облучение ЭМПНГ периодическое сырьё и продуктов в достаточной степени сокращает время сушки термолабильных продуктов в вакууме, при котором энергозатраты снижаются в 1,5-2,0 раза.

Немаловажное значение для интенсификации процесса сублимационной сушки имеют условия внешнего тепло-массо переноса, а также взаимосвязь температуры и давления. Таким образом, технология криосублимации имеет свои особенности, которые следует учесть в современной технологии.

Криоконцентрация

Криоконцентрированием является процесс разделения пищевых жидкостей, обеспечивающих почти полное сохранение качества сырья и продуктов, т.к. обезвоживание происходит почти избирательно, а (используемая) температура для обработки очень низка, при этом биохимические и химические реакции вообще не протекают. Криоконцентрирование принадлежит к высокоэффективным способам концентрирования термолабильных растворов в пищевой, фармацевтической и микробиологических промышленности.

Технология криоконцентрирования состоит из повышения концентрации растворов, суспензий и эмульсий путем обработки низкими температурами. Таким образом сгущают плодовые, ягодные и фруктовые соки, растворы кофе, чая, молоко и др. При этой технологии сохраняются естественные свойства сырья и продуктов, содержащие ценные ароматические вещества.

Криоконцентрация имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами концентрирования пищевого сырья и продуктов, содержащих жидкости с АВ или ароматические вещества, а именно выпаривание, баромембранные технологии, сводятся к следующему:

1. Низкие температуры процесса, что является очень важным при сепарации термолабильных жидких продуктов, а продолжительность обработки небольшая.
2. Возможность сепарации суспензий и растворов, содержащих близки кипящие компоненты и осажденные молекулы (белки).
3. Возможность концентрирования суспензий и растворов, склонных к пенообразованию (пиво, чай).

Список литературы:

1. Касьянов Г.И., Сязин И.Е., Кочерга А.В. Инновационные технологии криогенной обработки сельскохозяйственного сырья – Краснодар: Экоинвест, 2013.
2. Ломачинский В.В., Касьянов Г.И. Технология получения и применения плодовоовощных криапоромков. – Краснодар: Экоинвест, 2009.
3. Сязин И.К., Касьянов Г.И. Техника и технология приобработки пищевого сырья. Часть I. – Краснодар: Экоинвест, 2011.
4. Мухамадиев Б.Т., Рузиева К.Э. Инновационные технологии криоизмельчения и криосепарации // UNIVERSUM: Химия и биология. – 2020. - №3(69). – С.42-44.
5. Мухамадиев Б.Т. "Использование криопорошков, обогащенных CO₂ экстрактами в производстве пищевых продуктов", 2020.

Недостатком данного метода т. е. криоконцентрации является потеря растворимых веществ с кристалликами льда, которые удаляются из концентрата, а также высокая стоимость процесса при его сочетании с процессом вакуум-сублимационной сушки концентрата.

Криоконцентрирование включает 2 стадии. В 1-й, часть воды при низкой температуре переходит в лед, образуя смесь концентрата со льдом. Во 2-й стадии концентрированный раствор и лед разделяются центрифугированием. Усовершенствование технологии криоконцентрирования продуктов агропроизводства является важнейшей задачей качественного производства пищевых продуктов, например, эффективным способом сгущения жидких пищевых продуктов является криоконцентрация с применением натуральных хладагентов. Способы концентрирования вымораживанием следующие: а) естественное; б) искусственное; в) контактное; г) вакуумное; д) кристаллогидратный.

Заключение

Самым перспективным и современным является способ контактного вымораживания, и одной из его прогрессивных форм является криоконцентрирование гранулированной двуокисью углерода.

Таким образом, криоконсервирование, криоизмельчение, криосепарация, криосублимация и криоконцентрация являются направлениями низкотемпературной обработки, и задачей специалиста является провести мониторинг за всеми технико-технологическими инновациями.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ И ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ Н-ГЕКСАНА В ЦЕОЛИТЕ HZSM-5

Якубов Йулдош Юсупбоевич

ст. научный сотрудник, PhD,
Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент

Рахматкариева Фируза Гайратовна

д-р хим. наук
Институт общей и неорганической химии, АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент

DIFFERENTIAL HEATS AND ISOTHERM OF N-HEXANE ADSORPTION IN ZEOLITE HZSM-5

Yuldosh Yakubov

senior researcher, PhD, Institute of General and Inorganic Chemistry,
Academy of Sciences, Republic of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent

Firuz Rakhmatkarieva

Doctor of Sciences,
Institute of General and Inorganic Chemistry
Academy of Sciences, Republic of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Цеолиты в настоящее время являются наиболее важными катализаторами переработки различного углеводородного сырья (крекинг, гидрокрекинг, изомеризация парафиновых углеводородов и др.). Высокоэффективными катализаторами этих процессов являются водородные формы цеолита ZSM-5. Для охарактеризовывания каналов цеолита и оценки сорбционного объема н-алканы являются наиболее подходящими. Они заполняют все сорбционное пространство и адсорбируются с большей энергией. Целью исследования было определение изотерм адсорбции и термодинамических свойств паров н-гексана в цеолите HZSM-5. Теплоты адсорбции н-гексана в цеолите HZSM-5 при малых заполнениях (до 0,167 ммоль/г) резко уменьшаются от 108,71 кДж/моль до 80,74 кДж/моль и почти не меняются до адсорбции 0,525 ммоль/г. Изотерма адсорбции н-гексана в HZSM-5 полностью описывается уравнением ТОЗМ. Состояние н-гексана в цеолитовой матрице твердоподобное.

