UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

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

Выпуск: 5(83)

Май 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. – № 5(83), часть 2, М.,
Изд. «МЦНО», 2021. – 84 с. – Электрон. версия печ. публ. –
<http://7universum.com/ru/nature/archive/category/583>

ISSN : 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2021.83.5-2

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2021 г.

Содержание

Неорганическая химия	5
СИНТЕЗ НОВЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИЭТИЛАМИНОМ	5
Бозоров Лутфулла Убайдуллаевич Тураев Хайит Худайназарович Касимов Шерзод Абдузаирович Эшкараев Садриддин Чориевич	
НОВЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 3D-МЕТАЛЛОВ С 5-(3-ЙОДФЕНИЛ) - 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛИН-2-ТИОНОМ	9
Бозорова Мунира Комиловна Раззокова Сурайё Раззоковна Кадирова Шахноза Абдухалиловна Парпиев Нусрат Агзамович	
ПОЛУЧЕНИЕ КАМЕННОЙ БУМАГИ НА ОСНОВЕ ИЗВЕСТНЯКА ШАРГУНСКОГО И БАЙСУНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ	14
Тураев Хайит Худайназарович Бозоров Ёкубжон Шерали угли Эшмуродов Хуршид Эсанбердиевич Эшкараев Садриддин Чориевич	
ОПИСАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ ТЕРМОФОСФАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ	18
Нурмуродов Тулкин Исамуродович Ахтамова Мафтуна Зайнитдин кизи Рахимова Гулрух Сидиковна	
Нефтехимия	22
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПУТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАНОЛА	22
Холикова Севара Джасуровна Исматуллаев Хикматилло Муратилло угли Исмаилова Лола Анваровна	
Органическая химия	27
СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛА	27
Беков Улугбек Сафарович Рахимов Фируз Фазлидинович	
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ 1-(4-НИТРОФЕНИЛ)-4-(Р-ФЕНОКСИМЕТИЛ)-1Н-1,2,3- ТРИАЗОЛОВ	31
Мамажонов Жасурбек Шухратбекович Абдугафуров Ибрагимджан Азизович Ортиков Илхомжон Собирович	
Радиохимия	36
РАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ СУРХАНДАРЬИНСКОЙ ОБЛАСТИ	36
Холмуродов Махматкарим Паттаевич Тураев Хайит Худайназарович Эшкараев Садриддин Чориевич Сафаров Азамат Маматалиевич	
Физическая химия	40
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА УГОЛЬНОГО БРИКЕТА	40
Хакимов Акмалжон Ахмедович Вохидова Насиба Хабибулло кизи	
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ 2-ХЛОРЭТИЛФОСФОНАТА МОЧЕВИНЫ	45
Абдурахманов Улугбек Курганбаевич	
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ МУЛЛИТА ИЗ КАОЛИНИТА	51
Жалилов Абдухалил Эшбуриев Турсунали Насруллаевич	

Химия твердого тела	55
ПЕРСПЕКТИВЫ РЕГЕНЕРАЦИИ И ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДЕЗАКТИВИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА СаА-У В НОВЫЕ АДСОРБЕНТЫ	55
Ялгашев Элмурод Яхшибой угли	
Мансурова Малохат	
Исаева Нурхон Фархатовна	
Шерматов Бобомирза Эшбаевич	
Papers in english	62
Biological sciences	62
General biology	62
Zoology	62
BUKHARA REGION AND ITS RELATED TERRITORIES' SPECIES OF REPTILES PART AND NUMBERS' IN SPRING (AYOKOGITMA, KANDIM, AYOKGUJRUMLI, KIZILKUM STATE NATURE RESERVE)	62
Rayimov Avaz	
Rakhmonov Rashid	
Nuriddinova Gulroy	
Sanoqulov Ramizjon	
Physico-chemical biology	66
Physiology and biochemistry of plants	66
THE QUERCETIN AND DIHYDROQUERCETIN EFFECT ON SMALL INTESTINE ENZYMES IN CASE OF HYPOTHYROIDISM	66
Olimova Shohsanam	
Tuychiboev Jakhongir	
Shodiev Nozim	
Mamadaliyeva Shohista	
Ergashev Nurali	
Yusupova Umidahon	
Chemistry sciences	74
Inorganic chemistry	74
ACETAMIDE AND NICOTINIC ACID OF MONOTYPE LIGAND COORDINATION COMPOUNDS OF ZINC NITRATE	74
Lobar Sharipova	
Taxir Azizov	
Mavluda Ibragimova	
Physical chemistry	78
SONO-CHEMICAL EXTRACTION OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES FROM ROSE PROCESSING WASTE	78
Sitora B. Zhuraeva	
Dmitry M. Aronbaev	
Sergey D. Aronbaev	

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**СИНТЕЗ НОВЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИЭТИЛАМИНОМ****Бозоров Лутфулла Убайдуллаевич**

преподаватель,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: bozоров.lutfulla@mail.ru

Тураев Хайит Худайназарович

д-р хим. наук, проф., декан факультета химии и технологии,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: hhturaev@rambler.ru

Касимов Шерзод Абдузаирович

канд. хим. наук, доц.,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: sh_kasimov@rambler.ru

Эшкареев Садриддин Чориевич

канд. хим. наук,
зав. кафедрой органической и физической химии,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: esadir_74@rambler.ru

**THE SYNTHESIS OF NEW SORBENTS BASED ON POLYVINYLCHLORIDE
MODIFIED WITH DIETHYLAMINE****Lutfulla Bozorov**

Lecturer, Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Khayit Turaev

Doctor of Chemical Sciences, Prof.,
Dean of the Faculty of Chemistry and Technology,
Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Sherzod Kasimov

PhD in Chemistry, Associate Professor,
Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Sadriiddin Eshkaraev

PhD in Chemistry,
Head of the Department of Organic and Physical Chemistry,
Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

АННОТАЦИЯ

Синтезирован новый сорбент путем модифицирования поливинилхлорида диэтиламином, и исследована структура полученного сорбента методом ИК-спектроскопии. С помощью ИК-спектроскопии и результатов элементного анализа установлена структура модифицированного диэтиламином поливинилхлорида.

ABSTRACT

New sorbent synthesized by modifying polyvinyl diethylamine and investigated sorbent structure obtained by IR spectroscopy. The structure of modified polyvinyl chloride with diethylamine is proposed as a result of the obtained data of IR spectroscopy and elemental analysis.

Ключевые слова: поливинилхлорид, диэтиламин, модификация, сорбент, полимер, диметилформамид.

Keywords: polyvinyl chloride, diethyl amine, modification, sorbent, polymer, dimethylformamide.

Введение

Ионообменные материалы широко используются в различных областях деятельности человека, в частности, таких как фармацевтика, нефтехимия и гидрометаллургия, водоподготовка. Одним из важных направлений является использование ионообменников при очистке природных и сточных вод от ионов тяжелых и токсичных металлов, а также биологически активных веществ. Одним из способов получения новых полимерных материалов с желаемыми физико-химическими свойствами является модификация существующих полимеров. В частности, представляет интерес получение ионообменников из широко используемых в народном хозяйстве полимеров путем модификации материалов на основе поливинилхлорида. Модификация поливинилхлорида изучалась в органических средах, водных растворах, суспензиях [3]. Несмотря на большой ассортимент промышленных марок сорбентов, многие из них обладают рядом недостатков, которые ограничивают возможности и сферы их применения. Для улучшения кинетических и сорбционных свойств сорбентов целесообразно осуществлять их синтез из многофункциональных соединений, содержащих электронодонорные функциональные группы [1].

Взаимодействием гранулированного поливинилхлорида с полиэтиленполиамином синтезирован новый анионит. Определены его физико-химические параметры. На примере сорбции ионов $\text{Cr}(\text{VI})$ изучены анионообменные свойства полученного ионита. При испытании данного сорбента в технологических условиях было установлено, что он не теряет своих сорбционных свойств при десятикратном использовании [2].

Получена гетерогенная катионообменная мембрана на основе поливинилхлорид-стирол-бутадиен-каучука. Для улучшения осмотических свойств мембраны было добавлено 5 % Fe_2NiO_4 , а проницаемость для двухвалентных ионов улучшилась с увеличением концентрации добавки. Модифицированные мембраны показали более высокую проницаемость для двухвалентных ионов, чем для одновалентных [4].

Эти работы показывают актуальность проблемы получения новых сорбционных материалов на основе поливинилхлорида.

Целями данного исследования являются получение модифицированного диэтиламином поливинилхлоридного сорбента и изучение его структуры методами ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Экспериментальная часть

Модификация поливинилхлорида диэтиламином

6,25 г (0,1 моль) раствора поливинилхлорида и 35 мл диметилформамида вносили в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, при нагревании по каплям добавляли 7,3 мл (0,1 моль) диэтиламина и перемешивали при 60 °С. Затем температуру поднимали до 80–90 °С. После перемешивания еще в течение 1–1,5 ч при этой температуре образовывалась твердая смолистая масса, которую переносили в фарфоровую посуду, сушили в сушильном шкафу при температуре 50–55 °С в течение 5 часов. Высушенный полимер измельчали в порошок, и вещества с низкой молекулярной массой промывали 5%-ным водным раствором едкого калия, а затем отмывали дистиллированной водой до значения pH, близкого к нейтральному (индикатор фенолфталеин). Отмытый сорбент, представляющий собой гелеобразное вещество желто-коричневого цвета, сушили на воздухе. Было получено 8,71 г сорбента с влажностью 12 %. Выход реакции – 88 %. Полученный сорбционный материал частично набухает в воде, не растворяется в органических растворителях.

Результаты исследований и их обсуждение

Образцы синтезированных сорбентов, запрессованные в таблетку с KBr, исследованы методом ИК-спектроскопии с использованием ИК-Фурье спектрометра SHIMADZU (Япония) (диапазон – 400–4000 cm^{-1} , разрешение – 4 cm^{-1}). Интерпретация спектров проводилась с использованием базового программного обеспечения, реализующего автоматическое измерение спектров, имеющего средства графического отображения спектров и их фрагментов и формирующего работу с библиотекой спектров пользователя (рис. 1).

Рисунок 1. ИК-спектр синтезированного сорбента

В ИК-спектре полученного комплексобразующего сорбента частоты колебаний наблюдались в $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 2978 cm^{-1} , (CH_2) 2945 cm^{-1} , $(\text{CH}_2) + (\text{CN})$ 1662 cm^{-1} , $\delta_s(\text{N-CH}_2)$ 1425 cm^{-1} , (CH_2) 1334 cm^{-1} , $\nu(\text{C-O})$ 1024 cm^{-1} , $\nu(\text{POC})$ 956 cm^{-1} областях. И это доказывает модифицирование поливинилхлорида с диэтиламинном.

Для подтверждения химического состава синтезированного сорбента на базе Центра перспективных технологий Министерства инновационного развития Республики Узбекистан был проведен элементный анализ, результаты которого представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Результаты элементного анализа синтезированного сорбента (масса сорбента – 65 мг)

Химические элементы в сорбенте	Расчетные		Найденные	
	мг	%	мг	%
Азот	7,58	11,67	7,38	11,35
Углерод	43,36	66,72	43,69	67,18
Водород	7,58	11,76	7,31	11,24
Хлор	6,40	9,85	6,61	10,17

Как следует из таблицы, поливинилхлоридная матрица модифицирована с диэтиламином и получен комплексобразующий сорбент. Предполагаемую структуру модифицированного поливинилхлорида с диэтиламином можно представить следующим образом:

Закключение. В результате проведенных исследований отработана методика получения сорбционного материала путем модифицирования поливинилхлорида диэтиламином. Химический состав и предполагаемая структура сорбента установлены с использованием методов элементного анализа и ИК-Фурье спектроскопии.

Список литературы:

1. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т. Синтез сорбента на основе ди-(2-аминоэтила)-дитиофосфата калия и эпихлоргидрина // *Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.* – 2017. – № 9 (39) / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/5107>.
2. Мухамедиев М.Г., Бекчанов Д.Ж., Сагдиев Н.Ж. Синтез и физико-химические свойства анионообменного сорбента на основе поливинилхлорида // *Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.* – 2016. – № 10 (28) / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/3714>.
3. Inamuddin, Tauseef Ahmad Rangreez and Abdullah M. Asiri. Applications of Ion Exchange Materials in Chemical and Food Industries // Springer Nature Switzerland AG. – 2019. – P. 11–258.
4. Preparation and characterization of ion-selective polyvinyl chloride based heterogeneous cation exchange membrane modified by magnetic iron–nickel oxide nanoparticles / S.M. Hosseini, S.S. Madaeni, A.R. Heidari, A. Amirimehr // *Desalination.* – 2012. – Vol. 284. – P. 191–199.

НОВЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 3D-МЕТАЛЛОВ С 5-(3-ЙОДФЕНИЛ) - 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛИН-2-ТИОНОМ

Бозорова Мунира Комиловна

магистрант химического факультета
Национального университета Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз
E-mail: bozorova-munira@mail.ru

Раззокова Сурайё Раззоковна

доц. химического факультета
Национального университета Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз
E-mail: razzokova89@mail.ru

Кадирова Шахноза Абдухалиловна

проф. химического факультета
Национального университета Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз,
E-mail: kadirova.shakhnoza@mail.ru

Парпиев Нусрат Агзамович

проф. химического факультета
Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз

A NEW OF COMPLEX COMPOUNDS 3D-METALS WITH 5-(3-IODOPHENYL) - 1,3,4-OXADIAZOLINE-2-THION

Munira Bozorova

Master's student of the Chemistry Department,
the National University of Uzbekistan, Uzbekistan,
Tashkent, Vuzgorodok NUU

Surayyo Razzokova

Associate Professor of the Chemistry Department,
the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU

Shahnoza Kadirova

Professor of the Chemistry Department,
the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU

Nusrat Parpiev

Professor of the Chemistry Department,
the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU

АННОТАЦИЯ

Разработана методика синтеза новых комплексов хлоридов Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тионом. Было показано, что при образовании комплекса с 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тионом лигандом координируется через локализованный атом азота или серы. Состав и структуру синтезированных соединений изучали с помощью элементного анализа и ИК-, ПМР- спектроскопии.

ABSTRACT

A procedure has been developed for the synthesis of new complexes of the chlorides Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) with 5- (3-iodophenyl) -1,3,4-oxadiazolin-2-thione. It was shown that, when complexed with 5-(3-iodophenyl) -1,3,4-oxadiazolin-2-thione, the ligand is coordinated via a localized nitrogen or sulfur atom. The composition and structure of the synthesized compounds were studied using elemental analysis and IR, PMR spectroscopy.

Ключевые слова: переходные металлы, оксадиазол, 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тион, лиганд, ИК спектр, ПМР спектр, строение, состав.

Keywords: transition metals, oxadiazol, ligand, 5-(3-iodophenyl)-1,3,4-oxadiazolin-2-thione, IR spectr, PMR spectr, structure, composition.

Всестороннее изучение реакций комплексообразования, установление механизма реакций, формирование комплексных соединений в растворе и выделение их в твердом виде представляет несомненный теоретический и практический интерес. Кроме того, теоретические и практические результаты реакций комплексообразования с различными классами лигандов дают возможность создавать новые лиганды, получать особо чистые вещества и разрабатывать новые способы определения металлов, а также получать соединения с биоактивными свойствами. Комплексные соединения переходных металлов с полифункциональными производными оксадиазолов широко используются в науке, технике, медицине, сельском хозяйстве, металлургии, химической промышленности и других отраслях [1, 2].

Анализируя научную литературу по части исследования комплексных соединений с производными оксадиазола, примененных в качестве лигандов координационных соединений, мы пришли к выводу, что эта область является недостаточно изученной, хотя поиск среди них особого вида биологически активных веществ, учитывая явление синергизма, представляется достаточно перспективным.

Целью исследования явился синтез и исследование координационных соединений 3d-металлов с новым лигандом 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тионом. Для достижения поставленной цели следовало решить следующие задачи: синтез комплексных соединений хлоридов, нитратов и ацетатов Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тионом; изучение состава, строения и некоторых свойств методами элементного, рентгенофазового, термического анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии в твердом виде. Лиганд хорошо растворяется в этаноле, гексане и ДМФА, не растворяется в воде и ацетоне.

Синтез комплексного соединения ацетата Zn с 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тиона. В колбу, снабженную обратным холодильником, вливали горячий раствор 0,219 г (0,001 моль)

ацетата цинка в 15 мл этанола. К раствору соли металла при постоянном перемешивании по каплям добавляли горячий раствор 0,608 г (0,002 моль) лиганда 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тиона (L) в 20 мл этанола. Смесь кипятили в течение 1,5 ч, отфильтровывали в горячем виде и оставляли на кристаллизацию. Через 4 суток выпадал светло-коричневый мелкокристаллический осадок, который отфильтровывали, несколько раз промывали этанолом и сушили на воздухе. Выход – 74 %; $T_{пл.} = 301 \pm 2^\circ\text{C}$. Аналогично получены комплексные соединения хлоридов, нитратов и ацетатов Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn [3].

Анализ ИК-спектра L показал (рис. 1), что в области длинных волн при 3268 см^{-1} проявляется интенсивная полоса, которая согласно [3-6] отнесена к валентным колебаниям связи N-H. Деформационные колебания связи N-H отмечены в низкочастотной части спектра при 1542 см^{-1} . В области при $2991\text{--}2664\text{ см}^{-1}$ проявляются среднеинтенсивные полосы поглощения валентных колебаний СН групп 1,3-замещенного бензольного кольца. Неплоские деформационные колебания этих групп отмечены в области низких частот при 921 и 768 см^{-1} интенсивными полосами. При 1487 см^{-1} зафиксирована полоса поглощения колебания 2-х замещенного ароматического кольца. В области средних частот при 1732 см^{-1} отмечена интенсивная полоса, отнесенная к валентным колебаниям связи C=N. Антисимметричные и симметричные валентные колебания связи C-N отмечены при 1411 и 1230 см^{-1} , соответственно. При 1255 и 1023 см^{-1} зафиксированы интенсивные полосы поглощения антисимметричных и симметричных валентных колебаний связи C-O-C, соответственно. Интенсивная полоса поглощения, отмеченная при 1084 см^{-1} , отнесена к колебаниям связи N-N. Валентные колебания связи C=S зафиксированы при 1332 см^{-1} в виде низкоинтенсивной полосы. Узкая средне-интенсивная полоса поглощения, зафиксированная в области коротких волн при 512 см^{-1} , отнесена к колебаниям связи C-J.

Рисунок 1. ИК спектр лиганда 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тиона

В ПМР-спектре (рис. 2.) лиганда в области слабого поля при 8.02, 8.10, 8.34 и 8.48 м.д. зафиксированы мультиплетные сигналы с интенсивностью в четыре протона от протонов СН групп 1,3-замещенного ароматического кольца. В этой же области при 7.96 м.д. наблюдается синглетный сигнал с интенсивностью 1Н от протона иминогруппы. В области сильного поля наблюдаются два синглетных

сигнала с центрами при 2,72 и 2,88 м.д. отнесенные согласно [3] сигналам от протонов растворителя. По результатам ПМР-спектроскопического изучения строения лиганда можно сделать вывод о том, что в растворе он имеет строение, идентичное строению в твердом виде. В данном случае таутомерные изменения не наблюдались.

Рисунок 2. ПМР-спектр лиганда

По результатам элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии синтезированному лиганду приписано следующее строение:

Таким образом, результаты физико-химического изучения состава и строения синтезированного нового лиганда свидетельствует о его циклическом строении.

Взаимодействием этанольных растворов лиганда (L) с соответствующими хлоридами, нитратами и ацетатами металлов в мольном соотношении L:M 2:1 получены комплексы с общей для всех синтезированных соединений формулой $ML_2X \cdot H_2O$, где М - Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn; L – 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тион; X – Cl^- , NO_3^- и CH_3COO^- .

Для всех комплексов с целью определения центра координации в полифункциональном полидентатном лиганде сняты ИК- спектры их порошков. Результаты ИК- спектроскопических исследований приведены в таблице.

Сравнительный анализ ИК-спектров комплексов со спектром свободного L_2 показал, что значительным изменениям подвергаются положения полос поглощения колебаний связей C=S, C-N, C-O-C в высокочастотную область на ~ 51 -14 см^{-1} по сравнению с их положением в спектре свободного лиганда. Также претерпевают изменения положения полос поглощения валентных и деформационных колебаний иминогруппы, что, вероятно, происходит вследствие перераспределения электронной плотности при комплексообразовании. Указанные изменения, а также появление новых отсутствующих в ИК-спектре лиганда полос поглощения, отмеченных в области коротких волн при 451-466 см^{-1} , обусловленные согласно [3-5] валентными колебаниями связи N-M, свидетельствуют о происходящей координации через атом серы -C=S группы и атом азота -N-H группы лиганда. Положения валентных колебаний СН-групп бензольного ядра остаются неизменными, располагаясь в области 2949-3058 см^{-1} . Деформационные колебания данных групп также, практически не изменяясь, проявляются в области при 716-962 см^{-1} .

Анализ ИК спектра $[\text{CuL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}]$ показал [120; с. 46-47], что валентные колебания некоординированной COO^- -группы должны проявляться при 1750-1700 см^{-1} . В ИК спектре обсуждаемого

комплекса эти полосы не обнаружены. Кроме того, согласно [4-5], полосы поглощения для ассиметричных валентных колебаний координированной COO^- -группы должны проявляться при 1650-1500 см^{-1} , для симметричных валентных колебаний 1400-1300 см^{-1} . Известно, что частота ассиметричного валентного колебания более чувствительна к влиянию координации, чем частота симметричного; при этом частота ассиметричного колебания возрастает, а симметричного убывает. В спектре анализируемого комплекса проявились интенсивные полосы симметричного валентного колебания группы COO^- при 1363 см^{-1} и ассиметричного валентного колебания ацетатного иона при 1578, 1599 см^{-1} и полоса колебаний связи М-О при 667 см^{-1} .

Таким образом, согласно данным ИК-спектроскопии [3-5], ацетатный ион является монодентатно координированным к центральному атому ацидолигандом. Результаты ИК-спектроскопического исследования (табл.) синтезированных комплексов с L показывают общую природу комплексообразования с участием производных 1,3,4-оксадиазолин-2-тиона.

Изучение диамагнитных комплексов хлорида, нитрата и ацетата цинка с L проведено методом ПМР [6].

Таблица 1.

Характеристические частоты и их отнесения в ИК спектрах лиганда L и его комплексов, см^{-1}

Соединение	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{N})$ $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	ν (N-N)	$\nu(\text{NH})$ $\delta(\text{NH})$	ν (C-J)	ν (S-M)	ν (N-M)
L_2	1132	1411 1230	1255 1023	1084	3268 1542	512	-	-
$[\text{MnL}_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}]$	1178	1604 1578	1275 1011	1076	3044 1517	526	726	546
$[\text{MnL}_2(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}]$	1186	1603 1577	1274 1011	1092	3042 1516	538	725	570
$[\text{MnL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}]$	1192	1599 1586	1262 1038	1088	3058 1528	544	718	524
$[\text{CoL}_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}]$	1178	1467 -	1280 1057	1086	3387 -	535	709	453
$[\text{CoL}_2(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}]$	1183	1469 -	1279 1056	1087	3394 1553	538	709	452
$[\text{CoL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}]$	1180	1463 -	1276 1055	1083	3390 1551	531	708	450
$[\text{NiL}_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}]$	1177	1427 1299	1264 1056	1082	3383 -	540	705	460
$[\text{NiL}_2(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}]$	1173	1428 -	1263 -	1080	3379 1552	541	701	456
$[\text{NiL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}]$	1171	1425 1296	1266 1059	1085	3381 1551	543	702	451
$[\text{CuL}_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}]$	1186	1430 1300	1268 1057	1086	3437 -	526	711	461
$[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}]$	1184	1429 1302	1271 1058	1084	3433 1545	521	707	455
$[\text{CuL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}]$	1182	1431 1296	1266 1058	1083	3440 1546	529	715	466
$[\text{ZnL}_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}]$	1189	1430 1296	1271 1059	1083	3432 1549	534	709	459

Соединение	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{N})$ $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	ν (N-N)	$\nu(\text{NH})$ $\delta(\text{NH})$	ν (C-J)	ν (S-M)	ν (N-M)
$[\text{ZnL}_2(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}]$	1190	1433 1298	1270 1055	1082	3428 1550	531	700	458
$[\text{ZnL}_2(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$	1193	1429 1297	1268 1058	1085	3430 1547	537	704	462

По результатам спектроскопических исследований синтезированным комплексным соединениям предложено следующее строение:

где: Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn;
 X= Cl⁻, NO₃⁻ и CH₃COO⁻

Таким образом, согласно данным ИК-спектроскопии [3-5], ацетатный ион является монодентатно координированным к центральному атому ацидолигандом. Результаты ИК-спектроскопического исследования синтезированных комплексов с L показывают общую природу комплексообразования с участием производных 1,3,4-оксадиазолин-2-тиона.

Установлено, что в разработанных условиях синтеза образуются координационные соединения состава 1:2 M:L, в которых полидентатный лиганд проявляет монодентатность за счет активного участия атомов серы и азота в его структуре при образовании координационных связей в металло-комплексных соединениях.

Список литературы:

1. Bostrom J. [et al.]. Oxadiazoles in Medicinal Chemistry // J. Med. Chem. - 2012. - V.55. - P.1817-1830.
2. Chi Lee W. [et al.]. Organic materials for organic electronic devices // J. Ind. Eng. Chem. - 2014. - V.20. -P. 1198-1208.
3. Парпиев Н.А., Кадирова Ш.А., Зияев А.А., Раззокова С.Р. Синтез и исследование комплексных соединений переходных металлов с 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тионом // Вестник НУУз. – 2018. – № 1/3. – С. 498-501.
4. Казицына А.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: 2013. – С. 264.
5. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы – Москва: МГУ, 2012. – 54 с.
6. Юнусов Т.К., Зайнутдинов У.Н., Утениязов К.У., Салихов Ш.И. Кимёда физикавий усуллар. Учебн. пособ. – Ташкент: Университет. – 2007. –331 с.

DOI - 10.32743/UniChem.2021.83.5.11620

**ПОЛУЧЕНИЕ КАМЕННОЙ БУМАГИ НА ОСНОВЕ ИЗВЕСТНЯКА
ШАРГУНСКОГО И БАЙСУНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ****Тураев Хайит Худайназарович**

д-р хим. наук, проф.,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: hhturaev@rambler.ru

Бозоров Ёкубжон Шерали угли

магистрант,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: yokubjonbozorov002@gmail.com

Эшмуродов Хуришид Эсанбердиевич

PhD (техн. науки),
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: khurshid.eshmurodov.86@mail.ru

Эшкараев Садриддин Чориевич

PhD (хим. науки),
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез.
E-mail: esadir_74@rambler.ru

**OBTAINING STONE PAPER BASED ON LIMESTONE
OF SHARGUNSKY AND BAYSUNSKY DEPOSITS****Hayit Turaev**

Doctor of Chemical Sciences, prof.,
Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Yokubjon Sherali ugli Bozorov

Master student, Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Khurshid Eshmurodov

PhD, Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Sadrididdin Eshkaraev

PhD, Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

АННОТАЦИЯ

Статье изучалась технология получения каменной бумаги на основе известняков Шаргунского и Байсунского месторождения и изучено физико-химические свойства полученных образцов. Определены оптимальные количества известняка, полиэтилена и наполнителей и условия для производства каменной бумаги.

