UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

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

Выпуск: 3(81)

Март 2021

Часть 2

**Москва
2021**

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. – № 3(81). Часть 2. М., Изд. «МЦНО», 2021. – 44 с. – Электрон. версия печ. публ. – <http://7universum.com/ru/nature/archive/category/381>

ISSN : 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2021.81.3-2

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2021 г.

Содержание

Органическая химия	4
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ОКСИАЗОСОЕДИНЕНИЯ КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ Атоев Эхтиёр Худоёрович	4
СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНАТА ЦИНКА И ОЛОВА Абдурахманова Саида Собитовна Отамухамедова Гузал Камариддиновна Зиядуллаев Одилжон Эгамбердиевич Тиркашева Сарвиноз Исок кизи	7
МЕХАНИЗМ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СИНТЕЗА 4',4''(5'')-ДИ-(МЕТИЛЭТИЛОКСИМЕТИЛ)-ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 Козинская Любовь Константиновна Мирхамитова Дилором Худайбердиевна	12
КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИМИДИНА И ФЕРРОЦЕНА НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА Мамарахмонов Мухаматдин Хомидович	19
ПОДБОР КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ГИДРОПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ СМЕСЕЙ МАСЕЛ И ЖИРОВ Ачилова Санобар Собировна Абдурахимов Саидакбар Абдурахманович Рузибаев Акбарали Турсунбаевич Ходжаев Сарвар Фахреддинович	22
ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ЖИРОВОЙ ОСНОВЫ МАРГАРИНА Хамидова Мадина Олимжоновна Абдурахимов Саидакбар Абдурахманович Ходжаев Сарвар Фахреддинович Акрамова Раъно Рамизитдиновна	26
ПОЛУЧЕНИЕ ПИЩЕВОГО САЛОМАСА НА ОСНОВЕ ГИДРОПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ХЛОПКОВОГО МАСЛА С ПАЛЬМИТИНОМ Ачилова Санобар Собировна Абдурахимов Саидакбар Абдурахманович Рузибаев Акбарали Турсунбаевич Ходжаев Сарвар Фахреддинович Акрамова Раъно Рамизитдиновна	30
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ЖИРОВОЙ ОСНОВЫ МАРГАРИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗРАБОТАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ АНТИОКСИДАНТОВ Хамидова Мадина Олимжоновна Абдурахимов Саидакбар Абдурахманович Ходжаев Сарвар Фахреддинович Акрамова Раъно Рамизитдиновна	34
Электрохимия	38
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ИНГИБИРОВАНИЯ КОРРОЗИИ СТАЛИ С ПРОИЗВОДНЫМИ ИМИДАЗОЛАМИ Бердимуродов Элёр Нахатов Иннат Михлиев Ойбек Турсунова Нилуфар	38

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ОКСИАЗОСОЕДИНЕНИЯ
КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ*Атоев Эхтиёр Худойёрович**доцент Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: b_sspo_devon@mail.ru*

HETEROCYCLIC OXIAZO COMPOUNDS AS ANALYTIC REAGENTS

*Ekhtiyoir Kh. Atoev**Associate Professor of the Bukhara Engineering Technological Institute,
Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

В статье описаны результаты синтеза ряда реагентов диазосоединений. Даются значения констант диссоциации реагентов, влияния заместителей на кислотно-основные свойства этих реагентов. Оценивается влияние среды раствора и концентрации на общие свойства синтезированных реагентов. Описываются первичные результаты спектроскопии растворов соединения с различными металлами. Определяются условия образования этих соединений.

ABSTRACT

The article presents the results of the synthesis of a number of reagents of diazo compounds, the value of the dissociation constants of the reagents, the effect of substituents on the acid-base properties of these reagents. The influence of the solution medium and concentration on the general properties of the synthesized reagents is evaluated. The primary results of spectroscopy of solutions of the compound with various metals are described. The conditions for the formation of these compounds are determined.

Ключевые слова: оксиазосоединения, органический реагент, константа диссоциации, эффект сопряжения, спектр поглощения, неводный растворитель, изобестическая точка, максимум абсорбции.

Keywords: oxyazo compounds, organic reagent, dissociation constant, conjugation effect, absorption spectrum, non-aqueous solvent, isobestic point, absorption maximum.

Введение. При создании новых методов анализа, отвечающих требованиям науки и контроля производства в отношении селективности, скорости выполнения и надёжности получаемых результатов большая роль отводится органическим реагентам, среди которых весьма перспективны гетероциклические оксиазосоединения. Исследование посвящено физико-химическому изучению данных реагентов и продуктов их взаимодействия с ионами уранила, кобальта, платиновых металлов и разработке новых чувствительных методов определения этих ионов [1,5].

Всего синтезировано и изучено 27 реагентов пиридинового, тиазольного, бензтиазольного, хинолинового ряда; из них 21 реагент синтезирован впервые. Определены константы диссоциации реагентов по оксигруппе, находящейся в орто-положении к азогруппе. Установлено, что при рассмотрении влияния заместителей на кислотно-основные свойства реагентов в первую очередь необходимо учитывать эффект сопряжения. Показано, что кислотные свойства

реагентов возрастают при уменьшении основности гетероциклических атомов азота в диазосоставляющей в среде: 8-аминохинолин-2-аминотиазол-2-амино-5-бромтиазол-2-аминобензтиазол-2-аминопиридин-хлор и бромзамещенные 2-аминопиридина. Установлено, что при концентрации $4 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ М, рН = 1,0 – 12,7 и ионной силе 0,1–1,5 реагенты находятся в растворе в форме мономеров [2, 3].

Результаты и их обсуждение. При исследовании комплексообразования предварительно изучались спектры поглощения раствора соединений с ионами металлов в различных концентрационных условиях, при различной кислотности. Количество образующихся соединений констатировалось по появлению новых изобестических точек и максимумов абсорбции. Подробно изучались условия образования соединений. В качестве основного метода исследования комплексообразования был выбран спектрофотометрический метод кривых «оптическая плотность - рН», предложенный Соммером (Чехия).

Метод позволяет вычислить истинные молярные коэффициенты поглощения, константы равновесия реакций комплексообразования, константы устойчивости образующихся соединений и выполняется в условиях, исключающий гидролиз комплексообразователя [2, 4].

При исследовании комплексообразования с ионами кобальта показано, что все реагенты взаимодействуют в отношении $\text{Co}:\text{R}=1:2$, образуя анионные комплексы (табл. 1).

Таблица 1.

Свойства соединений кобальта с гетероциклическими азосоединениями

Реагент	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\text{LgK}_{\text{уст.}}$	Реагент	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\text{LgK}_{\text{уст.}}$
ПАР	$6,00 \pm 0,10$	21,3	ПАН(JO_4^-)	$2,31 \pm 0,06$	28,8
5-Br-ПАР	$5,6 \pm 0,05$	22,3	ТАР	$5,6 \pm 0,05$	17,0
3,5- Br-ПАР	$2,4 \pm 0,02$	25,5	5-Br-ТАР	$5,9 \pm 0,10$	17,3
ПА-3,5- Br	$5,20 \pm 0,05$	27,4	Бенз-ТАР	$3,0 \pm 0,04$	21,6
Тетра- Br-ПАР	$3,0 \pm 0,04$	26,5	Br-бенз-ТАР	$3,6 \pm 0,05$	19,7
ПАН(SO_3^{2-})	$2,99 \pm 0,04$	25,8	ХАР	$2,0 \pm 0,03$	8,3

ПАН – 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола

ПАР – 4-(2-пиридилазо)-резорцин

ТАР, ТАН, Br-ТАН – тиазольные соединения

ПАР и 5-Br-ПАР образуют по два соединения: одно в сильноокислой среде, второе – в нейтральной и слабощелочной. Для аналитических целей наиболее ценными являются анионные соединения. Введение брома в молекулу ПАР смещает оптимальную область pH взаимодействия с ионами кобальта в более кислую область при переходе от ПАР ($\text{pH}=6,2-8,6$) к 5-Br-ПАР ($\text{pH}=5,5-8,0$) – 3,5-Br-ПАР ($\text{pH}=4,0-8,0$) – ПАР-3,5-Br-Р ($\text{pH}=3,5-5,5$) – Тетра-Br-ПАР ($\text{pH}=3,0-5,0$). Введение брома в азосоставляющую снижает чувствительность реагента к кобальту, а в диазосоставляющую – повышает ее. Комплексообразование с бромпроизводными сопровождается большим bathochromным сдвигом по сравнению с небромированными реагентами и пропорционально увеличению прочности соединений кобальта с реагентами. Нафтольные аналоги образуют с кобальтом по два соединения – в присутствии окислителя и в присутствии восстановителя, оба соединения экстрагируются неводными растворителями. Реагенты 5-Br-ПАР и 5-Br-ТАР применены для фотометрического определения 10^{-1} – $10^{-7}\%$ кобальта в солях калия, никеля, меди, никеле металлическом, почвах и водах [2, 3, 5].

Исследованием комплексообразования реагентов с ионами платиновых металлов установлено, что все закономерности, найденные при взаимодействии с ионами кобальта, распространяются и на платиновые металлы. Диоксипроизводные образуют по два соединения в зависимости от кислотности раствора. Более чувствительны методы определения платиновых металлов в виде комплексов, образующихся в нейтральной среде. Для рутения и осмия показано, что независимо от степени их окисления в исходном растворе во всех случаях образуются соединения,

обладающие одинаковыми оптическими свойствами (совпадают максимумы светопоглощения и молярные коэффициенты поглощения для соединений осмия (IV, VIII) с реагентами и соединений пентахлоргидроксирутената и перхлората рутения с названными реагентами).

Выводы. Разработан экстракционно-фотометрический метод определения палладия в присутствии 1000-2000-кратных количеств железа, никеля, кобальта, 100-200-кратных количеств платиновых металлов и золота; метод применен к анализу сплава серебро-палладий и никелевых шламов сразу же после растворения образца.

Для родия наиболее ценным оказался реагент ПАН, позволяющий избирательно определять 4-150 мкг родия на фоне преобладающих количеств платиновых металлов, золота и серебра; реагент применен для определения родия в родиевом концентрате без отделения платиновых металлов.

Предложен спектрофотометрический метод раздельного определения 8-63 мкг рутения и 7-104 мкг осмия из одной аликвотной части раствора. Метод основан на различии светопоглощения растворов соединений осмия и рутения с ПАР.

Направленным синтезом органических реагентов и исследованием их взаимодействия с ионами различных элементов показана роль гетероциклического атома азота в диазосоставляющей, роль атомов азота азогруппы и окси-группы в орто-положении к азогруппе на реакционную способность гетероциклических азосоединений. Высказаны соображения о дальнейших перспективах синтеза реагентов данного класса.

Список литературы:

1. Джоуль Дж. Химия гетероциклических соединений. - М.: Мир, 2004.
2. Литвак М.М. Гетерофункциональные производные бензольного ряда как лекарственные средства. Биологически важные гетероциклические системы : Учеб. пособие для студентов мед. фак. - Белгород : Изд-во Белгор. гос. ун-та, 2004 (Изд-во Белгор. гос. ун-та). - 35 с.
3. Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов / Под редакцией В.Г. Карцева. – М.: IBS PRESS, 2003. - 620 с.
4. Рудомёткина Т.Ф., Иванов В.М., Бусев А.И. Комплексообразование урана(VI), цинка (II) и марганца(II) с 7-(бензолазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислотой // Ж. аналит. химии. – 1977.-т.32.-№4. –С. 669 - 673.
5. Атоев Э.Х. Строение и свойства внутрикомплексных соединений 8-меркаптохинолина (тиооксина) и его производных // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2020. № 10(76). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10760> (дата обращения: 17.02.2021).

DOI: 10.32743/UniChem.2021.81.3-2.7-11

**СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
КАТАЛИЗАТОРА ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНАТА ЦИНКА И ОЛОВА****Абдурахманова Саида Собитовна**

докторант,

Чирчикский государственный педагогический институт,

Республика Узбекистан, г. Чирчик

E-mail: saidaoilgas@mail.ru**Отамухамедова Гузал Камариддиновна**

канд. хим. наук,

Чирчикский государственный педагогический институт,

Республика Узбекистан, г. Чирчик

E-mail: guzal020003@yandex.ru**Зиядуллаев Одилжон Эгамбердиевич**

д-р хим. наук, профессор,

Чирчикский государственный педагогический институт,

Республика Узбекистан, г. Чирчик

E-mail: bulak2000@yandex.ru**Тиркашева Сарвиноз Исок кизи**

докторант,

Чирчикский государственный педагогический институт,

Республика Узбекистан, г. Чирчик

E-mail: sarvinozisoqovna@mail.ru**SYNTHESIS OF AROMATIC ACETYLENE ALCOHOLS USING A CATALYST
OF ZINC AND STANNUM TRIFLUOROMETHYL SULFONATE****Saida Abdurakhmanova**

PhD Student.

Chirchik State Pedagogical Institute,

Uzbekistan, Chirchik

Guzal Otamukhamedova

candidate of Chemical Sciences,

Chirchik State Pedagogical Institute,

Uzbekistan, Chirchik

Odiljon Ziyadullaev

Doctor of Chemical Sciences, Professor.