ABSTRACT

Zeolites are currently the most important catalysts for the processing of various hydrocarbon feedstock (cracking, hydrocracking, isomerization of paraffinic hydrocarbons, etc.). Hydrogen forms of ZSM-5 zeolite are highly efficient catalysts for these processes. For characterizing zeolite channels and assessing the sorption volume, n-alkanes are most suitable. They fill the entire sorption space and are adsorbed with greater energy. The aim of the study was to determine the adsorption isotherms and thermodynamic properties of n-hexane vapor in HZSM-5 zeolite. The heats of adsorption of n-hexane in zeolite HZSM-5 at low fillings (up to 0.167 mmol / g) sharply decrease from 108.71 kJ / mol to 80.74 kJ / mol and hardly change until adsorption of 0.525 mmol / g. The adsorption isotherm of n-hexane in HZSM-5 is fully described by the VOM equation. The state of n-hexane in the zeolite matrix is solid.

Ключевые слова: дифференциальная теплота адсорбции, изотерма адсорбции, дифференциальная мольная энтропия адсорбции, кинетика, цеолит H_{3,25}ZSM-5, адсорбционная калориметрия.

Keywords: differential heats of adsorption, isotherm of adsorption, differential molar entropy of adsorption, kinetics, zeolite H_{3,25}ZSM-5, adsorption calorimetry.

Введение. На сегодняшний день процессы адсорбции пара и газов являются основными химическими процессами в мире. Поэтому, определенный (четкий) химический состав и строение цеолитов дает возможность их получения и теоретическо-

практического применения. Знание структуры поверхности цеолитов важно для понимания химических реакций на границе раздела фаз. Для описания реакций, протекающих на поверхности, необходимо иметь детальную информацию о природе, числе, силе и распределении поверхностных центров,

участвующих в адсорбционном и каталитическом процессах. Эта информация необходима для моделирования химических процессов на поверхности и определения стехиометрии и механизма поверхностных реакций. Наиболее полную характеристику физической, химической, кристаллохимической природы поверхности адсорбента дают дифференциальные теплоты адсорбции (Q_d) вместе с другими дифференциальными адсорбционно-энергетическими характеристиками - энтропией, свободной энергией и теплоемкостью.

Органические вещества, размеры молекул которых в поперечнике не превышают $5,5 \text{ \AA}$, хорошо адсорбируются на всех пентасилах, но в разных количествах (объемах). Например, если *n*-парафины целиком заполняют весь сорбционный объем силикалита или ZSM-5, плотно располагаясь во всех каналах по механизму "конец к концу", то бензол адсорбируется в меньшем количестве (60%) и, по-видимому, заполняет прямые и зигзагообразные каналы [1].

Целью исследования является определение изотерм адсорбции и термодинамических свойств паров *n*-гексана в цеолите HZSM-5. Объектами исследования являются цеолит HZSM-5 с составом элементарной ячейки $\text{H}_{3,25}\text{Al}_{3,25}\text{Si}_{92,75}\text{O}_{192}$, а также адсорбат *n*-гексан. Для измерений изотерм и дифференциальных теплот адсорбции использовалась система, состоящая из универсальной высоковакуумной адсорбционной установки и соединенного с ней дифференциального микрокалориметра типа Тиана-Кальве, ДАК-1-1А.

Полученные результаты и их обсуждение. Дифференциальные теплоты адсорбции *n*-гексана в цеолите HZSM-5 при малых заполнениях (до 0,167 ммоль/г) резко уменьшаются от 108,71 кДж/моль до 80,74 кДж/моль (рис.1) и почти не меняются до адсорбции 0,525 ммоль/г. Причиной завышенных теплот при малых заполнениях, по-видимому, являются катионы водорода, с которыми *n*-гексан может взаимодействовать за счет индукционного эффекта.

Рисунок 1. Дифференциальные теплоты адсорбции *n*-гексана в цеолите $\text{H}_{3,25}\text{ZSM-5}$ при 303 К.
 Горизонтальная штриховая линия - теплота конденсации при 303 К

При высоких заполнениях (начиная с 0,525 ммоль/г) наблюдается вначале увеличение теплоты до 82,2 кДж/моль, затем незначительное уменьшение до 81,5 кДж/моль при адсорбции 1,067 ммоль/г, хотя известно, что в случае силикалита теплоты сильно растут с заполнением от 64 кДж/моль до 73 кДж/моль. Далее кривая теплоты *n*-гексана в цеолите HZSM-5 резко падает до теплоты конденсации 30,73 кДж/моль при адсорбции 1,2 ммоль/г.