ABSTRACT

The article studied the technology of producing stone paper based on limestones of the Shargun and Baysun deposits and studied the physical and chemical properties of the samples obtained. The optimal amounts of limestone, polyethylene and fillers and conditions for the production of stone paper have been determined.

Ключевые слова: каменная бумага, бумажные отходы, полиэтилен, целлюлоза, карбонат кальция, экструдер, деформация, оксид алюминия, оксид титана.

Keywords: stone paper, paper, polyethylene, cellulose, calcium carbonate, extruder, deformation, titanium oxide, aluminum oxide.

Каменная бумага - это разновидность синтетической бумаги, в которой известняк измельчается в порошок с последующим смешиванием с полиэтиленом и небольшим количеством модификаторов [1-4].

Эта технология сможет значительно сократить обезлесение в ближайшем будущем, решить проблему деградации окружающей среды и нехватки воды. Будет решена проблема нехватки сырья для производства бумаги. Это связано с тем, что карбонат кальция составляет 70% от общего количества минералов на Земле. По оценкам экспертов, через 10 лет спрос на бумагу в мире удвоится. Можно с уверенностью сказать, что этот продукт - «бумага буду-

щего» [5-7]. Поэтому мы решили получить каменную бумагу из известняка месторождений Шаргун и Байсуна. Для этого мы использовали известняк, полиэтилен, натрий стеарин и окислы титана.

На одну тонну каменной бумаги потребуется 200 килограммов полиэтилена, около 800 килограммов известняка и небольшое количество других добавок и модификаторов.

Цель исследования: разработка технологии производства каменной бумаги на основе сырья Байсунского и Шаргунского месторождений.

В исследовании использовался полиэтилен Шурганского газохимического комплекса и известняк с месторождений Байсун и Шаргун.

Таблица 1.

Анализ эффективности производства различной бумажной продукции

Традиционное производство бумаги	Производство традиционной вторичной макулатуры	Производство бумаги из камня
20 деревьев на тонну, 100 м ³ воды, требуется 38000 кДж энергии. Используется отбеливание.	Для производства 1 тонны 4 дерева, 800 кг макулатуры, 120 м ³ воды, требуется 23000 кДж энергии. Используется отбеливание.	Для производства 1 тонны 200 кг полиэтилена, 800 кг известняка, 12000 кДж энергии. Не используются вода, отбеливатель или химикаты.
Утилизируется 73 м ³ загрязненная сточная вода.	Утилизируется 41 м ³ загрязненная сточная воды.	Без отходов.

Области применения каменной бумаги:

1) печатная продукция - дневники, визитки, плакаты, брошюры, календари, этикетки, бирки и многое другое.

2) упаковочная продукция - упаковочные коробки, пакеты, оберточная бумага и др.

3) декоративные обои, моющие обои и др.

4) одноразовые бумажные изделия - пакеты для мусора, хозяйственные пакеты, упаковка для пищевых продуктов и многое другое [8, 9].

Каменная бумага не изменяет своей формы в воде, более долговечна, чем целлюлозная бумага, требует меньше красителя, что позволяет сэкономить 20% красителей, используемых в большинстве полиграфических материалов.

Кроме того, для такой бумаги нет ограничений по использованию, а ее плотность немного больше, чем у обычной бумаги.

Месторождение Шаргунский известняк расположено в 22 км к северу от города Шаргун, 750-800 м над уровнем моря; Шаргунский известняк по химическому составу относится к классу «А», а также является качественным сырьем для производства камня и цемента. Он содержит CaCO₃ - 95,14%, MgCO₃ - 3,43%, а его запасы составляют 5127,8 тыс. тонн.

Байсунское месторождение известняков находится в северной части Байсунского района в селе Туда, которое расположено на высоте 1700-1750 м над уровнем моря. Запасы известняка составляют 6384 тысячи тонн.

Экспериментальная часть

Для получения экспериментальных образцов каменной бумаги на основе полиэтилена и известняка полиэтилен (ПЭВП) и измельченный до размеров частиц в 1 микрон известняк, смешивали в соотношении массовых долей 20:79. Мелкодисперсные Al₂O₃, TiO₂, C₁₇H₃₅COONa из 1% от общей массы были в качестве наполнителя.

Для модификации низкомолекулярного полиэтилена проводили его обработку модификатором, в качестве которого использовали ангидриды двухосновных органических карбоновых кислот. Наполнители сначала смешивали с модификатором при нагревании, а затем обрабатывали стеариновой кислотой. Навеску полиэтилена смешивали с модифицированным наполнителем и помещали в бункер лабораторного экструдера. Экструзию проводили в три этапа, на первом этапе добавляли половину модифицированного наполнителя. Оставшаяся половина была добавлена в равных количествах на

втором и третьем этапах. Затем формировалась готовая масса. В процессе формирования использовалась технология производства полиэтиленовой пленки. В этом случае при экструзии используется более высокая температура, чем при производстве полиэтилена. Получался лист толщиной 0,2 мм.

Анализ полученных образцов. Сканирование проводилось под растровым электронным микроскопом в Центре передовых технологий

Национального университета Узбекистана. На рис. 1 показана микрофотография образца каменной бумаги, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа марки. На рисунке видно, что частицы наполнителя равномерно распределены между полимерными матрицами.

Рисунок 1. Изображение полученного образца обоев, увеличенное в 500 раз под электронным сканирующим микроскопом (SEM)

Локальный элементный анализ образца каменной бумаги представлен на рисунке 2.

Рисунок 2. Элементный анализ полученного образца каменной бумаги

Заключение

Проведенные экспериментальные исследования позволили прийти к следующим заключениям:

- процесс получения каменной бумаги на основе местных известняков, полиэтилена и модификатора возможно осуществить в обычном термическом экструдере;
- необходимо соблюдать режимы и порядок смешивания ингредиентов;

- оптимальной является температура 120°C для смешивания порошкообразных известняка и полиэтилена в экструдере;

- полученные образцы каменной бумаги полностью соответствует экологическим требованиям; помимо водостойкости изделия не нуждаются в защите от моли и других вредителей, устойчивы к влаге, маслу, деформации и имеют другие преимущества.

Список литературы:

1. Umbarov I, Turaev X, Samadiy M. Research chemical composition of samples of underground salt waters of Surkhandarya and Urtabulok of Bukhara-Karshi depression // Журнал критических обзоров.-2020.- т.7. - Вып. 19.
2. Мусаев Ю.Н., Бабаев Т.М., Курбанов Ш.А., Хакимджанов Б.Ш., Мухамедиев М.Г. Практикум по химии полимеров. Тошк. Университет, 2011.
3. Примкулов М., Гулямова Н. Оборудование целлюлозно-бумажных производств. - Ташкент, 2016
4. Рахмонбердиев Г.Р., Примкулов М.Т., Ташпулатов Ю.Т. Основы бумажной технологии. - Ташкент, 2009.
5. Аликулова Д.А., Таджиев П.Ю., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т. Влияние наполнителей на термические свойства полиэтилена» // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2020. № 8 (74). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10586>
6. Eshmurodov X., Turaev X., Djalilov A., Geldiev Yu. Development of carbamide-formaldegide smola-based glue compositions modified with silicon organic compounds // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. 7-8. Vena. 2020 URL:<http://ppublishing.org/ru/journals/62/issue/61984/articles/>
7. Мэтьюз Ф., Роменос П. Механика и технология композитных материалов. - М: Техносфера, 2014.
8. Кодолов В.И. Промежуточные горения из полимерных материалов. Москва. Химия 1980
9. Юсупбеков А.Х., Юсуфджанов Й.Ю. Микроскопические исследования структурных характеристик покрытий // Композиционные материалы // 2019.

ОПИСАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ ТЕРМОФОСФАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ

Нурмуродов Тулкин Исамуродович

д-р тех. наук, профессор,
Навоийский государственный горный институт,
кафедра «Химическая технология»,
Республика Узбекистан, г. Навои
E-mail: t.nurmurodov@gmail.com

Ахтамова Мафтуна Зайнитдин кизи

докторант,
Навоийский государственный горный институт,
кафедра «Химическая технология»,
Республика Узбекистан, г. Навои
E-mail: maftuna.17@mail.ru

Рахимова Гулрух Сидиковна

магистрант,
Навоийский государственный горный институт,
кафедра «Химическая технология»,
Республика Узбекистан, г. Навои

DESCRIPTION OF THE RESULTS OF THERMOGRAVIMETRIC ANALYZES OF THERMOPHOSPHATES OBTAINED FROM PHOSPHORITES OF CENTRAL KYZYLKUM

Tulkin Nurmurodov

Professor, Navoi State Mining Institute,
Department of Chemical Technology,
Uzbekistan, Navoi

Maftuna Akhtamova Zaynitdin qizi

PhD student, Navoi State Mining Institute,
Department of Chemical Technology,
Uzbekistan, Navoi

Gulrukh Rahimova

Student of master degree, Navoi State Mining Institute,
Department of Chemical Technology,
Uzbekistan, Navoi

АННОТАЦИЯ

Определен интервал варьирования температуры процесса термощелочной обработки низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов (ЦК). Исследован процесс получения термощелочных фосфорсодержащих удобрений из пылевой фракции и фосфоритовой муки ЦК с карбонатом натрия, калия и кварцевым песком в интервале различных массовых соотношений $\text{P} : \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3 : \text{SiO}_2$ и температуры.

ABSTRACT

In this article, the temperature range of varying the temperature of the process of thermal alkaline treatment of low-grade CK phosphorites was determined. The process of obtaining thermo-alkaline phosphorus-containing fertilizers from the dust fraction and phosphorite flour of CK with sodium carbonate, potassium and quartz sand in the range of different mass ratios $\text{P} : \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3 : \text{SiO}_2$ and temperature has been investigated.

Ключевые слова: термофосфаты, термическая обработка, соли щелочных металлов, спекание, шихта, термогравиметрия, термощелочное разложение, эндотермический эффект.

Keywords: thermophosphates, heat treatment, alkali metal salts, sintering, charge, thermogravimetry, thermal alkaline decomposition, endothermic effect.

В настоящее время для удовлетворения потребностей аграрного сектора в производстве фосфорных и химических удобрений предлагается несколько методов обогащения сырья. Нами были изучены процессы термической щелочной активации с помощью различных неорганических солей низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов. Сначала взвешивали с точностью $\pm 0,01$ г исходные вещества (фосфоритовая мука Центральных Кызылкумов, карбонат калия и кварцевый песок). Отмеренные количества компонентов тщательно перемешивались в фарфоровой ступке и просеивались на сите №1. Из полученной массы приготовили шихты, из которых формировали таблетки диаметром 50 мм и высотой 10-15 мм с использованием гидравлического лабораторного пресса при давлении прессования 35-40 кгс/см². Отформованные лабораторные образцы подвергались естественной сушке при комнатной температуре 25-30°C в течение суток. Затем образцы высушивали в сушильном шкафу при температуре 105-110°C в течение 2 ч. [1].

Образцы, полученные по вышеприведенному способу, содержат 17,88-18,94% общего фосфорного ангидрида и 48,09-50,5% общего оксида кальция. Из них 13,57-16,83% фосфора и 37,87-45,43% кальция, соответственно, находятся в усвояемой форме. Для выяснения механизма образования термофосфатов были исследованы образцы шихты, составленные из фосфорита Джерой-Сардаринского месторождения, хлорида калия и кварцевого песка, а также шихта, состоящая из фосфорита, сульфата калия

и кварцевого песка. Исследование проводили с помощью дериватографа LABSYSEVOSTA (SETARAMEVOLUTION, Франция) в интервале температур 30-1100°C. Скорость подъема температуры составляла 10 град/мин, масса навески – 360 мг. Химический состав твердых фаз, промежуточных и конечных продуктов реакции, содержание P_2O_5 , определяли фотоколориметрическим методом, а Ca^{+2} , Mg^{+2} методом комплексометрического титрования [3].

Экспериментальные данные термографического исследования образцов показали, что принципиальное различие от известных процессов при 740°C и выше. Так, на дериватограмме шихты фосфорит : хлорид калия: песок выявились дополнительные эндотермические эффекты, связанные с плавлением хлорида калия (770 и 800°C) и образованием кальцевокалиевых и кальцевосиликатных фосфатов (выше 1020°C). Исследование шихты, состоящей из фосфорита и сульфата калия, показало, как и в предыдущих случаях, появление эндотермического эффекта при 110°C, вызванный удалением гигроскопической влаги. Эндотермические эффекты в интервале температур 110-180-315°C свидетельствуют о дегидратации присутствующих минеральных солей при 410-770°C – плавление сульфата калия, диссоциация карбонатных пород, т.е. полное разложение кальцита и других карбонат содержащих минералов. При температуре выше 1000°C происходит перестройка кристаллической решетки фосфорита и образование двойных фосфатов калия (табл. 2). [5]

Таблица 1.

Термическая обработка Кызылкумских фосфоритов в присутствии K_2CO_3 и SiO_2 при различных температурах

№ п.п	t, °C	Химический состав обожженного продукта, %									Сумма питательных компонентов, $P_2O_{5\text{общ.}}$ + $K_2O_{\text{общ}}$ ($P_2O_5 + K_2O + CaO_{\text{усв.}}$)
		P_2O_5 общ.	$P_2O_{5\text{усв.}}$ по лим. кис-те	$P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б	$CaO_{\text{общ.}}$	$CaO_{\text{усв.}}$	$P_2O_{5\text{усв.}}$ $P_2O_{5\text{общ.}}$ по лим. кис-те	$P_2O_{5\text{усв.}}$ $P_2O_{5\text{общ.}}$ По трилону Б	$\frac{CaO_{\text{усв.}}}{CaO_{\text{общ.}}}$	K_2O	
1	900	17.88	13.57	12.31	48.09	37.87	75.89	68.85	78.75	12.16	30.04 (67.91)
2	1000	17.92	14.03	12.60	48.20	39.45	78.29	70.31	81.84	12.19	30.11 (69.56)
3	1100	18.45	15.27	13.39	49.63	41.5	82.76	72.57	83.62	12.55	31.0 (72.5)
4	1200	18.59	16.04	13.79	50.0	43.27	86.28	74.18	86.54	12.64	31.23 (74.50)
5	1250	18.94	16.83	14.4	50.95	45.43	88.86	76.03	89.16	12.88	31.82 (77.35)

*- соотношение: $\Phi/c : K_2CO_3 : SiO_2 = 1:0,16:0,10$

Процессы, протекающие при спекании смесей вышеуказанных руд, приводят к образованию целого ряда соединений, включающих их многочисленные примеси, поэтому о механизме термощелочного разложения фосфатов можно лишь предполагать. Потеря массы объясняется удалением кристаллизационной воды, а также газообразных компонентов

CO_2 , HF , SiF_4 . Исследование продуктов реакции, полученных в условиях, соответствующих термическим эффектам на дериватограммах, а также кинетика процесса позволили выявить особенности механизма основного процесса и сопутствующих ему химических превращений, а также оптимальные параметры процесса [6].

Таблица 2.

Результаты термогравиметрического исследования шихты: фосфорит, хлорид калия, кварцевый песок

Температурный интервал, °C	Потеря массы		Потеря массы
	мг	%	
30-125	5.0	5.8	Удаление гигроскопической влаги
125-200	5.0	5.8	Дегидратация минералов Удаление кристаллической влаги
200-565	15.5	18.0	Диссоциация сидерита, полиморфное превращение SiO ₂ , начало диссоциации магнезита
565-740	18.0	20.7	Диссоциация присутствующих минералов магнезита, дегидратация галлуазита
740-940	14.0	16.2	Начало диссоциации кальцита
940-1020	19.0	10.3	Диссоциация кальцита
Выше 1020	20.0	23.2	Продолжение процесса разложения кальцита с выделением CO ₂ в газовую фазу, разложение фторапатита с выделением в газовую фазу HF и SiF ₄ , образование кальцево-калиевых- и силикафосфатов
Итого	86.5	100.0	

Образующиеся соединения определяются строением участков системы CaO-K₂O-Na₂O-MgO-(Al,Fe)₂O₃-P₂O₅-SiO₂. Основные кристаллические фазы представлены лимоннорастворимыми фосфатами CaKPO₄, MgKPO₄, фосфатом со структурой фторапатита (0.1 масс.% F в готовом продукте),

а также, вероятно, образующимися твердыми растворами фосфатов с силикатами кальция, алюмосиликатами, хлоридом кальция. В связи с неполным разложением исходного сырья готовый продукт содержит исходные компоненты [8].

Рисунок 2. Дериватограмма шихты приготовленной в присутствии щелочных металлов карбоната

На дериватограмме при применении карбоната калия (рис. 2) наблюдается один дуплетный и один тройной эндоэффект при 115, 205 и 720, 840, 860⁰С, который показывает два процесса, протекающих в двух и трех стадиях, соответственно показывающий процесс дегидратации и диссоциации карбонатов с образованием ренанита калия. Также наблюдается трехмаксимумный экзоэффект при 330⁰С.

В этих интервалах колебания температуры потери массы практически не наблюдается без учета 1,052 мд/мин при 330⁰С, которую можно отнести за счет сгорания органики из фосфорсодержащей составляющей. Исходя из этого, можно заключить, что оптимальным температурным интервалом варьирования карбоната калия является 850-950⁰С.

Список литературы:

1. Нурмуродов Т.И., Ахтамова М.З., Турдиева О.Дж., Каримов О.А. Переработка фосфоритов солями щелочных металлов для обогащения. *Universum: технические науки*. №12/81. Россия 2020 г.
2. Nurmurodov T.I., Erkaev A.U., Khurramov N.I., Akhtamova M.Z., Bozorova N.N. Phosphor-calcium fertilizers on the basis of phosphate raw material of Central Kyzylkum. *International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology* .May 2018. Vol. 5, Issue 5, p. 5841-5845.
3. Нурмуродов Т.И., Эркаев А.У., Мирзаев А.У., Ахтамова М.З. Исследование процесса получения экстракционной фосфорной кислоты из фосфоконцентрата Центральные Кызылкумов // *Universum: Технические науки: электрон научн. журн.* 2018 № 7(52). С. URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/6162>. (02.00.00 №1)
4. Нурмуродов Т.И., Комилов Ж., Тураев М.П.. Трансформация формы Р₂О₅ при термохимической активации природных фосфатов «Горно-металлургический комплекс: проблемы и их решения» г.Алматы, 8 апреля 2015. -С. 147.
5. T.I.Nurmurodov, O.A.Karimov, S.S.Umarov. Full Describing Of Microstructural Analysis of Low Grade Central Kyzylkum Phosphorites. *Solid State technology. USA*. Vol. 63 No. 5 (2020)
6. Nurmurodov T.I., Axtamova M.Z. Fosforit xomashyosi asosida termofosfatlar olish jarayonining optimal sharoitlarini o'rganish. "Образование и наука в XXI веке". Научно-образовательный электронный журнал №7. РФ Кемеровская область. 2020 йил.
7. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов // М.М. Винник, Л.Н. Ербанова, П.М. Зайцев, Л.А. Ионова и др. - М.: Химия, 1974, 218 с.
8. Т.И. Нурмуродов, М.З. Ахтамова, Ф.И. Худойбердиев. Investigation of optimum conditions of the process of obtaining thermal-alkaline phosphates. *Science and education in Karakalpakstan*. 1-сон. Нукус-2020 й.

НЕФТЕХИМИЯ

DOI - 10.32743/UniChem.2021.83.5.11632

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПУТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАНОЛА

Холикова Севара Джасуровна

канд. техн. наук,
доц. кафедры Органическая химия и технология тяжелого органического синтеза
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sevarajasurovna123@mail.ru

Исматуллаев Хикматилло Муратилло угли

магистрант кафедры Органическая химия и технология тяжелого органического синтеза
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: Hikmat1@list.ru

Исмаилова Лола Анваровна

канд. техн. наук,
доц. кафедры Органическая химия и технология тяжелого органического синтеза
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

PROSPECTIVE WAYS OF APPLICATION OF METHANOL

Sevara Kholikova

Ph.D., associate Professor of the department
of Organic Chemistry and technology of heavy organic synthesis,
Tashkent chemical-technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

Hikmatillo Ismatullaev

Master student of Organic Chemistry and technology of heavy organic synthesis,
Tashkent chemical-technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

Lola Ismailova

Ph.D., associate Professor of the department
of Organic Chemistry and technology of heavy organic synthesis,
Tashkent chemical-technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье рассматриваются перспективные пути применения и переработки метанола, создание и разработка технологии производства новых экологически чистых, высокоэффективных октаноповышающих добавок. Рассмотрена технологическая схема производства метилтретбутилового эфира.

ABSTRACT

The article discusses promising ways of using and processing methanol, the creation and development of technology for the production of new environmentally friendly, highly effective octane-increasing additives. A technological scheme for the production of methyl tertiary butyl ether is considered.

Ключевые слова: метанол, октаноповышающие добавки, бензин, метилтретбутилового эфир, технологическая схема, эфиризатор, катализатор.

Keywords: methanol, octane-enhancing additives, gasoline, methyl tertiary butyl ether, technological scheme, ether, catalysis.

Метанол - один из самых значимых продуктов химической промышленности, по объёмам производства которого, лидирующие места занимают Саудовская Аравия, Китай, Тринидаду, Тобаго, Россия и США. Метанол главным образом используется в качестве сырья для получения многих продуктов органического синтеза, в основном формальдегида (более 50%), который служит одним из компонентов производства пластмасс и смол [1]. Около 65% в структуре потребления метанола в мире приходится на химическую промышленность - производство формалина, уксусной кислоты, метилметакрилата, метилмеркаптана, DL- метионина и других органических соединений. В нефтехимической промышленности основные потребители - производства изопрена и метилтретбутилового эфира (МТБЭ) [2]. Также метанол активно используется в газовой промышленности как реагент в борьбе с гидратообразованием и реагент для осушки природного газа. Помимо этого, сегодня обсуждается использование метанола в производстве олефинов (этилена и пропилена) [3-5].

Целью исследования является изыскание перспективных путей применения и переработки метанола, создание и разработка технологии производства новых экологически чистых, высокоэффективных октаноповышающих добавок.

Важнейшей проблемой в настоящее время является поиск альтернативных энергоносителей. Это связано не только с наступающим дефицитом нефтяного сырья, но и с проблемами экологии. Транспорт потребляет около 40% нефти, добываемой в мире [6]. Использование углеводородного топлива в двигателях внутреннего сгорания сопровождается выбросами в атмосферу огромного количества вредных веществ: оксидов азота, монооксида углерода и др. Весьма привлекательной представляется возможность использования в качестве моторного топлива спирты. При этом значительно уменьшаются вредные выбросы. Сама проблема использования спиртов в качестве топлива не нова, и в некоторых европейских странах в 20-30-е годы были изданы законы, предписывающие добавление спирта к бензинам [7-8].

В начале своего развития технология получения ценных углеводородов из синтез-газа рассматривалась как продуктивный метод получения высокооктанового бензина из угля. Фактически, по этой технологии из угля или природного газа можно получить почти все углеводороды, которые могли быть получены из нефтяного сырья. Метанол дегидратируется, образуя равновесную смесь метанола, диметилового эфира (ДМЭ) и воды, которая в зависимости от условий реакции и катализатора может быть направлена или на получение низших олефинов (Methanol To Olefins (MTO process), или на получение жидких углеводородов Methanol To Gasoil (MTG. process),

Хотя сам метанол и является потенциальным моторным топливом или может применяться как добавка к бензинам, однако требуются большие финансовые затраты решения возникающих технических проблем, связанных с применением метанола в качестве моторного топлива.

Энергетический кризис 1973 г. вызвал острую необходимость в разработке новых видов синтетического топлива, в связи с тем были интенсифицированы исследования по переработке метанола в углеводороды.

С этого периода MTG и MTO процессы осуществляются в промышленных масштабах, поскольку для этого появились технологические и экономические предпосылки. Технология фирмы «Mobil» MOGD (метанол-олефины-бензин-дистиллят процесс) [9-10] первоначально была разработана как нефтезаводской процесс, который хорошо может совмещаться с MTO процессом. В MOGD процессе на ZSM- катализаторе происходит олигомеризация низших олефинов, которые поступают в реактор из нефтезаводских потоков, или превращение олефинов, получающихся по MTO процессу, в высокомолекулярные олефины.

Из природного газа паровой конверсией получается синтез-газ, который конвертирует в метанол. Метанол далее направляют по MTG и/или по MTO процессам. Образовавшиеся олефины олигомеризуются с продуктами дегидрогенизации природного газа по MOGD процессу в бензин и дистиллят.

Фирмы «Mobil Research», «Development Corporation», «Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG» и «Udde GmbH» совместно создали в Весселинге (Wesseling, Германия) демонстрационную установку MTGпроцесса с псевдооживленным слоем катализатора [11], которая с декабря 1982 по конец 1985 работала с производительностью жидкого топлива 15,9 м³/сутки (рис.2). Подробно этот проект описан в работах [12] и [13]. Этот проект частично финансировался Американским и Германским правительствами.

По некоторым физико-химическим свойствам (теплота сгорания, октановое число и др.) метанол приближается к лучшим видам углеводородного топлива, а по такой важнейшей характеристике, как теплота испарения, – даже превосходит их. Однако высокая гидрофильность метанола, токсичность, агрессивность по отношению к некоторым металлам, небольшая теплоемкость сдерживают его применение для двигателей внутреннего сгорания. К тому же использование метанола в качестве чистого топлива требует значительного переоборудования двигателей. Более экономичным путем представляется переработка метанола в бензин. Процесс образования бензина из метанола на катализаторе ZSM-5 протекает через стадию дегидратации метанола в диметиловый эфир, который далее превращается в смесь углеводородов (бензин), состоящую более чем на 50% из ценных высокоразветвленных парафинов. В настоящее время серьезно рассматривается проблема использования метанола в качестве добавки к топливу для энергетических установок. Помимо использования метанола как горючего отметим его применение в качестве сырья для получения высокооктановых добавок к бензину, прежде всего метилтрет-бутилового эфира (МТБЭ), который вытеснил в этом качестве токсичный тетраэтилсвинца. Добавление небольших количеств этого антидетонатора

позволяет использовать бензины без подмешивания к ним такого токсичного вещества, как МТБЭ, промышленное производство, которого в мире быстро растет, получают взаимодействием метанола с изобутиленом в присутствии кислотных катализаторов [10, 14, 15].

Известно, что основная часть добываемой нефти в Узбекистане характеризуется высоким содержанием асфальтенов и смолистых соединений и низким содержанием ароматических углеводородов и углеводородов изостроения. Бензин, получаемый прямой перегонкой смеси нефти и газоконденсата имеет октановое число около 50 ОЧМ (октановое число по моторному методу).

Для того, чтобы привести его в соответствие с требованиями ГОСТа существует два способа: химическая переработка - риформинг, платформинг, деструктивное гидрирование и др., которые требуют огромные капитальные затраты. Второй метод - применение октаноповышающих добавок и присадок. Мощности риформинговых установок ФНПЗ не позволяют получить бензина с октановым числом АИ-80 и выше. Поэтому, в настоящее время, Ферганский нефтеперерабатывающий завод для повышения октанового числа низкооктановых бензинов использует импортные реагенты на сумму около 70 млн. долларов США.