Chirchik State Pedagogical Institute,

Uzbekistan, Chirchik

Sarvinoz Tirkasheva

PhD Student.

Chirchik State Pedagogical Institute,

Uzbekistan, Chirchik

АННОТАЦИЯ

Исследованы реакции энантоселективного этилирования цикlopentanона, циклогексанона, 2-метилциклогексанона, ментона, камфора, адамантонона, уксусного альдегида, бензальдегида, циклогексаналя с фенилацетиленом в присутствии стереоселективных катализаторов – $Zn(OTf)_2/NEt_3/MeCN$ и $Sn(OTf)_2/NEt_3/MeCN$. Изучено влияние на выход продукта природы выбранных альдегидов их фазовых строений и оптической активности. Определено

Библиографическое описание: Синтез ароматических ацетиленовых спиртов с использованием катализатора трифторметилсульфоната цинка и олова // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Абдурахманова С.С. [и др.]. 2021. 3(81). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/11303> (дата обращения: 06.03.2021).

влияние на эффективное образование ацетиленовых спиртов и протекания химических реакций температуры, продолжительности реакции, растворителей, катализаторов и концентрации, количества и природы исходных веществ. С помощью теоретических закономерностей определена кинетика и механизмы реакций, а также свойства этих спиртов используя физико-химические методы на основе компьютерных программ с применением квантово-химических расчётов. Найдены наиболее оптимальные условия процесса на основе полученных результатов с целью увеличения выхода ацетиленовых спиртов, уменьшения количества побочных и промежуточных продуктов.

ABSTRACT

Cyclopentanone, cyclohexanone, 2-methylcyclohexanone, menthone, camphor, adamantonone, acetic aldehyde, benzaldehyde and cyclohexonal stereoselective catalysts $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$ and $\text{Sn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$ with phenylacetylene reaction of enantioselective alkylation were investigated. The nature of selected aldehydes, spatial structure and optical activity of their molecules and impact of productivity of sequence was observed. Efficiency of formation acetylene alcohol. Efficiency and course of chemical reaction in the process of formation acetylene alcohol affection of temperature, reaction duration, solvents, catalysts and constituents, their number and nature effects, reaction kinetics and mechanisms was investigated in consequence of theoretical and chemical methods, quantum chemical calculations were determined based on modern computer technologies. Based on the results obtained to increase the acetylene alcohol production, reduce the amount of supplementary and intermediate products, the most favorable conditions were found.

Ключевые слова: фенилацетилен, ароматические ацетиленовые спирты, катализаторы, растворитель, селективность, выход продукта.

Keywords: phenylacetylene, aromatic acetylenic alcohols, catalysts, solvent, selectivity, product outlet.

В работе [1] показана возможность использования в качестве катализатора для реакций альдегидов и кетонов с ацетиленом и его производными (при обычном или повышенном давлении в интервале температуры от 0 до 10 °C) вместо КОН мелкоизмельченного сплава CaC_2 .

Ряд ацетиленовых спиртов с достаточно высокими выходами получен реакцией ацетиленовых углеводородов типа $\text{RC}\equiv\text{CH}$ ($\text{R} = -\text{H}$ или алкил с C_1-C_{10}) с карбонильными соединениями $\text{R}^1\text{COR}^{\text{II}}$ ($\text{R}^1 = -\text{H}$, -алкил с C_1-C_{10} или -арил с C_6-C_{12} ; $\text{R}^{\text{II}} = -\text{алкил}$ с C_1-C_{10} или -арил с C_6-C_{12} , причем R^1 и R^{II} вместе могут образовывать арилалкил) [2].

Синтезированы ацетиленовые спирты (54-89%), содержащие два ароматических кольца, реакцией каталитического алкинирования в присутствии каталитических систем $\text{Sn}(\text{OTf})_2/\text{DBU}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ароматических альдегидов с фенилацетиленом с участием слабого нуклеофильного основания диазобисциклоундецена (DBU) и катализатора $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{Pt}_2\text{NEt}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [3, 4].

Изучен также синтез ацетиленовых спиртов диарил кетонов с терминальными алкинами взаимноалкинированием в присутствии комплексного катализатора на основе $\text{BINOL}/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{Zn}(\text{Et})_2$ в среде толуола при -30 °C и продолжительности реакции 18 часов [5, 6].

В работах [7, 8] сообщается о синтезе вторичных и третичных ацетиленовых перокси-спиртов реакцией перокси-ацетиленов лития с алифатическими, циклоалифатическими и ароматическими альдегидами и кетонами. Описан метод синтеза ранее не известных третичных бутиллития, моноацетиленов лития, 1-литийалкинов, в том числе 3-литийокси-1-литийалкинов и перокси содержащих 1-литийалкинов на 2-трет-бутилперокси-2-метилпентан-4-он. Продукты получены с выходами 60-88% [9].

Реакции синтеза ароматических ацетиленовых спиртов (**I-X**), основанные на взаимодействия

фенилацетилена с некоторыми кетонами и альдегидами, были изучены с использованием сложной каталитической системы - Zn или $\text{Sn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$, приготовленные на основе соли трифторметил-сульфоновой кислоты с металлическим цинком или олова [10, 11].

Анализ литературных данных показывает, что на основе взаимодействия алкинов с органическими соединениями, содержащие в молекуле карбонильные и гидроксильные группы позволяют получать биологически активные ацетиленовые спирты и их производные, которые широко используются в различных отраслях промышленности. Однако недостаточно внимания уделяется использованию каталитических систем с высокой активностью в синтезе ацетиленовых спиртов.

Синтез ацетиленовых спиртов, имеющих в молекуле несколько реакционных центров, получение на их основе перспективных лекарственных препаратов, их целевое применение в различных областях является актуальной задачей.

В настоящей статье также приводятся результаты исследований зарубежных и отечественных авторов, касающихся химии и технологии получения ацетиленовых спиртов.

Используя стереоселективные катализаторы - $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$ и $\text{Sn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$, с помощью реакции фенилацетилена с некоторыми циклическими кетонами (циклопентанон, циклогексанон, 2-метилциклогексанон, ментон, камфора, адамантанон) и альдегидами (уксусный альдегид, кротоновый альдегид, циклогексанал и бензальдегид) на основе реакции нуклеофильного присоединения были синтезированы соответствующие ароматические ацетиленовые спирты:

- 1-(2-фенилэтинил)циклопентанол (**I**),
- 1-(2-фенилэтинил)циклогексанол (**II**),
- 2-метил-1-(2-фенилэтинил)циклогексанол (**III**),

2-изопропил-5-метил-1-(2-фенил-этинил)
 циклогексанол (IV),
 1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтинил)-бицикло[2.2.1]
 гептанол-2 (V)

и 2-фенилэтинилтрицикло[3,3,1,0^{3,7}]нонанол-2 (VI)
 4-фенилбутин-3-ол-2 (VII), 1-фенилгексен-4-
 ин-1-ол-3 (VIII), 1-цикло-гексил-3-фенилпропин-2-
 ол-1 (IX) и 1,3-дифенилпропин-2-ол-1 (X) [12-13].

RR' = *c*Pt (I); RR' = *c*He (II); RR' = Me_cHe (III); RR' = Me'Pr_cHe (IV);

RR' = Me₃bi*c*He (V); RR' = *c*Ad (VI), R = -Me, R' = H (VII); R = -CH=CHMe, R' = H (VIII);

R = *c*He, R' = H (IX); R = -Ph, R' = H (X)

Целью исследования является синтез ароматических ацетиленовых спиртов с использованием различных каталитических систем, разработка методов синтеза, определение их структуры, физико-химических и биологических свойств.

Объектами исследования являются фенил-ацетилен, циклопентанон, циклогексанон, метил-циклогексанон, ментон, камфора, адамантанон, уксусный альдегид, кротоновый альдегида, циклогексанал и бензальдегид, растворители, осушители, ароматические ацетиленовые спирты, сложные каталитические системы.

Влияние продолжительности реакции на процесс синтеза ароматических ацетиленовых спиртов при 60° С изучено на катализаторе Zn(OTf)₂. Увеличение выхода продукта наблюдалось при увеличении продолжительности реакции с 60 до 300 мин, а при проведении процесса в течение 420 мин. за счет частичной олигомеризации ароматических ацетиленовых спиртов, а также образования диолов, простых эфиров выход ароматических ацетиленовых спиртов уменьшается. Также отмечено, что с увеличением молекулярной массы и энергии Гиббса кетонов уменьшается общая энергия и затрудняется образование ароматических ацетиленовых спиртов.

Исследовано влияние количества катализаторов и температуры на выход ароматических ацетиленовых спиртов. По результатам эксперимента было установлено, что при количестве катализатора 8 масс.% и температуре 60° С, достигается максимальный выход ароматических ацетиленовых.

При проведении процесса при 120 °С, выход ароматических ацетиленовых спиртов снижается за счет увеличения побочных продуктов.

Следует отметить, что при содержании Zn(OTf)₂ 11 масс.% и повышении температуры от 60 до 90 °С выход ароматических ацетиленовых спирты резко увеличивается (I-12,7; II-11,8; III-12,3; IV-13,9; V-18,1 и VI-17,0%), а при Zn(OTf)₂ 8 масс.% выход ароматических ацетиленовых спиртов практически не меняется (I-0,7, II-1,4, IV увеличивается на -1,2, III-0,4 уменьшается, V-1,6 и VI-1,1% уменьшается).

Таким образом, на основе экспериментальных данных сделан вывод, что увеличение количества катализатора и температуры отрицательно влияет на выход ароматических ацетиленовых спиртов.

Реакции синтеза ароматических ацетиленовых спиртов в присутствии катализатора трифторметил-сульфоната цинка проводили в толуоле, ацетонитриле

и растворе толуол-ацетонитрил. Согласно полученным результатам, реакция оказалась эффективной, когда ее проводят в растворе ацетонитрила и были найдены наиболее оптимальные условия для проведения процесса. При проведении реакции при температуре 60 °С в течение 5 часов, максимальное значение выхода ароматических ацетиленовых спиртов составляет: I=86,6; II=82,0; III=78,1; IV=70,0; V=61,0 и VI=57,4%.

Реакции синтеза ароматических ацетиленовых спиртов в присутствии каталитической системы—Sn(OTf)₂/NEt₃/MeCN, при температуре 10 °С в течение 1 часа, максимальное значение выхода ароматических ацетиленовых спиртов составляет VII=86; VIII=84; IX=80 и X=92%.

Идентификацию полученных продуктов осуществляли методом магнитного резонанса. Ниже представлены значения спектральных характеристик для ¹H-ЯМР и ¹³C-ЯМР

1-(2-фенилэтинил)циклопентанол (I): ¹H-ЯМР (400 MHz, CDCl₃) δ 7.44-7.40 (m, 2H, Ph), 7.31-7.27 (m, 3H, Ph), 2.17 (s, 1H, OH), 2.09-2.02 (m, 4H), 1.91-1.84 (m, 2H), 1.81-1.75 (m, 2H). ¹³C-ЯМР (100 MHz, CDCl₃): δ 131.9, 128.6, 128.5, 123.2, 93.2, 83.4, 75.2, 42.8, 23.8.

1-(2-фенилэтинил)циклогексанол (II): ¹H-ЯМР (400 MHz, CDCl₃) δ 7.56-7.54 (m, 2H, Ph), 7.48-7.40 (m, 3H, Ph), 2.07 (s, 1H, OH), 1.94-1.86 (m, 2H), 1.73-1.51 (m, 7H), 1.29-1.20 (m, 1H). ¹³C-ЯМР (400 MHz, CDCl₃): δ 130.7, 127.8, 127.3, 121.6, 89.3, 85.7, 67.7, 44.3, 28.6, 26.4.

2-метил-1-(2-фенилэтинил)циклогексанол (III): ¹H-ЯМР (400 MHz, CDCl₃) δ 7.57-7.54 (m, 2H, Ph), 7.40-7.31 (m, 3H, Ph), 2.05 (s, 1H, OH), 2.02-1.98 (m, 1H), 1.75-1.43 (m, 6H), 1.33-1.19 (m, 2H), 1.05 (m, 3H, CH₃). ¹³C-ЯМР (400 MHz, CDCl₃): δ 131.7, 128.6, 128.3, 126.4, 91.4, 83.5, 72.2, 42.4, 37.9, 27.5, 25.4, 20.7, 16.3.

2-изопропил-5-метил-1-(2-фенилэтинил)циклогексанол (IV): ¹H-ЯМР (400 MHz, CDCl₃) δ 7.31-7.18 (m, 5H, Ph), 2.05 (s, 1H, OH), 1.98-1.86 (m, 2H), 1.95 (m, (CH₃)₂CH), 1.74 (m, 1H), 1.63-1.57 (m, 5H), 1.02 (m, 6H), 0.94 (m, 3H). ¹³C-ЯМР (400 MHz, CDCl₃): δ 128.4, 124.5, 124.3, 122.1, 86.4, 83.7, 73.4, 69.5, 40.1, 34.6, 32.3, 24.2, 22.8, 21.2, 18.7.