Изотерма адсорбции *n*-гексана на цеолите HZSM-5 в полулогарифмических координатах представлена на рис.2. Равновесное давление при малых

заполнениях доходит до относительного давления $P/P_s = 4 \cdot 10^{-7}$, что свидетельствует о прочной адсорбции *n*-гексана в цеолите HZSM-5. Изотерма адсорбции доведена до 1,417 ммоль/г при относительном давлении $P/P_s = 0,42$ (или до 158 мм.рт.ст). Изотерма вогнутая при низких давлениях ($P/P_s = 1,2 \cdot 10^{-4}$ и 0,028 ммоль/г), что указывает на существование сильно взаимодействующих адсорбционных центров.

◇ – Экспериментальные данные.

◆ – Точки, рассчитанные с помощью уравнений ТОЗМ.

Рисунок 2. Изотерма адсорбции н-гексана в цеолите $H_{3,25}ZSM-5$ при температуре 303 К

Изотерма адсорбции н-гексана в цеолите HZSM-5 описывается трехчленным уравнением ТОЗМ [2,3]:

$$a = 0,713 \exp[-(A/19,77)^{10}] + 0,355 \exp[-(A/18,97)^8] + 1,38 \exp[-(A/1,79)^1] \quad (1)$$

Из рис.2 видно, что расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными.

Мольная дифференциальная энтропия адсорбции н-гексана в цеолите HZSM-5 представлена на рис.3,

где за нуль принята энтропия жидкого н-гексана. Из рис.3 видно, что кривая ΔS_a во всей области заполнения каналов цеолита н-гексаном находится в отрицательной области значений энтропии жидкого н-гексана, что свидетельствует о твердоподобном состоянии адсорбированных молекул в каналах цеолита HZSM-5, чем на цеолите NaZSM-5 [4]. Энтропийная диаграмма показывает сильное дисперсионное взаимодействие адсорбат-адсорбент.

Рисунок 3. Дифференциальная мольная энтропия адсорбции н-гексана в цеолите $H_{3,25}ZSM-5$ при 303 К. Штриховая линия - среднемольная интегральная энтропия. За нуль принята энтропия жидкого н-гексана

При адсорбции 1 ммоль/г ΔS_a уменьшается до -132 Дж/моль *К, что свидетельствует о сильном ограничении подвижности молекул н-гексана в области насыщения.

На рис. 4 представлена термокинетика адсорбции н-гексана в цеолите HZSM-5. При малых заполнениях процесс устанавливается за 4 часа. При более высоких заполнениях скорость адсорбции постепенно ускоряется до ~3 часов при адсорбции 0,87 ммоль/г. Затем кривая термокинетики проходит через максимум (~1,25 часа) при адсорбции 1 ммоль/г. Далее процесс адсорбции вновь ускоряется и при адсорбции 1,5 ммоль/г стабилизируется и равновесие устанавливается за 42 минуты.

Заключение

Теплоты адсорбции н-гексана в цеолите HZSM-5 при малых заполнениях (до 0,167 ммоль/г) резко уменьшаются от 108,71 кДж/моль до 80,74 кДж/моль и почти не меняются до адсорбции 0,525 ммоль/г. Изотерма адсорбции н-гексана в цеолите HZSM-5 удовлетворительно описывается двухчленным уравнением ТОЗМ. Состояние н-гексана в цеолитовой матрице твердоподобное. Адсорбция в перекрестьях и зигзагообразных каналах замедлена.

Рисунок 4. Время установления адсорбционного равновесия в зависимости от величины адсорбции н-гексана в цеолите $H_{3,25}ZSM-5$ при 303 К

Список литературы:

1. Глонти Г.О., Клячко Ф.Л. Адсорбционный критерий структурной характеристики цеолитов // Изв.АН СССР, Сер.хим. -1984. -№5. -С.992-995.
2. Якубов Й.Ю. Термодинамика формирования ион-молекулярных комплексов в цеолите HZSM-5. Изв. дисс. канд., 2017. С. 39-50.
3. Рахматкариев Г.У., Исирикян А.А. Полное описание изотермы адсорбции уравнениями теории объемного заполнения микропор // Изв.АН СССР, Сер.хим. -1988. -№11. -С.2644-2645.
4. Yakubov Y.Yu. Adsorption of Metanol $H_{3,25}ZSM-5$ in Cheoliti // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology 2019, № 6/11 –P. 11756-11759.

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 11(77)
Ноябрь 2020

Часть 2

Свидетельство о регистрации СМИ: ЭЛ № ФС 77 – 55878 от 07.11.2013

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

16+