В настоящее время в развитых странах для повышения октанового числа бензина используются алифатические спирты - метанол, этанол, изопропанол; простые эфиры - метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ), амил-трет-бутиловый эфир (АТБЭ), диизопропиловый эфир (ДИПЭ); ароматические амины - монометиланилин (ММА), беззольная высокоэффективная добавка - БВД (70% ММА + 30% метанол), металлоцены - ферроцен, марганецорганические соединения (Hitech-3000), АДА, Феррада и др.

В АО «Навоiazот» функционирует производство метанола из синтез газа мощностью 35 тыс. тонн в год, который не нашел должного применения.

Применению алифатических спиртов, в том числе метанола и простых эфиров, таких как диметилловый, метил-трет-бутиловый, ароматических аминов и металлоценов в качестве октаноповышающих добавок посвящены много работ [2-9]

Однако, использование алифатических полиаминов, сложных эфиров, 1,1,3-триметокси- и 1,1,3-триэтоксипутанов, ацетона, ацетонитрила и ацетатов натрия, калия, магния, марганца; азотнокислотного аммония и другие в качестве октаноповышающих добавок не исследовались.

Технологический процесс производства октаноповышающих добавок (ОПД) на основе метанола разработан Ташкентским Химико-технологическим институтом совместно с ЦЛЮ АО «Навоiazот», ТАДИ и ФНПЗ. Для отработки процесса на ТХТИ и ЦЛЮ АО «Навоiazот» смонтированы опытные установки.

Производства состоит из трех технологических линий:

1. Установка производства МТБЭ на основе бутановой фракции.
2. Установка производства 1,1,3 – триэтоксипутана.
3. Установка производства алюмохромового катализатора.

Антидетонационные свойства разработанных октаноповышающих добавок проверены в лабораториях ТАДИ, ФНПЗ и Кучлюкской нефтебазе.

Разработанный метод получения октаноповышающих добавок заключается в получении МТБЭ, 1,1,3-триэтоксипутана и смешении их с ацетоном, метанолом, ацетонитрилом, уротропином и ацетатом марганца.

В процессе получения октаноповышающих добавок газообразные, жидкие и твердые отходы не образуются.

Эфиры по сравнению со спиртами обладают рядом преимуществ. Применение этанола не целесообразно, из-за проблем связанных с превышением давления насыщенных паров, особенно в летний период. Хотя метанол является самым доступным и дешевым среди известных спиртов, он не приемлем из-за соображений экологии и большой растворимости в воде. Преимущество эфиров перед спиртами заключается в том, что последние имеют достаточно высокие октановые числа и низкие давление насыщенных паров, они заменяют эфиры в составе бензинов. Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) наиболее широко применяется на практике. Его добавка к авто бензинам снижает содержание оксида углерода (до 27%) и углеводородов в выхлопных газах автомобилей. Проведенные испытания на Ферганском НПЗ показали, что наиболее эффективной является добавка МТБЭ в количестве около 11%.

В некоторых странах, в связи со случаями загрязнения грунтовых вод с МТБЭ, вследствие не соответствия резервуарного парка подземного хранения бензина развернулась компания по ограничению и даже исключению использованию этого оксигената. Аналитическая компания SRJnHnratinal связывает отмеченные факты с проблемой совершенствования резервуарного парка. В настоящее время в России МТБЭ вырабатывается в количестве 400 тыс. тонн в год.

Хотя МТБЭ является самой эффективной добавкой с хорошими эксплуатационными характеристиками. Потребность Ферганского НПЗ в МТБЭ составляет около 100 тыс. тонн в год. На этом количестве можно получить МТБЭ до 80 тыс. тонн в год. ГАЗ «Узкимёсанот» готовы наращивать мощности метанола до 100 тыс. тонн в год, при наличии потребителя.

Предлагается технологическая схема производства октаноповышающих добавок дегидрированием н-бутана и изобутана с последующей этерификацией изобутилена с метанолом (рис.1).

Г1 и Г2 - газгольдеры для бутанов и азота; Т3 - ТЕН (теплоэлектрический нагреватель); К4 - компрессор; Р5 - реактор для дегидрирования; Т6 - теплообменник; Е2 - емкость для метанола; Р8 - реактор эферизатор; В9 - бункер для катализатора; Е10 - емкость для готового продукта.

Рисунок 1. Принципиальная технологическая схема производства метил-трет.бутилового эфира (МТБЭ) на основе бутанов

Смесь н-бутана с изобутаном из газгольдера Г1 с помощью компрессора поз.К4 подаются в нижнюю часть реактора поз.Р5. На межтрубное пространство подаётся горячий азот из поз.Т3. Реактор поз.Р5 представляет собой цилиндрический аппарат типа «труба в трубе». Диаметр трубы 55 мм, длина 5000 мм. Количество труб - 52 штук. Реакцию дегидрирования бутанов проводят при температуре 550 - 570 °С, объемной скорости смеси бутанов 1000-1200 ч⁻¹. Образовавшуюся смесь бутенов и водорода направляют в теплообменник поз.Т6, где она охлаждается до 90-100 °С и далее поступают в нижнюю часть реактора - эферизатора поз.Р8.

Когда в эферизаторе содержание МТБЭ достигает 90% и выше процесс останавливают, катализат сливают в емкость готовой продукции позиции Е10. В этот момент смесь бутенов направляют на реактор

поз. Р11, работающих параллельно с реактором Р8. Каждые два месяца 2 месяца процесс останавливают, систему продувают азотом, затем проводят регенерацию алюмохромового катализатора кислородом воздуха при 600 °С следующим образом. После продувки системы азотом в реактор направляют смесь азота с воздухом при соотношении азот: воздух 8:2. Затем постепенно увеличивают содержание воздуха. В конус регенерации подают в систему чистый воздух. Полноты регенерации контролируют по содержанию углекислого газа в отходящих газах и процесс заканчивают при достижении концентрации 0,4 %.

Закключение. Проведен аналитический обзор возможностей применения метанола в качестве добавки к топливу. Приведена принципиальная технологическая схема производства метил-третбутилового эфира (МТБЭ) на основе бутанов.

Список литературы:

1. Жумёзов Ж.Ж., Холикова С. Дж. Производство метанола из газов термоокислительного пиролиза природного газа. // Материалы Респ. НПК с международным участием ученых на тему “Актуальные проблемы химической технологии” посвященная 85-летию со дня рождения и 65-летию трудовой и научной деятельности доктора химических наук, профессора Махсумова Абдухамида Гафуровича, (Ташкент, 10-11 март 2021 г.). – Ташкент, 2021. – С.214-215.
2. Розовский А.И. Диметиловый эфир и бензин из природного газа. // Рос. хим. ж. – 2003. т. XXVII, № 6. - С. 53-61.
3. Махсумов А.Г., Холикулов Б.Н., Холикова С.Д. Синтез супербиостимулятора на основе производных бис-[(4-бромфенокси)-карбамата], свойства и применение // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. (Российская Федерация, Москва) - 2020. № 10(76). - С. 50-55. URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10766>. DOI - 10.32743/UniChem.2020.76.10-2.

4. Makhsumov A., Ismailov B., Lutfullayev S., Valeeva N. Synthesis on the Basis of 2,2¹-Dipropargyl Ether of Azobenzene, Structure, Properties and their Application // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology, India-2019. Vol.6, Issue 9. - PP. 10620-10629.
5. Ismailov B.M., Rakhmatullaev A.Kh., Ergashev J.K., Makhsumov A.G. Aminomethylation process of propargyl ethers // International Online Conference "Innovations in the oil and gas industries, modern energy and Challenges" (Tashkent, on May 26, 2020.). - Tashkent, 2020. - PP. 426-427.
6. Tang S., Lin J., Tan K.L. Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO, Ni/CaO and Ni/CeO₂ // Catalysis Letters. - V. 51.- 2008.- PP 3-4.
7. Semin, G.L., Belyaev V.D., Demin A.K., Sobyenin V.A. Methane conversion- to syngas over Pt-based electrode in a solid oxide fuel cell reactor // Applied Catalysis A: General 181.- 2009 - PP. 131-137.
8. Махсумов А.Г., Исмаилов Б.М. Синтезы на основе 4,4'-дипропаргильового диэфира азобензола, строение и их свойства // Ж. Life Sciences and Agriculture электронный научно-практический журнал ISSN:2181-0761, DOI: 10.24411/2181- 0761/2020-10038. Выпуск: № 2.2-2020.- С. 15-19.
9. Chang C.D., Silvestri A J. // Chemtech. 10 (2007) p. 624
10. Galvita V.V., Belyaev V.D., Demin A.K., Sobyenin V.A. Electrocatalytic conversion of methane to syngas over Ni electrode in a solid oxide electrolyte cell // Applied Catalysis A: General 165. – 2007. - PP.301-308.
11. Meisel S.L. // Chemtech. 1 (2002). - P. 32
12. French J. Keli. Methanol-to-hydrocarbons: process technology. // Microporous and Mesoporous Materials 29 (2009). - P. 49-66.
13. Gierlich H.H., Keim K.H., Thiagarajan N., Nitschke E., Daviduk N. / Paper presented at the 2nd EPRI Conference Synthetic Fuels - Status and Directions, San Francisco, CA, 2005. – P. 39.
14. Yang M., Papp H., CO₂ reforming of methane to syngas over highly active and stable Pt/MgO catalysts // Proceedings of the 8th International Conference on Carbon Dioxide Utilization. 30 June 2006.V. 115. - PP. 199-240.
15. Grimmer H.R., Thiagarajan N., Nitschke E., Bibby D.M., Chang C.D., Howe R.W., Yurchak S. (Eds.) Methane Conversion, Studies in Surface // Science and Catalysis, vol. 36, Elsevier, Amsterdam, 2008. - P. 273.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
НА ОСНОВЕ ФЕНОЛА**Беков Улугбек Сафарович**

ассистент

Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара**Рахимов Фируз Фазлидинович**

ассистент

Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: alo-alo2810@rambler.ruSPECTRAL ANALYSIS OF PHENOL FORMALDEHYDE-BASED SILICONORGANIC
COMPOUNDS**Ulugbek Bekov**Assistant to the Bukhara Engineering and Technology Institute,
Uzbekistan, Bukhara**Firuz Rakhimov**Assistant to the Bukhara Engineering and Technology Institute,
Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

В статье представлен синтез кремнийорганического вещества на основе фенолформальдегида и тетраэтоксисилана, полученное вещество проанализировано методом ИК-спектроскопии. Новые связи в синтезированном веществе определяли путем сравнения спектров реагента и полученного вещества.

ABSTRACT

The article presents the synthesis of an organosilicon substance based on phenol-formaldehyde and tetraethoxysilane, the resulting substance is analyzed by IR spectroscopy. New bonds in the synthesized substance were determined by comparing the spectra of the reagent and the resulting substance.

Ключевые слова: фенол, формалин, силоксан, тетраэтоксисилан, олигомер, спектр поглощения, частота колебаний, инфракрасная спектроскопия.

Keywords: phenol, formalin, siloxane, tetraethoxylane, oligomer, absorption spectrum, vibration frequency, infrared spectroscopy.

За прошедшее время увеличилось производство неорганических материалов содержащих в своем составе кремний, их стали чаще использовать во многих областях промышленности такие, как машиностроение, строительство, электричество, транспорт, авиация, оборона, медицина, текстиль и косметика.

Основные используемые соединения кремния с углеродом являются такие, как алкилсиланы (RSiH_3 , R_2SiH_2 , R_3SiH , R_4Si); алкилхлорсиланы (RSiCl_3 , R_2SiCl_2 , R_3SiCl) и $\text{RSi}(\text{OCH}_3)_3$, алкилметоксисиланы ($\text{R}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{R}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)$). Кремнийор-

ганические соединения используемые в промышленности - это силоксаны и полисилоксаны, которые образуют высокостабильные связи Si – O.

Была изучена возможность получения соединений кремния в различных условиях, при этом применяя в качестве реагентов: фенол, формальдегид, тетраэтоксисилан и ортосиликат натрия. Для определения состава полученных и широко используемых новых органических соединений кремния использовали инфракрасный спектральный анализ [1,3,5].

Наиболее часто в синтезе использовали фенол в связи с тем, что он наиболее активен в реакциях

электрофильного обмена, он реагирует со слабыми электрофилами – альдегидами и кетонами – в присутствии кислот или оснований. Конденсация фенола с формальдегидом в щелочной или кислотной

среде дает фенольные спирты (гидроксиметилфенолы):

Полученные фенольные спирты вступают в реакцию поликонденсации между собой, где молекулы фенола взаимодействуя с химически активными

атомами водорода или с другой молекулой фенольного спирта образует линейный фенолформальдегидный полимер:

Состав полученного продукта реакции зависит от количества применяемых реагентов. Для реакции, где получают кремнийорганический олигомер, используют фенол и формалин. Их перемешивают в мольном соотношении 1:1 и добавляют к ним тетраэтоксилан (ТЭОС), при температуре 40 °С до

образования густой белой массы [2,4]. Состав реакционной смеси и образующегося кремнийорганического соединения зависит не только от соотношения используемых реагентов, но и от температуры при которой идет эта реакция:

Для идентификации полученного кремнийорганического вещества использовали спектрометр IRTaser – 100, анализ проводили на прессованной таблетке KBr “SHIMADZU” в диапазоне инфракрасного (ИК), длина спектра 400 – 4000 см⁻¹ (разрешение – 4 см⁻¹, чувствительность, отношение

сигнал/шум – 60,000 : 1; скорость сканирования – 20 спектров. в секунду).

В связи с вышеизложенным, для сравнительного анализа полученного вещества использовали данные ИК спектра ТЭОС (рис. 1).

Рисунок 1. ИК-спектр ТЭОС

Спектры поглощения в ИК-спектре ТЭОС от 1300 до 1395 см⁻¹ соответствует спектру метиленовой (CH₂) группы, а спектр поглощения на частоте колебаний 966 см⁻¹ соответствует спектру метильного радикала (-CH₃). Частота колебаний в виде дублета в области 1075–1120 см⁻¹ проявляется при

связывания этоксигрупп Si – O – C. Спектр поглощения в поле 1087 см⁻¹ принадлежат связи C – O, а последующий спектр в поле 1100 см⁻¹ отражает частоту колебаний, характерную для связи Si – O. Связи C – H в носимметричных и симметричных группах – CH₂ – CH₃ отражают спектры поглощения в областях 2901, 2943, 2936 и 2981 см⁻¹.

Рисунок 2. ИК-спектр фенолформальдигидо-триэтоксилана

На рисунке 2 показан спектр поглощения, где фенолсодержащая связь OH отражается в области 3292 см⁻¹. Спектры 2357 – 2976 см⁻¹ представляют собой спектры поглощения связей C – H в носимметричных и симметричных группах CH₂ – CH₃. Для связей C – C в ядре бензола спектры поглощения показаны в области 1473–1595 см⁻¹, а группы C – H – в области 752–948 см⁻¹, спектр поглощения связи Si – O – 1041 см⁻¹. Спектр поглощения в области 1167 см⁻¹ указывает на связь C – O в этоксигруппе, частота колебаний связи C – O в бензольном ядре проявляется в спектре поглощения в области 1226 см⁻¹ [6,7,8].

Таким образом, сравнение характерной повторяемости ИК-спектров анализируемых веществ позволяет

отличить их друг от друга, определить химическую чистоту и провести количественный анализ полученного продукта. Этот метод широко используется для изучения физико-химических свойств и состава синтезированных полимерных продуктов. Так, используя данные полученные в результате проведенного спектрального анализа можно определить наличие водородной связи, изменение валентного угла в результате межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий, исчезновение одной связи и образование другой новой связи, в новых соединениях.

В качестве эталона сравнения мы применяли данные спектрального анализа ТЭОС. Его спектры были очень близки к полученным спектрам синтезированным нами веществами, определенных их на ИК.

Список литературы:

1. Рахимов Ф.Ф., Ахмедов В.Н., Аминов Ф.Ф, Способ получения гидрофобных композиций // UNIVERSUM: Технические науки (научный журнал). Выпуск: 4(70) Москва-2020 63-65 С.
2. Рахимов Ф.Ф., Ахмедов В.Н. Гидрофоб қурилиш материалларининг олиниш технологияси “Композицион материаллар” Илмий-техникавий амалий журнали Тошкент 2020. №.3.
3. Ахмедов В.Н., Ниязов Л.Н., Рахимов Ф.Ф., Паноев Н.Ш. Метод получения кремнийорганических соединений Новости науки Казахстана Научно–технический журнал № 3 (141) Алматы 2019 35-43 С
4. Akhmedov V.N., Niyazov L.N., Rakhimov F.F., Panoev N. SH. The method of producing hydrophobic organosilicon polymers based on hydrolyzed polyacrylonitrile Химический журнал Казахстана 2 (66) Алматы 2019 90-96 С.
5. Беков У.С. О внедрении безотходных технологий в кожевенно-меховой промышленности // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2020. № 6 (75).
6. Беков У.С. Квантово-химические расчёты зарядов олигоэтилен триэтокси-силана – как основа устойчивости промежуточного и переходного сос-тояний // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2020. 11(77).
7. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений Справочные материалы. Москва 2012. 52С.
8. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К. Определение строения органических соединений. М: Мир, 2006.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ 1-(4-НИТРОФЕНИЛ)-4-(Р-ФЕНОКСИМЕТИЛ)-1Н-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ

Мамажонов Жасурбек Шухратбекович

докторант,

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: ximik.mamajonov@mail.ru

Абдугафуров Ибрагимджан Азизович

д-р хим. наук, и.о. профессора,

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: ibragimaziz@yandex.ru

Ортиков Илхомжон Собирович

PhD, ст. преп.,

Чирчикский государственный педагогический университет,

Республика Узбекистан, г. Чирчик

E-mail: ilxon@mail.ru

CATALYTIC SYNTHESIS OF 1- (4-NITROPHENYL) -4- (R-PHENOXYMETHYL) -1H-1,2,3-TRIAZOLES

Jasurbek Mamajonov

PhD Student.

National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Ibragimdjani Abdugafurov

Doctor of Chemical Sciences, Acting Professor.

National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Ilkhom Ortikov

PhD, Senior Lecturer,

Chirchik State Pedagogical University,

Republic of Uzbekistan, Chirchik

АННОТАЦИЯ

В результате 1,3-диполярного циклоприсоединения паразамещенных арилпропаргильных эфиров и пара-нитрофенилазида в присутствии катализатора Cu_2I_2 синтезированы 1,4-изомерные производные 1,2,3-триазола. Определены некоторые физические параметры синтезированных веществ, строение которых подтверждено методом ИК-спектроскопии.

ABSTRACT

As a result of 1,3-dipolar cycloaddition of parasubstituted arylpropargyl ethers with para-nitrophenylazide in the presence of a Cu_2I_2 catalyst, 1,4-isomer derivatives of 1,2,3-triazole were synthesized. Some physical parameters of the synthesized substances were determined, the structure of which was confirmed by IR spectroscopy.

Ключевые слова: 1-(4-нитрофенил)-4-(Р-феноксиметил)-1Н-1,2,3-триазолы, пара-нитрофенилазид, пропаргильный эфир, 1,3-диполярное циклоприсоединение, диодид меди (I).

Keywords: 1- (4-nitrophenyl)-4-(R-phenoxyethyl) -1H-1,2,3-triazoles, para-nitrophenylazide, propargyl ether, 1,3 dipolar cycloaddition, copper (I) iodide.

Введение. Молекула пропаргильного эфира отличается уникальностью строения из-за наличия в структуре нескольких реакционных центров. Одним

из них является тройная связь, что и привлекает внимание исследователей, ведущих научные поиски

в различных областях химии. Используются в препаративных целях реакции дипольного циклоприсоединения пропаргиловых эфиров и азидов, приводящие к пятичленным гетероциклическим соединениям с тремя атомами азота – производным 1,2,3-триазолов. В этих случаях азиды выступают в качестве диполя, а пропаргиловые эфиры – как дипольофила. Первая статья о получении 1,2,3-триазолов взаимодействием алкинов и азидов была опубликована в конце XIX века [13]. Итальянские ученые Мугнаини и Грюнангер, впервые изучая реакцию взаимодействия пропаргилового спирта и бутиндиола с фенилазидом в среде бензола, синтезировали 1-фенил-4(5)-оксиметил-, 1-фенил-4,5-оксиметил-1,2,3-триазолы и исследовали их химические свойства [18; 19]. В 1960-х годах Хьюсен разработал механизм циклизации алкинов с органическими азидами в триазольное кольцо и отнес их к 1,3-дипольным реакциям циклоприсоединения [15].

В работах до 2000 г. приводятся результаты о том, что почти во всех случаях присоединение азидов к алкинам протекает с образованием смеси 1,4- и 1,5-изомеров 1,2,3-триазолов, что вызывает некоторые трудности при разделении изомеров и препятствует широкому применению этого метода в органическом синтезе.

В 2002 г. Шарплесс и Мельдал открыли реакцию азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC) с использованием катализатора Cu(I) [25; 3]. В этих исследованиях показано, что реакция протекает региоселективно с образованием исключительно 1,4-изомера с высоким выходом. За эту работу авторы были удостоены Нобелевской премии, и с этого периода сформировалось новое направление «клик-химия».

На протяжении многих лет были проведены исследования различных катализаторов для синтеза 1,4-дизамещенных 1,2,3-триазолов. Уникальные свойства реакций CuAAC отражаются в их высокой региоселективности, применимости к широкому спектру субстратов, высокому выходу, окислению и

нечувствительности к воде. В 2013 г. было впервые описано [12] использование оксида меди и катализаторов на основе углерода для получения 1,4-изомеров 1,2,3-триазолов с высокими выходами, авторы [11] разработали методику проведения реакции в водной среде. Хироки с сотрудниками синтезировали различные производные триазолов, добавляя 2-этинилпиридин к хлориду меди (I) [14]. Другие исследователи, используя N,N'-диизопропилэтиламин и уксусную кислоту в дихлорметане в присутствии иодистой меди (I), осуществили эту реакцию при комнатной температуре [7].

Некоторые авторы использовали для присоединения азидов к алкинам в качестве катализатора металлическую медь (0) как восстановитель двухвалентной меди (II) [10; 9]. В других работах сульфат меди и аскорбат натрия использовались в металл-каталитическом синтезе триазольного кольца [24]. Аппуккуттан и его коллеги взяли смесь Cu(0) и CuSO₄ в качестве катализаторов и провели реакции в воде, триэтиламин и третичном бутаноле при 100 °C для достижения хороших результатов в каталитическом синтезе триазолов [6]. Во многих работах приводятся результаты, где использовали в виде катализатора другие металлы, как (Ag-AAC) [17], (Ru-AAC), (Au-AAC) [16; 20].

При использовании солей рутения (RuH₂(CO)(PPh₃)₃) Лию наблюдал, что реакция азид-алкинового циклоприсоединения протекает региоселективно с образованием 1,5-дизамещенных 1,2,3-триазолов [23; 8; 21]. Автор указывает, что в присутствии RuAAC процесс протекает легче, чем при CuAAC.

Из вышеприведенного короткого литературного обзора можно сделать вывод, что реакция 1,3-дипольного циклоприсоединения азид-алкина без катализатора протекает с образованием смеси 1,4- и 1,5-изомеров, а в присутствии катализатора реакция протекает селективно с образованием 1,4- или 1,5-изомера следующим образом:

Схема 1. Циклоприсоединение азидов к алкинам без катализатора и в присутствии катализаторов

Вот уже более сорока лет нами [22] проводится систематическое исследование по синтезу 1,2,3-триазолов и бис-триазолов на основе производных пропаргиловых эфиров и изучается их биологическая активность. В данной работе изучен синтез

1-Н-1,2,3-триазолов в результате 1,3-дипольного циклоприсоединения замещенных арилпропаргиловых эфиров и п-нитрофенилазидов в присутствии катализатора Cu₂I₂ (I) в среде толуола.

Экспериментальная часть**Синтез 1-(4-нитрофенил)-4-(4-бромфенокси-метил)-1H-1,2,3-триазола**

В раствор 2,11 г (0,01 моля) 3-(4-бромфенокси)-1-пропина в 30 мл сухого толуола добавляли 1,804 г (0,011 моля) п-нитрофенилазида и 0,2 г иодида меди (I). Смесь нагревали на масляной бане при температуре 125–130 °С в течение 7 часов.

Ход реакции контролировали методом тонко-слойной хроматографии. Со временем в реакционной смеси начал образовываться белый осадок. Через 7 часов останавливали реакцию и оставляли на ночь при комнатной температуре. Выпавший осадок фильтровали, сушили и перекристаллизовывали из ацетона. Выход – 2,89 г (77 %). $T_{пл.} = 171–172\text{ °C}$. $R_f = 0,63$ (бензол:ацетон 10:1).

Синтез 1-(4-нитрофенил)-4-(4-хлорфенокси-метил)-1H-1,2,3-триазола

Аналогично по вышеописанной методике из 1,665 г (0,01 моля) 3-(4-хлорфенокси)-1-пропина, 1,804 г (0,011 моля) п-нитрофенилазида и 0,2 г иодида меди (I) получено 2,6109 г вещества. Выход – 79 %. $T_{пл.} = 189–190\text{ °C}$. $R_f = 0,73$ (бензол:ацетон 10:1).

Синтез 1-(4-нитрофенил)-4-(4-иодфенокси-метил)-1H-1,2,3-триазола

Синтез осуществляли аналогично по вышеописанной методике из 2,58 г (0,01 моля) 3-(4-иодфенокси)-1-пропина, 1,804 г (0,011 моля) п-нитрофенилазида и 0,2 г иодида меди (I) получено 3,165 г вещества. Выход – 75 %. $T_{пл.} = 176–177\text{ °C}$. $R_f = 0,68$ (бензол:ацетон 10:1).

Синтез 1-(4-нитрофенил)-4-(4-нитрофенокси-метил)-1H-1,2,3-триазола

По вышеописанной методике из 1,77 г (0,01 моля) 3-(4-нитрофенокси)-1-пропина, 1,804 г (0,011 моля) п-нитрофенилазида и 0,2 г иодида меди (I) получено 2,8303 г вещества. Выход – 83 %. $T_{пл.} = 193–194\text{ °C}$. $R_f = 0,39$ (бензол:ацетон 10:1).

Результаты и их обсуждение

Пропаргильные эфиры фенолов получают взаимодействием пропаргилбромид с соответствующими фенолами в щелочной среде с хорошим выходом. Исходные вещества были синтезированы по следующим уравнениям реакций:

Существует несколько методов синтеза органических азидов, и мы синтезировали п-нитрофенилазид,

необходимый для нашего исследования, на основе следующего уравнения:

Проведены взаимные реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения пара-замещенных арилпропаргильных эфиров и п-нитрофенилазидов на иодистой

меди (I), и синтезированы соответствующие триазольные соединения.

С целью наблюдения за ходом циклоприсоединения пара-нитрофенилазида к пара-замещенным арилпропаргильным эфирам и для подтверждения однородности синтезированных триазолов использовались хроматографические пластинки марки «Whatman® UV-254» (Германия), а в качестве элюента – бензол : ацетон в соотношении 10:1.