1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтинил)-бицикло[2.2.1]гептанол-2 (V): ¹H-ЯМР (400 MHz, CDCl₃) δ 7.74-7.71 (m, 1H), 7.48-7.45 (m, 2H), 7.33-7.30 (m, 3H), 7.27-7.20 (m, 3H), 7.57-7.46 (m, 6H), 1.94 (s, 1H, OH), 1.41-1.48 (m, 1H), 1.08-1.30 (m, 5H). ¹³C-ЯМР (400 MHz, CDCl₃): δ 140.5, 139.2, 132.8, 129.2, 128.4, 128, 24, 128.12, 126.4, 122.12, 88.6, 65.4, 48.3, 24.6;

2-фенилэтинилтрицикло[3.3.1.0^{3,7}]нонанол-2 (VI): ¹H-ЯМР (400 MHz, CDCl₃) δ 1.35-2.15 (m, 14H, Ad), 2.08 (s, 1H, OH), 7.15-7.45 (m, 5H, Ph).

4-фенилбутин-3-ол-2 (VII): ¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.18-7.27 (m, 5H, ArH), 4.78 (d, J=6.5 Hz, 1H, CHOH), 2.05 (d, 1H, OH), 1.56 (d, J=7.0 Hz, 3H, CH₃OH). ¹³C-NMR: δ 131.7, 128.3, 127.7, 91.3, 83.8, 58.6, 24.4.

1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 (VIII): ¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.14-1.23 (m, =CH-CH₃), 4.13-4.21 (m, >CH-OH), 5.2 (d, 1H, OH), 5.53-5.71 (m, -CH=CH-), 5.91-6.27 (d, J=5.8 Hz, =CH-(=CH-CH₃), 6.45 (m, 2H), 7.62 (m, 3H). ¹³C-NMR: δ 122.1, 116.8, 117.2, 96.3, 88.4, 67.5, 21.2.

1-циклогексил-3-фенилпропин-2-ол-1 (IX): ¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.45-7.41 (m, 2H), 7.33-7.28 (m, 3H), 4.38 (t, J=5.9 Hz, 1H), 1.95-1.90 (m, 2H), 1.86-1.78 (m, 3H), 1.72-1.64 (m, 2H), 1.32-1.11 (m, 5H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 131.7, 131.7, 128.27, 128.24, 122.8, 89.3, 85.7, 67.7, 44.3, 28.6, 28.2, 26.4, 25.92, 25.90.

1,3-дифенилпропин-2-ол-1 (X): ¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.82-7.74 (m, 2H), 7.55-7.42 (m, 6H), 5.88 (d, J=5.8 Hz, 1H), 2.42(d, J=5.9 Hz, 1H). ¹³C-NMR: δ 140.4, 131.2, 128.3, 128.7, 128.3, 128.2, 126.6, 122.5, 88.5, 86.8, 65.2.

Изучено влияние структуры молекулы альдегида и кетона, объема, разветвленности и пространственного расположения циклических радикалов, связанных с группой >C=O на выход ароматических ацетиленовых спиртов; был определен ряд реакционной активности выбранных альдегидов и кетонов и сделано предположение о механизмах реакции этилирования альдегидов и кетонов.

Благодаря наличию в синтезируемой молекуле ароматических ацетиленовых спиртов, нескольких активных центров – ароматического и циклического кольца, тройных связей, гидроксильной группы, подвижного водорода в гидроксильной группе, были разработаны эргономичные методы синтеза биологически активных соединений.

На производственной базе ООО «Чиназский НПЗ» была изучена биологическая активность синтезированных ароматических ацетиленовых спиртов по отношению к микроорганизмам, вызывающих биокоррозию металлических устройств, оборудования и металлоконструкций нефтеперерабатывающих заводов. Исследования показали, что ароматические ацетиленовые спирты обладают высокими биоцидными свойствами, позволяющими эффективно уничтожать микроорганизмы (86%) в эмульсиях нефть-вода, в связи с чем могут быть предложены в качестве ингибиторов коррозии.

Список литературы:

1. Werner G., KonsRodygin K.S., Kostin A.A., Gordeev E.G., Kashinb A.S., Ananikov V.P. A solid acetylene reagent with enhanced reactivity: fluoride-mediated functionalization of alcohols and phenols // Green Chemistry. – 2017. - Vol.19.- №13. – P. 3032-3041.
2. Abolfazl Hosseini, Daniel Seidel, Andreas Miska, Peter R. Schreiner. Fluoride-Assisted Activation of Calcium Carbide: A Simple Method for the Ethynylation of Aldehydes and Ketones // Organic Letters – 2015. -Vol. 17.- №11. – P. 2808-2011.
3. Frantz A.A., Fassler R.J., Carreira C.M. Facile Enantioselective Synthesis of Propargylic Alcohols by Direct Addition of Terminal Alkynes to Aldehydes // Journal of the American Chemical Society.- 2000. -Vol. 8. -№22. – P. 1806-1807.

4. Chieh-Kai Chan, Heui-Sin Wang, Yu-Lin Tsai and Meng-Yang Chang Metal triflate promoted synthesis of naphthalenes // The Royal Society of Chemistry. – 2017. - Vol. 7. - №47. – P. 29321-29329.
5. Lin Pu. Asymmetric Functional Organozinc Additions to Aldehydes Catalyzed by BINOLs // American Chemical Society. – 2014.- №47. – P. 1523-1535.
6. Pier Giorgio Cozzi, Silvia Alesi. BINOL catalyzed enantioselective addition of titanium phenylacetylide to aromatic ketones // Chemical Communications – 2004. №21. – P. 2448-2458.
7. Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Козлов Н.Г., Попова Л.А., Мойсейчук К.Л. Синтез и реакции ацетиленовых пероксидов на основе адамантана // Журнал органической химии. – 2000.- Т. 36. -№18. – С 1523-1535.
8. Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Мурашко А.П., Мурашко В.Л., Мойсейчук К.Л. Ацетиленовые вторичные пероксиспирты и их ацетаты на основе монозамещенных бензальдегидов // Журнал органической химии. – 2000. -Т. 36. -№70. – С 791-797.
9. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Мурашко В.Л. Перокси содержащие спирты и эфиры на основе 2-трет-бутилперокси-2-метилпентан-4-она. // Журнал органической химии. – 2003. -Т. 36.- №2. – С 188-193.
10. Abdurakhmanova ., Ziyadullaev O., Ikramov A., Saliyeva M.. Synthesis Of Aromatic Acetylene Alcohols On The Basis Of Various Aldehydes In The Catalytic System $\text{ZnEt}_2/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ // Journal Of Critical Reviews, – 2020.- Vol. 7.- №19. – P. 1488-1499.
11. Otamukhamedova G.Q., Ziyadullayev O.E., Ikramov A. Enantioselective Alkynylation of some Cyclical Ketones by 3,3'-Diphenylbinaphthol Dilithium // International Journal of Advanced Science and Technology.– 2020. -Vol. 29.- №12. – P. 2503-2511.
12. Отамухамедова Г.К., Зиядуллаев О.Э., Тиркашева С.И. Синтез 1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтинил)бицикло[2.2.1]гептанола-2 в присутствии высоко основной каталитической системы // Universum: Химия и биология.– 2020. - № 2(68). – С. 84-90.
13. Feihua Luo, Shuhua Heb, Quan Goub, Jinyang Chenb, Rhodium-catalyzed oxidative coupling of benzoic acids with propargylalcohols: An efficient access to isocoumarins // Tetrahedron Letters. – 2021.- №64. – P. 524-527.

МЕХАНИЗМ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СИНТЕЗА 4',4''(5'')-ДИ-(МЕТИЛЭТИЛОКСИМЕТИЛ)-ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6

Козинская Любовь Константиновна

*PhD, Национальный университет Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент, ул. Вузгородок НУУз,
E-mail: lubasha_1985@mail.ru*

Мирхамитова Дилором Худайбердиевна

*DSc, Национальный университет Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент, ул. Вузгородок НУУз,*

MECHANISM AND QUANTUM CHEMICAL CALCULATION OF SYNTHESIS OF 4',4''(5'')- (METHYLETHYLOXYMETHYL)-DIBENZO-18-CROWN-6

Lyubov Kozinskaya

*PhD, National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUUZ,*

Dilorom Mirkhamitova

*DSc, National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUUZ*

АННОТАЦИЯ

Предложен механизм и проведен квантово-химический расчет синтеза третичных спиртов на основе 4',4''(5'')-диацетилдibenzo-18-краун-6 методом UB3LYP. Показано переходное ионное состояние системы и перераспределение электронов в молекуле макроцикла. Проведен сравнительный анализ теоретических и экспериментальных данных ¹H-ЯМР- и ИК- спектров 4',4''(5'')-ди-(метилэтилоксиметил)-дibenzo-18-краун-6.

ABSTRACT

A mechanism is proposed and a quantum-chemical calculation of the synthesis of tertiary alcohols based on 4',4''(5'') - diacetyldibenzo-18-crown-6 by the UB3LYP method has been performed. The transitional ionic state of the system and the redistribution of electrons in the macrocycle molecule are shown. A comparative analysis of the theoretical and experimental data of ¹H-NMR and IR spectra of 4',4''(5'') -di- (methylethyloxyethyl) -dibenzo-18-crown-6 was carried out.

Ключевые слова: механизм, квантово-химический расчет, dibenzo-18-краун-6, третичный спирт.

Keywords: mechanism, quantum-chemical calculation, dibenzo-18-crown-6, tertiary alcohol.

Производные краун-эфиров и их металлокомплексы проявляют различную биологическую [1], антибактериальную [2], цитотоксическую [3], противопаразитарную [4] и противовирусную [5] активность [6].

Исследования показали [7] эффективность и перспективность использования в качестве антимикробных ингибиторов биокоррозии 4',4''(5'')-ди-(метилфенилоксиметил)-дibenzo-18-краун-6 (ДБ18К6), в малых дозах препарат полностью уничтожал

бактерии родов *Pseudomonas stutzeri*, *Pseudomonas aeroginoza*, *Desulfovibrio vulgaris*, *Desulfovibrio sp.*, *Rhodococcus eruthropolis*, *Gallionella minor* и др., вызывающих коррозию металлической поверхности нефтепромышленного оборудования и трубопроводов.

В целях современного планирования синтеза соединений с заданными биоцидными свойствами проведено математическое моделирование синтеза 4',4''(5'')-ди-(метилэтилоксиметил)-дibenzo-18-краун-6 по реакции Гриньяра:

Схема 1. Синтез 4',4''(5'')-ди-(метилэтилоксиметил)-дибензо-18-краун-6

Рассматриваемые реакции проводили в одинаковых условиях в среде бензола в течение 3-х часов. Дитретичный спирт 4',4''(5'')-ди-(метилэтилоксиметил)-ДБ18К6 получается из всех этилгалогенидов, но с разной скоростью реакции и разными выходами.

Квантово-химическим расчетом с помощью программ ChemDraw Ultra 10.0 и Chem3D Ultra 10.0 получены параметры длины связи и валентных углов в этилгалогенидах.

Рисунок 1. Структуры этилгалогенидов

Выход спирта зависит от природы галогена, что согласуется с данными длины связи C-Hal:

Таблица 1.

Некоторые характеристики связи C-Hal этилгалогенидов

№	C-Hal	Длина связи	Валентный угол	Двугранный угол	Выход спирта, %
1	C ₂ H ₅ Cl	1.78	108.01	120.40	26
2	C ₂ H ₅ Br	1.94	107.69	120.50	83
3	C ₂ H ₅ I	2.15	107.85	120.46	87

Различную реакционную способность имеющих одинаковое строение алкилхлоридов, бромидов и йодидов при взаимодействии с магнием также можно объяснить различной энергией связей C-X (кДж/моль):

C-F 450 C-Br 225 C-Cl 275 C-I 190

По-видимому, алкилфториды с магнием не реагируют, потому что энергия связи C-F очень велика.

Полученные данные по изучению влияния галогена на синтез третичных спиртов полностью согласуются с рядом активности некраунильных (алкильных, арильных) магнийгалогенидов I>Br>Cl, который объясняют с точки зрения энергии связи C-Hal [8].

По аналогии с механизмом образования третичных спиртов алифатического ряда по реакции Гриньяра [9], предложен механизм образования третичных спиртов на основе 4',4''(5'')-диацетил-ДБ18К6:

Схема 2. Механизм синтеза третичных спиртов по Гриньяру

На основании квантово-химического расчета методом UB3LYP предложена модель образования третичного спирта на основе 4',4''(5'')-диацетилдибензо-18-краун-6. Первая стадия – радикальная, характеризуется переходным состоянием, в котором линия связи C-Br этилбромид направлена перпендикулярно «поверхности» кластера, и отвечает за образование радикалов. Переходное ионное состояние

характеризуется направлением линии связи C-Br параллельно «поверхности». При прохождении системы по ионному каналу происходит только перераспределение зарядов.

Структура целевого продукта 4',4''(5'')-ди-(метилэтилоксиметил)-дибензо-18-краун-6 оптимизирована, рассчитаны длины связи и углы.

Рисунок 2. Структура 4',4''(5'')-ди-(метилэтилоксиметил)-ДБ18К6

Расчет энергии образования и выбор в соответствии с этим оптимального метода по этой энергии для дальнейшего расчета

Total Energy

1. «Оптимизация молекулы»

MM+ Energy=42.188401 kcal/mol Gradient=0.099838

Amber Energy=30.624448 kcal/mol Gradient=0.097944

Bio Energy=78.475789 kcal/mol Gradient=0.096945

OPLS Energy=14.921256 kcal/mol Gradient=0.090955

При расчете энергии образования 4',4''(5'')-ди-(метилэтилоксиметил)-ДБ18К6 выяснилось, что наиболее подходящей для расчета является OPLS, так как среди эмпирических методов в MM+ AMBER и BIO энергия образования высокая.

2. Динамика молекулы (OPLS):

Time=1 ps Kinetic=61.2574

T=277.713 K Potential=84.498

Total Energy=145.755 kcal/mol

Распределение эффективных зарядов на атомах

Рисунок 3. Распределение эффективных зарядов на атомах 4',4''(5'')-ди-(метилэтилоксиметил)- ДБ18К6

Таблица 2.

Некоторые характеристики 4',4''(5'')-ди-(метилэтилоксиметил) - ДБ18К6

Соединение	Т.пл., °C	Выход, %	Найдено, %		Брутто формула	Вычислено, %		
			С	Н		С	Н	О
эксперимент	128-132	69	66.68	7.91	C ₂₈ H ₄₀ O ₈	66.67	7.93	25.40
расчет	139.83				C ₂₈ H ₄₀ O ₈	66.65	7.99	25.37

В продолжении исследований был сгенерирован ИК-спектр и сравнен с ИК-спектром синтезированного 4',4''(5'')-ди-(метилэтилоксиметил)- ДБ18К6

Vibrational Spectrum

Рисунок 4. ИК-спектр 4',4''(5'')-ди-(метилэтилоксиметил)- ДБ18К6

Рисунок 5. ИК- спектр 4',4''(5'')-ди-(метилэтилоксиметил)- ДБ18К6

В ИК-спектре полученного соединения отсутствует полоса поглощения при 1680 см^{-1} , характерная для карбонильной группы исходного 4',4''(5'')-диацетил-ДБ18К6, имеются следующие характерные полосы поглощения в областях: 3620 см^{-1} , 1157 см^{-1} симметричные, асимметричные валентные колебания –ОН группы у третичных спиртов, 1250 см^{-1} и

929 см^{-1} плоские и неплоские деформационные колебания –ОН группы. Валентные асимметричные и симметричные колебания –CH₃ групп расположены в области 2962 см^{-1} и 2874 см^{-1} , соответственно. 1,2,4- Замещенное бензольное кольцо краун-эфира дает характерные полосы поглощения в области 868 и 804 см^{-1} .

Таблица 3.

Данные ИК-спектра 4',4''(5'')-ди-(метилэтилоксиметил)- ДБ18К6 (ν , см^{-1})

№	ν_s	ν_{as}	ν_s, as	ν_s	ν_s	ν_{as}	ν_s	ν_s	ν_{as}	δ	ν_{as}	δ	1,2,4	харак
Формула	ОН	CH ₃	CH ₂	CH ₃	C-C (-C ₆ H ₅)	C-C (-C ₆ H ₅)	C-O-C	Ph-O- C	Ph- O-C	плос к ОН	ОН	непл оск ОН	замещ бензол ное ядро	терны е
где R=														
Эксперимент	3620	2962	2847 1927	2874	1604	1530	1398 1370 1340	1302	1157	1250	1157	929	868 804	1477
Расчет	3338	2958	2826	2826	1616	1532	1398 1372 1340	1301 1303	1147	1249	1147	929	810 833	1477

ПМР-спектр синтезированного 4',4''(5'')-ди-(метилэтилоксиметил)-дibenzo-18-краун-6 и сравнение с ПМР-спектром

Рисунок 6. ПМР-спектр 4',4''(5'')-ди-(метилэтилоксиметил)- ДБ18К6

H NMR Bruker VXR 400+
 chem.msu.ru
 Sample: C2H5DB18C6
 Solvent: CDCl3
 Refer: HMDS (0 ppm)
 Data: 16.04.2012

Рисунок 7. ПМР-спектр 4',4''(5'')-ди-(метилэтилоксиметил)- ДБ18К6

Таблица 4.

Данные ПМР-спектра 4',4''(5'')- ди-(метилэтилоксиметил)-ДБ18К6

Формула	-ОН	α -CH ₃	ω -CH ₃	-CH ₂ -	β -O-CH ₂	α -O-CH ₂	Ar-H
Эксперимент (δ, м.д.)	1.23 (2H, c)	1.63 (6H, c)	0.80-0.84 (6H, т)	1.79-2.07 (4H, м)	3.82-3.94 (8H, м)	4.09-4.24 (8H, м)	6.64-6.93 (6H, м)
Расчет	2.0	1.35	0,86	1.77	3.79	4.11	6.81-7.03

При сравнении ПМР-спектров исходного и полученных соединений видно, что появляются протоны гидроксильной группы в области 1,23 м.д. и

сигнал α - метильной группы смещается в сильное поле с 2,44 м.д. до области 1,63 м.д.

Полученные расчеты полностью согласуются с экспериментальными данными.

Список литературы:

1. Садовская Н.Ю., Глушко В.Н., Барышникова М.А., Афанасьева Д.А., Жила М.Ю., Белусь С.К. Синтез и исследование медных комплексов некоторых азометиновых производных монобензокраун-эфиров // Журнал общей химии, 2019, -№89(3), -С. 412 - 418.
2. Yildiz M., Kiraz A., Dülger B. Synthesis and antimicrobial activity of new crown ethers of Schiff base type// Journal of the Serbian Chem Soc, 2007, -№ 72(3), -С. 215 – 224.
3. Biron E., Otis F., Meillon J.-C., Robitaille M., Lamothe J., Van Hove P., Cormier M.E., Voyer N. Design, synthesis, and characterization of peptide nanostructures having ion channel activity. //Bioorg. Med. Chem., 2004, -№ 12(6), - С. 1279 - 1290.

4. Gumila C., Ancelin M.L., Delort A.M., Jeminet G., Vial H.J. Characterization of the potent in vitro and in vivo antimalarial activities of ionophore compounds // *Antimicrob. Agents Chemother.*, 1997, -№ 41(3), -С. 523 - 529.
5. Зубенко А.Д., Бахарева А.А., Федорова О.А. Разработка компонентов радиофармпрепаратов на основе пирдинсодержащих азакраун-соединений // *Успехи в химии и хим. техн.*, 2018, -№ 32(5), -С. 35 - 37.
6. Зубенко А.Д. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 2019.
7. Козинская Л.К., Козинский Р.К., Ташмухамедова А.К., Нурмонов С.Э., Мавлоний М.Э. Микробиологические свойства третичных спиртов на основе ДБ18К6 // *Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.*, Россия, 2018, - № 11 (51)
8. Реутов О.А. Органическая химия М: БИНОМ. – 2004, -Т.4, –С. 35-52
9. Тулуб А.В., Порсев В.В., Тулуб А.А. Механизм взаимодействия атома магния с алкилгалогенидами // *Докл. Акад. Наук РФ*, 2004, -Т. 398. – С. 502-505.

КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИМИДИНА И ФЕРРОЦЕНА НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Мамарахмонов Мухаматдин Хомидович

*PhD, доцент кафедры химии Андиганского ГУ,
Республика Узбекистан, г. Андиган
E-mail: muhamatdin@mail.ru*

CLASSIFICATION OF PYRIMIDINE AND FERROCENE DERIVATIVES ON BASE ON CHEMICAL COMPOSITION

Mukhamatdin Kh. Mamarakhmonov

*PhD, Associate professor department chemistry,
Andijan state university,
Republic of Uzbekistan, Andijan*

АННОТАЦИЯ

В данной статье приведены сведения, относящиеся к правилам классификации товаров. На основе химического состава товаров, которые содержат пиримидиновые и ферроценовые производные, предложены новые международные цифровые коды.

ABSTRACT

This article provides information related to the rules for the classification of goods. Based on the chemical composition of products containing pyrimidine and ferrocene derivatives, new international digital codes have been proposed.

Ключевые слова: химия товаров, цифровой код, классификация, химический состав, качество товара.

Keywords: chemistry of goods, a numeric code, classification, chemical composition, quality of goods.

При проведении внешнеэкономических связей, в процессе экспортирования и импортирования, товары на основе производных пиримидина **1** и ферроцена **2** классифицируются международными кодами

по товарной номенклатуре внешнеэкономической деятельности (ТН ВЭД) согласно гармонизированной системе (ГС) [1].

X = O, S, Se

Y = Pyr

Таблица 1.

Распределение цифровых кодов в ГС и ТН ВЭД

Группа	позиция	субпозиция	Подсубпозиция
2 цифра	4 цифр	6 цифр	10 цифр
6 цифр Гармонизированной системы			ТН ВЭД

Во всех странах мира по гармонизированной системе товары классифицируют 6-значным цифровым кодом, по правилам интерпретации.

В Узбекистане принята 10-значная товарная номенклатура.

Таблица 2.

Структура товарной позиции ГС и ТН ВЭД

Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
2 цифра товарная группа									
4 цифр товарная позиция									
6 цифр ГС товарная субпозиция									
7-8 цифры номенклатура товаров государств членов ЕС									
9 цифр товарная подсубпозиция государств СНГ									
10 цифр товарная подсубпозиция членов Европейско-Азиатского экономического союза и ТН ВЭД республики Узбекистан									

Номенклатура товаров – это перечень товаров, используемых на протяжении повседневной деятельности производителя и потребителя в соответствии с перечнем правил классификации, в которых сотрудники таможи и декларанты используют в своей службе.

Тип товара и качество отличается, в зависимости от их происхождения, типа использования и содержания. Необходимо было разработать классификацию товаров на основе которого все товары должны были классифицироваться по единому правилу во внешнеэкономической деятельности.

Под классификацией понимается как группа (положение, подчинение) целого ряда товаров в зависимости от их функций, содержания, стоимости, качества и специфики товаров. Продукты также могут быть классифицированы по их химическому составу, уровню обработки и другим свойствам. В соответствии с этой системой всем товарам присваиваются цифровые коды, согласно Международным кодексом ТН ВЭД (подразделение, группа и подгруппа).

Номенклатура в внешнеэкономической деятельности определяет кодовые номера товаров любой физической активности, используемые для удовлетворения потребностей человека на основе основных правил классификации товаров.

Важность товарной номенклатуры.

При классификации товаров по номенклатуре товаров выполняются следующие задачи:

- создание благоприятных условий для свободного перемещения товаров в международной торговле;
- товарам присваивается идентификационный код;

- таможенное оформление товаров с таможенной территории Республики Узбекистан с кодом ТИФ ТН (обеспечена экономическая безопасность страны);

Пиримидин классифицируется в разделе VI “Продукция химической и связанных с ней отраслей промышленности”. В позиции X. ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ СОЛИ, СУЛЬФОНАМИДЫ и относится к группе 29 - “Органические химические соединения”. Так как в структуре пиримидина имеется гетероатом азота, то она относится к подгруппе 2933 как “соединение гетероциклическое, содержащее лишь гетероатом(ы) азота”; и как гетероцикл, имеющий два атома азота, т.е. – соединение, содержащее в структуре пиримидиновое кольцо (гидрированное или негидрированное) или пиперазиновое кольцо:

2933 Соединения гетероциклические, содержащие лишь гетероатом(ы) азота:

2933 59 100 0 — — — диазинон (ISO) [2].

Производные пиримидина и ферроцена чаще всего являются биологически активными веществами, применяемыми в сельском хозяйстве, в медицине и других отраслях народного хозяйства. Среди них имеются синтезированные препараты с ростостимулирующими, противовоспалительными, ранозаживляющими, противоопухолевыми, антианемическими свойствами [3, 4]. Для производных пиримидина предложены нами новый товарный код **2933 59 950 1** – производные пиримидин-4-она и 5,6-диметилтиено[2,3-*d*]пиримидин-4-оны и их аналоги (Табл. 3).

Таблица 3.

Классификация некоторых производных пиримидина (по ТН ВЭД)

Код ТН ВЭД	Наименование позиции	Доп. ед. изм
2933	Соединения гетероциклические, содержащие лишь гетероатом(ы) азота:	—
2933 59 950 0	— — — прочие	—
2933 59 950 1	производные пиримидин-4-она и 5,6-диметилтиено[2,3- <i>d</i>]пиримидин-4-оны и их аналоги	—

Также синтезированный нами препарат гетероаннулярный дифенилферроцен проявляет высокие ростостимулирующие, противовоспалительные, противоопухолевые свойства. Для выявления основных факторов этих соединений нами проведены квантово-химические расчеты, результаты которых сопоставлены с экспериментальными данными.

Согласно ТН ВЭД соединения ферроцена относятся к группе «**ХИМ. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПРОЧИЕ**». Недавно специалистами для азотсодержащих производных ферроцена предложены некоторые товарные коды. Нами на основе изучения химического состава и электронной структуры на основе квантово-химических методов для гетероциклических производных ферроцена предложен новый товарный код 2942 00 000 3 (Табл. 4).

Таблица 4.

Классификация гетероциклических производных ферроцена (по ТН ВЭД)

Код ТН ВЭД	Наименование позиции	Доп. ед. изм.
2942 00 000 0	Соединения органические прочие	—
2942 00 000 3	Гетероциклические производные ферроцена	—

В дальнейшем, можно будет легко классифицировать товары, содержащие гетероциклические производные ферроцена на основе предложенным нами цифровым кодом [5].