Данные R_f трудно коррелируются, однако можно наблюдать, что подвижность продуктов реакции понижается в следующем ряду: 4-Cl > 4-Br > 4-I > 4-NO₂.

При сравнении выхода монозамещенных производных выявлено, что самый высокий выход наблюдается когда заместители находятся в пара-положении в таком порядке: 4-NO₂ > 4-Cl > 4-Br > 4-I.

Таблица 1.

Некоторые константы синтезированных производных триазолов

№	Структурная формула	Выход, %	Т.пл. °С	R _f (бензол:ацетон 10:1)
1		79	189–190 °С	0,73
2		77	171–172 °С	0,63
3		75	175–177 °С	0,68
4		83	193–194 °С	0,39

Строение синтезированных веществ подтверждено ИК-спектроскопией. ИК-спектры 1-(4-нитрофенил)-4-(4-*R*-феноксиметил)-1Н-1,2,3-триазолов, синтезированных нами, сняты в области 4000–600 см⁻¹.

При анализе ИК-спектров реагентов и синтезированных соединений установлено, что в спектре

отсутствуют полосы поглощения в области 3300 см⁻¹ (≡ CH), 2200 см⁻¹ (C≡C), 2100 см⁻¹ (ν_{as}N₃), 1300 см⁻¹ (ν_sN₃), характеризующие исходный пропаргиловый эфир и азид, и, наоборот, появляются новые полосы поглощения в интервале 3200–3000 см⁻¹ и усложняется область «отпечатка пальцев».

Таблица 2.

Характерные области поглощения триазолов в ИК-спектре

№	Название вещества	ИК-спектр, ν, см ⁻¹			
		Пульсация 1,2,3-триазольного кольца	-C≡C-аром.	-O-CH ₂ -
1	1-(4-нитрофенил)-4-(4-хлорфеноксиметил)-1Н-1,2,3-триазол	1007,09 1037,54	1595,44	1272,79	1520,08 <i>ас</i> 1492,85 <i>сим.</i>
2	1-(4-нитрофенил)-4-(4-бромфеноксиметил)-1Н-1,2,3-триазол	1018,23 1047,04 1068,58	1597,76	1255,75	1518,65 <i>ас</i> 1488,13 <i>сим.</i>
3	1-(4-нитрофенил)-4-(4-иодфеноксиметил)-1Н-1,2,3-триазол	1015,98 1040,40 1050,50	1596,36	1282,66	1523,02 <i>ас</i> 1483,85 <i>сим.</i>
4	1-(4-нитрофенил)-4-(4-нитрофеноксиметил)-1Н-1,2,3-триазол	1023,67 1047,55	1590,72	1296,78	1521,28 <i>ас</i> 1492,37 <i>сим.</i>

Таким образом, хроматографические исследования показывает, что реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения между пара-замещенными арилпропаргиловым эфиром и п-нитрофенилазидами

в присутствии катализатора Cu₂I₂ протекают селективно с образованием 1,4-изомера с высоким выходом. Структуры продуктов установлены ИК-спектральным анализом.

Список литературы:

- Абдугафуров И.А. Синтез новых пиридинкарбоновых производных 1,2,3-триазолов // Журн. прикл. химии. – 2000. – Т. 73, № 2. – С. 341–343.

2. Абдугафуров И.А., Махсумов А.Г., Мадиханов Н. 1,3-диполярное циклопри соединение фенилазида к 3-(2-Р-фенокси)-1-пропинам и ИК-, ПМР-спектры изомеров 1,2,3-триазолов // Журн. орг. хим. – 1987. – Т. 23, вып. 9. – С. 1986–1990.
3. A stepwise huisgen cycloaddition process: copper(I)-catalyzed regioselective “Ligation” of azides and terminal alkynes / V.V. Rostovtsev, L.G. Green, V.V. Fokin, K.B. Sharpless // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – V. 41. – P. 2596–2599.
4. Abdugafurov I.A., Ortikov I.S., Qirg`zov F.B. Synthesis of 1,2,3-triazole derivatives based on propargyl ester of a saturated single-basic carbonic acid and para-azidobenzoic acid // *European Journal of Chemistry*. – 2021. – № 12 (1). – P. 13–17.
5. Abdugafurov I.A., Maksumov A.G., Madikhanov N. Synthesis of 1,2,3-triazoles from arylpropargyl ethers // VI Int. Conf. of organic synthesis, programme and Abstracts of Papers. – Moscow, 1986. – P. 155.
6. Appukkuttan P., Mehta V.P., Eycken E.V. Microwave-assisted cycloaddition reactions // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. – P. 1467–1477.
7. Carboxylic acid-promoted copper(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition / C. Shao, X. Wang, J. Xu, J. Zhao [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2010. – V. 75. – P. 7002–7005.
8. Control of regioselectivity over gold nanocrystals of different surfaces for the synthesis of 1,4-disubstituted triazole through the click reaction / S. Rej, K. Chanda, C.-Y. Chiu, M.H. Huang // *Chem. Eur. J.* – 2014. – V. 20. – P. 15991–159.
9. Cook T.L., Walker J.A., Mack J. Scratching the catalytic surface of mechanochemistry: a multi-component CuAAC reaction using a copper reaction vial // *Green Chem.* – 2013. – V. 15. – P. 617–619.
10. Copper(I)-catalyzed synthesis of azoles. DFT study predicts unprecedented reactivity and intermediates / F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V.V. Rostovtsev [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 210–216.
11. Cu₂O acting as a robust catalyst in CuAAC reactions: water is the required medium / K. Wang, X. Bi, S. Xing, P. Liao [et al.] // *Green Chem.* – 2011. – V. 13. – P. 562–565.
12. Cuprous oxide on charcoal-catalyzed ligand-free synthesis of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles via click chemistry / H. Lopez-Ruiz, J.E. Cerda-Pedro, S. Rojas-Lima, I. Pérez-Pérez [et al.] // *ARKIVOC* iii. – 2013. – P. 139–164.
13. Henry L. Über die Propargylverbindungen // *Ber.* – 1873. – Bd. 6. – S. 729–733.
14. Hiroki H., Ogata K., Fukuzawa S. 2-Ethynylpyridine-promoted rapid copper(I) chloride catalyzed azide-alkyne cycloaddition reaction in water // *Synlett*. – 2013. – V. 24. – P. 843–846.
15. Huisgen, Naturwiss. Rundschau, 14, 43 // *Proc. Chem. Soc.* – 1961. – P. 357.
16. McNulty J., Keskar K. Discovery of a robust and efficient homogeneous silver(I) catalyst for the cycloaddition of azides onto terminal alkynes // *Eur. J. Org. Chem.* – 2012. – V. 28. – P. 5462–5470.
17. McNulty J., Keskar K., Vemula R. The first well-defined silver(I)-complex catalyzed cycloaddition of azides onto terminal alkynes at room temperature // *Chem. Eur. J.* – 2011. – V. 17. – P. 14727–14730.
18. Mugnaini E., Grunanger P. Sintesi eterocicliche con l'alcool propargilico e il butindiole // *Sc.fis.mat.e nat.* – 1953. – V. 14, № 12. – P. 275–280.
19. Mugnaini E., Grunanger P. Sintesi eterocicliche con l'alcool propargilico e il butindiole // *Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. Scifis. mat. e nat.* – 1953. – V. 14, № 1. – P. 95–98.
20. RuH₂(CO)(PPh₃)₃ catalyzed selective formation of 1,4-disubstituted triazoles from cycloaddition of alkynes and organic azides / P.N. Liu, H.X. Siyang, L. Zhang, S.K.S. Tse [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2012. – V. 77. – P. 5844–5849.
21. Ruthenium-catalyzed azide-alkyne cycloaddition: scope and mechanism / B.C. Boren, S. Narayan, L.K. Rasmussen, L. Zhang [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 8923–8930.
22. Ruthenium-catalyzed cycloaddition of alkynes and organic azides / L. Zhang, X. Chen, P. Xue, H.H. Sun [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 15998–9.
23. Selective formation of 1,4-disubstituted triazoles from ruthenium-catalyzed cycloaddition of terminal alkynes and organic azides: scope and reaction mechanism / P.N. Liu, J. Li, F.H. Su, K.D. Ju [et al.] // *Organometallics*. – 2012. – V. 31. – P. 4904–4915.
24. Shin J.A., Lim Y.G., Lee K.H. Copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition reaction in water using cyclodextrin as a phase transfer catalyst // *J. Org. Chem.* – 2012. – V. 77. – P. 4117–4122.
25. Tornøe C.W., Christensen C., Meldal M. Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-triazoles by regioselective copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides // *J. Org. Chem.* – 2002. – V. 67. – P. 3057–3064.

РАДИОХИМИЯ

РАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ
В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ СУРХАНДАРЬИНСКОЙ ОБЛАСТИ**Холмуродов Махматкарим Паттаевич**

ст. преп.,

Термезский государственный университет,

Республика Узбекистан, г. Термез

E-mail: taxmatkarim@inbox.ru**Тураев Хайит Худайназарович**

канд. хим. наук, проф.,

Термезский государственный университет,

Республика Узбекистан, г. Термез

E-mail: hhturaev@rambler.ru**Эшкароев Садриддин Чариевич**

зав. кафедрой,

Термезский государственный университет,

Республика Узбекистан, г. Термез

E-mail: ESadir_74@rambler.ru**Сафаров Азамат Маматалиевич**

ст. преп.,

Термезский государственный университет,

Республика Узбекистан, г. Термез

RADIOMETRIC DETERMINATION OF RADIONUCLIDES IN NATURAL WATERS
OF SURKHANDARYA REGION**Makhmatkarim Kholmurodov**

Senior Lecturer, Termez State University,

Republic of Uzbekistan, Termez

Khait Turaev

Doctor of Chemical Sciences,

Professor of Termez State University,

Republic of Uzbekistan, Termez

Sadriddin Eshkaraev

Head of Department, Termez State University,

Republic of Uzbekistan, Termez

Azamat Safarov

Senior Lecturer at Termez State University,

Republic of Uzbekistan, Termez

АННОТАЦИЯ

В статье представлены исследования по радиометрическому определению активности бета-излучений радионуклида тория-232 в водах рек Сангардак и Халкаяр в Сурхандарьинской области. Пробы были взяты из вод рек Сангардак и Халкаяр и измерены радиометром-спектрометром МКГБ-01.

ABSTRACT

The article presents studies on the radiometric determination of the beta-radiation activity of the thorium-232 radionuclide in the waters of the Sangardak and Khalkayar rivers in the Surkhandarya region. Samples were taken from the waters of the Sangardak and Khalkayar rivers and measured with an MKGB-01 radiometer-spectrometer.

Ключевые слова: радиоактивность, радионуклид, бета-излучение, радиометр, активность, блок детектирования, уровень УФ-поражения, РЭК (допустимая концентрация).

Keywords: radioactivity, radionuclide, beta radiation, radiometer, activity, detection unit, level of UV damage, REC (permissible concentration).

Введение. В настоящее время во всем мире ведутся широкомасштабные исследования по радиометрическому мониторингу окружающей среды. По подсчетам ученых, доля радиации, которую человек получает от естественных источников радиации на протяжении всей жизни, составляет в среднем 87 %, а остальные 13 % – от искусственных источников. Развитые страны ежегодно тратят миллиарды долларов на захоронение радиоактивных отходов.

Поэтому радиометрический мониторинг окружающей среды сегодня очень важен. Для радиоэкологического мониторинга окружающей среды требуются оптимальные и высокоэффективные методы радиометрического обнаружения.

Проводимые во всем мире научные исследования направлены на разработку методов обнаружения радионуклидов в экологических объектах, а широкомасштабные исследования направлены на снижение предела их обнаружения. При обнаружении радионуклидов в природных объектах используются в основном низкофоновая радиометрия, бета-спектрометрия и масс-спектрометрия.

Также, благодаря инновационным технологиям большое внимание в стране уделяется внедрению научно обоснованных систем мониторинга промышленных объектов и охране окружающей среды.

В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан определены важные задачи, направленные на «дальнейшее ускорение производства готовой продукции, изменение ассортимента качественной продукции и технологий на основе глубокой переработки местного сырья». В связи с этим требуется разработка эффективных, быстрых и экономичных методов обнаружения радионуклидов в природных объектах нашей страны.

Реки Сангардак и Халкаяр в Сурхандарьинской области, берущие начало в Гиссарском хребте, пропитаны снегом и являются источником воды для орошения сельскохозяйственных культур в Узунском, Денауском, Шурчинском, Алтынсайском и Кумкурганском районах Сурхандарьинской области.

Хотя вредное воздействие радионуклидов в почве и атмосферном воздухе в Сурхандарьинской области изучено в некоторой степени [2], исследований по определению радионуклидов в природных водах, которые в основном поступают в организм человека через питьевую воду и продукты питания, не проводилось.

Торий-232 и другие изотопы из различных горных пород попадают в речную воду через грунтовые воды и осадки. Необходимо отметить, что торий плохо растворяется в воде, смешивается с песком, грунтовыми водами и другими частицами.

В развитых странах широко используются современные радиометрические методы обнаружения радона, радия, тория, урана, плутония, цезия, стронция

и других радионуклидов в природных водах, почве, атмосферном воздухе и продуктах питания.

Но радиометрические методы в нашей республике мало изучены.

В последнее время Министерство по чрезвычайным ситуациям (МЧС) осуществляет мониторинг радионуклидов в окружающей среде с помощью портативных радиометров УМФ-2000 и УМФ-1, которые обладают низкой чувствительностью и селективностью, хотя имеют важное научное и практическое значение.

Поэтому обнаружение радионуклидов рентабельным, эффективным и быстрым способом в объектах окружающей среды является актуальной задачей. Одним из таких методов является радиометрический метод, который использует радиометры портативные, стационарные и ручные.

Среди них стационарные радиометры выделяются своей чувствительностью и высоким пределом обнаружения.

При попадании радионуклидов в организм человека они не вызывают побочных явлений и годами могут облучать внутренние органы. Конечно, в настоящее время ученые-химики Термезского госуниверситета изучают пагубное влияние слабых доз радионуклидов на организм человека. Природные воды играют важную роль в распределении радионуклидов в окружающей среде, поскольку радионуклиды в атмосфере и почве также в определенной степени переходят в воду. Именно природные воды играют ключевую роль в миграции на большие расстояния и перераспределении радионуклидов в различных точках Земли. Хотя природные воды содержат большое количество естественных радионуклидов, ядерные отходы, аварии и подземные горные работы в значительной степени способствуют этому увеличению. Поток воды сильно различается в зависимости от типа воды. Общий объем поверхностных вод в океане изменяется примерно за 2000 лет, а грунтовые воды изменяются только за 8000 лет. Чем глубже бассейн, тем медленнее движение. Поэтому ядерные отходы обычно хоронят глубоко в океане.

Из-за быстрого движения речной воды в горах растворимые и нерастворимые радионуклиды перемешиваются в воде [3].

В статье описаны исследования по радиометрическому определению бета-радиационной активности радионуклида тория-232 в водах рек Сангардак и Халкаяр в Сурхандарьинской области с помощью радиометра МКГБ-01.

Экспериментальная часть. Было отобрано 6 проб воды из верховий, среднего и нижнего течения рек Сангардак и Халкаяр в соответствии с нормативным документом UzDSt ISO / IEC 17025: 2017 стандарт ПСК: 04-2018 «Порядок отбора проб из природных

источников воды». 1,2 л образцов взвешивали, помещали в сосуд Маринелли и измеряли активность бета-излучения на радиометре-спектрометре МКГБ-01. Перед началом работы с радиометром были проведены калибровочные работы с использованием дистиллированной воды для проверки фона.

Нивелирные и фоновые проверки сравнивались со стандартными образцами и значениями активности в паспорте радиометра МКГБ-01.

Убедившись в исправности радиометра, производили измерения. Результаты полученных экспериментов представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1.

**Результаты радиометрических измерений активности бета-излучения
радионуклида тория-232 в водах реки Сангардак
(топр = 40 мин, E_{max} = 624 кЭв, ЧВ = 0,64 имп/с*бкл. сосуд Маринелли)**

№	Штрихкод образцов	Расположение образца	Бета-радиационная активность Th-232, Бк/кг (УФ = 10)
1	C-1-20	Нижняя часть реки находится в 12 км от отправной точки	0,21
2	C-2-20	Участок реки, проходящий по территории села Сангардак	0,34
3	C-3-20	Участок реки, протекающий у села Нилу	0,83
4	C-4-20	Ручей возле Хандизинской обогатительной фабрики	1,62
5	C-5-20	Часть, проходящая через махаллю Навруз	0,74
6	C-6-20	Часть, проходящая через махаллю Мустакиллик	0,56

Таблица 2.

**Результаты радиометрических измерений активности бета-излучения
радионуклида тория-232 в водах реки Халкаяр
(топр = 40 мин, E_{max} = 624 кЭв, ЧВ = 0,64 имп/с*бкл. сосуд Маринелли)**

№	Штрихкод образцов	Расположение образца	Бета-радиационная активность Th-232, Бк/кг (УФ = 10)
1	X-1-20	От начала реки Халкаяр. Нижняя часть 12 км	0,14
2	X-2-20	Участок реки, протекающий по территории села Халкаяр	0,21
3	X-3-20	Участок реки, протекающий у села Ходжаипок	0,91
4	X-4-20	Речной ручей у села Корлик	0,25
5	X-5-20	Часть, проходящая через махаллю Бабура	0,24
6	X-6-20	Часть, проходящая через махаллю им. А. Навои	0,26

Как видно из таблицы 1, активность тория самая низкая в точке истока реки Сангардак, а концентрация радионуклида тория-232 самая высокая в точке 4 В других точках активность тория намного ниже, чем обычно. Пункт 3 Хандизинская обогатительная фабрика – ближайшая точка к рудному месторождению по сравнению с другими пунктами на реке Сангардак. В этом месте, в 1 км к северо-западу от реки Сангардак, происходит обогащение руды на обогатительной фабрике Хандизина.

В результате торий-232 и другие изотопы полиметаллических руд попадают в речную воду из грунтовых вод и осадков, а поскольку торий плохо растворяется в воде, он смешивается с песком, грунтовыми водами и другими частицами в быстро движущейся воде. Из-за медленного течения реки

Сангардак, протекающей по территории махалли Мустакиллик Денауского района, радионуклиды оседают на дно воды, а активность изотопа тория-232 невысока, как показано в таблице 1. Точно так же по таблице 2 видно, что активность тория находится на самом низком уровне в истоке реки Халкаяр, а концентрация радионуклида тория-232 является самой высокой в точке 3.

В остальных пунктах активность тория намного ниже установленной нормы.

Радиоактивность негативно влияет на живые организмы в течение многих лет и вызывает различные онкологические заболевания в организме человека [1].

В заключение следует отметить, что мониторинг радионуклидов в природных водах должен проводиться не реже одного раза в квартал.

Список литературы:

1. Радиометрический метод определения радионуклида торий-232 в водах реки Сангардак Сурхандарынской области / М.П. Холмуродов, Х.Х. Тураев, С.Ч. Эшкараев, Ш. Абдукодиров [и др.] // Научный вестник НамГУ. – 2021. – № 2. – С. 63–69.
2. Эшкараев С.Ч.: дис. ... д-ра философии хим. наук. – Самарканд, 2020. – С. 110.
3. Radiometric Determination of Radon-222 in the atmospheric of the air city of Termeza, Republic of Uzbekistan / M.P. Kholmurodov, Kh.X. Turayev, S.Ch. Eshkarayev, Sh. Abdukodirov // European journal of molecular & clinical medicine. – 2020. – Т. 7. – Вып. 11.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА УГОЛЬНОГО БРИКЕТА

*Хахимов Акмалжон Ахмедович**PhD (технических науки), доц.**Ферганский политехнический институт,**Республика Узбекистан, г. Фергана.**E-mail: hakimov.akmaljon@mail.ru**Вохидова Насиба Хабибулло қизи**ассистент,**Ферганский политехнический институт,**Республика Узбекистан, г. Фергана**E-mail: voxidova.nasiba92@gmail.com*

DETERMINATION QUALITY OF COAL BRIQUETTE

*Akmaljon Khakimov**PhD (Technical sciences), Associate professor.**Ferghana Polytechnic Institute,**Republic of Uzbekistan, Ferghana**Nasiba Vokhidova**Assistant, Ferghana Polytechnic Institute,**Republic of Uzbekistan, Ferghana*

АННОТАЦИЯ

В статье рассматриваются способы повышения долговечности, горючести и потребительского комфорта угольных брикетов, исходя из требований к ним.

ABSTRACT

In the article, increasing of the basic requirements that are increasing durability, flammability and convenience for consumers in producing coal briquettes is given.

Ключевые слова: требования потребителей, прочность, объем образца, угольные мелочи, плотность, брикет, пресс, влажность, содержание золы, теплосодержание, удельный вес.

Keywords: consumers' requirement, strength, volume of sample, coal powder, density, briquette, press, wet, quantity of ash, specific weight, experimenting.

Основная цель экономических реформ и инноваций - обеспечение приоритета интересов человека. Это дало ожидаемые результаты, и условия жизни населения нашей страны улучшаются. Это отчетливо видно только по недавним изменениям в угольной отрасли. Сегодня, наряду с увеличением объемов добычи угля в отрасли, принимаются конкретные меры по обеспечению его бесперебойной подачи потребителям. В настоящее время начато строительство 84 хранилищ угля на всей территории страны, а также реализация проектов по их оснащению оборудованием для производства брикетов. Ожидается, что объем производства брикетов по данным проектам на 45,4 млрд. сумов превысит 800 тыс. тонн в год [1].

В настоящее время потребность в резервном топливе растет. Уголь, являющийся одним из этих резервных видов топлива, добывается на месторождениях Ангрен, Шаргун и Байсун в нашей стране. Угольное месторождение Ангрен является основным поставщиком угля в страну. Его доля в поставках угля в Узбекистан составляет 85%. Рациональное использование угля, добываемого на этой угольной шахте, - одна из актуальных проблем. Около 60% добываемого угля доходит до потребителей в виде порошка. Использование угольной пыли в качестве топлива в этом случае доставляет потребителям различные неудобства. Для устранения причиняемых неудобств угольная пыль доводится до брикетированного состояния. Брикетирование можно производить разными способами. Один из главных

факторов, на который следует обратить внимание, - это его качество. Показатели качества включают простоту потребления, горючесть, долговечность и низкую зольность. С учетом этих показателей брикетная продукция пользуется большим спросом [2].

Основная цель получения брикетов - превратить рассыпанные зерна угля в цельный твердый продукт. Для этого требуется увлажнение зерен угля и прессование их под высоким давлением.

Брикетирование - это механический процесс превращения мелкодисперсных материалов в прессованные изделия, при котором химический состав не меняется, а меняются только детали и связанные с ними свойства материала. Брикетирование осуществляется двумя способами. Это препарат без вяжущих и с добавлением вяжущих веществ. Вяжущими веществами могут быть как неорганические, так и органические вещества. Неорганические вещества: известь, глина, гипс, цемент, магнезит, триполь, щелочные, натриевые и кальциевые фосфаты, гранулированные крупнозернистые печные шлаки, чугунная стружка и др. Эти вещества используются отдельно и в смеси. К органическим вяжущим относятся: коксующийся уголь, гудрон, вязкие материалы и различные отходы бумажной и пищевой промышленности, такие как патока и др.

При анализе с экономической точки зрения вяжущих веществ, названия которых приведены выше, использование органических вяжущих для нас более эффективно. Поэтому в процессе брикетирования рекомендуется использовать спиртовые бруски, которые поступают как отходы спиртовых заводов в виде брикетов.

Цель нашего исследования - определить, является ли это связующее эффективным и недорогим для

процесса брикетирования, а также определить основные факторы и основные параметры связующих свойств. В нашей исследовательской работе для получения брикетов использовался шнековый пресс. (Рис. 1.). Основное назначение этих прессов состоит в том, чтобы получаемые из них брикеты обладали высокой степенью прочности.

Для определения плотности угольных брикетов, полученных с помощью шнекового пресса, из сопла шнекового пресса берут угольный брикет длиной 40-60 мм. Средняя длина брикета ± 50 мм, диаметр сопла 30 мм. Масса полученного образца измеряется с точностью до 0,01 кг. Размер выборки определяется по следующей формуле:

$$Q = L(F - F_1) \quad (1)$$

где: L - длина образца, м;

F - поверхность поперечного сечения угольного брикета, м²;

F₁ - площадь внутреннего отверстия ($F_1 = \pi d^2/4$), м²;

d - Диаметр внутреннего отверстия, м.

Плотность угольного брикета (ρ) определяется по формуле:

$$\rho = m / V \quad (2)$$

где: m - масса образца, кг.

V - объем образца, м³.

Измерение физических параметров брикетов проводят несколько раз, результаты усредненного определения плотности округляют до 0,01 кг/м³ [3].

Рисунок 1. Внешний вид пресса для получения угольных брикетов с использованием связующих веществ

Шнековый пресс выпускается в зависимости от объекта применения, его физико-химического состава, реологических свойств и др. Поэтому в каждом конкретном случае приходится проектировать и изготавливать шнековый пресс необходимой производительности. На рис. 1 представлен основной элемент пресса – шнековый вал, который имеет определенные конструктивные размеры [4].

Чтобы определить влажность угольного брикета, измеряют вес брикета, выходящего из шнекового пресса. Затем полученный угольный брикет сушат 5-6 часов при температуре 100 ± 3 °С и определяют его массу. Влажность брикета определяется по разнице между массой до сушки и после сушки. Эти значения измерений проводят с точностью до 0,01 г.

Количество влаги в угольных брикетах в процентах по массе определяют по формуле, приведенной ниже:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m} \cdot 100, \% \quad (3)$$

Здесь: m_1 – это масса, масса брикета из шнекового пресса, г;

m – Масса высушенного брикета, г.

Количество золы, образующейся при сжигании угольных брикетов, определяется по следующей формуле.

$$z = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \% \quad (4)$$

где: m_1 – масса золы, г;

m – масса угольных брикетов, г.

При горении угля неорганическая часть выделяется в виде золы. Средняя зольность угля составляет 8-14% [4].

Зола содержит кальций, натрий, калий, магний, незначительные количества фосфора и серы и некоторые другие химические элементы. Поэтому зола также используется в качестве удобрения. Зная удельную теплоту сгорания материала, можно определить количество тепла, выделяющееся при полном сгорании топлива при любой массе (m).

$$Q = Q_{уд} \cdot m, \text{ ккал / кг} \quad (5)$$

где, $Q_{уд}$ – удельная теплота сгорания, ккал/кг;

m – масса материала, кг.

Максимальная температура горения угля может достигать 2020 °С, но из-за потерь в топках рабочая температура составляет 1600-1700 °С.

Методы испытаний при производстве угольных брикетов. В первую очередь определяются следующие основные параметры:

- описание массы угольного порошка (тип угля, влажность);
- температура на входе и выходе в барабан;
- температура матрицы пресса;
- диаметр шнека (диаметр, шаг, количество оборотов) (Рис. 2.).