Список литературы:

1. ТН ВЭД РУз, Ташкент, 2012 г., 815 стр.
2. М.Х. Мамарахмонов, дисс. на соик. уч.степ. PhD, Фергана, 2018 г.
3. Аскарлов И.Р. Производные ферроцена. Фергана. - 1999. - С. 206.
4. М.Х. Мамарахмонов, Л.И. Беленький, Н.Д. Чувылкин, И.Р. Аскарлов. Квантово-химические исследования пиримидин-4-онов. Сообщение 6. Об особенностях реакций с нитрующими агентами некоторых карбоновых кислот ряда тиено[2,3-*d*]пиримидин-4-она и их сложных эфиров // Изв. АН. Сер. хим. – 2016. - № 3. – С. 654-657.
5. М.Х. Мамарахмонов, Л.И. Беленький, Н.Д. Чувылкин, И.Р. Аскарлов. Квантово-химическое изучение производных ферроцена. Сообщение 2. Реакции арилирования с аминафенолами // Изв. АН. Сер.хим. – 2017. - №4. - С. 724-726.

ПОДБОР КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ГИДРОПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ СМЕСЕЙ МАСЕЛ И ЖИРОВ

Ачилова Санобар Собировна

докторант,
Ургенчский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Ургенч

Абдурахимов Саидакбар Абдурахманович

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

Рузибаев Акбарали Турсунбаевич

канд. техн. наук, доцент,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Ходжаев Сарвар Фахреддинович

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

SELECTION OF A CATALYST FOR HYDRO-INTERESTERIFICATION OF OIL AND FAT MIXTURES

Sanobar Achilova

PhD student, Urgench State University,
Uzbekistan, Urgench city

Saidakbar Abdurakhimov

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

Akbarali Ruzibayev

candidate technical sciences, docent,
Tashkent Chemical-Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

Sarvar Khodjaev

PhD student,
Tashkent Chemical-Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В данной статье показаны основные гидрирующие и переэтерифицирующие активности никель-медных катализаторов. Установлено влияние содержания никеля в никель-медных катализаторах на гидрирующие и переэтерифицирующие активность и на основные физико-химические показатели получаемых пищевых саломасов. Выявлено, что при окислении никель-медных катализаторов кислородом воздуха можно увеличить их переэтерифицирующую активность.

ABSTRACT

This article shows the main hydrogenation and interesterification activities of nickel-copper catalysts. The influence of the nickel content in nickel-copper catalysts on the hydrogenation and interesterification activity and on the main physical and chemical indicators of the obtained hydrogenated oil was established. It was found that oxidation of nickel-copper catalysts with atmospheric oxygen can increase their interesterification activity.

Ключевые слова: саломас хлопковый, гидроперезтерификации, транс кислота, хлопковый пальмитин, катализатор.

Keywords: hydrogenated cotton seed oil, hydro-interesterification, trans acid, cotton seed palmitine, catalyst.

Введение. Расширение ассортимента маргаринов и повышение их качества тесно связано с природой и способом применения катализатора гидрогенизации масел и жиров [1, 2].

Сегодня на многих гидрогенизационных заводах, где вырабатывают пищевые саломасы из растительных масел и жиров широко используют осажденные дисперсные никель-медные и никелевые катализаторы, получаемые на неорганических носителях (кизельгуре, силикагеле, окиси алюминия и т.п.). Все эти катализаторы нацелены на получение саломасов с высокой скоростью т.е. производительностью. Однако, такие катализаторы не всегда позволяют получать пищевые саломасы с требуемой реологией и органолептикой [3, 4].

Причиной всего является низкая перезтерифицируемая активность применяемых катализаторов, их высокая расщепляющая триацилглицеридов (ТАГ) активность и др. Поэтому, в настоящее время ведутся научно-исследовательские работы по повышению перезтерифицирующей активности дисперсных катализаторов и снижению их расщепляющей и окисляющей активности. При этом также решаются вопросы, связанные с образованием транс-кислот в составе саломасов и разработкой способов их снижения путем изменения работы активных центров как на поверхности, так и во внутренних порах осажденных никелевых катализаторов или добавлением промоторов [5, 6].

Ранее в Московском филиале ВНИИЖ под руководством к.т.н. Архипова П.А. были предложены никель-медные катализаторы (ВНИИЖ-1, ВНИИЖ-2 и т.п.) с повышенными перезтерифицирующими свойствами. Здесь, наряду с активными центрами

гидрогенизации на поверхности и внутренних порах катализаторов образуются окислы никеля, меди, железа и других металлов, которые организуют процессы внутримолекулярной и межмолекулярной перезтерификации при соответствующих условиях. Причем, окислы металлов в катализаторах образуются в токе подачи кислорода в каталитический реактор, где наблюдается снижение активности гидрирующего катализатора и повышается его перезтерифицирующая способность [7].

Конечно, такой полифункциональный катализатор трудно получить на чисто никелевой основе, который с трудом подвергается окислению в более «жестких» условиях.

Целью исследования является подбор катализатора для гидроперезтерификации смесей масел и жиров с целью повышения качества жировой основы и расширения ассортимента маргариновой продукции.

Основная часть. Учитывая многолетнюю практику применения никель-медных катализаторов на гидрогенизационных заводах Узбекистана нами для гидроперезтерификации смеси масел и жиров были использованы их соли на основе которых были получены контакты с окисленной поверхностью. Окисление полученных катализаторов осаждения осуществляли при 150-175°C в токе воздуха, обогащенного кислородом в течении 8-10 часов. Восстановление гидрирующей активности дисперсных катализаторов осуществляли традиционным способом [8].

На рис. 1 представлены изменения гидрирующей и перезтерифицирующей активностей дисперсных никель-медных катализаторов в зависимости от изменения соотношения использованных металлов.

Рисунок 1. Изменения гидрирующей (1) и перезтерифицирующей (2) активностей в зависимости от содержания никеля в дисперсном никель-медном катализаторе

Из рис. 1 видно, что с повышением содержания никеля в составе никель-медного катализатора гидрирующая активность повышается прямопропорционально, а перезтерифицирующая способность от 0 до 50% никеля экспоненциально растет и далее, резко, по такому же закону, уменьшается до 30%.

Это свидетельствует о том, что перезтерифицирующая способность предпочитает использование никеля и меди в равных количествах.

Далее, нами было изучено изменение степени окисления никеля и меди в зависимости от времени их обработки кислородом.

Опыты осуществляли согласно вышеупомянутых условий обработки никель-медных катализаторов с различными соотношениями металлов.

Полученные результаты представлены на рис. 2.

Рисунок 2. Изменения гидрирующей (1) и перэтерифицирующей (2) активностей никель-медных катализаторов в зависимости от времени (τ) их окисления кислородом воздуха

Из рис. 2 видно, что с увеличением времени окисления дисперсных осажденных никель-медных катализаторов при соотношении металлов 1:1 гидрирующая активность (1) до 10 часов падает незначительно и далее, резко уменьшается до 35-40%, а перэтерифицирующая (2) активность сильно повышается по экспоненциальному закону до 10 часов обработки и далее, повышается относительно медленнее, чем первая половина процесса их окисления. Это говорит о том, что для необходимой перэтерификации жирных кислот в составе триацилглицеридов достаточно проводить окисление никель-медного катализатора в течении 10-12 часов.

Известно, что изменение природы и содержания гидрирующего катализатора, безусловно, отражается и на других физико-химических показателях получаемых саломасов. Учитывая это, данные показатели проанализированы в нерафинированных пищевых саломасах и саломасах, полученных на известном никель-медном катализаторе при соотношении металлов 1:1.

На рис. 3 показано изменение содержания транс-кислот в пищевых саломасах, полученных на известном (контроль) и предлагаемых катализаторах.

Рисунок 3. Изменение содержания транс-кислот (1) и окисленных продуктов (2) в саломасах в зависимости от содержания никеля в окисленных никель-медных катализаторах

Из рис. 3 видно, что образование транс-кислот в саломасах (1) растет прямолинейно с увеличением доли никеля в окисленных никель-медных катализаторах от 0 до 100%, а содержание продуктов окисления (П.ч.) уменьшается от 18 до 5,5 ммоль 1/2 O/кг получаемых саломасов.

Примерно такие же закономерности выявлены при изучении кислотного (К.ч.) и анизидинового (А.ч.) чисел, полученных саломасов на подобранных катализаторах (рис. 4).

Из рис. 4 видно, что с увеличением доли никеля в составе окисленного никель-медного катализатора

кислотное число (1) саломасов повышается от 1,3 до 2,8 мг КОН/г. Такая же закономерность наблюдается и по анизидиновому числу (2), которая повышается от 1,0 до 5,0 усл. ед. Это можно объяснить тем, что никель основной металл гидрирования ненасыщенных

жирных кислот по сравнению с медью сильно расщепляет триацилглицериды с образованием свободных жирных кислот. Повышение анизидинового числа саломасов происходит за счет повышения гидрирующей активности окисленного медного катализатора путем увеличения в его составе никеля.

Рисунок 4. Изменение кислотного (1) и анизидинового (2) чисел саломасов в зависимости от содержания никеля в никель-медном катализаторе

Закключение. Таким образом, результаты исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Для повышения переэтерифицирующей активности никель-медных катализаторов можно окислять их в токе воздуха обогащённым кислородом;
2. Из окисленных никель-медных катализаторов гидропереэтерификации масел и жиров достаточно оптимальным является контакт, состоящий из 50% никеля и 50% меди.
3. Полифункциональные свойства никель-медного катализатора, безусловно, влияют на качественные показатели получаемых саломасов т.е. на содержания транс кислот, первичных и вторичных продуктов

окисления, расщепления свободных жирных кислот и др.

4. Для получения конкурентоспособных пищевых саломасов целесообразно использовать окисленные дисперсные (порошкообразные) никель-медные катализаторы, желательно при соотношении металлов никеля и меди равном 1:1.

5. Для получения высококачественных пищевых саломасов рекомендуется гидрировать смеси растительных масел и жиров на разработанных катализаторах.

Список литературы:

1. Ходжаев С.Ф., Абдурахимов С.А., Акрамова Р.Р., Хамидова М.О. Исследование показателей качества жировой основы маргарина при замене традиционного хлопкового масла сафлоровым // *Universum: Химия и биология*. - 2018. - №10(52). - С. 15-18.
2. Хамидова М.О. Абдурахимов С.А., Ходжаев С.Ф., Акрамова Р.Р. Системное исследование технологии получения маргариновых продуктов // *Приоритетные направления инновационной деятельности в промышленности*. - 2020. - С. 125-127.
3. Рабинович Л.М. Гидрогенизация и переэтерификация жиров. - Санкт-Петербург: Профессия, 2013. - 238 с.
4. Товбин И.М., Меламуд Н.Л., Сергеев А.Г. Гидрогенизация жиров. - М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. - 296 с.
5. Сокольский Д.В., Жубанова К.А. Гидрирование растительных масел. - Алма-Ата: Наука, 1972. - 180 с.
6. Технология переработки жиров / Н.С. Арутюнян, Е.А. Аришева [и др.]. - М.: Агропромиздат, 1985. - 368 с.
7. Технология переработки жиров. Н.С. Арутюнян, Е.П. Корнена, А.И. Янова и др. Под. ред. проф. Н.С. Арутюняна. - 3-е издание. - М.: Пищепромиздат, 1990. - 452 с.
8. Руководство по технологии получения и переработки растительных масел и жиров. /Под. общ. ред. А.Г. Сергеева, Н.Л. Меламуда, Р.Л. - Л.: ВНИИЖ, 1985. Т. II. кн.1. -287 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ЖИРОВОЙ ОСНОВЫ МАРГАРИНА**Хамидова Мадина Олимжоновна***докторант,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Абдурахимов Саидакбар Абдурахманович***д-р. техн. наук, проф.,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Ходжаев Сарвар Фахреддинович***докторант,
Ташкентский химико-технологический институт
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Акрамова Раъно Рамизитдиновна***доктор философии (PhD), доц.,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***RESEARCH OF THE OXIDATIVE PROCESS OF THE FAT BASIS OF MARGARINE****Madina Khamidova***assistant,
Tashkent Chemical-Technological Institute
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Saidakbar Abdurakhimov***doctor of technical sciences, professor,
Tashkent Chemical-Technological Institute
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Sarvar Khodjaev***assistant,
Tashkent Chemical-Technological Institute
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Rano Akramova***doctor of philosophy (PhD),
Tashkent Chemical-Technological Institute
Republic of Uzbekistan, Tashkent***АННОТАЦИЯ**

Целью исследования является определение окислительного процесса жировой основы маргарина. В статье изложены основные физико-химические показатели жировых основ маргарина, т.е. растительных масел и саломасов, используемых в Узбекистане. Выявлено изменение перекисного и анизидинового чисел жировой основы маргарина при хранении. Определен механизм влияния активного кислорода на жировую основу маргарина.

ABSTRACT

The aim of the study is to determine the oxidative process of the fatty base of margarine. The article describes the main physical and chemical indicators of the fatty bases of margarine, i.e. vegetable oils and hydrogenated oil used in Uzbekistan. A change in the peroxide and anisidine numbers of the fatty base of margarine was revealed during storage. The mechanism of the influence of active oxygen on the fatty base of margarine was determined.

Ключевые слова: маргарин, хлопковое масло, хлопковый пальмитин, соевое масло, жировая основа, перекисное число, анизидиновое число.

Keywords: margarine, cottonseed oil, cotton palmitine, soybean oil, fatty base, peroxide value, anisidine number.

Маргарин является одним из важных жировых продуктов, употребляемым населением стран Центральной Азии, в том числе Узбекистана [1; 2]. До приобретения независимости в республике основным производителем маргариновой продукции являлся Ташкентский масложировой комбинат, где в качестве сырья для получения маргариновой основы использовали только рафинированное дезодорированное хлопковое масло, которое содержит пальмитиновую ($C_{16:0}$), олеиновую ($C_{18:1}$), линоленовую ($C_{18:2}$) и стеариновую ($C_{18:0}$) жирные кислоты. Причем твердый саломас, полученный из рафинированного хлопкового масла методом каталитической гидрогенизации, содержал до 60% транс-кислот. Потребление его независимо от вида жирового продукта (маргарин, спред, шортенинг и т.п.) до сих пор вызывает сомнения [5; 6].

Известно, что в действующих рецептурах на маргариновую продукцию в состав его жировой основы механически добавляется до 15 % рафинированного хлопкового масла с целью снижения температуры плавления и твердости (по Каминскому при 15 °C), а также улучшения его реологических свойств (намазываемость, хрупкость и т.п.) [3; 4].

Исходным сырьем для получения жировой основы маргарина являются: пищевые растительные масла, саломасы марки 1 и 2 по О'zDSt 2827:2014 и другие вкусовые, ароматические и стабилизирующие вещества.

Нами для проведения лабораторных исследований использованы пищевые растительные масла, выпускаемые на масложировых предприятиях Узбекистана. В табл. 1 представлены основные физико-химические показатели изученных масел при получении маргариновой продукции.

Таблица 1.

Основные показатели рафинированных хлопкового, подсолнечного, соевого и сафлорового масел, выработанных в Узбекистане

Наименование показателей	Ед. изм.	Показатели растительных масел				
		хлопковое				
		масло	пальмитин	подсолнечное	соевое	сафлоровое
Кислотное число	мг КОН/г	0,2	0,2	0,4	0,3	0,3
Перекисное число	ммоль $\frac{1}{2}$ O / кг	8,0	0,7	10,0	10,0	8,0
Йодное число	г J ₂ /100 г	110–114	98–110	116–118	116–120	114–118
Массовая доля влаги и летучих веществ	%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Мыло (качественная проба)		отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
Цветность, по Ловибонду	кр.ед.	8	10	—	—	—
Цветность по Йодной шкале	% J ₂	—	—	20	18	16
Массовая доля нежировых примесей (отстой по массе)	%	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
Присутствие растворителя (бензина) в масле (качественная проба)		отс.	отс.	отс.	отс.	отс.

Из табл. 1 видно, что в маргариновом производстве имеется широкий ассортимент рафинированных дезодорированных растительных масел, выпускаемых на предприятиях республики, причем отдельные виды масел содержат значительное количество токоферолов (витамин Е), фосфолипидов и каротиноидов. В число таких масел можно включить соевое и сафлоровое масло, сильно отличающееся от традиционного хлопкового масла и пальмитина.

Основным жиром, образующим твердую структуру маргариновой продукции, являются пищевые саломасы марки 1 и 2, выпускаемые согласно по О'zDSt 2827:2014. В табл. 2 представлены основные физико-химические показатели исследуемых дезодорированных саломасов марки 1 и 2, вырабатываемых на гидрогенизационном заводе АО «Тошкент ёғ-мой комбинати».

Таблица 2.

Показатели исходных саломасов марки 1 и 2

Наименование показателей	Единица измерения	Показатели пищевых саломасов	
		марки 1	марки 2
Температура плавления	°С	32–34	34–36
Твердость по Каминскому	г/см, при 15 °С	180–300	220–350
Кислотное число	мг КОН/г	0,3	0,3
Перекисное число	ммоль $\frac{1}{2}$ O ₂ / кг	8	10
Йодное число	г J ₂ /100 г	72–74	73–75
Остаточное содержание никеля	мг/кг	0,7	0,7
Массовая доля влаги и летучих веществ	%	0,08	0,1
Мыло (качественная проба)		отс.	отс.
Массовая доля твердых триглицеридов	%, при 20 °С	32–34	36–38

Из табл. 2 видно, что в стандартных показателях саломасов не указано содержание компонентов, имеющих антиокислительные свойства (токоферола (витамина Е), фосфолипидов и каротиноидов (провитамин А)).

Учитывая это, нами изучена кинетика окисления жировых основ маргарина и образования перекисных

и вторичных продуктов окисления в зависимости от длительности хранения при температуре 25 °С.

На рис. 1 представлено изменение перекисного и анизидинового чисел жировых основ маргарина в зависимости от длительности хранения при температуре 25 °С.

Рисунок 1. Изменение перекисного (П.ч.) и анизидинового (А.ч.) чисел жировых основ маргарина в зависимости от времени их хранения при температуре 25 °С: кривая 1 – для перекисного числа; кривая 2 – для анизидинового числа

Из рис. 1 видно, что с увеличением длительности хранения маргарина перекисное число (кривая 1) увеличивается от 9 до 12,5 ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг, а анизидиновое число (кривая 2) – от 2,2 до 3,1 у.е. Это показывает то, что рост перекисного числа жировой основы маргарина повышается интенсивнее, чем анизидинового. Вероятно, это связано с образованием побочных карбонилсодержащих продуктов типа альдегидов, кетонов и т.п.

Следует заметить, что механизм окисления маргариновой основы активным кислородом начинается с его поверхности, где содержатся ненасыщенные жирные кислоты.

На рис. 2 изображена схема взаимодействия активного кислорода с ненасыщенными жирными кислотами триацилглицеридов.

Рисунок 2. Схема взаимодействия активного кислорода с ненасыщенными жирными кислотами триацилглицеридов: 1 – смесь твердого саломаса с растительным маслом; 2 – жидкое масло

Из рис. 2 видно, что активный кислород первоначально взаимодействует с жидкими растительными маслами и далее с твердым саломасом. Поэтому антиоксидант должен первоначально блокировать жидкие растительные масла и далее твердые. Из данной схемы можно сделать вывод, что для получения высокостабильных маргаринов требуется подбор температурных и компонентных режимов, обеспечивающих минимальное окисление триацилглицеридов ненасыщенных жирных кислот.

Таким образом, проведенные исследования показывают возможности регулирования процесса окисления ненасыщенных жирных кислот в триацилглицеридах (ТАГ).

Список литературы:

1. Исследование изменения калорийности маргарина при различных его жирностях / С.Ф. Ходжаев [и др.] // Приоритетные направления инновационной деятельности в промышленности. – 2020. – С. 128–130.
2. Исследование показателей качества жировой основы маргарина при замене традиционного хлопкового масла сафлоровым / С.Ф. Ходжаев, С.А. Абдурахимов, Р.Р. Акрамова, М.О. Хамидова // Universum: Химия и биология. – 2018. – № 10 (52). – С. 15–18.
3. Исследование продовольственных товаров / В.Ш. Базарова, Л.А. Боровикова, А.Л. Дорофеев [и др.]. 2-е изд. – М.: Экономика, 1986. – 295 с.
4. Панфилов В.А. Научные основы развития технологических линий пищевых производств. – М.: Агропромиздат, 1986. – 245 с.
5. Рузibaев А.Т., Салиджанова Ш.Д. Исследования процесса получения маргарина на основе местного жирового сырья // Universum: Технические науки. – 2017. – № 10 (43). – С. 9–11.
6. Системное исследование технологии получения маргариновых продуктов / М.О. Хамидова [и др.] // Приоритетные направления инновационной деятельности в промышленности. – 2020. – С. 125–127.

ПОЛУЧЕНИЕ ПИЩЕВОГО САЛОМАСА НА ОСНОВЕ ГИДРОПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ХЛОПКОВОГО МАСЛА С ПАЛЬМИТИНОМ

Ачилова Санобар Собировна

докторант,
Ургенский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Ургенч

Абдурахимов Саидакбар Абдурахманович

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

Рузибаев Акбарали Турсунбаевич

канд. техн. наук, доцент,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Ходжаев Сарвар Фахреддинович

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

Акрамова Раъно Рамизитдиновна

доктор философии (PhD), доцент,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

PRODUCTION OF FOOD HYDROGENATED OIL BASED ON HYDRO-INTERESTERIFICATION OF COTTON OIL WITH PALMITIN

Sanobar Achilova

PhD student,
Urgench State University,
Uzbekistan, Urgench city

Saidakbar Abdurakhimov

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

Akbarali Ruzibayev

candidate technical sciences, docent,
Tashkent Chemical-Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

Sarvar Khodjaev

PhD student,
Tashkent Chemical-Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

Akramova Rano

doctor of philosophy (PhD),
Tashkent Chemical-Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В данной статье показаны методы получения пищевого саломаса из хлопкового масла. Предложено использование метода гидроперэтерификации смеси рафинированного хлопкового масла и пальмитина для получения пищевого саломаса. Установлено, что при гидроперэтерификации никель-медным катализатором смеси рафинированного хлопкового масла и пальмитина можно получить наилучший пищевой саломас, чем традиционным способом.

ABSTRACT

This article shows methods for obtaining edible from cottonseed oil. It is proposed to use the method of hydro-interesterification of a mixture of refined cottonseed oil and palmitine to obtain hydrogenated oil. It has been established that a mixture of refined cottonseed oil and palmitin can be obtained by hydro-interesterification with a nickel-copper catalyst a better hydrogenated oil than the traditional method.

Ключевые слова: саломас хлопковый, гидроперэтерификации, транс кислота, хлопковый пальмитин, катализатор.

Keywords: hydrogenated cotton seed oil, hydro-interesterification, trans acid, cotton seed palmitine, catalyst.

Введение. На современном этапе развития маргариновой промышленности более жесткие требования предъявляются гидроированным саломасом, получаемых на различных катализаторах и из множества видов растительных масел, отличающихся между собой по жирно-кислотному и химическому составу [1-4].

До сих пор на гидрогенизационных заводах Узбекистана пищевые саломасы получают преимущественно на основе рафинированных хлопковых масел, получаемых прессовым и экстракционным способами. При этом, используют дисперсные осажденные никель-медные катализаторы собственного производства или импортные никелевые катализаторы, нанесенные на кизельгур (ГМ-3) или защищенные высокоотверждаемым саломасом (Nyssosel и т.п.) [5].

Поэтому, пищевые саломасы по своим органолептическим и физико-химическим показателям резко различаются друг от друга. Это безусловно отражается на качественных показателях получаемых маргаринов.

Известно, что экстракционное рафинированное хлопковое масло по уровню чистоты уступает прессовому т.к. в нём содержатся остатки 3,4-бензопирена, госсипола, хлорофилла и их производных [6].

Другим, не менее важным показателем получаемых саломасов считается содержание в них транс-кислот, образующихся в процессе гидрогенизации растительных масел не зависимо от вида, используемого катализаторов [7].

Поэтому, ведутся научно-исследовательские работы по снижению образования транс-кислот в пищевых саломасах путем гидроирования смесей масел и жиров в зависимости от доступности местного сырья. В Узбекистане рафинированное хлопковое масло подвергают низкотемпературному фракционированию при 7,5-8,0°C и получают твердую фракцию хлопкового масла – пальмитин, который содержит до 60-75% триацилглицеридов, содержащих пальмитиновую кислоту (C_{16:0}) [8].

Безусловно, насыщенная пальмитиновая кислота не участвует в процессе гидрогенизации, но она мигрирует в триацилглицеридах как межмолекулярно так и по внутримолекулярному механизму т.е. схематически это можно изобразить следующим образом (рис. 1).

Рисунок 1. Механизмы межмолекулярного (а) и внутримолекулярного (б) перераспределения жирных кислот в триацилглицеридах

На практике гидрогенизация растительных масел и жиров протекает совместно с другими не менее важными химическими реакциями, как расщепление (К.ч., мг КОН/г), окисление (П.ч., ммоль О/кг и А.ч., у.е.) и перэтерификация жирных кислот в триацилглицеридах саломаса (П, %). Конечно, по сравнению с процессом насыщения жирных кислот водородом т.е. гидрогенизации остальные реакции

протекают намного ниже, но их вклад в качество получаемого саломаса не следует снимать со счета.

Основная часть. Учитывая вышеизложенное нами изучена возможность снижения образования транс-кислот в пищевом саломасе, получаемом на основе рафинированного хлопкового масла по следующей схеме (рис. 2).

Рисунок 2. Схема получения пищевого саломаса на основе смеси рафинированного хлопкового масла и его твердой фракции - пальмитина

Выбор такой схемы получения пищевого саломаса продиктован исходя из следующих соображений:

- получаемый пищевой саломас обогащается средне-молекулярной пальмитиновой кислотой;
- за счет увеличения насыщенных жирных кислот в гидрируемом сырье – рафинированном хлопковом масле сокращаются содержания транс-кислот и окисленных продуктов в составе получаемого саломаса;
- уменьшается дисеновые соединения в получаемых пищевых саломасах;

- уменьшается образование тристеарина в получаемом саломасах;

- снижается расходы катализатора и водорода при получении саломасов.