а) конструктивные показатели; б) длина разворота (шнека) за один шаг винтовой линии

Рисунок 2. Схема определения производительности шнека

Затем устанавливается количество оборотов шнека (по шкале вариатора). Скорость определяется числом оборотов тяги конвейера. Измеряют геометрические размеры брикетов (в контрольной партии отмеряют не менее 5 образцов) – сечение, длина, диаметр внутреннего отверстия. Затем проверяется внешний вид и поверхность брикетов. В режиме работы пресса фиксируется масса брикета, изготовленного за определенную единицу времени. Рассчитывается технически достижимая производительность труда:

- Эксплуатационная производительность (общая) в единицу времени в час:

$$П_{ум} = M / T_{об}, \text{ кг / ч} \quad (6)$$

- Техническая производительность в единицу времени в час:

$$П_m = M / T, \text{ кг / ч} \quad (7)$$

где: m – масса партии угольных брикетов, кг;

$T_{об}$, T – общее и чистое время работы соответственно, час.

Затем определяется производительность одной смены.

Производительность смены (эксплуатационная и техническая производительность) определяется путем измерения массы брикетов, произведенных прессом за данный период эксплуатации. Производительность эксплуатации рассчитывается по продолжительности смены, а техническая - по фактическому времени работы пресса. При определении массы брикетов учитывается весь полученный объем (независимо от длины брикета) [5].

После этого определяется производительность производства продукции. Исходя из значения производительности линии брикетирования в смену, определяется техническая и эксплуатационная производительность в час. После этих мероприятий определяется удельный вес брикетов по формуле (8).

$$P_{\text{уд}} = m / V, \text{ кг} / \text{ м}^3 \quad (8)$$

где m - средняя масса образца брикета, кг;
 V - объем образца, м^3 .

Рисунок 3. Изменение механической прочности, получаемых угольных брикетов в зависимости от количества связующих.

1 – 5%ный водный раствор силиката натрия;
 2 – госсиполовая смола; 3 – пивная барда

Из рис. 3 видно, что из подобранных связующих наиболее прочные угольные брикеты образуются при использовании госсиполовой смолы. По влиянию связующих на механическую прочность, получаемых брикетов исследованные связующие располагаются в следующем порядке убывания: 5%-ный водный раствор силиката натрия > госсиполовая смола > пивная барда.

Зольность после сгорания брикета определяет его экологическую эффективность. Поэтому нами изучен данный показатель при изменении вида и количества связующего мелочей угля (рис. 4).

Из рис. 4 видно, что с увеличением количества связующего мелочей угля повышается содержание золы после сгорания брикета. Эта закономерность наблюдается как для органических (кривая 1 и 2),

В Узбекистане функционируют более 100 пивзаводов, где в качестве отхода утилизируют пивную барду, состоящую из сырого протеина (до 7-8%), крахмала (до 3%), золы (до 2,5%), клетчатки (до 10%) и воды (остальное). На масложировых предприятиях республики в процессе дистилляции жирных кислот накапливаются госсиполовая смола в виде кубового остатка в дистилляционной установке. Этот отход имеет следующий состав: содержание жирных кислот (до 40%), мыла (до 10%), золы (до 2%), госсипола и его производных (до 5%) и остальное - влага и летучие вещества. Использование данных веществ в качестве связующих мелочей угольных брикетов позволяет в определенной степени повысить теплоотдачу и механическую прочность получаемых топлив.

На рис.3 представлены изменения механической прочности получаемых угольных брикетов в зависимости от количества рекомендуемых связующих. Причем в качестве контрольного связующего мы использовали водный раствор жидкого стекла с концентрацией 5%.

Рисунок 4. Изменение зольности (Z) в зависимости от количества связующих (q_{св}) для: кривая 1- Ячменной барды; кривая 2- пшеничной барды; кривая 3- 5% ного раствора силиката натрия

так и для неорганического (кривая 3) связующих мелочей угля. Причем, наибольшее увеличение наблюдается при использовании неорганического связующего 5% ного раствора силиката натрия. Это еще раз подтверждает эффективность использования в качестве связующих спиртовой барды (пшеничной или ячменной) при брикетировании мелочей угля.

Выводы. Исходя из вышеперечисленных решений, угольные брикеты следует производить с использованием органических веществ в качестве расходных, легковоспламеняющихся, прочных и связующих веществ. Когда органическое вещество используется в качестве связующего, количество золы, выделяющейся при сгорании, меньше, при этом количество выделяемого тепла также увеличивается.

Список литературы:

1. Ikelle I.I., Ogah S.P. I. Determination of the heating ability of coal and corn cob briquettes //IOSR Journal of applied chemistry (IOSR-JAC) e-ISSN. – 2014. – С. 2278-5736.
2. Хакимов А.А., Салиханова Д.С., Каримов И.Т. Кўмир кукунидан брикетлар тайёрлашнинг долзарблиги // Фарғона политехника институти илмий техника журналы.-2019. – №. – 2019. – Т. 23. – №. 2. – С. 226-229.
3. Соловов А.М. Брикетирование коры и мелких древесных отходов (вып. 4). - М.: ВНИПИЭИлеспром, – 1986. – 36 с.
4. Самигов Н., Хасанова М., Зокиров Ж., Комилов Х. “Курилиш материаллари” фанидан мисол ва масалалар тўплами. “ТУРОН-ИҚБОЛ” Тошкент2005, 4-8 б.
5. Хакимов А.А. и др. Связующее для угольного брикета и влияние его на дисперсный состав // Universum: химия и биология. – 2020. – №. 6 (72).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ 2-ХЛОРЭТИЛФОСФОНАТА МОЧЕВИНЫ

Абдурахманов Улугбек Курганбаевич

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

PHYSICAL AND CHEMICAL STUDY OF THE EDUCATION PROCESS 2-CHLOROETHYLPHOSPHONATE UREA

Ulugbek Abduraxmanov

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

АННОТАЦИЯ

Изучена политермическая диаграмма растворимости тройной системы 2-хлорэтилфосфоновая кислота – мочевины – вода в широком температурном и концентрационном интервале. На основе политерм растворимости бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма системы. На политермической диаграмме растворимости разграничены поля кристаллизации льда, мочевины, 2-хлорэтилфосфоновой кислоты и соединения $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$.

ABSTRACT

The polythermal diagram of the solubility of the ternary system 2-chloroethylphosphonic acid – urea – water in a wide temperature and concentration range has been studied. On the basis of the solubility polytherms of binary systems and internal sections, a polythermal diagram of the system is constructed. On the polythermal solubility diagram, the fields of crystallization of ice, urea, 2-chloroethylphosphonic acid, and the compound $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ are distinguished.

Ключевые слова: дефолиант, политерма растворимости, мочевины, 2-хлорэтилфосфоновая кислота, 2-хлорэтилфосфонат мочевины.

Keywords: defoliant, solubility polytherm, urea, 2-chloroethylphosphonic acid, 2-chloroethylphosphonate urea.

На сегодняшний день первостепенной задачей технического прогресса в хлопководстве является механизированная уборка урожая, а для успешной работы хлопкоуборочных машин хлопчатник должен быть обезлиствлен при помощи химических препаратов (дефолиантов) [2].

Для создания новых малотоксичных дефолиантов, обуславливающих широкое практическое применение и отличающихся высокой эффективностью, необходимо дешевое и недефицитное сырье [1].

Согласно современным представлениям о гормональной регуляции опадения листьев, этилен – главный эндогенный активатор этого процесса. Поэтому более перспективным представляется использование в качестве дефолиантов соединений, способных разлагаться в растениях с образованием этилена. К таким продуцентам этилена относится 2-хлорэтилфосфоновая кислота.

В этом аспекте определенный интерес представляют синтез и разработка дефолиантов на основе 2-хлорэтилфосфоновой кислоты.

Наличие мочевины в составе дефолианта позволяет уменьшить его норму расхода, снизить «жесткость» действия. Кроме того, мочевины может служить

дополнительной внекорневой подкормкой, способствующей лучшему и усиленному оттоку питательных элементов в плодовые органы, в результате чего повышаются урожайность хлопчатника, его сортность, маслянистость семян и улучшается качество хлопковолокна [3; 5–7].

В свете вышеизложенного целью настоящей работы является создание физико-химических основ синтеза и технологии получения малотоксичных, высокоэффективных дефолиантов на основе 2-хлорэтилфосфоновой кислоты и мочевины.

Для характеристики поведения исходных компонентов при их совместном присутствии в широком концентрационном и температурном интервале изучена система 2-хлорэтилфосфоновая кислота – мочевины – вода.

Изучением бинарной системы 2-хлорэтилфосфоновая кислота – вода, входящей в состав исследуемой тройной системы, установлено, что политермическая кривая ее растворимости состоит из ветвей кристаллизации исходных компонентов, пересекающихся в криогидратной точке при $-47,0^\circ\text{C}$ и $50,4^\circ\text{C}$ 2-хлорэтилфосфоновой кислоты. На диаграмме плавкости системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ выявлены линии ликвидуса мочевины, 2-хлорэтилфосфоновой

кислоты и нового соединения $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$. Линия ликвидуса образующегося соединения большая и проходит через явный максимум, соответствующий 29,73 % карбамида при 22,4 °С (дистектическая точка плавления).

Растворимость в системе $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ изучена с помощью семи внутренних разрезов от температуры полного замерзания (–47,8 °С) до 80 °С. На политермической диаграмме разграничены поля кристаллизации льда, мочевины, 2-хлорэтилфосфоновой кислоты и соединения $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$, для которых определены температурные и концентрационные пределы существования (рис. 1). Поля сходятся в двух узловых точках, отвечающих кристаллизации трех различных твердых фаз (табл. 1).

На политермической диаграмме через каждые 10 °С нанесены изотермы растворимости. Для уточнения координат узловых точек системы построены ее проекции на соответствующие водные стороны концентрационного треугольника.

Согласно диаграмме растворимости изученной системы соединение $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ конгруэнтно растворяется в воде, образование его в системе происходит в интервале температур –47,8–22,4 °С. Минимальная концентрация мочевины, вызывающая образование 2-хлорэтилфосфоната мочевины в системе, – 0,9 %. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой плавления 22,4 °С.

Рисунок 1. Политермическая диаграмма растворимости системы 2-хлорэтилфосфоновая кислота – мочевина – вода

Изучена растворимость 2-хлорэтилфосфоната мочевины в воде. Установлено, что вещество растворимо в воде при любых соотношениях и при 0, 10, 20 °С соответственно составляет 77,3; 84,5 и 97,5 %. Соединение идентифицировано химическим, рентгенофазовым, дериватографическим и ИК-спектроскопическим методами анализа.

Химический анализ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ дал следующие результаты.

Найдено, масс.% С – 11,33 %; Н – 5,48 %; N – 13,51; Cl – 17,31.

Вычислено, масс.% С – 11,60 %; Н – 4,90 %; N – 13,70; Cl – 17,35.

Таблица 1.

Двойные и тройные узловые точки системы 2-хлорэтилфосфоновая кислота – мочевины – вода

Состав жидкой фазы, масс. %			Температура кристаллизации, °С	Твердая фаза
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$	H_2O		
8,4	91,6	–	19,6	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$
4,6	76,3	19,1	6,3	То же
1,9	58,7	39,4	–21,9	То же
1,2	51,6	47,2	–47,8	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 + \text{Лед}$
–	50,6	49,4	–47,0	Лед + $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$
1,4	49,4	49,2	–46,3	Лед + $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$
16,0	48,6	35,4	–42,0	То же
33,2	32,4	34,4	–40,5	Лед + $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$
33,2	33,2	33,6	–37,8	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$
33,4	39,8	26,8	–21,8	То же
33,6	53,0	13,4	3,8	То же
34,0	66,0	–	21,7	То же
33,1	26,6	40,3	–23,2	Лед + $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
33,0	19,9	47,1	–18,4	То же
32,8	6,8	60,4	–13,5	То же
32,0	–	68,0	–11,2	То же

Данные рентгенографических исследований подтверждают образование указанного соединения, характеризующегося собственными дифракционными рефлексами, не характерными для составляющих структурных частей соединения (рис. 2).

Термические свойства 2-хлорэтилфосфоната мочевины существенно отличаются от свойств составляющих ее компонентов наличием ряда эндотермических эффектов на кривой нагревания (рис. 3).

Рисунок 2. Рентгенограммы: 1. $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$; 2. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$

Рисунок 3. Дериватограммы:
1. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$; 2. $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$

Эндотермический эффект при 22,4 °С не связан с потерей массы и соответствует конгруэнтному плавлению соединения. Эндотермические эффекты, наблюдаемые при 118 и 196 °С, отвечают разложению соответственно 12,0–8,0 % вещества. А при 318 °С убыль массы составляет 34,7 %. Дальнейшее разложение соединения и продуктов его распада продолжается до 660 °С. Процесс не характеризуется ярко выраженными температурными эффектами на кривой нагревания. Общая потеря массы по ТГ дериватограммы составляет 77,3 %.

По данным ИК-спектроскопических исследований, спектры мочевины и 2-хлорэтилфосфоновой кислоты содержат все присущие им полосы валентных и деформационных колебаний и согласуются с литературными [4]. В ИК-спектре $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ наблюдается смещение полос валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ группы в низкочастотную область на 10–35 см^{-1} по сравнению со спектром тетрагональной мочевины (рис. 4).

Рисунок 4. ИК-спектры:
 1. $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$; 2. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$

Положение частоты группы (NH_2) изменяется незначительно. Полосы поглощения $\nu_s(\text{PO}_3\text{H})_2$ и $\nu_{as}(\text{PO}_3\text{H})_2$ соответствуют 965 и 1115 cm^{-1} , которые также сдвинуты в сторону низкочастотной области на $10\text{--}15 \text{ cm}^{-1}$ по сравнению со спектром свободной молекулы 2-хлорэтилфосфоновой кислоты.

В спектре соединения происходит расщепление полос поглощения валентных колебаний связей (CN) на компоненты. Появление высокочастотных компонентов ($1485\text{--}1490 \text{ cm}^{-1}$) обусловлено удлинением связи C-N в результате присоединения протона к атому кислорода. Такое изменение колебательных частот молекулы соединения свидетельствует о наличии связи между 2-хлорэтилфосфоновой кислотой и мочевиной за счет протонирования CO -группы. С учетом данных химического и физико-химических анализов структуру 2-хлорэтилфосфоната мочевины можно предполагать в следующем виде:

С учетом вышеизложенного разработан способ получения 2-хлорэтилфосфоната мочевины. Согласно диаграмме растворимости тройной системы 2-хлорэтилфосфоновая кислота – мочевины – вода образующееся в ней конгруэнтно растворимое соединение $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ относится к хорошо растворимым в воде веществам, практически смешивающимся с растворителем при любых соотношениях. Кроме того, 2-хлорэтилфосфонат мочевины имеет низкую температуру плавления, с водой образует пересыщенные растворы, склонные к переохлаждению, что затрудняет кристаллизацию соединения из водного раствора.

Поэтому предложено получение $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ из безводной среды. В плав 2-хлорэтилфосфоновой кислоты при постоянном перемешивании вводят мочевины при $75\text{--}80^\circ\text{C}$ с мольным соотношением компонентов $1:1$. После получения гомогенного расплава охлаждением выделяют кристаллический продукт с температурой плавления $22,4^\circ\text{C}$.

Полученное соединение 2-хлорэтилфосфоната мочевины предложено в качестве дефолианта хлопчатника. Определена дефолирующая активность, оптимальные нормы расхода на единицу посевной площади.

Список литературы:

1. Абдурахманов У.К. Физико-химическое изучение системы из мочевины, фосфорной кислоты и монохлорацетата // Экономика и социум. – 2020. – № 11 (78).
2. Абдурахманов У.К., Холбоев Ю.Х. Фазовые равновесия в водных системах из трихлорацетата и тиомочевины // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. – 2020. – № 9 (75) / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10683>.
3. Абдурахманов У.К. Синтез дефолиантов на основе карбамида, тиокарбамида, аммиака, 2-хлорэтилфосфоновой, фосфорной, моно- и трихлоуксусных кисл.: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – 1991.
4. Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений. – М.: Наука, 1977. – С. 85.
5. Дефолианты и десиканты хлопчатника серии УДМ. – Ташкент: ФАН, 1987. – 40 с.

6. Состав для дефолиации хлопчатника // Патент СССР. № 843910. 1981 / Набиев М.Н., Тухтаев С., Кучаров Х. [и др.].
7. Холбоев Ю.Х., Абдурахманов У.К., Махсумов А.Г. N^I-триптофанило-N^{IV}-глицинило-N^{II}, N^{III}-гексано-бис-(мочевина), обладающий активностью ростостимулятора растений // Universum: химия и биология. – 2020. – № 9 (75) / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/ni-triptofanilo-niv-glitsinilo-niii-geksano-bis-mochevina-obladayuschiy-aktivnostyu-rostostimulyatora-rasteniy> (дата обращения: 17.04.2021).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ МУЛЛИТА ИЗ КАОЛИНИТА

Жалилов Абдухалил

канд. техн. наук, доцент,
 Ташкентский химико-технологический институт,
 Республика Узбекистан, г. Ташкент
 E-mail: anortit1947@mail.ru

Эшбуриев Турсунали Насруллаевич

ст. преп.,
 Ташкентский химико-технологический институт,
 Республика Узбекистан, г. Ташкент
 E-mail: tursunalihim@mail.ru

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF MULLITE FORMATION FROM KAOLINITE

Abdukhalil Jalilov

Candidate technical of Science, associate professor,
 Tashkent Institute of Chemical Technology,
 Republic of Uzbekistan, Tashkent

Tursunali Eshburiev

Senior lecturer,
 Tashkent Institute of Chemical Technology,
 Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье приводятся данные при температурном интервале 298-1700°K с использованием термодинамических констант – стандартной энтальпии, изобарных потенциалов и теплоемкостей некоторых соединений, участвующих в реакциях. Рассчитав значение ΔG^0 определено формирование муллита, при этом установлено то, что для образования одной элементарной ячейки муллита необходимо четыре элементарных ячейки каолинита. Это значение может выражено общей формулой $4 \cdot n$ каолинит $\rightarrow n \cdot$ муллит.

ABSTRACT

The article provides data for a temperature range of 298-1700°K using thermodynamic constants - standard enthalpy, isobaric potentials and heat capacities of some compounds participating in the reactions. By calculating the value ΔG^0 , the formation of mullite is determined, while it is established that for the formation of one unit cell of mullite, four unit cells of kaolinite are required. This value can be expressed by the general formula $4 \cdot n$ kaolinite $\rightarrow n \cdot$ mullite.

Ключевые слова: термодинамический устойчивости, изобарно-изотермический потенциал, теплоёмкость соединения, теплота образования, кварц, глинозём, каолин, каолинит, муллит, элементарной ячейки, твердофазных реакций.

Keywords: thermodynamic stability, isobaric-isothermal potential, compound heat, heat of formation, quartz, alumina, kaolin, kaolinite, mullite, unit cell, solid-phase reactions.

Введение. В последнее время термодинамический анализ последовательно протекающих твердофазных реакций все чаще и чаще используется для решения различных вопросов устойчивости отдельных фаз и соединений, а также установления наиболее общих закономерностей протекания твердофазных реакций. Основы термодинамического подхода к изучению твердофазных реакций заложены Тимманом. Им было показано, что реакция химического взаимодействия двух кристаллических веществ теоретически протекает в сторону выделения тепла, и что равновесие может наступить лишь при опреде-

ленных условиях. Для изучения реакции в силикатных системах с достаточным приближением можно пользоваться законом термодинамики. В связи изучение системы $Al_2O_3 - SiO_2$ является важным как в теоретическом, так и в практическом отношении, поскольку именно эта система лежит в основе большинства технологических процессов силикатных производств.

Объекты и методы исследования. Для решения этих задач использован метод термодинамических функций в зависимости от наличия термодинамических данных (табл. 1), приводимых

Мчедлов-Петросяном и Вольдбаумом [1,2,3,4], в результате была рассчитаны изобарно-изотермические потенциалы образования соединения муллита из каолинита в температурном интервале 298-1700 °К.

Для выявления термодинамической устойчивости муллита был проведен анализ по составам для соотношений $Al_2O_3 - SiO_2 = 1:1$ и $3:2$. Установлено, что при соотношении $Al_2O_3 - SiO_2 = 1:1$ образование муллита более предпочтительно, начиная с температуры 780°К и выше. При соотношении $Al_2O_3 - SiO_2 = 3:2$ образование муллита становится более предпочтительным выше температуры 500°К.

Как было установлено выше, формирование одной элементарной ячейки муллита происходит из

четырёх элементарных ячеек метакаолинита. Достоверность такого механизма образования структуры муллита была проверена термодинамическим анализом.

С этой целью нами был рассчитан с привлечением доступных термодинамических констант изобарно-изотермический потенциал образования муллита из каолинита в температурном интервале 298-1700°К и определена стабильность муллита (таблица 1).

Для произведения расчета образования муллита были взяты реакции с последовательным увеличением числа молекул каолинита. Реакции, протекающие при синтезе муллита из каолинита, можно представить следующими уравнениями:

Таблица 1.

Стандартные энтальпии, изобарные потенциалы и теплоемкости некоторых соединений

Формулы соединений	Теплота образования из элементов ΔH_{298}^0 ккал/моль	Изобарный потенциал образования из элементов ΔG_{298}^0 ккал/моль	$C_p = f(T)$		
			a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$
SiO_2	217,75	204,75	11,22	8,2	-2,7
Al_2O_3	399,1	376,8	27,43	3,06	-8,47
$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	617,45	-	39,30	8,04	-11,02
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1638,1	1543,93	115,9	11,2	-37
$Al_2O_3 \cdot SiO_2$	792,2	741,11	57,47	35,3	-7,87
$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	989,64	907,7	57,47	35,3	-7,87
$2H_2O$	57,8	54,6	7,17	2,56	0,08

Чтобы установить предпочтительность протекания этих реакций, рассчитывали величину изменений изобарно-изотермического потенциала ΔG^0 .

Результаты и их обсуждение. Следует отметить, что образование соединений, наиболее благоприятных с точки зрения структуры и кинетических

факторов, является одновременно с термодинамической точки зрения наиболее предпочтительным; первичным будет соединение, образующееся с наиболее отрицательным значением ΔG^0 .

Порядок расчета для первой реакции.

1. Определяем энтальпию реакции при 298°К:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum \Delta H_{298}^0 \text{ прод.} - \sum \Delta H_{298}^0 \text{ исх. вещ.} = \Delta H_{298}^0(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) + \Delta H_{298}^0(4SiO_2) + \Delta H_{298}^0(H_2O) - \Delta H_{298}^0(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O) = 1638 + 871 + 116 - 2969 = -344 \text{ ккал/моль}$$

Определяем изменение изобарно-изотермического потенциала реакции при 298°К:

$$2. \Delta G_{298}^0 = \sum \Delta G_{298}^0 \text{ прод.} - \sum \Delta G_{298}^0 \text{ исх. вещ.} = \Delta G_{298}^0(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) + \Delta G_{298}^0(4SiO_2) + \Delta G_{298}^0(2H_2O) - \Delta G_{298}^0[3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)] = 1544 + 819 + 109 - 2723 = -251 \text{ ккал/моль}$$

3. Определяем уравнение изменение теплоемкости в зависимости от температуры реакции:

$$\Delta G_{298}^0 = \sum \Delta G_{298}^0 \text{ прод} - \sum \Delta G_{298}^0 \text{ исх. вещ.}$$

выражая его в виде $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}$

$$\begin{aligned} \text{а) } \Delta a &= \sum \Delta a \text{ прод} - \sum \Delta a \text{ исх. вещ.} = \\ &\Delta a_{(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)} + \Delta a_{(4SiO_2)} + \Delta a_{(2H_2O)} - \\ \Delta a_{[3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)]} &= 115,9 + 44,9 + 14,3 - \\ &172,4 = -2,7 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{б) } \Delta b &= \sum \Delta b \text{ прод} - \sum \Delta b \text{ исх. вещ.} = \\ &\Delta b_{(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)} + \Delta b_{(4SiO_2)} + \Delta b_{(2H_2O)} - \\ \Delta b_{[3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)]} &= 11,2 + 32,8 + 5,1 - 105,9 = \\ &-56,8 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{с) } \Delta c &= \sum \Delta c \text{ прод} - \sum \Delta c \text{ исх. вещ.} = \\ &\Delta c_{(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)} + \Delta c_{(4SiO_2)} + \Delta c_{(2H_2O)} - \\ \Delta c_{[3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)]} &= -37 - 10,8 + 0,2 + 23,6 = \\ &-24,0 \end{aligned}$$

Уравнение изменения теплоемкости имеет вид

$$\Delta C_p = -2,7 - 56,8 T - 24,0 T^{-2}$$

4. Интегрируя полученное уравнение теплоемкости и подставляя в него ΔH_{298}^0 и $T = 298$, определяем постоянную интегрирования ΔH_0 :

$$\begin{aligned} \Delta H_0 &= \Delta H_{298}^0 - \Delta a \cdot 298 - \frac{1}{2} \Delta b (298)^2 + \Delta c (298)^{-1} \\ &= \Delta H_{298}^0 + 2,7 \cdot 298 + 113,6 \cdot 10^{-3} \cdot \\ &\cdot 298^2 - 24,0 \cdot 10^5 \cdot 298^{-1} \\ &= -344 + 805 - 8053 \\ &= -7592 \text{ ккал/моль} \end{aligned}$$

5. Выражаем ΔG^0 реакции для любой температуры уравнением:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0 + \Delta a \cdot T \cdot \ln T - \frac{1}{2} \Delta b \cdot T^2 - \frac{1}{2} \Delta c \cdot T^{-1} + yT$$

где y – вторая константа интегрирования.

6. В найденное уравнение подставляем $T = 298^\circ\text{K}$, ΔG_{298}^0 и ΔH_0 и определяем постоянную y из уравнения

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= \Delta H_0 + \Delta a \cdot 298 \cdot \ln T \cdot 298 - \frac{1}{2} \Delta b \cdot 298^2 - \frac{1}{2} \Delta c \cdot \\ &\cdot 298^{-1} + yT \\ &= -7592 + 2,7 \cdot 298 \cdot 4,7 + \frac{1}{2} 56,8 \cdot \\ &\cdot 10^{-3} \cdot 298^2 + \frac{1}{2} 24,0 \cdot 10^5 \cdot 298^{-1} \\ &+ y298. \\ -15148 &= 298y, y = -50,5 \end{aligned}$$

7. Зная ΔH_0 и y , составляем уравнение зависимости изобарно-изотермического потенциала от температуры

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= \Delta H_0 + \Delta a \cdot 298 \cdot \ln T \cdot 298 - \frac{1}{2} \Delta b \cdot 298^2 - \frac{1}{2} \Delta c \cdot \\ &\cdot 298^{-1} + yT \\ &= -7592 + 2,7 \cdot T \cdot \ln T + 28,6 \cdot \\ &\cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 12,0 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + yT \\ &= -50,5T \end{aligned}$$

8. По вышеприведенному уравнению рассчитываем значения реакции в интервале температур $298 \div 1700^\circ\text{K}$.