Нами на основе вышеупомянутого способа были получены пищевые саломасы при температуре 220-240°C. Опыты осуществляли в лабораторной установке для гидрирования растительных масел и жиров на дисперсных (порошкообразных) катализаторах 1,0 г/кг.

Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Показатели нерафинированных пищевых саломасов, полученных по известному (контроль) и предлагаемому способам

Способ получения пищевого саломаса	Физико-химические показатели пищевого саломаса				
	К.ч., мг КОН/г	T _{пл} , °C	Тв., по Каминскому при 15°C	Транс-кислоты, %	П, %
Исходное рафинированное хлопковое масло	0,3	-	-	-	-
Исходный хлопковый пальмитин	0,2	21,5	75,0	-	-
Саломас, полученный из смеси ХМ с пальмитином при соотношении:	9:1	0,4	36,7	30,1	90
	7:3	0,3	36,0	27,3	93
	5:5	0,2	35,8	21,5	98
Саломас, полученный традиционным способом (контроль)	0,5	36,8	318	38,3	-

Из табл. 1 видно, что добавление пальмитина в состав рафинированного хлопкового масла, подвергнутого гидрогенизации, позволяет обогатить жирнокислотный состав получаемых саломасов насыщенной пальмитиновой кислотой, за счет чего частично снижается образование транс-кислот и продуктов окисления. Это происходит за счет интенсификации процесса гидрогенизации и перераспределения (переэтерификации) жирных кислот в ацилах триацилг-

лицеридов, получаемых саломасов. Безусловно, такой способ позволяет повысить органолептические, реологические и другие свойства жировой основы для производства маргарина.

Следует отметить, что с точки зрения пищевой безопасности содержание вредных канцерогенных веществ в жировых основах маргарина не зависимо от формы и способа их получения должны быть минимальными. В этом аспекте, в гидрированных са-

ломасах содержания остатков катализаторных металлов, окисленных продуктов и транс видов триацилглицеридов представляют особую опасность и поэтому, для повышения качества пищевых саломасов ведутся работы по их удалению или их сокращению.

Нами произведены анализы полученных пищевых саломасов по предлагаемой и известной (контроль) технологии, результаты которых представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Содержание вредных веществ и триацилглицеридный (ТАГ) состав пищевых саломасов, полученных по известному (контроль) и предлагаемому способами

Способ получения пищевого саломаса	Физико-химические показатели пищевого саломаса							
	Содержания в г/кг		Окисленные продукты		ТАГ состав, %			
	никеля	меди	П.ч., ммоль О/кг	А.ч., у.е.	П ₃	П ₂ Н	ПН ₂	Н ₃
Саломас, полученный из смеси ХМ с пальмитином при соотношении:								
9:1	0,9	0,8	15,3	3,2	5	32	48	15
7:3	0,8	0,7	14,6	1,8	7	38	43	12
5:5	0,6	0,6	12,2	1,1	10	45	36	9
Саломас, полученный традиционным способом (контроль)	1,1	1,0	21,2	4,5	13	42	38	7

Из табл. 2 видно, что с добавлением пальмитина в состав исходного рафинированного хлопкового масла сильно изменяются содержания вредных веществ в получаемых саломасах т.е. уменьшается их содержания за счет добавления насыщенной пальмитиновой фракции рафинированного хлопкового масла. Причем, это изменение также отражается на формировании ТАГ состава получаемых саломасов. Например, введение пальмитина в состав хлопкового масла до 50% позволяет увеличить содержания тринасыщенных (П₃) жирных кислот в получаемом

саломасе увеличивается от 5 до 10%, и наоборот, содержания триненасыщенных (Н₃) жирных кислот уменьшается от 15 до 9% за счет изменение соотношения насыщенных жирных кислот к ненасыщенным.

Вывод. Таким образом, проведенные исследования позволяют рекомендовать разработанные способ получения пищевого саломаса путем смешивания рафинированного хлопкового масла с пальмитином и гидрирования их в присутствии гидроперэтерифицирующих никель-медных катализаторов для получения жировой основы маргарина.

Список литературы:

1. Исследование показателей качества жировой основы маргарина при замене традиционного хлопкового масла сафлоровым // *Universum: Химия и биология* : Ходжаев С.Ф., Абдурахимов С.А., Акрамова Р.Р., Хамидова М.О. 2018. №10(52). с. 15-18.
2. Ходжаев С.Ф. и др. Исследование изменения калорийности маргарина при различных его жирностях // *Приоритетные направления инновационной деятельности в промышленности*. – 2020. – С. 128-130.
3. Рузibaев А.Т., Салиджанова Ш.Д. Исследования процесса получения маргарина на основе местных жировых сырья // *Universum: Технические науки*: 2017. №10(43). с. 9-11.
4. Tursunbayevich R.A., Dilmurodovna S.S., Polatovich R.D. Cottonseed oil as a valuable raw material to obtain trans-free margarine // *Journal of critical reviews*. – 2020. – Т. 7. – №. 9. – С. 572-577.
5. Хамидова М.О. и др. Системное исследование технологии получения маргариновых продуктов // *Приоритетные направления инновационной деятельности в промышленности*. – 2020. – С. 125-127.
6. Товбин И.М., Меламуд Н.Л., Сергеев А.Г. Гидрогенизация жиров. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 296 с.
7. A.N.Akhmedov. Increasing the technology of lightly refined oil obtained from low-grade cotton seeds. *Austrian journal of technical and natural sciences. Scientific journal* № 3-4 2019 (March-April) –С.11-15.
8. Образование транс-кислот в твёрдых гидрированных саломасах получаемых из хлопковых масел // *Universum: технические науки* : электрон. научн. журн. Раджабова Ю.М. [и др.]. 2021. 2(83)
9. Рабинович Л.М. Гидрогенизация и перэтерификация жиров. - Санкт-Петербург: Профессия, 2013. – 238 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ЖИРОВОЙ ОСНОВЫ МАРГАРИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗРАБОТАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ АНТИОКСИДАНТОВ

Хамидова Мадина Олимжоновна

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

Абдурахимов Саидакбар Абдурахманович

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

Ходжаев Сарвар Фахреддинович

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

Акрамова Раъно Рамизитдиновна

доктор философии (PhD), доц.,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

RESEARCH OF THE OXIDATION OF THE FAT BASE OF MARGARINE WITH THE USE OF THE DEVELOPED ANTIOXIDANT COMPOSITIONS

Madina Khamidova

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

Saidakbar Abdurakhimov

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

Sarvar Khodjaev

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

Rano Akramova

doctor of philosophy (PhD),
Tashkent Chemical-Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье проанализировано получение композиции антиоксидантов из фосфатидного концентрата, кверцетина, токоферола и каротина. Выявлено оптимальные соотношения компонентов композиции антиоксидантов для торможения процесса окисления жировой основы маргарина. Установлено, что наряду с содержащимися в жировой основе природными антиоксидантами целесообразно дополнительно вводить высокоактивные антиоксиданты типа кверцетин, выделенные из плодовоовощного сырья.

ABSTRACT

The article provides a composition of antioxidants from phosphatide concentrate, quercetin, tocopherol and carotene. The optimal ratio of the components of the antioxidant composition for inhibition of the oxidation of the fatty base of margarine was revealed. It was found that along with natural antioxidants contained in the fat base, it is advisable to additionally introduce highly active antioxidants such as quercetin isolated from fruits and vegetables.

Ключевые слова: маргарин, жировая основа, окисление, кверцетин, антиоксидант, перекисное число, анизиновое число.

Keywords: margarine, fatty base, oxidation, quercetin, antioxidant, peroxide value, anisidine value.

В растительных маслах содержатся природные антиоксиданты: токоферолы, фосфолипиды, каротиноиды, госсипол, хлорофилл и их производные, которые имеют ограничения на применение в различных пищевых продуктах. Так, например, при гидратации и щелочной рафинации, а также отбелки и дезодорации растительные масла практически теряют основное содержание антиоксидантов [4]. Кроме того, в процессе получения твердых жиров методом гидрогенизации растительных масел также разлагаются антиоксиданты и саломас, используемый для пищевых целей, повторно подвергается щелочной рафинации и дезодорации. Такая сложная многостадийная обработка растительных масел, безусловно, требует дополнительного введения антиоксидантов в состав маргариновой продукции.

Если учесть, что маргариновая продукция состоит из жировой основы, молочной фазы, воды и других вкусовых добавок, то станет ясно, что для торможения ее окисления целесообразно использовать композиции антиоксидантов [1; 2]. В этом случае некоторые компоненты могут быть растворены в

масле, а некоторые вводятся в виде их растворов извне. Такой подход создания композиции антиоксидантов в маргариновой продукции продиктован компонентным составом жировой основы маргарина.

Отсюда природные антиоксиданты разделяются на феноловые вещества и другие соединения [6; 7; 3]. Полифенолы с алкиловыми группами замедляют окисление первичных продуктов. К ним относятся токоферолы, каротиноиды и т.п. К вторичному антиоксиданту относятся лимонная, яблочная, уксусная, аскорбиновая кислоты и т.п. Флавоноиды принадлежат к первичным антиоксидантам и, кроме того, связывают металлы до нейтральных комплексов. Наиболее активным флавоноидом является кверцетин, который проявляет антиокислительную активность и хелатометрические свойства, что является следствием высокого числа гидроксильных групп в молекуле [5].

Учитывая вышеизложенное, нами был создан ряд композиций природных антиоксидантов для маргариновой продукции, состав которых представлен в табл. 1.

Таблица 1.

Составы композиции местных антиоксидантов для маргариновой продукции

Шифр композиции	Содержание компонентов в композиции, %			
	фосфатидный концентрат	кверцетин	α -токоферол (витамин Е)	каротин (провитамин А)
КА-1	50	–	50	–
КА-2	75	–	25	–
КА-3	50	50	–	–
КА-4	75	25	–	–
КА-5	–	50	–	50
КА-6	–	25	–	75
КА-7	25	50	25	–
КА-8	25	25	25	25

В табл. 1 включены промышленно возможные виды производства антиоксидантов из растительных масел, которые не представляют особую сложность в технологии их получения.

Для определения оптимального содержания компонентов в разработанных композициях антиоксидантов необходимо провести исследования в течение установленного стандартом времени их хранения. При этом температура и влажность должны контролироваться для обеспечения необходимых условий хранения маргарина.

Хранение маргаринов нами производилось в складских помещениях (в холодильнике) при температуре +10 °С и при постоянной циркуляции воздуха. При этом относительная влажность в холодильнике поддерживалась при 50 %.

С целью сравнения результатов исследования количество композиции 1–8 поддерживалось в пределах 0,2 мг/мл от массы маргарина.

Результаты наблюдений образования пероксидов в период хранения маргаринов представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Изменение количества пероксидов в период хранения маргарина в зависимости от вида композиции антиоксидантов

Шифр композиции антиоксидантов	Исходный маргарин (контроль)	Перекисное число маргарина после хранения, ммоль/кг		
		2 месяца	4 месяца	6 месяцев
Без композиции (контроль)	6,8	10,7	15,3	19,2
КА-1	6,8	9,5	13,3	15,7
КА-2	6,8	9,8	14,1	17,9
КА-3	6,8	7,4	8,4	9,6
КА-4	6,8	7,8	9,1	10,7
КА-5	6,8	7,6	8,5	9,8
КА-6	6,8	18,2	10,1	12,7
КА-7	6,8	7,0	7,7	9,1
КА-8	6,8	8,1	9,8	12,3

Из табл. 2 видно, что разработанные композиции антиоксидантов проявляют различные антиокислительные действия на маргаины из-за специфической природы их компонентов. Установлено, что наиболее активной композицией антиоксиданта является КА-7, которая содержит 25 % фосфатидного концентрата, 50 % кверцетина и 25 % α -токоферола. Наихудшей является композиция КА-2, которая состоит из 75 % фосфатидного концентрата и 25 % α -токоферола, который уменьшается по содержанию в период хранения маргарина.

В целом разработанные композиции антиоксидантов по образованию первичных продуктов окисления

(перекисное число) имеют следующий ряд убывания: КА-7 > КА-3 > КА-5 > КА-4 > КА-8 > КА-6 > КА-1 > КА-2 > без композиции.

Для объективной оценки влияния разработанных композиций антиоксидантов на окисляемость маргаинов нами изучены изменения показателя анизидинового числа в период их хранения.

В табл. 3 представлены результаты изменений анизидинового числа в период хранения маргаинов в зависимости от природы используемой композиции антиоксидантов.

Таблица 3.