Рассчитав значения ΔG^0 вышеприведенной методике, определили уравнения зависимости изменения изобарно-изотермического потенциала от температуры указанных реакций:

$$\begin{aligned} \text{I. } \Delta G_T^0 &= -7592 + 2,7T \cdot \ln T + 28,6 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 12,0 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + yT = -50,5T \\ \text{II. } \Delta G_T^0 &= -15184 + 5,4T \cdot \ln T + 57,2 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 24,0 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + yT = -101T \\ \text{III. } \Delta G_T^0 &= -42350 + 76,1T \cdot \ln T + 57,8 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 38,0 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + yT = -515T \\ \text{IV. } \Delta G_T^0 &= -56587 + 100,8T \cdot \ln T + 75,2 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 39,2 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + yT = +613T \\ \text{V. } \Delta G_T^0 &= -30368 + 10,8T \cdot \ln T + 114,4 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 48,0 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + yT = +202T \\ \text{VI. } \Delta G_T^0 &= -84700 + 152,2T \cdot \ln T + 115,6 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 76,0 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + yT = +1030T \end{aligned}$$

В таблице 2 приведены значения ΔG^0 этих реакций при различных температурах.

Таблица 2.

Значение изобарно – изотермических потенциалов

№ реакции	значения ΔG^0 реакций, ккал при различных температурах, $^\circ\text{K}$							
	298	500	700	900	1100	1300	1500	1700
I	-15	-22	-28	-33	-27	-24,8	-24,5	-19,6
II	-30	-44	-56	-66	-54	-49,6	-49,0	-39,6
III	-115	-252	-530	-1064	-1654	-2296	-2580	-3026
IV	-28	-59	-108	-223	-696	-1023	-1293	-1732
V	-60	-88	-112	-132	-108	-100	-98	-79,2
VI	-230	-504	-1060	-2128	-3308	-4592	-5160	-6052

Анализируя данные таблице 2, можно отметить, что по величине изменения изобарно-изотермических потенциалов наиболее благоприятны реакции (III и VI), так как они отличаются более высокими отрицательными значениями ΔG^0 во всем интервале рассмотренных температур.

Заключение. Высокие отрицательные значения ΔG^0 в реакциях (III и VI) свидетельствуют также об окончательном формировании одной и двух

элементарных ячеек муллита, что подтверждается теоретическим обоснованием механизма образования муллита.

При этом установлено, что для образования одной элементарной ячейки муллита (две формульные единицы) необходимо четыре элементарных ячейки каолинита (8 формульных единиц), что может быть выражено общей формулой $4 \cdot n$ каолинит $\rightarrow n \cdot$ муллит.

Список литературы:

1. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408с.
2. Иванов П.П. Термодинамическое моделирование энергетических установок с твердооксидным топливным элементом / П.П. Иванов // Теплофизика высоких температур. – Москва, 2011. – Т.49. – № 4. – С. 627 – 623.
3. Энгельшт В.С. Термическое взаимодействие известняка и кремнезема / В.С.Энгельшт, В.Ж Мураталиева // Теплофизика высоких температур. – Москва, 2013. –Т. 51. –№ 6. – С. 848-854.
4. Энгельшт В.С. Экзотермический эффект при взаимодействии оксидов кальция и кремния / В.С.Энгельшт, В.Ж Мураталиева //Теплофизика высоких температур. – Москва, 2013. –Т. 51. –№ 5. –С. 717-723.

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

DOI - 10.32743/UniChem.2021.83.5.11639

ПЕРСПЕКТИВЫ РЕГЕНЕРАЦИИ И ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДЕЗАКТИВИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА CaA-U В НОВЫЕ АДсорБЕНТЫ

Ялгашев Элмурод Яхшибой ўгли

мл. науч. сотр.,
Узбекский химико-фармацевтический научно-исследовательский институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: chemyalgashev@mail.ru

Мансурова Малохат

канд. хим. наук, ст. науч. сотр.,
Узбекский химико-фармацевтический научно-исследовательский институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Исаева Нурхон Фархатовна

канд. хим. наук,
Центр передовых технологий при Министерстве Инноваций,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Шерматов Бобомирза Эшбаевич

канд. техн. наук,
главный специалист СП «Enter Engineering Pte.ltd»,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: babamurza.shermatov@ent-en.com

PROSPECTS FOR THE REGENERATION AND DEEP PROCESSING OF DEACTIVATED
CaA-U ZEOLITE INTO NEW ADSORBENTS**Elmurod Yalgashev**

Junior Researcher, Uzbek Chemical and Pharmaceutical Research Institute,
Uzbekistan, Tashkent

Malokhat Mansurova

PhD in Chemistry, Senior Researcher, Uzbek Chemical and Pharmaceutical Research Institute,
Uzbekistan, Tashkent

Nurkhon Isaeva

PhD in Chemistry,
Center for Advanced Technologies under the Ministry of Innovation
Uzbekistan, Tashkent

Bobomirza Shermatov

Candidate of Technical Sciences, Chief Specialist company «Enter Engineering Pte.ltd»,
The Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены вопросы рационального использования цеолита CaA-U, утратившего адсорбционную способность в процессе осушки природного газа из-за накопления углеродистых отложений. Методами рентгенофазового и термогравиметрического анализов доказана целесообразность термоокислительной регенерации вне адсорбера большей части отработанного цеолита. Терморегенерированная цеолитная крошка рекомендована для удаления воды из отработанных масел.

ABSTRACT

In this article considered the issues of rational use of CaA-U zeolite, which has lost its adsorption capacity in the process of drying natural gas due to the accumulation of carbonaceous deposits. Using the methods of X-ray phase analysis and thermogravimetric analysis, the expediency of thermo-oxidative regeneration outside the adsorber of most of the spent zeolite has been proved. Thermoregenerated zeolite chips are recommended for removing water from waste oils.

Ключевые слова: газопереработка, сорбенты, цеолит, CaA, регенерация, насыпная плотность, динамическая активность.

Keywords: gas processing, sorbents, zeolite, CaA, regeneration, bulk density, dynamic activity.

Введение. Синтезу и использованию разнообразных цеолитов в сорбционных процессах посвящено множество научных исследований и прикладных работ. Неослабевающий интерес к сорбентам этого типа обусловлен широкой областью применения, способностью сохранять свою активность и селективность в течение продолжительного времени, а также восстанавливать свои свойства путем окислительной регенерации непосредственно в промышленных адсорберах [1-3]. Все же через несколько лет, в зависимости от конкретных условий эксплуатации, подобная регенерация не позволяет полноценно улучшить утраченную адсорбционную емкость и возникает необходимость замены отработанных адсорбентов [4]. Традиционные технологии производства цеолитов основаны на использовании дорогостоящих реагентов (глинозем, гидроксид алюминия, силикат-глыба, жидкое стекло, едкий натр) [5]. Отсутствие бокситового сырья и, соответственно производства гидроксида алюминия, делают нефте-газоперерабатывающую промышленность Узбекистана зависимой от импорта цеолитов.

В настоящее время с целью снижения себестоимости цеолитов и расширения сырьевой базы их производства все шире используются отходы и полупродукты других производств, а также альтернативные виды исходного сырья. Вопросы повторного использования отработанных цеолитов требуют решения не только исходя из сокращения расхода валюты на импорт, но и являются определяющими при обеспечении экологической безопасности промышленных регионов. Общеизвестно, что основным источником опасности для населения и природной среды являются незамкнутые техногенные потоки вещества, создаваемые хозяйственной деятельностью, что приводит к нарушению биосферного равновесия [6]. Только предприятия Узбекистана ежегодно пополняют отвалы 600-700 тоннами отходов цеолитов различного типа, в том числе отравляющими атмосферу серосодержащими соединениями.

Инновационный подход к использованию такого типа токсичных неиспользуемых веществ, отнесенных к IV и V классам опасности [7], подразумевает два основных направления вторичного применения, которые позволят сократить пространство для их размещения и хранения, а также обеспечить ряд отраслей экономики эффективными сорбционными материалами.

Первое – это многоцелевая безопасная утилизация отработанных цеолитов, необратимо утратив-

ших комплекс потребительских характеристик, необходимых в первоначальном процессе, но обладающих рядом полезных свойств для последующего применения в других областях промышленности [8]. Например, благодаря лучшей сорбционной способности, по сравнению с промышленным активированным углем КАД-иодный, адсорбенты, полученные из цеолитов отработанных в процессах нефтепереработки, могут быть использованы для извлечения и концентрирования токсичных элементов (As, Pb, Hg) при очистке сточных вод [9]. После регенерации, включающей очистку от механических примесей и десорбцию влаги, отработанный цеолит типа NaX Оренбургского газохимического комплекса, был использован при производстве бетонов и асфальтовых смесей [7]. Показано также, что переработанные таким образом адсорбенты, перспективны в практике выращивания сельскохозяйственной птицы. Положительный эффект от добавок отработанных цеолитов при производстве строительных материалов обусловлен спецификой их пористой структуры, которая позволяет связывать большие количества CaO, SO₃ в известковых и известково-гипсовых системах. В результате разложение цеолитов на гидросульфалоуминаты и гидросиликатный гель происходит гораздо быстрее, чем других алюмосиликатов, что улучшает качество цементных композиций [10]. Отработанный цеолит (измельченный в шаровой мельнице), являющийся отходом от установок сероочистки газов предложено применять в качестве обезвреживающего адсорбента в процессе утилизации нефтяного шлама в прочный экологически безопасный органоминеральный строительный материал, устойчивый к агрессивной окружающей среде [11]. Второе направление предусматривает разработку эффективной технологии регенерации отработанных цеолитов уже вне промышленных адсорберов в специальном оборудовании, с последующим возвратом в первоначальный процесс, а также поиск путей рациональной утилизации остатков цеолитной крошки [12-15]. Выбор направления использования отработанных цеолитов, безусловно, зависит от степени сохранности кристаллической структуры и физико-механических характеристик исследуемого вторичного сырья.

Методика эксперимента

Исследованы образцы цеолитного сорбента CaA-U, отработанные в процессе осушки природного газа на Шуртанском ГХК, отобранные из отвалов вне предприятия. Фазовый состав представительных

проб образцов определяли на дифрактометре Дрон-3. Потери веса при прокаливании исследовали с помощью дериватографа Heson HS-TGA-103 в интервале температур 25- 650 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. Общее содержание углерода в составе коксообразных отложений определяли, классическим методом путем сжигания навески пробы массой 1 г в кварцевой трубке в потоке кислорода при 900 °С и последующим поглощением CO₂ в колонке с натронным асбестом. Анализ газов регенерации осуществляли хроматографически.

Условия термоокислительной регенерации максимально имитировали режим во вращающейся трубной печи производительностью 1000 т/год, по разработанному в УзКФИТИ способу для десорбционно-окислительной регенерации цеолитов, отработанных на промышленных установках сероочистки природного газа [13]. Технология регенерации дезактивированных образцов СаА-У предусматривает осуществление десорбции углеводородной составляющей, слабо связанной с адсорбентом, в токе инертного газа при умеренной температуре и плавное увеличение содержания кислорода для обеспечения выгорания коксообразных отложений при температуре не выше 550 °С. Цеолитную крошку,

из-за малых размеров не пригодную для вторичного использования в адсорбционных процессах, измельчали до порошкообразного состояния, смешивали с каолином в качестве связующего и разбавленной азотной кислотой, подбирая соотношение компонентов до получения пластичной массы. Формовкой оптимального варианта массы экструзией, с последующей сушкой и прокаливанием экструдатов, получали гранулированный адсорбента. Его адсорбционные свойства, также, как и эффективность термоокислительной обработки стационарного слоя адсорбента азотно-кислородной смесью переменного состава, оценивали по изменению значения точки росы сравнительно со свежим цеолитом.

Результаты эксперимента и их обсуждение

С целью оценки качества вторичного сырья ряд представительных проб (по 1 кг каждая), отобранных в отвалах ШГХК, фракционировали на ситах с различным размером ячеек (таблица 1). Как следует из приведенных данных, целые гранулы СаА-У диаметром 3,2 и 1,6 мм составляли от 60,35 до 90,25 % и вполне удовлетворяли критерию прочности (таблица 2).

Таблица 1.

Гранулометрический состав отработанного СаА-у

Номер пробы при рассеве	Содержание частиц на ситах различного размера; %					
	>3	3,0÷2,5	2,5÷1,6	1,6÷0,315	0,315÷0,16	≤0,16
Проба №1	46,23	1,22	39,47	10,53	2,15	0,40
Проба №2	20,07	3,53	48,94	25,25	1,54	0,67
Проба №3	36,56	1,86	27,11	27,96	4,86	1,65
Проба №4	30,23	2,42	27,70	37,25	0,68	1,72
Проба №5	52,87	1,51	35,87	8,46	0,37	0,92

Таблица 2.

Физико-химические и адсорбционные свойства адсорбентов

Наименование показателей	Свежий	Отработанный		Регенерированный		Полученный на основе фракции 1,6÷0,315	
	Диаметр гранул адсорбента; мм						
	3,2	3,2	1,6	3,2	1,6		1,6
Прочность на раздавливание по торцу; кг/мм²	14,2	9,36	8,8	9,76	8,8	11,9	
Насыпная плотность; г/см³	0,8	0,88	0,88	0,69	0,69	0,77	
Суммарный объем пор; см³/г	0,46	0,40	0,33	0,39	0,35	0,31	
Удельная поверхность; м²/г	240,0	145,5	136,1	220,0	220,0	230,0	
Динамическая активность по гептану; мг/см³	57,5	39,4	50,8	55,0	47,2	55,1	
Статическая емкость по парам воды; мг/см³	150,0	125,6	115,7	141,4	143,5	51,4	
Динамическая активность по парам воды; мг/см³	110,2	77,0	93,0	107,5	110,0	37,7	
Точка росы; °С	-60	-23	-27	-52	-54	-56

Рисунок 1. Дифрактограммы: 1 – свежего цеолита СаА-У; 2 – нового цеолитного адсорбента, синтезированного из крошки отработанного СаА-У и каолина

Как следует из рисунка 1, в дифрактограмме свежего цеолита СаА-У наблюдаются практически все линии, соответствующие кристаллической

форме соединения $\text{Ca}_6(\text{AlSiO}_6)_{12} \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$ (согласно картотеке ASTM), то есть цеолиту СаА, частично перекрывающиеся очень близкими линиями от $(\text{NaAlSiO}_6)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$.

Однако, соотношение интенсивности линий сильно отличалось от характерных для классической формы цеолитов типа СаА и NaA. В дифрактограмме чистого цеолита СаА максимальную интенсивность имеет линия, соответствующая межплоскостному расстоянию $d=12.2 \text{ \AA}$, относительно которой две другие характеристичные линии (подчеркнуты) с $d=8.66$ и $3.28 \text{ \AA}$ составляют 40 %. В дифрактограмме свежего цеолита СаА-У (рис. 1, дифрактограмма №1) наблюдались следующие линии, отнесенными нами к проявлению соединения $\text{Ca}_6(\text{AlSiO}_6)_{12} \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$: $d=12.2$ (13); 8.65 (16); 7.08 (18); 6.12 (14); 5.48 (28); 5.02 (12); 4.08 (62); 3.93 (33); 3.696 (77); 3.276 (98); 2.977 (100); 2.876 (46); 2.74 (27); 2.614 (55); 2.502 (44); 2.452 (24); 2.359 (20); 2.237 (10); 2.166 (36); 2.14 (16); 2.103 (19); 2.074 (13); 2.04 (36); 1.914 (14); 1.89 (35) $\text{\AA}$. * Здесь и далее после значения межплоскостного расстояния – d в скобках указана относительная интенсивность наблюдаемых линий в процентах от наиболее интенсивной линии наблюдаемой в дифрактограмме.

В отработанных образцах цеолита СаА-У линии с $d=3.349$ (100); 2.12 (8); 2.083 (11); $2.023 \text{ \AA}$ на дифрактограмме №3 рисунка 2 позволяют идентифицировать графитизированный углерод. При этом степень зауглероживания порошкообразной фракции отработанного СаА-У, была намного выше, чем крупной крошки или целых гранул, в дифрактограмме №2 которых, лишь две линии с $d=3.345$ (47) и 1.97 (5) $\text{\AA}$ можно отнести к кристаллической модификации углерода. В дифрактограммах термообработанных образцов линии углерода полностью исчезали.

В дифрактограммах (рис. 2) как отработанных, так и терморегенерированных адсорбентов также присутствовало большинство линий, соответствующих $\text{Ca}_6(\text{AlSiO}_6)_{12} \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$ с $d=12.2$; 7.08 ; 6.12 ; 4.08 ; 3.53 ; 3.39 ; 3.276 ; 2.675 ; и $2.50 \text{ \AA}$, хотя более ярко проявлялись линии от натриевой формы цеолита – $(\text{NaAlSiO}_6)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$. А именно линии с $d=12.3$; 7.11 ; 5.51 ; 4.11 ; 3.714 ; 3.417 ; 3.293 ; 2.987 ; 2.754 ; 2.626 ; 2.515 ; 2.177 ; $1.924 \text{ \AA}$.

Этот факт указывает на сохранение кристаллической структуры цеолитов типа «А», характерной для свежего образца, во время длительной эксплуатации цеолита СаА-У в промышленном адсорбере, его пребывании в отвале и выбранных условий термоокислительной регенерации.

Рисунок 2. Дифрактограммы: 1 – регенерированного цеолита CaA-У, фракция более 0.16 мм; 2 – отработанного цеолита CaA-У, фракция более 0.16 мм; 3 – отработанного цеолита CaA-У, фракция менее 0.16 мм.

Специфической особенностью всех отработанных и регенерированных образцов CaA-У также является очень низкая интенсивность одной из основных линий цеолитов типа «А» с межплоскостным расстоянием 12,2-12,3 Å, по сравнению с остальными характеристическими линиями чистых цеолитов CaA и NaA (рис 1, 2). Появление дополнительных линий, соответствующих различным модификациям кристаллического SiO₂ ($d = 4.36-4.34$; 4.26; 3.417; 3.34; 2.50; 2.45; 2.323; 2.177; 2.107; 2.01; 1.8396; 1.837; 1.81-1.82 Å), а также кальций алюмосиликатам с различным содержанием кристаллизационной воды,

вероятно обусловлено примесными минералами в составе связующего вещества, которое было использовано для промышленного синтеза исходного цеолита CaA-У. Отдельные линии от кальций алюмосиликатов не цеолитной природы: Ca₂Al₂SiO₇·8H₂O ($d = 12.6-12.59$; 6.28; 4.285; 4.18; 4.14; 3.53-3.52; 3.04; 2.875; 2.729; 2.613; 2.489; 2.448; 2.397; 2.368; 2.125; 2.088; 1.89; 1.837 Å), CaAl₂Si₆O₁₈·6H₂O ($d = 7.14(11)$; 4.96(25); 4.14(40); 4.07(10); 3.14(50); 2.332(5); 2.123(5); 1.987(5); 1.783(15) Å) и CaAlSi₂O₈ ($d = 6.56$; 4.70; 4.04; 3.92; 3.78; 3.46; 3.40; 3.26; 3.20-3.199; 3.18;

3.3029; 2.93; 2.89; 2.65 Å) наблюдались в дифрактограммах всех изученных образцов. Однако, в терморегенерированном образце (рис. 2, дифрактограмма № 1) и вновь синтезированном из смеси крошки и каолина (рис. 1, дифрактограмма № 2) среди кальций-алюмосиликатов преобладала безводная кристаллическая модификация – $\text{CaAlSi}_2\text{O}_8$.

В составе вновь синтезированного образца идентифицированы и другие алюмосиликаты. На присутствие алюмосиликата натрия состава $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)$ указывают линии с $d = 3.26$ (22); 3.1 (30); 2.92 (35); 2.83 (22) Å, а набор линий с $d = 6.499$ (30); 4.04 (40); 3.889 (38); 3.64 (35); 3.37 (40); 3.0293 (31) и 2.5146 (45) Å, отнесен исключительно к смешанному натрий-кальциевому алюмосиликату – $0.33\text{NaAlSi}_2\text{O}_8 \cdot 0.66\text{CaAlSi}_2\text{O}_8$.

Анализ результатов исследования

Анализ дериватограмм и состава газов, выделяющихся при прокаливании дезактивированных цеолитов, выявил, что целые гранулы СаА-У, как и их осколки размером более 1,6 мм, содержат преимущественно адсорбированную воду, 70-80 % которой удаляется в начальный период подъема температуры до 200°C. В указанном диапазоне температур при условии дефицита кислорода, общая потеря массы составила 12,4 % масс., из которых на долю легко десорбируемых углеродсодержащих соединений приходилось не более 3 % масс. Основное количество (11,9 %) достаточно прочно адсорбированных углеродсодержащих веществ десорбировалось и выгорало в интервале температур 250-470°C уже в воздушной атмосфере.

Отсюда следует вывод, что основная масса отработанного цеолита СаА-У, согласно данным таблицы 1 не менее 98 %, содержит легко окисляемые коксовые отложения. Потери при прокаливании выше предельной температуры стабильности сорбентов этого типа цеолитов – от 550 до 650 °C едва достигали 0,1% масс. от исходного образца. Содержание сернистых соединений в газах регенерации не превышало 3 – 4 масс. %, в пересчете на SO_2 . Для крупных осколков гранул размером $1,6 \div 0,315$ мм были получены близкие результаты: при нагревании до 200°C испарение физически адсорбированной воды обуславливало 9,8 % потерь от исходной массы образца, а 2,3 % приходилось на десорбцию низкомолекулярных углеводородов. Следует отметить, что углеродсодержащие соединения в крупных осколках окислялись труднее, чем в целых гранулах, и активно выгорали при 330-520 °C с выделением CO и CO_2 с потерей веса в указанном интервале температур 2,9 %.

Аналогичные эксперименты с отсевом фракции менее 0,16 мм показали, что в её составе содержалось не более 6 % легко удаляемой воды, а при нагревании до 200°C практически не десорбировались органические соединения (потеря веса менее 0,5 % масс.). Наиболее интенсивное выгорание углеродсодержащих веществ в составе порошкообразной фракции дезактивированного СаА-У происходило выше 550°C, потеря массы в интервале температур 550-650 °C достигала 4,8 % масс. Данные рентгенофазового анализа

подтверждают этот вывод, поскольку кристаллический углерод с линиями ($d = 3,348$; $2,116$; $2,08$ и $1,96$ Å), как известно, отличающийся от рентгеноаморфных коксообразных отложений высокой термостабильностью [17], однозначно идентифицирован только в составе самой мелкой фракции отработанного СаА-У. Действительно в дифрактограмме порошкообразной фракции линии, соответствующие цеолиту типа «А», отличались меньшей интенсивностью, а количество и интенсивность линий от примесных минералов, наоборот, возрастали. По-видимому, в процессе длительной эксплуатации накопление трудно удаляемых коксообразных отложений с постепенным переходом в графит, происходило, в первую очередь на границе раздела фаз цеолита и связующего. Во время эксплуатации в циклическом режиме «адсорбция-десорбция» при умеренной температуре адсорбированные углеводороды полностью не удалялись, а подвергались термодинамически предопределенному уплотнению [17]. Как следствие, в результате длительной графитизации уплотнений адсорбированных углеводородов в поровом пространстве гранул, постепенно ослаблялась связь между крупными частицами цеолита. Хранение в отвале также способствовало осыпанию «графитизированных прослоек», в совокупности с фрагментами связующих минералов. Поэтому в массе отработанного цеолита образовывалось от 2 до 6 % масс. мелкой крошки, состоящей из осколков гранул и частиц с повышенным содержанием углерода. Эта часть отработанного СаА-У была признана неперспективной для получения нового цеолита. Отсев отработанного цеолита размером 0,16 мм и менее нашел применение в качестве добавки при приготовлении адсорбента защитного слоя [18]. Основной функцией этого адсорбента является поглощение избыточного кислорода из потока сероводородсодержащего газа, поступающего на вторую ступень процесса получения серы по методу Клауса.

Более 60 % отработанного цеолита, приемлемых для дальнейшей эксплуатации размеров (более 1,6 мм), после термоокислительной обработки в удовлетворительной степени восстановили важнейшие физико-химические характеристики (таблица 2) и адсорбционные свойства при поглощении H_2O и H_2S из газовых потоков. Поэтому подлежат регенерации на созданной нами вращающейся печи для регенерации цеолитов, отработанных в процессе сероочистки [14] и последующей эксплуатации в промышленных условиях.

Показана принципиальная возможность использования отхода в виде крошки цеолита (около 35 % от массы отработанного цеолита СаА-У) в качестве сырья для создания нового адсорбента для осушки природного газа. Из таблицы 2 видно, что механическая прочность и удельная поверхность указанного адсорбента вполне соответствуют нормативным показателям для цеолитов и практически не отличаются от образцов регенерированных гранул отработанного СаА-У. Низкая динамическая активность при удалении паров воды, но высокая в поглощении гептана, свидетельствует о формировании достаточно развитой системы мелких пор с гидрофобными свойствами, при малом количестве транспортных пор.

Гидрофобность поверхности пор с радиусом около 2 нм может быть следствием неполного выгорания коксообразных отложений на цеолитной крошке, смешанной с каолином. Планируются дальнейшие исследования для усовершенствования текстуры нового адсорбента с использованием цеолитной крошки путем введения в формовочную массу порообразователей и/или пластификаторов. Характерно, что испытание нового адсорбента в процессе осушки отработанного масла выявило его способность к удалению воды из водно-масляной эмульсии. Количество поглощенной воды достигало 15 % от веса исходного

образца. Поэтому указанный образец рекомендуется в качестве осушителя в процессе регенерации отработанных масел.

Таким образом, найдены варианты практически безотходной технологии переработки цеолита CaA-Y, предусматривающей производство регенерированного цеолита, с динамической активностью, которого уступает свежему не более, чем на 0.5 %. Намечены пути рационального использования цеолитной крошки из разрушенных в процессе эксплуатации гранул CaA-Y.

Список литературы:

1. Omorogie M.O, Babalola J.O. Regeneration strategies for spent solid matrices used in adsorption of organic pollutants from surface water: a critical review//Desalination and water treatment. – 2016. – № 57.–p. 518–544.
2. Melkon Tatliera, Cigdem Atalay-Orala. Crystallization of zeolite A coatings from natural zeolite. Materials research. 2016; 19(6): 1469-1477. Doi: 10.1590/1980-5373-mr-2016-0564
3. LataS., Singh P.K. Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: a review int. J. Environ. Sci. Technol. – 2015. – №12.–с.1461–1478.
4. Сайпуллаев Ф.С., Хайитов Р.Р. Регенерация отработанного синтетического цеолита CaA и его характеристики // Молодой ученый. – 2015. – №8. С. 298-301.
5. Мылтыкбаева Л.А. Технология получения цеолитов из зол ТЭЦ. Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2009. № 6 . С. 49-52.
6. Горлова О.Е. Адаптационный подход, как основание разработки технологий комплексного освоения техногенного минерального сырья, и реабилитации нарушенных территорий горнопромышленных регионов. // Плаксинские чтения – 2017, Красноярск, 12–15 сентября 2017. Сборник докладов. С. 351.
7. Береговая Н.Г., Герасименко В.В., Молчанов С.А., Морозов М.М. Перспективы вторичного использования отработанного цеолита типа NaX Оренбургского газохимического комплекса. //Вестник Оренбургского Государственного Университета. 2015. №10(185). С.334-336.
8. Поконова Ю.В., Олейник М.С. Технология многоцелевой утилизации отработанных цеолитов нефтепереработки. //Санкт-Петербургский Государственный Технический Университете. 2007. Т. 84. № 6. С. 309-316.
9. Поконова Ю.В. Адсорбенты из отработанных цеолитов. // Химия твердого топлива. 2012. №3. С. 42-48.
10. Обуздина М.В., Руш Е.А. Способы утилизации отработанных сорбентов на основе цеолитов в строительные материалы. Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. №3. (43). 2014. С. 158-165.
11. Патент 2638019 Российская Федерация, МПКВ 09В 3/00. Способ Обезвреживания и утилизации нефтесодержащего шлама. Акопова Г.С.,Ишков А.Г., Стрекалова Л.В.- 2017111173; заявл. 03.04. 2017; опубл. 11.12. 2017. – 7 с.
12. Муталов Ш.А., Ниязова М.М., Ниязов Д.Б. Регенерация отработанных цеолитов газоперерабатывающей промышленности. // UNIVERSUM. - 2019. - №11 (65). – С. 32-34.
13. Патент на способ термодесорбционно-окислительной регенерации отработанных цеолитов. Патент UZ № 02565 от 13.12.2004 г.
14. Шерматов Б.Э., Мансурова М.С., Ялгашев Э.Я. Курбанов Э.Н., Исмаев Д.Н. Регенерация отработанного цеолита на опытно-промышленной установке. // Наука среди нас. 2018. 3 (7). С. 69-75.
15. Shaobin, Wang. Physical and chemical regeneration of zeolitic adsorbents for dye removal in waste water treatment / Wang Shaobin, Li Huiting, Xie Sujuan, Liu Shenglin, Xu Longya // Chemosphere. – 2006. – vol. 65. – p. 82 – 87.
16. Jin-Young, Jung. Enhanced ammonia nitrogen removal using consistent biological regeneration and ammonium exchange of zeolite in modified SBR process / Jung Jin-Young, Chung Yun-Chul, Shin Hang-Sik, Son. Dae-Hee // Water research. – 2004. – vol. 38. – p. 347 – 354.
17. Алиев А.М., Османова И.И., Сафаров А.Р., Гусейнова А.М. Особенности протекания каталитических процессов в условиях нестационарной активности катализатора. // Азербайджанский химический журнал.- 2016.- №1. – С. 6-34.
18. Ялгашев Э.Я., Артукова Г.Ш., Джалалова Ш.Б., Тешабаев З.А., Мансурова М.С. Перспективы переработки алюмосодержащих отходов в адсорбенты для процессов сероочистки. // Международная конференция «Наука и инновации». Ташкент. 26 ноября 2020 г. 2 часть. С. 166-167.

PAPERS IN ENGLISH

BIOLOGICAL SCIENCES

GENERAL BIOLOGY

ZOOLOGY

DOI - 10.32743/UniChem.2021.83.5.11680

**BUKHARA REGION AND ITS RELATED TERRITORIES' SPECIES
OF REPTILES PART AND NUMBERS' IN SPRING
(AYOKOGITMA, KANDIM, AYOKGUJRUMLI, KIZILKUM STATE NATURE RESERVE)**

Rayimov Avaz

*PhD, Senior Lecturer, Department of Biology,
Bukhara State University,
Republic of Uzbekistan, Bukhara
E-mail: rayimov78@bk.ru*

Rakhmonov Rashid

*PhD, Department of Biology and Genetics,
Bukhara State Medical Institute,
Republic of Uzbekistan, Bukhara
E-mail: rahmonovrr@mail.ru*

Nuriddinova Gulroy

*Student, Bukhara State University,
Republic of Uzbekistan, Bukhara
E-mail: gnuriddinova@gmail.com*

Sanoqulov Ramizjon

*Student, Bukhara State University,
Republic of Uzbekistan, Bukhara
E-mail: sanoqulovramiz41@gmail.com*

**ВИДЫ И ЧИСЛЕННОСТЬ ПРЕСМЫКАЮЩИХСЯ В ВЕСЕННИЙ ПЕРИОД
НА ТЕРРИТОРИЯХ, ОТНОСЯЩИХСЯ К БУХАРСКОЙ ОБЛАСТИ (АЙОКОГИТМА,
КАНДЫМ, АЙОКГУЖРУМЛИ, КЫЗЫЛКУМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЗАПОВЕДНИК)**

Райимов Аваз Рустамович

*PhD (биологических науки), ст. преподаватель
Бухарский Государственный Университет,
Республика Узбекистан, г. Бухара.
E-mail: rayimov78@bk.ru*

Рахмонов Рашид Рахимович

*PhD (биологических науки), ст. преп.
Бухарский Государственный Медицинский Институт,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: rahmonovrr@mail.ru*

Нуриддинова Гулрой Амриддинова

студент,

Бухарский государственный университет,

Республика Узбекистан, г. Бухара

E-mail: gnuriddinova@gmail.com

Санокулов Рамизжон Авазович

студент,

Бухарский государственный университет,

Республика Узбекистан, г. Бухара

E-mail: sanoqulovramiz41@gmail.com

ABSTRACT

This article examines the number, species and habitat status of reptiles in the Bukhara region and neighboring Ayakogitma, Kandym, Ayakgujumli, Kyzylkum State Reserve and surrounding areas, as well as their natural and economic significance. Bukhara region and adjacent areas Ayokogitma, Kandim, Ayoqgujrumli, Kyzylkum State Nature Reserve and its surroundings were analyzed for the regional distribution and number of reptiles in the spring by biotope diversity. In the spring of 2020, 26 species of amphibians belonging to 2 genera were identified based on the analysis of the fauna of Ayoqogitma, Kandym, Ayoqgujumli, Kyzylkum State Reserve, and its surrounding fauna. 7 species of reptile fauna of the Bukhara region and adjacent territories are included in the Red Book of the Republic of Uzbekistan.

АННОТАЦИЯ

В данной статье исследуются количество, вид и статус среды обитания рептилий в Бухарской области и соседних государственных заповедниках Аякогитма, Кандым, Аякгуджумли, Кызылкум и прилегающих территориях, а также их природное и экономическое значение. Бухарская область и прилегающие территории Айокогитма, Кандим, Айокгуджумли, Кызылкумский государственный природный заповедник и его окрестности были проанализированы на предмет регионального распределения и численности рептилий весной по разнообразию биотопов. Весной 2020 года на основе анализа фауны Айокогитма, Кандыма, Айокгуджумли, Кызылкумского государственного заповедника и окружающей его фауны было идентифицировано 26 видов земноводных, относящихся к 2 родам. 7 видов рептилий фауны Бухарской области и прилегающих территорий занесены в Красную книгу Республики Узбекистан.

Keywords: desert, pasture, reserve, Tamarix aphylla, haloxylon persicum, ammodendron Conolly, Red Book, Agrionemys horsfieldii, Naja oxiana, Varanus griseus, agama, lizard, route, fauna, flora.

Ключевые слова: пустыня, пастбище, заповедник, Tamarix aphylla, haloxylon persicum, ammodendron Conolly, Красная книга, Agrionemys horsfieldii, Naja oxiana, Varanus griseus, агама, ящерица, маршрут, фауна, флора.

The object of research: Bukhara region and adjacent areas Oyokogitma, Kandym, Ayakgujumli, Kyzylkum State Nature Reserve and its environs.

The subject of research: To determine the number of Bukhara region and adjacent territories Ayakogitma, Kandym, Ayakgujumli, Kyzylkum State Reserve and its environs by studying the current situation in various habitats, to determine their importance in nature and the economy.

Material and methods: Survey carried out in the region qisminigil grounded, stony desert, saline marshes and its parts. Desert's plants Tamarix, Haloxylon persicum, Haloxylon belangeriana, Descurainia Sophia, Artemisia diffuse, Alhagi pseudalhagi, Ammodendron conollyiocurva. Desert pastures are mostly used for livestock, especially sheep and goats. In recent years, the construction and transportation in these areas, as well as the construction of railways, gas pipelines have had an impact on the biodiversity of the region. In order to determine the composition of the species of aquatic fauna of Oyakogitma, Kandym, Ayakgujumli, Kyzylkum State Reserve, and adjacent areas, our observations were made in March, April and May of the 2020 season (March 04-11, March 18-25, April 05-12, April 19-26 and 01-08, 15-22 May 2020). The study

area has surveyed a total of 32 times on land using stationary and route counting methods [2; 3; 4; 5; 6]. The results of the animal census were extrapolated to a 10-hectare area and the density of the animal community was determined according to the following formula:

$$D = \frac{n}{2 \cdot L \cdot W};$$

Where D is the density; n is the number of birds encountered; L is the route length; W is the width of the route or the distance from the route axis to the boundary of the calculated corridor. Multiplication 2 was used in the formula to account for birds to the left and right of the route axis, but the results of our calculations were taken from one side of the route axis, given the specificity of the lakes.

Results and discussion. In the spring of 2020, 26 species of amphibians belonging to 2 genera were identified based on the analysis of the fauna of Ayoqogitma, Kandym, Ayoqgujumli, Kyzylkum State Reserve, and its surrounding fauna. Territorial, hilly and remnant mountains, as well as the number and quantity of species recorded in the settlement, their peculiarities are described.

7 species of reptile fauna of the Bukhara region and adjacent territories are included in the Red Book of the Republic of Uzbekistan, 2 species in the IUCN Red List, 4 species in CITES Appendices I and II [1].

Today, special attention is paid to the protection and rational use of wildlife, which is an important component of biodiversity around the world. Accordingly, the study of these issues, the development of appropriate recommendations to address them is of theoretical and practical importance in the protection of animals, their sustainable use, regulation of hunting and improving the economic and social welfare of the population. One of the reforms in the country is natural resources. Rational

use, preservation of plant and animal gene pool for future generations. In recent years, the increase in the scale of anthropogenic impacts on natural landscapes requires taking into account the components of nature and, consequently, their assessment and development of appropriate measures. However, the species composition, number, biotopic distribution, reproduction, seasonality and duration of reptiles in Ayakogitma, Kandym, Ayakgumli, Kyzylkum State Reserve, and adjacent areas have not been studied. Our calculations show that in the spring season 26 species of reptiles were recorded (Table 1).

Table 1.

Species composition and number of reptiles in Ayakogitma, Kandim, Ayakgumli, Kyzylkum State Reserve, and adjacent areas

№	Group and species names	Reserve name	March	April	May	Total	%
<i>Testudines</i>							
1	<i>Agrionemys horsfieldi</i>	UzRDB, RL, CITES II	1	4	8	13	1.79
<i>Squamata</i>							
2	<i>Phrynocephalus moltschanovi</i>	UzRDB	-	1	3	4	0.55
3	<i>Phrynocephalus interscapularis</i>		5	6	12	23	3.16
4	<i>Phrynocephalus mystaceus</i>		4	13	22	39	5.37
5	<i>Laudakia lehmanni</i>		5	12	36	53	7.30
6	<i>Trapelus sanguinolentus</i>		10	23	26	59	8.12
7	<i>Crossobamon evermanni</i>		8	14	16	38	5.23
8	<i>Cyrtopodion caspius</i>		13	16	28	57	7.85
9	<i>Cyrtopodion fedtschenkoi</i>		4	9	17	30	4.13
10	<i>Teratoscincus scincus</i>		1	4	6	11	1.51
11	<i>Eremias grammica</i>		10	21	24	55	7.57
12	<i>Eremias intermedia</i>		5	8	17	30	4.13
13	<i>Eremias lineolata</i>		6	7	12	25	3.44
14	<i>Eremias velox</i>		11	21	43	75	10.33
15	<i>Ablepharus deserti</i>		13	23	26	62	8.53
16	<i>Varanus griseus</i>	UzRDB CITES I	2	5	7	14	1.92
17	<i>Eryx miliaris</i>	UzRDB, CITES II	2	3	10	15	2.06
18	<i>B.t.melanocephala</i>	UzRDB	-	1	2	3	0.41
19	<i>Coluber karelinii</i>		3	6	11	20	2.75
20	<i>Coluber ravergieri</i>		-	3	6	9	1.23
21	- <i>Elaphe dione</i>		1	4	7	12	1.65
22	<i>Lytrohynchus ridgewayi</i>	UzRDB	1	2	3	6	0.82
23	<i>Natrix tessellata</i>		11	15	24	50	6.88
24	<i>Psammophis lineolatus</i>		1	3	4	8	1.10
25	<i>Spalerosophis diadema</i>		2	4	5	11	1.51
26	<i>Naja oxiana</i>	Uz-RDB, RL, CITES II	-	1	3	4	0.55
Total			119	229	378	726	100

RL - Red Listed Species of the International Union for Conservation of Nature and Natural Resources (IUCN) (2004)

CITES I, CITES II - Species (subspecies) included in the annexes to the Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora.

A total of 7 species of protected reptiles were found during the study in the region, of which 7 species are listed in the Red Data Book of the Republic of Uzbekistan, 2 species are on the IUCN Red List, 4 species are CITES I; Inclusion in CITES II was determined by studies (Table 1). In March, the number of reptile species increased to 26 (including 26 species), including 259. *Eremias velox*, *Ablepharus dessert*, *Trapelus sanguinolentus*, *Cyrtopodion caspius*, *Eremias grammica*, *Natrix tessellata* were observed to increase the number of species. Directly related to the availability of opportunities. The misconception among the population about the healing properties of the meat and bones of the grey goat is leading to unplanned and disorderly hunting by the locals.

The Central Asian desert tortoise and its eggs have now declined sharply as a result of being trampled underfoot by livestock and killed by herding dogs. Barrier

factors. *Varanus griseus*, listed in the Red Data Book of the Republic of Uzbekistan, died as a result of a collision with cars 10-15 km from Ogutma settlement to Uzunkuduk on 11.04.2020, and in late May *Agriemys Horsfield* was captured by shepherds. Adverse effects such as conservation have also been observed [7].

Conclusion. The State Cadastre of Wildlife Objects consists of a systematic report of qualitative and quantitative information on the diversity, classification, number dynamics, level of study and other information necessary for the organization of measures for the protection and sustainable use of wildlife. Today, the data of the state cadastre of objects of fauna do not allow obtaining accurate information on the total number of animal species found in Uzbekistan, including the Bukhara region. Therefore, it is advisable to carry out practical work in this area.

References:

1. The Red Data Book of Uzbekistan. Volume 2. Tashkent, 2019. pp. 102-175.
2. Rakhmonov R.R., Rayimov A.R. Ecological positions of hunting species in Bukhara region // International Journal of Genetic Engineering. – 2019. – T. 7. N. 1. – pp. 15-18. [in English]. <http://doi:10.5923/j.ijge.20190701.03>
3. Rakhmonov R.R., Rayimov A.R. Structure and distribution of animals in the Bukhara region // Nature of inner Asia 2019. – T. 2. – N. 11. – pp. 65-68 [in English]. <http://doi:10.18101/2542-0623-2019-2-65-68>
4. Rustamovich R.A. et al. Analysis Of Summer Nutrient Content In The South-West Kyzylkum Region Of *Acridotheres tristis* // Solid State Technology. – 2020. – T. 63. – N. 5. – pp. 6145-6151 [in English].
5. Rayimov A.R., Rakhmonov R.R. - The role of *Acridotheres tristis* in Biotic Connection // International Journal of Virology and Molecular Biology -2019. – N 8 (1). pp. 1-3. [in English]. <http://doi:10.5923/j.ivmb.20190801.01>
6. Rustamovich R.A., Rakhimovich R.R. The distribution and number of *Acridotheres tristis* in different habitats in the Kyzylkum region // European science review. – 2019. – T. 2. – N. 1-2. <http://doi:10.18101/2542-0623-2019-2-60-64>
7. Rakhmonov R.R., Naimovich Z.A., Khudoikulova N.I. Possibilities of Introduction of Hunting Tourism in Hunting Farms of Bukhara Region // International Journal of Progressive Sciences and Technologies. – 2021. – T. 24. – N. 1. – pp. 253-256.

PHYSICO-CHEMICAL BIOLOGY

PHYSIOLOGY AND BIOCHEMISTRY OF PLANTS

THE QUERCETIN AND DIHYDROQUERCETIN EFFECT
ON SMALL INTESTINE ENZYMES IN CASE OF HYPOTHYROIDISM**Olimova Shohsanam***Master's student of the Department of Human and animal physiology
of the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent**E-mail: shohsanamolimova413@gmail.com***Tuychiboev Jakhongir***Bachelor's student of the Department of Human and animal physiology
of the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek
Uzbekistan, Tashkent**E-mail: Jahongirbiology@gmail.com***Shodiev Nozim***Bachelor's student of the Department of Human and animal physiology
of the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek
Uzbekistan, Tashkent**E-mail: nozimbek.shodiyev@bk.ru***Mamadaliyeva Shohista***Bachelor's student of the Department of Human and Animal Physiology
of the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek
Uzbekistan, Tashkent**E-mail: shohistamamadaliyeva28@gmail.com***Ergashev Nurali***Doctor of biology, senior researcher Institution of biophysics and biochemistry at UzMU,
Uzbekistan, Tashkent**E-mail: nurali7973@mail.ru***Yusupova Umidahon***PhD., associate professor of the department of human physiology and animal physiology
of the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent**E-mail: umidayusupova21@gmail.com*ВЛИЯНИЕ КВЕРЦЕТИНА И ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА
НА ФЕРМЕНТЫ ТОНКИЙ КИШКИ ПРИ ГИПОТИРЕОЗЕ**Олимова Шохсанам***магистрант кафедры Физиологии человека и животных
Национального Университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан, г.Ташкент**E-mail: shohsanamolimova413@gmail.com*

Туйчибоев Жахонгир

бакалавр кафедры Физиологии человека и животных
 Национального Университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
 Республика Узбекистан, г.Ташкент
 E-mail: Jahongirbiology@gmail.com

Шодиев Нозим

бакалавр кафедры Физиологии человека и животных
 Национального Университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
 Республика Узбекистан, г.Ташкент
 E-mail: nozimbek.shodiyev@bk.ru

Мамадалиева Шохиста

бакалавр кафедры Физиологии человека и животных
 Национального Университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
 Узбекистан, г.Ташкент
 E-mail: shohistamamadaliyeva28@gmail.com

Эргашев Нурали

д-р биол. наук, ст. науч. сотр.
 института биофизики и биохимии
 Национального Университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
 Республика Узбекистан, г.Ташкент,
 E-mail: nurali7973@mail.ru

Юсупова Умидахон Рахмановна

PhD., и.о. доцента кафедры Физиологии человека и животных
 Национального Университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
 Республика Узбекистан, г.Ташкент
 E-mail: umidayusupova21@gmail.com

ABSTRACT

This study examined the quercetin and dihydroquercetin features, which improved the carbohydrate activity in the small intestine and the T3, T4, frT3, frT4 hormone activity in blood in case of hypothyroidism caused by iodine deficiency, which is widespread throughout the world. For the hypothyroidism treatment, a solution of mercazolil 10 mg/kg is used for 14 days. The quercetin and dihydroquercetin effect on enzyme activity in the small intestine was organized based on healthy and experimental hypothyroidism. These flavonoids increase the activity of thyroid hormones in blood in case of iodine deficiency and improve the digestive enzyme activity in the small intestine.

АННОТАЦИЯ

В этом исследовании были рассмотрены свойства кверцетина и дигидрокверцетина, которые улучшили активность углеводов в тонком кишечнике и активность гормонов Т₃, Т₄, свТ₃, свТ₄ в крови во время гипотиреоза, вызванного дефицитом йода, которые широко распространены во всем мире. По лечению гипотиреоза используется раствор мерказолила 10 мг / кг в течение 14 дней. Влияние кверцетина и дигидрокверцетина на активность ферментов в тонком кишечнике было организовано на основе здорового и экспериментального гипотиреоза. Эти флаванойды повышают активность гормонов щитовидной железы в крови при дефиците йода и улучшают активность пищеварительных ферментов в тонком кишечнике.

Keywords: quercetin, dihydroquercetin, reactive oxygen species (ROS), reactive nitrogen species (RNS), mercazolil.

Ключевые слова: кверцетин, дигидрокверцетин, Реактивные формы кислорода, Реактивные формы азота, мерказолил.

Introduction

Flavonoids belong to a class of polyphenolic compounds found in plants. They have assured growth and development processes in plants. [3, p. 398] It has been established that plants contain more than 8000 flavonoids of various chemical structures [22, p. 1220].

Flavonoids are not synthesized in human and animal cells; they enter the body while consuming plants [14, p. 520]. Quercetin, the most abundant of the flavonoids (the name comes from the Latin –quercetum, meaning oak forest, Quercus oak) consists of 3 rings and 5 hydroxyl groups (Figure-1) Quercetin acts as a building block for other flavonoids [15, p. 316].

Figure-1.

Quercetin is found in a variety of foods including apples, berries, Brassica vegetables, capers, grapes, onions, shallots, tea, and tomatoes, as well as many seeds, nuts, flowers, barks and leaves. [7, p. 143]

The best-described property of quercetin is its ability to act as an antioxidant. Quercetin seems to be the most powerful flavonoid for protecting the body against reactive oxygen species, produced during the normal oxygen metabolism or are induced by exogenous damage. [1, p. 20, 4, p. 80] One of the most important mechanisms and the sequence of events by which free radicals interfere with the cellular functions seems to be the lipid peroxidation leading eventually the cell death. To protect this cellular death to happen from reactive oxygen species, living organisms have developed an antioxidant line of defense systems [20, p. 35]. Quercetin has been used in cancer prevention and to prevent the spread of various cancers, such as lung, prostate, liver, breast, colon, and cervical cancers. Its anticancer properties are mediated by various mechanisms involving cell signaling pathways and enzymatic activities that inhibit carcinogens. High levels of ROS induce oxidative stress, which in turn causes the over-activation of signal transduction pathways and promotes cell proliferation, as well as survival and metabolic adaptation to the tumor microenvironment. In this way, ROS promotes tumorigenesis. Quercetin regulates both internal and external pathways of ROS-mediated protein kinase C (PKC) signaling [11, p. 1422, 12, p. 815].

Dihydroquercetin was discovered in 1936, by Albert, an American biochemist. More active than tocopherol, carotene, and also more stable. Dihydroquercetin belongs to a limited flavanone class of flavonoid compounds. It is a fine crystalline or amorphous powder of white to white-cream color depending on the method of preparation and the presence of other substances. Evergreen trees, especially those from the family of *Pinaceae* are considered rich sources of dihydroquercetin [5, p. 62].

By substantial efficiency of the hydrogen atom and electron transfer and by keeping metal ions tightly sequestered (metal-chelating agent), dihydroquercetin brings fundamental means of antioxidant defense against free radical-mediated tissue damage. The proven biological effects of dihydroquercetin, i.e. antioxidative activity, vitamin P activity, capillary protection, improving microcirculation and blood flow at the capillary

level, promoting the development of new capillaries, helping to maintain blood pressure at physiological levels, providing a mild hypotension effect, improvement of the elasticity of red blood cells, reduction of blood viscosity, anti-ischemic effect, antidepressant effect, reduction of the low-density lipoprotein levels in blood plasma. Dihydroquercetin supports the cellular structure and cell metabolism. The simple monomer of dihydroquercetin is highly effective in both intracellular and extracellular environments. Studies in erythrocytes, mast cells, leucocytes, macrophages, and hepatocytes have shown that dihydroquercetin renders cell membranes more resistant to lesions [19, p. 622].

The effect polyphenols include inhibition of carbohydrate digestion and glucose absorption in the intestine, stimulation of insulin secretion from the pancreatic β -cells, modulation of glucose release from the liver, activation of insulin receptors, and glucose uptake in the insulin-sensitive tissues, and modulation of intracellular signaling pathways and gene expression. Food and beverages high in available carbohydrates such as starch or sucrose induce postprandial hyperglycemia, hyperinsulinemia, and other hormonal and metabolic disturbances. The rapid absorption of glucose challenges the regulatory mechanisms of glucose homeostasis, and habitual consumption of high-glycemic diets may therefore increase the risk for obesity, type 2 diabetes, and cardiovascular disease [10, p. 2417]. Maintenance of glucose homeostasis is of utmost importance to human physiology, being under strict hormonal control. Failure of this control can result in metabolic syndrome, a multi-symptom disorder of energy homeostasis encompassing obesity, hyperglycemia, impaired glucose tolerance, hypertension, and dyslipidemia [2, p. 1417].

Materials and methods. Two-month-old weighing 100–120 g male mice were kept in plastic boxes (5 animals/box). The size of the plastic boxes is 50 × 30 × 28 cm. Indoor temperature 22–24 °C. Food and drinking water were provided in unlimited and the diet consisted of wheat, sunflower seeds, dairy products, meat products, wheat bread, herbs, vegetables, soups, and mixed feed. The animals were divided into experimental and control groups. The animals of the experimental group were received with mercazolil at a dose of 10 mg/kg for 14 days, and the animals of the control group were received with

1.0 ml of diluted drinking water. On day 15 of the experiment, blood was taken from the tails of control and experimental animals [24, p. 27]. A group of animals received from experimental hypothyroidism was given 20 mg/kg of quercetin and dihydroquercetin flavonoids for 14 days after 8-10 hours in the morning. From 8 to 10 am the animals were decapitated and the abdominal cavities were opened immediately, the small intestines were removed and placed in a container with water and ice for further experiments. During the experiments, the small intestine was separated from the mesentery and its cavity was washed with 20-30 ml of Ringer's solution (pH-7.4). Intestinal mass was measured on an electronic scale. The intestinal mucosa was mixed with chilled Ringer's solution 1/10 and homogenized using a tissue homogenizer for 1–1.5 min. The 2% solutions of lactose, sucrose and maltose were used as substrates for determining the activity of intestinal enzymes. According to the Dahlqvist method (Dahlqvist, 1984), lactase, sucrase, and maltase of the small intestine were determined using a glucose oxidase (Human Germany). The activity of lactase, sucrase, and maltase was calculated based on 1 g of tissue per 1 μ m of the decomposition product formed in 1 minute. Statistical processing of the results was carried out according to the Student-Fisher method. The arithmetic average (M), the average error ($\pm m$), and the reliability index (R) were determined. $P < 0.05$ is considered reliable.

Results and discussion

The digestive system plays an important role in providing the body with plastic and energetic material. Most dietary carbohydrate is digested in the upper gastrointestinal tract to monosaccharides which are then absorbed to the circulation. Thyroid hormone deficiency is one of the most serious health problems in the world today. The deficiency of the thyroid gland in the body leads to a decrease in metabolism. This leads to insufficient oxygen supply to the tissues or disruption of oxygen utilization, resulting in various pathological changes. Hypothyroidism is now widespread in the world and the World Health Organization recommends using various preparations to prevent and treat this disease. Diets based on flavonoids are considered highly effective for the body. Indigestion and diarrhea, bloating and heaviness in the stomach are common symptoms of hypothyroidism. And so, obesity is common in this condition. These symptoms are directly related to the activity of enzymes in the small intestine.