Изменение количества вторичных продуктов окисления в период хранения маргарина в зависимости от вида композиции антиоксидантов

Шифр композиции антиоксидантов	Исходный маргарин (контроль)	Анизидиновое число маргарина после хранения, в у.е.		
		2 месяца	4 месяца	6 месяцев
Без композиции (контроль)	1,6	3,4	5,5	8,4
КА-1	1,6	2,6	3,8	5,0
КА-2	1,6	3,0	4,7	6,6
КА-3	1,6	1,9	2,3	2,8
КА-4	1,6	2,1	2,6	3,4
КА-5	1,6	1,9	2,5	3,1
КА-6	1,6	2,4	3,4	4,6
КА-7	1,6	1,8	2,1	2,4
КА-8	1,6	2,2	2,9	3,8

Из табл. 3 видно, что разработанные композиции антиоксидантов также снижают окисляемость маргаинов и образование вторичных продуктов окисления (анизидиновое число) жиров. По активности образования вторичных продуктов окисления разработанные композиции располагаются в такой же ряд убывания, который представлен выше. Установлено, что наименьшее образование вторичных продуктов окисления в маргаинах наблюдается при использовании разработанной композиции антиоксидантов

КА-7, которая состоит из 25 % фосфатидного концентрата, 50 % кверцетина и 25 % α -токоферола.

Таким образом, проведенные исследования по созданию композиции антиоксидантов для маргаиновой продукции показали, что наряду с содержащимися в жировой основе природными антиоксидантами целесообразно дополнительно вводить высокоактивные антиоксиданты типа кверцетин, выделенные из плодовоовощного сырья (белого, красного лука или чеснока).

Список литературы:

1. Исследование изменения калорийности маргарина при различных его жирностях / С.Ф. Ходжаев [и др.] // Приоритетные направления инновационной деятельности в промышленности. – 2020. – С. 128–130.
2. Исследование показателей качества жировой основы маргарина при замене традиционного хлопкового масла сафлоровым / С.Ф. Ходжаев, С.А. Абдурахимов, Р.Р. Акрамова, М.О. Хамидова // Universum: Химия и биология. – 2018. – № 10 (52). – С. 15–18.
3. Исследование продовольственных товаров / В.Ш. Базарова, Л.А. Боровикова, А.Л. Дорофеев [и др.]. 2-е изд. – М. : Экономика, 1986. – 295 с.
4. Исследование процесса окисления жировой основы маргарина / М.О. Хамидова [и др.] // Наука и технологии: актуальные вопросы и достижения. – 2020. – С. 140–143.
5. Панфилов В.А. Научные основы развития технологических линий пищевых производств. – М. : Агропромиздат, 1986. – 245 с.
6. Рузibaев А.Т., Салиджанова Ш.Д. Исследования процесса получения маргарина на основе местного жирового сырья // Universum: Технические науки. – 2017. – № 10 (43). – С. 9–11.
7. Системное исследование технологии получения маргариновых продуктов / М.О. Хамидова [и др.] // Приоритетные направления инновационной деятельности в промышленности. – 2020. – С. 125–127.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

DOI: 10.32743/UniChem.2021.81.3-2.38-40

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ИНГИБИРОВАНИЯ
КОРРОЗИИ СТАЛИ С ПРОИЗВОДНЫМИ ИМИДАЗОЛАМИ**Бердимуродов Элёр***канд. хим. наук
Каршинского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Карши***Нахатов Иннат***канд. хим. наук, доцент
Каршинского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Карши***Михлиев Ойбек***канд. тех. наук,
Каршинский инженерно-экономический институт,
Республика Узбекистан, г. Карши***Турсунова Нилуфар***магистрант
Каршинского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Карши*PHYSIC-CHEMICAL INVESTIGATION OF INHIBITION MECHANISM
FOR STEEL CORROSION**Elyor Berdimurodov***Ph.D. Karshi State University,
Republic of Uzbekistan, Karshi city***Innat Nakhatov***Ph.D. Docent Karshi State University,
Republic of Uzbekistan, Karshi city***Oybek Mikhliiev***Ph.D. Karshi Engineering-economy Institute,
Republic of Uzbekistan, Karshi city***Nilufar Tursunova***Master, Karshi State University,
Republic of Uzbekistan, Karshi city*

АННОТАЦИЯ

Изучено ингибирующие свойства производных имидазола в среде 1 М соляной кислоты для стали Ст.1 и анализом электрохимические анализы. Ингибирование имидазола для стали Ст.1 полностью анализом электрохимическим методами анализа при различных температурах и концентрациях. Полученные результаты показывают, что степень эффективности составляет более 95-97 %.

ABSTRACT

The inhibition of imidazole for steel was full characterised in a 1 M hydrochloride acid environment at various inhibitor concentrations and temperatures by the electrochemical analyses. The obtained results confirmed that the inhibition efficiency of imidazole was over 95-97 %.

Ключевые слова: Ингибитор коррозии, сталь, соляная кислота, электрохимические анализы.

Keywords: Corrosion inhibitor, steel, hydrochloride acid, electrochemical analyses.

В химической промышленности углеродистая сталь является доминирующим металлическим материалом, поскольку это недорогой и широко используется во-всех отраслях народного хозяйства. При использовании углеродистой стали в некоторых технологических процессах ее поверхность покрывают солевыми отложениями и другие продукты процессах коррозии. Как известно 1 М раствор соляной кислоты используется для удаления осажденных солей с поверхности металла; примеры включают процессы кислотного травления и кислотной очистки металла нефтяных скважин. Соляная кислота серьезно повреждает поверхность углеродистой стали, и этот ущерб несет ответственность за дорогостоящую экономическую и экологические проблемы. Наиболее очевидным способом борьбы с разрушением углеродистой стали является использование ингибиторов коррозии, которые защищают металлы от агрессивного коррозионного воздействия в среде соляной кислоты. В настоящее время разработка эффективных и экологически чистых ингибиторов на основе местного сырья является острым вопросам во-всех странах.

Нами исследовано изменение потенциала разомкнутого контура для углеродистой стали в 1 М растворе депассиватора с различными концентрациями ингибитора за 10 мин при 313 К (Рис. 1 (а)). Из этих данных, ясно, что потенциал разомкнутой цепи оставался стабильным во всех экспериментах. Это показывают, что оксиды металлов, гидроксиды и другие адсорбированные соединения растворяются на поверхности металла и что ингибитор адсорбируется на поверхности металла. Потенциал разомкнутой цепи в 1М соляной кислоты без ингибитора кривые

оставалась стабильной на уровне около -0.435 мВ. При добавлении ингибитора в эту агрессивную среду потенциала разомкнутой цепи смещалось к более отрицательным значениям (катодный участок).

Кривые потенциал разомкнутой цепи со временем оставались стабильными вокруг отрицательного потенциала, это говорит о том, что ингибитор образуются пассивные пленки на поверхности стали. Как видно, из полученных данных равновесный потенциал смещается в сторону более отрицательных потенциалов. Причина смещения в сторону отрицательных потенциалов связана со структурой молекул ингибитора и ориентацией на поверхности электрода. Молекула ингибитора состоит из не поделённых электронных пар гетеро атомов так, как азота, серы и π -электронами бензольного кольца. Таким образом, при наличии ингибитора потенциал разомкнутой цепи смещается в отрицательную сторону.

Для изучения электрохимической кинетики катодной и анодной коррозионной активности на поверхности углеродистой стали в среде 1 М НСl без ингибитора и с ингибиторами при различных концентрациях. А также, исследованы ингибирующие свойства ингибитора катодная и анодная кривые потенциодинамические поляризованных кривых и полученные результаты приведены на Рис. 1 (б). Как было отмечено что, катодные и анодные кривые Тафеля для образца металла в среде 1 М НСl, показывают на более положительных потенциал. Это указывают на то, что в результате агрессивного разрушения поверхности электрода ионы H^+ и Cl^- способствуют анодным и катодным электрохимическим полу реакциям на поверхности металла.

Рисунок 1. Изменение потенциала разомкнутой цепи (а) и кривых Тафеля (б) для углеродистой стали Ст.1 с ингибиторами и без ингибитора (313 К)

На Рис. 1 (б) показано, что органический ингибитор ТТНПДТ является как ингибиторами катодного тока и так анодного тока. Наблюдаемые кривые Тафеля свидетельствуют о том, что органическая молекула ТТНПДТ является ингибитором смешанного типа и что ее антикоррозийная активность зависит от концентрации. Из полученных данных кривые Тафеля были смещены в сторону более отрицательных потенциалов с ростом концентрации ингибитора, поскольку степень адсорбции молекул ТТНПДТ зависит от концентрации; следовательно, более высокая концентрация ингибитора отвечает за большую адсорбцию, и многие молекулы ингибитора занимают большую площадь поверхности углеродистой стали. В результате адсорбции молекулы ингибитора значительно уменьшается оба полуреакции

электрохимических процессах коррозионно-активных центров на поверхности металла рабочего электрода.

Известно, что, органические ингибиторы классифицируются на катодный, анодный и смешанного типа. В соответствии с разницей потенциалов между свободной и ингибированной системой означает, что при значении ниже 85 мВ смещение потенциала указывает на смешанное поведение исследуемого ингибитора. В то время как при разности потенциалов выше 85 мВ ингибитор может быть классифицирован как катодный так и анодный. Полученные измерения потенциал кривых показывают, что потенциальное смещение составляло при 50 мг/л 71 мВ. Это свидетельствует, что поведение ингибитора производных имидазола эффективно влияют на катодные процессы, так и на анодные электрохимические коррозионные реакции.

Список литературы:

1. N.K. Kikanme, A.O. James and N.C. Ngobiri, Vigna unguiculata Coat Extract as Green Corrosion Inhibitor for Steel Pipeline in HCl, *Journal of Materials Science Research and Reviews* 5(1): 7-20, 2020.
2. Elyor Berdimurodov, Abduvali Kholikov, Khamdam Akbarov, Guobao Xu, Aboubakr M. Abdullah, Morteza Hosseini, New anti-corrosion inhibitor (3ar,6ar)-3a,6a-di-p-tolyltetrahydroimidazo[4,5-d]imidazole-2,5(1h,3h)-dithione for carbon steel in 1 M HCl medium: Gravimetric, electrochemical, surface and quantum chemical analyses, *Arabian Journal of Chemistry* (2020) 13, 7504–7523.
3. E. Berdimurodov, A. Kholikov, K. Akbarov, et al., Inhibition properties of 4,5-dihydroxy-4,5-di-p-tolylimidazolidine-2-thione for use on carbon steel in an aggressive alkaline medium with chloride ions: Thermodynamic, electrochemical, surface and theoretical analyses, *Journal of Molecular Liquids* (2020), <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114813>
4. E. Berdimurodov, A. Kholikov, K. Akbarov, et al., A gossypol derivative as an efficient corrosion inhibitor for St2 steel in 1M HCl + 1M KCl: An experimental and theoretical investigation, *Journal of Molecular Liquids* (2021), <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115475>
5. Berdimurodov E., Akbarov K., Kholikov A., 2019. Electrochemical frequency modulation and reactivation investigation of thioglycolurils in strong acid medium. *Adv. Mater. Res.* 1154, 122–128.
6. Berdimurodov, Elyor, Wang, J., Kholikov, Abduvali, Akbarov, Khamdam, Burikhonov, Bakhtiyor, Umirov, Nurbik, 2016. Investigation of a new corrosion inhibitor cucurbiturils for mild steel in 10% acidic medium. *Adv. Eng. Forum, Trans Tech Publ.* 18, 21.
7. Berdimurodov, Elyor, Kholikov, Abduvali, Akbarov, Khamdam, Nakhatov, Innat, Kh Jurakulova, Nigora, Umirov, Nurbek, 2017. Adsorption isotherm and SEM investigating of cucurbit [n]urils based corrosion inhibitors with gossypol for mild steel in alkaline media containing chloride ions. *Adv. Eng. Forum, Trans Tech Publ.* 23, 13.
8. Berdimurodov, Elyor, Kholikov, Abduvali, Akbarov, Khamdam, Nuriddinova, D., 2018. Polarization resistance parameters of anti-corrosion inhibitor of cucurbit [N] urils and thioglycolurils in aggressive mediums. *Adv. Eng. Forum, Trans Tech Publ.* 26, 74.
9. E. Berdimurodov, A. Kholikov, K. Akbarov, et al., A gossypol derivative as an efficient corrosion inhibitor for St2 steel in 1M HCl + 1M KCl: An experimental and theoretical investigation, *Journal of Molecular Liquids* (2021), <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115475>
10. E.N. Khurramov, A.K. Abdushukurov, D.M. Buriyeva, E.T. Berdimurodov, & I. Nakhatov, Synthesis of new amides based on the n-hydroxyacetylation of ptoluidine, *International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development*, Vol. 10, Issue 3, Jun 2020, 6001–6016.
11. Bakhtiyor Burikhonov, Tursinali Kholikov, Elyor Berdimurodov, Habibulla Tajimuhamedov & Shahabuddin Memon, Synthesis of new quaternary ammonium salts based on monochloroacetic acid esters, *International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development*, Vol. 10, Issue 3, Jun 2020, 6017–6034.
12. Jamshid Chuliyev, Feruzabonu Yusupova, Abduakhad Kodirov, Kambarali Turgunov, Elyor Berdimurodov, Synthesis, X-Ray Characterization, IR Vibrational Frequencies, NMR Chemical Shifts and DFT Properties of 2,7-Dimethyl-2,7-Dicyanide-3,6-Diazaoctane, *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE)*, Volume-9 Issue-3, January 2020, Pages: 396-404.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 3(81)
Март 2021

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+