Oxidative stress results are an imbalance between the antioxidant defense systems and the rate of production of reactive oxygen species (ROS). It not only leads to lipid peroxidation and oxidative DNA damage but also interferes with physiologic adaptation and intracellular signal transduction. The resulting change in the intracellular redox status leads to the activation of protein kinases, for example, tyrosine kinase, protein kinase C,

and the mitogen-activated protein kinase cascade leading to altered cellular functions. [22, p. 273] The thyroid hormones tetraiodothyronine (thyroxine, T4) and a much smaller proportion of triiodothyronine, exert actions at the cellular level by binding to a set of specialized receptors that couple to both genomic and nongenomic signaling pathways. They are subjected to transformations in the peripheral tissues, mainly in the form of deiodination. The general metabolic effect of the thyroid hormones is a relative acceleration of the basal metabolism that includes an increase in the rate of both catabolic and anabolic reactions. This results in increased energy expenditure, oxygen consumption, respiratory rate, and heat production. While ROS production depends largely on the mitochondria, the thyroid hormones do not directly determine the respiratory state of the mitochondria; they also affect the cell antioxidant status. [18, p. 944] Hypothyroidism-associated ROS is the consequence of both increased productions of free radicals and reduced capacity of the antioxidative defense. Hypothyroidism-induced dysfunction of the mitochondrial respiratory chain can lead to the accelerated production of free radicals. Lipid peroxidation is reported to be high in hyperlipidemia, which is a consistent biochemical feature in hypothyroidism. The presence of oxidative stress in hypothyroidism correlates with the lipid risk factors of atherosclerosis [16, p. 104]. Metabolic disorder from autoimmune-based hypothyroidism can also increase oxidative stress [18, p. 945].

Due to the strong antioxidant properties of quercetin and dihydroquercetin, flavonoids restore mitochondrial dysfunction caused by hypothyroidism and, as can be seen, improve the number of hormones in the blood by combining the free radicals.

In a healthy body, the amount of thyroxine (T4) was 5.38 ± 0.05 ng / mL, in hypothyroidism, this rate decreased by 29.0%, with the receiving of dihydroquercetin the amount of this hormone increased by 83%. Quercetin is more effective than dihydroquercetin, its share increased to 93.4%. The amount of triiodothyronine (T3) in a healthy body was 1.74 ± 0.04 ng / mL, dysfunction of the thyroid gland decreased to 71.3%, and this share increased by 87.4% with the use of dihydroquercetin. When corrected with quercetin, the amount of this hormone in the blood increased by 83.3%. If in a healthy organism the frT4 value was 1.68 ± 0.05 pg / mL, after hypothyroidism, this number decreased by 25.6%. Accordingly, correction with dihydroquercetin this amount increased to 90.4% and approached the norm. In experiments treated with quercetin, this figure reached 94.0%. Initially, the frT3 value was 4.73 ± 0.06 pg / mL, which was relatively low in experimental hypothyroidism (54.3%). Under the influence of the dihydroquercetin, it increased by 89.0%. The biological activity of quercetin was higher than dihydroquercetin, which increased the amount of free triiodothyronine in the blood by 94.5%.

Table 1.

Effect of quercetin and dihydroquercetin polyphenols on the amount of T₃, T₄, frT₃, frT₄ hormones in rat serum in experimental hypothyroidism

TNo		T ₃	T ₄	frT ₄	frT ₃
11	Control M±m	1,74±0,04	5,38±0,05	1,68±0,04	4,73±0,06
22	Hypothyroidism M±m R P	1,24±0,05 6,84 <0,01 %	1,56±0,1 0,84 <0,02 %	0,43±0,03 2,06 <0,01 %	2,57±0,05 9,08 <0,001 %
33	Quercetin M±m R P	1,45±0,03 13,9 <0,01 %	5,05±0,08 19,2 <0,01 %	1,52±0,08 6,2 <0,02 %	4,47±0,1 13,2 <0,02 %
44	Dihydroquercetin M±m R P	1,52±0,03 11,7 <0,02 %	4,49±0,08 4,9 <0,01 %	1,58±0,05 9,4 <0,01 %	4,21±0,04 19,3 <0,001 %

In all cases n=5, p<0,05; p<0,01

The most characteristic abnormality in the metabolic syndrome is insulin resistance, which results from interactions between genetic and environmental factors, including diet and sedentary lifestyle [13, p. 34; 25, p. 227]. Metabolic syndrome is the major predisposing factor to type 2 diabetes, where defects in both insulin action and insulin secretion are present, but their relative contribution varies individually. The disturbance of glucose metabolism is often related to the increase of fat mass, especially in the abdominal area and ectopically, to the tissues where fat is not stored in normal energy homeostasis [8, p. 340]. This, in turn, results in inflammation and exacerbated oxidative stress at the whole-body level, and malfunction in several organs including the pancreas, liver, muscle, and adipose

tissue [9, p. 258]. Digestion of carbohydrates and absorption of glucose allows for better glycemic control after a high-carb meal. The secreted glucose is absorbed through the intestinal enterocytes through certain carriers. There were decreases in the activities of enzymes in the small intestine with the receiving of quercetin and dihydroquercetin in a healthy body. Inhibition of digestive enzymes can prevent postprandial hyperglycemia, as glucose carriers can reduce glucose excretion and the rate of digestion in the small intestine. Digestive absorption processes are more active in the upper part of the small intestine. In a healthy body, the amount of lactase in the jejunum part of the small intestine is $12.7 \pm 0.2 \mu\text{mol/min/g}$ of tissue, and in the ileum part of the small intestine - $10.9 \pm 0.17 \mu\text{mol/min/g}$ of tissue (figure 2).

In all cases n=5, p<0,05; p<0,01

Figure 2. Effect of quercetin and dihydroquercetin polyphenols on the amount of lactase activity in rat small intestine in case of hypothyroidism

With the appointment of quercetin, this number decreased by 73.2% in the jejunum section and by 72.5% in the ileum section. Under the influence of dihydroquercetin, there was a decrease of 77.9% in the jejunum part and 74.3% in the ileum zone. This shows that the decrease in the activity of enzymes in the intestine under the action of flavonoids, and an increase in glucose in the body accelerates the processes of catabolism. This prevents the accumulation of excess weight in the body. In hypothyroid rats, the enzyme activity was relatively increased to $14.4 \pm 0.7 \mu\text{mol} / \text{min} / \text{g}$ in the jejunum part of the small intestine. The enzyme activity improved by 96.0% in the jejunum part and by 97.5% in

the medial part, respectively, when quercetin was administered after hypothyroidism. Under the influence of dihydroquercetin, the enzyme activity was similar to the healthy intestine enzymes (94.6%). In the small intestine, the enzyme activity decreased along the proximo-distal gradient. Correction with dihydroquercetin from the flavonoids used was more effective than quercetin.

The activity of the sucrose enzyme in the small intestine is, respectively, $51.03 \pm 1.2 \mu\text{mol} / \text{min} / \text{g}$ in the proximal part of a healthy organism, the activity of this enzyme in the duodenum part is 64.0% (figure 3).

In all cases $n=5$, $p<0,05$; $p<0,01$

Figure 3. Effect of quercetin and dihydroquercetin flavonoids on the amount of sucrose activity in rat small intestine in case of hypothyroidism

After receiving quercetin the activity of this enzyme in the jejunum part was 58.2%, in the duodenal region decreased by 78.0%. Under the influence of dihydroquercetin, the medium part of the small intestine decreased by 56.2%, and the distal part declined by 62.4%, respectively. Flavonoids limit the absorption of carbohydrates from food by reducing the activity of disaccharidases in the small intestine. This is achieved by normalizing glucose hemostasis. With the exclusion of experimental hypothyroidism, the activity of sucrose increased by $51.67 \pm 1.3 \mu\text{mol} / \text{min} / \text{g}$ in the proximal part of the small intestine. This indicates a change in catabolic processes associated with energy catabolism in the body, along with metabolism in hypothyroidism. When adjusted with quercetin, sucrose activity showed good results in the jejunum part up to 94.7%, in the medium and ileum parts up to 94.0% and 96.0%. Under the

influence of dihydroquercetin, it climbed to 96.8% in the jejunum intestine and 94.5% in the medium section approached the results of a healthy organism. This suggests that flavonoid-based diets are very effective in improving metabolism while digesting nutrients in the small intestine. Dihydroquercetin polyphenol substrates also had a relatively high effect on sucrose enzyme activity.

Maltase is the most active enzyme in the small intestine. This suggests that large amounts of enzyme substrates enter the small intestine and that most of the oligosaccharides formed during the initial hydrolysis of carbohydrates in the small intestine are substrates for the maltase enzyme. Initially, the enzyme maltase was found to be $221.8 \mu\text{mol} / \text{min} / \text{g}$ in the duodenum part of the intestine and it was $282.5 \pm 8.9 \mu\text{mol} / \text{min} / \text{g}$ in the jejunum part of the intestine (figure 4).

In all cases $n=5$, $p<0,05$, $p<0,01$

Figure 4. Effect of quercetin and dihydroquercetin polyphenols on the amount of maltase activity in rat small intestine in case of hypothyroidism and intact

Under the influence of quercetin, the activity of this enzyme decreased by 73.8% in the initial section of the intestine and by 74.1% in the jejunum section, respectively. With the introduction of the dihydroquercetin, this share decreased by 78.0% in the jejunum part and by 74.7% in the ileum part. The content of maltose substrate in the food consumed is high, and a decrease in the enzyme maltase, which is involved in their absorption by flavonoids, prevents postprandial hyperglycemia. When hypothyroidism was induced, the activity of this enzyme also increased by 296.41 ± 10.4 , and it improved by 98.5% in the jejunum intestine and 92% in the ileum part when corrected with quercetin. Under the influence of dihydroquercetin, the result of a healthy organism approached 95.0% in the jejunum part of the small intestine and 88.5% in the medium part. Flavonoids are mainly digested in the lower intestine, so their effect is higher in the upper part of the small intestine, and its effect is reduced in the ileum part of the small intestine. Quercetin has a relatively good effect on the activity of the enzyme maltase, the difficulty of absorption of conjugates of quercetin in the small intestine enhances its effect.

Conclusion

In hypothyroidism, the activity of carbohydrates in the small intestine increases with metabolic disorders. Quercetin and dihydroquercetin flavonoids improve the activity of small intestinal enzymes while restoring the levels of the hormones T3, T4, frT3, frT3 in the blood.

In a healthy body, the activity of small intestinal disaccharides is reduced under the influence of quercetin and dihydroquercetin flavonoids. This is explained by that flavonoids prevent postprandial glycaemia and regulate the amount of insulin in the blood.

Dihydroquercetin is better than quercetin in improving the levels of triiodothyronine and free triiodothyronine in the blood. Dihydroquercetin was highly effective in the activities of the enzymes lactase and sucrose in the small intestine, and quercetin was highly effective in the activity of the maltase. These data increase the field of application of these flavonoids.

References:

1. Ares JJ, Outt PE. Gastroprotective agents for the prevention of NSAID- induced gastropathy. // Curr Pharm Des 1998;4:7-36.
2. Eckel R.H.; Grundy S.M.; Zimmet P.Z. The metabolic syndrome. Lancet 2005, 365, 1415–1428.
3. Gould K.S., Lister C. Andesen O.M., Markham K.R. Flavonoid functions in plants. //Chemistry, biochemistry and applications, Boca Raton, 8, 397–441.
4. Halliwell B. How to characterize an antioxidant: an update. //Biochem soc symp 1995;61:73-101.
5. Kolchir V.K., Tyukavkina N.A., Bykov V.A., and other. Dihydroquercetin — new antioxidant and capillary protector. //Chemical & pharmaceutical periodical, 1995, No. 9, p. 61-64.

6. Komosinska-Vassev K, Olczyk K, Kucharz EJ, Marcisz C, Winsz-Szczotka K, Kotulska A. Free radical activity and antioxidant defense mechanisms in patients with hyperthyroidism due to Graves' disease during therapy. // Clin Chim Acta. 2000;300:107–17. [PubMed] [Google Scholar]
7. Kumar R., Vijayalakshmi S., Nadanasabapathi S. (2017) Health Benefits of Quercetin //Defence Life Science J.,2, 142-151.
8. Laaksonen D.E.; Niskanen L.; Lakka H.M.; Lakka T.A.; Uusitupa, M. Epidemiology and treatment of the metabolic syndrome. //Ann. Med. 2004, 36, 332–346.
9. Lann D.; Gallagher E.; Leroith D. Insulin resistance and the metabolic syndrome. //Minerva Med. 2008, 99, 253–262.
10. Ludwig D.S. The glycemic index: Physiological mechanisms relating to obesity, diabetes, and cardiovascular disease. // JAMA 2002, 287, 2414–2423.
11. Maurya A.K.; Vinayak M. Anticarcinogenic action of quercetin by downregulation of phosphatidylinositol 3-kinase (PI3K) and protein kinase C (PKC) via induction of p53 in hepatocellular carcinoma (HepG2) cell line. //Mol. Biol. Rep. 2015, 42, 1419–1429.
12. Maurya A.K.; Vinayak, M. Modulation of PKC signaling and induction of apoptosis through suppression of reactive oxygen species and tumor necrosis factor receptor 1 (TNFR1): Key role of quercetin in cancer prevention. //Tumour Biol. 2015, 36, 8913–8924.
13. McCarthy M.I. Progress in defining the molecular basis of type 2 diabetes mellitus through susceptibility-gene identification. //Hum. Mol. Genet. 2004, 13 Spec No 1, R33–R41
14. Mennen L.I., Sapinho D., Ito H., Galan P., Hercberg S., Scalbert A. (2008) Urinary excretion of 13 dietary flavonoids and phenolic acids in free- living healthy subjects – variability and possible use as biomarkers of polyphenol intake. // Eur.J.Clin.Nutr., 62, 519–525
15. Moskuag JO, Carlson H, Myhrstad M, et al. Molecular Imaging of the biological effects of Quercetin and Quercetin-rich foods. //Mechanism of Ageing and Development 2004;125:315-24.
16. Nanda N, Bobby Z, Hamide A. Oxidative stress and protein glycation in primary hypothyroidism. Male/female difference. //Clin Exp Med. 2008;8:101–8.
17. Resch U, Helsel G, Tatzber F, Sinzinger H. Antioxidant status in thyroid dysfunction. //Clin Chem Lab Med. 2002;40:1132–4.
18. Schwartz HL, Oppenheimer JH. Ontogenesis of 3,5,3'-triiodothyronine receptors in neonatal rat brain: Dissociation between receptor concentration and stimulation of oxygen consumption by 3,5,3'-triiodothyronine. //Endocrinology. 1978;103:943–8.
19. Teselkin Yu.O., Zhambalova B.A., Babenkova I.V. , Klebanov G.I., Tyukavkina N.A., Antioxidative activity of dihydroquercetin. //Biophysics guide, 1996, Vol. 41, No. 3, p. 620-624.
20. Tyukavkina N.A., Rulenko I.A., Kolesnik Yu.A. Natural flavonoids as food antioxidants and dietary supplements.// Nutrition Issues periodical, 1996, No. 2, p. 33-38.
21. Ververidis F., Trantas E., Douglas C., Vollmer G., Kretzschmar G., Pano- poulos, N. Biotechnology of flavonoids and other phenylpropanoid- derived natural products. Part I: Chemical diversity, impacts on plant biology and human health. //Biotechnol. 2007 J., 2, 1214–1234
22. Yoshikawa T, Naito Y. What is oxidative stress? //JMAJ. 2002;45:271–6.
23. Uusitupa, M. Gene-diet interaction in relation to the prevention of obesity and type 2 diabetes: Evidence from the Finnish Diabetes Prevention Study. //Nutr. Metab. Cardiovasc. Dis. 2005, 15, 225–233.
24. Козлов В.Н. Тиреоидная трансформация при моделировании эндемического эффекта у белых крыс в эксперименте //Сибирский медицинский журнал, 2006, № 5, 27-30.

CHEMISTRY SCIENCES

INORGANIC CHEMISTRY

DOI - 10.32743/UniChem.2021.83.5.11672

 ACETAMIDE AND NICOTINIC ACID OF MONOTYPE LIGAND COORDINATION
 COMPOUNDS OF ZINC NITRATE
Lobar Sharipova

Doctoral student Institute of General and Inorganic Chemistry
 of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
 Uzbekistan, Tashkent

Taxir Azizov

Chief scientific researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry
 of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
 Uzbekistan, Tashkent

Mavluda Ibragimova

s.r., PhD Institute of General and Inorganic Chemistry
 of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
 Uzbekistan, Tashkent
 E-mail: lobar5266@gmail.com

 ОДНОРОДНОЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТА ЦИНКА
 С АЦЕТАМИДОМ И НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ
Шарипова Лобар Акрамовна

докторант (PhD),
 Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
 Республика Узбекистан, г. Ташкент
 E-mail: lobar5266@gmail.com

Азизов Тохир Азизович

гл. науч. сотр.,
 Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
 Республика Узбекистан, г. Ташкент

Ибрагимова Мавлуда Рузметовна

ст. науч. сотр. PhD
 Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
 Республика Узбекистан, г. Ташкент

ABSTRACT

Monotype ligand coordination compounds of zinc nitrate with acetamide and nicotinic acid were obtained. The synthesis is carried out by mechanochemical (solid-phase) method, which does not require the use of scarce solvents as in the synthesis stage, so and cases when highlighting the main product and allows for a short time to synthesize complexes of various compositions with high yield. The composition and individuality of the synthesized compounds were established by elemental analysis. Using vibrational spectroscopy and thermal analysis, methods for coordinating organic ligands have been proven, water molecules surroundings of the central ion and thermal behavior of the resulting complex compounds.

АННОТАЦИЯ

Получены однородные координационные соединения нитрата цинка с ацетамидом и никотиновой кислотой. Синтез осуществляется механохимическим (твердофазным) методом, который не требует применения дефицит-

ных растворителей как на стадии синтеза, так и случаях при выделении основного продукта и позволяет за короткое время синтезировать комплексы различного состава с высоким выходом. Состав и индивидуальность синтезированных соединений были установлены методом элементного анализа. С помощью колебательной спектроскопии и термического анализа были доказаны методы координации органических лигандов, окружения молекул воды центральным Ионом и теплового поведения образующихся комплексных соединений.

Keywords: monotype ligand complex compounds, mechanochemical synthesis, composition, physico-chemical methods of analysis, IR absorption spectra, personality, thermolysis.

Ключевые слова: однородные комплексные соединения, механохимический синтез, состав, физико-химические методы анализа, ИК-спектры поглощения, индивидуальность, термолиз.

Introduction. Actual task of modern chemistry is the search new environmentally clean methods for the synthesis of chemical compounds and based on them materials. One of these methods is mechanochemical. Besides the fact that mechanochemical activation in the absence of solvents is at the synthesis stage, the generated mechanical energy leads to the breaking of bonds and the formation of certain intermediate products, which cannot be formed in the presence of a solution, therefore, often as a result of mechanochemical reactions, new compounds are formed, which cannot be obtained under the conditions of use of solvents [6, p.35].

Substances containing donor atoms, for example, amides of aliphatic, carboxylic, pyridinecarboxylic acids, in particular acetamide and nicotinic acid contribute to the formation of coordination compounds with metal ions. Anions of Organic and Inorganic Acids (acetic, benzoic, stearic, oleic, palmitic, nicotine, nitrogen, etc.) depending on the synthesis conditions, the nature of metals and the composition of complexes exhibit diverse methods of coordination [9, p.142; 11, p. 2963]. Numerous studies on the coordination compounds of p, d, and f metals with acid amides are devoted to complexes with homogeneous ligands [7 p.820;10 p.535]. There are no data in the literature of monotype ligand coordination compounds of zinc nitrate with acetamide and nicotinic acid [8, p.181].The reasons for the competitive coordination of ligands, acid anions, and water molecules around the central atom are not shown [3, p.765; 5, p.680]. To solve these problems as complexing agents we have chosen zinc nitrate since by the change in the nature of organic ligands it is convenient to judge their ability to complexation. In connection with the above, the purpose of this work were the synthesis of monotype ligand complex compounds of zinc nitrate with acetamide and nicotinic acid and the establishment of the composition, personality methods for coordinating organic ligands and studying the thermal behavior of new compounds [4, p.430; 14, p.1950].

Experimental part. The coordination compounds of zinc nitrate with ligands were synthesized by the

mechanochemical method [13, p.370]. Mechanochemical interaction of the starting components carried out by intensive grinding Zinc nitrate: amide mixtures in a 1:2 molar ratio and for 30 minutes at room temperature in a ball mill with a working part (mill volume 100 ml).The duration of one stirring is 30 seconds. Three such mixes make up one cycle; the time between cycles is 2-3 seconds. Periodically after each cycle, samples were taken for derivatographic analysis. Sampling was carried out 18-20 times. After 17-19 reps no changes were observed in the diffraction patterns and derivatograms of the samples, which indicates the individuality of the compounds obtained.

Complex compound of the composition $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CO}(\text{NH}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtained by intensive mixing 0.003 mol of zinc hexahydrate and 0.006 mol of acetamide (L^2) in the ball mill at room temperature for 30 minutes.

The composition of the compound $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_4\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ synthesized by intensive mixing 0.003 mol of zinc hexahydrate with 0.006 mol of nicotinic acid (L^7) in the ball mill at room temperature for 30 minutes.

The amount of zinc in the synthesized compounds was determined on a novAA 300 brand atomic absorption spectrophotometer from Analytik Jena AG (Germany) [15, p.250]. Nitrogen, hydrogen, carbon, and sulfur were determined on an EuroEA3000 CHNS-O Analyzer (Eurovector S.p.A., Milano, Italy) [1, p.182] (Table 1). IR absorption spectra were recorded in the region of $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ on an IR Fourier spectrometer IRTraser-100, company of "SHIMADZU"[12, p.34]. Thermal analysis was carried out on a F. Paulik-J. Paulik-L.Erdey system derivatograph [2, p.98] at a speed of 9 deg/min . and a weighting of $0.1\text{--}0.094\text{ g}$ with the sensitivity of the T-900, TG-200, DTA, DTG-1/10 galvanometers. Recording was carried out in atmospheric conditions. The holder was a platinum crucible with a diameter of 10 mm without covers. As a standard were used Al_2O_3 .

Table 1.

The results of the elementary analyzes of the synthesized coordination compounds

Compound	Zn %		N %		C %		H %	
	Found.	Counted.	Found.	Counted.	Found.	Counted.	Found.	Counted.
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{L}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19,03	18,95	16,27	16,33	14,05	13,99	13,97	4,08
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{L}^7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	14,23	14,35	12,28	12,36	32,01	31,79	2,61	2,65

Results and its discussion.

The infrared absorption spectrum of a free molecule of acetamide (AA) is characterized by bands at 3377– $\nu_{(\text{NH}_2)}$, 3191– $2\delta_{(\text{NH}_2)}$, **1674**– $\nu_{(\text{C=O})}$, 1612– $\delta_{(\text{NH}_2)}$, $\nu_{(\text{CO})}$, **1394**– $\nu_{(\text{CN})}$, 1354– $\delta_{(\text{CH}_3)}$, 1150– $\rho_{(\text{NH}_2)}$, 1047– $\rho_{(\text{CH}_3)}$, 1005– $\nu_{(\text{C-C})}$, 872– $\nu_{(\text{C-C})}$, 582– $\delta_{(\text{NCO})}$ и 465– $\delta_{(\text{CCN})}$.

IR spectrum of an uncoordinated nicotinic acid molecule has frequencies at 3446, 3072, 2360, 1883, 1694, **1595** – (NC_6H_5), 1583, 1480, 1416, 1319, 1296, 1182, 1136, 1113, 1087, 1030 – (C_6H_5), 953, 830, 810, 744, 691, 681, 639, 561, 551, 515 cm^{-1} .

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3337, 1626, 1560, 1047, 820, 596, 530, 473, 419 cm^{-1} .

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3208, 2360, **1657** $\nu_{(\text{C=O})}$, **1410** $\nu_{(\text{CN})}$, 1587, 1312, 1132, 1042, 886, 830, 625, 582, 472 cm^{-1} .

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_4\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 3358, 3093, 2779, 1723, 1643, **1622** (NC_6H_5), 1587, 1536, 1479, 1381, 1284, 1195, 1099, 1054, 1008, 914, 836, 814, 750, 697, 671, 621, 503, 441 cm^{-1} .

As can be seen from the data in the IR spectra synthesized compounds in coordinated acetamide molecules frequency of the stretching vibration of the C=O group decreases by 17 cm^{-1} , respectively, and the absorption frequency of the C-N group increases by 16 cm^{-1} , which indicates the coordination of acetamide. The IR absorption spectrum of the nicotinic acid molecule has a sufficient number of frequencies and the frequency ν (rings) is observed at 1030 cm^{-1} , which in the case of the complex is significantly increased. The absorption bands at 1595- ν_{CN} (CNN) belonging to the vibrations of the ring are split, while a simultaneous decrease and increasing frequencies. These changes may be indicative of the coordination of nicotinic acid with zinc ions through the nitrogen heteroatom of the pyridine ring.

In the IR spectrum of zinc nitrate there are bands at 1047, 1360, 820 cm^{-1} , during the formation of monotype ligand complex compounds, changes corresponding to the bidentate coordination of nitrate groups are observed.

Thus, the coordination site of zinc ion in the new coordination compounds corresponds to six-coordination complex compounds.

The appearance of the first and second endothermic effect is due to the removal of two water molecule.

The mass loss in the temperature range of 50-160 $^{\circ}\text{C}$ is 10.2 %. The nature of the subsequent thermal effects is accompanied by a stepwise decomposition of the anhydrous compound. In temperature intervals 160-255, 255-460, 460-540, 540-680, 680-800, 800-860 $^{\circ}\text{C}$ weight loss is 63.20; 0.9; 0.50; 0.6; 0.3; 0.1 %. The total weight loss in the temperature range of 50-860 $^{\circ}\text{C}$ according to the thermogravimetric curve is 75.80%.

The appearance of the first and second endothermic and exothermic effects is due to the removal of one water molecules. The mass loss in the temperature range at 60-150 $^{\circ}\text{C}$ is 4.1 %.

The heating curve of the complex compound $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_4\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ revealed eight endothermic effects at 218, 362, 390, 615, 645, 648, 704, 728 $^{\circ}\text{C}$ and seven exothermic effects at 133, 291, 438, 441, 538, 571 and 818 $^{\circ}\text{C}$. In the temperature ranges 150-280, 280-350, 350-380, 380-418, 418-440, 440-460, 460-550, 550-580, 580-620, 620-650, 650-670, 670-718, 718-740, 740-820 $^{\circ}\text{C}$ loss of weight is 9.64; 56.63; 0.12; 0.24; 0.12; 0.12; 9.64; 0.12; 0.36; 0.12; 0.24; 0.24; 0.12; 0.12%. The total mass loss in the temperature range 60-820 $^{\circ}\text{C}$ on the TG curve is 81.93%.

Conclusion. Synthesis conditions have been developed, isolated in the solid state of monotype ligand coordination compounds of zinc nitrate with acetamide and nicotinic acid. The composition, individuality, methods for the coordination of ligand and water molecules, and the thermal properties of the resulting coordination compounds are established. A relationship between the valence and deformation vibrations of the functional groups has established ligand coordination centers.

Using the method of derivatographic analysis, the thermal behavior of the synthesized compounds was established. Intermediate thermolysis products were obtained and the composition of the compounds was established. Endothermic effects observed when heated, can be caused by such physical phenomena like melting, evaporation, changing the crystal structure, or chemical reactions of dehydration, dissociation. Transformations, which when heated are accompanied by exothermic effects, meets much less: these are oxidation processes and some structural transformations.

References:

1. Bazhenova L.N. Kolichestvennyy elementnyy analiz organicheskikh soyedineniy [Quantitative elemental analysis of organic compounds]. – Yekaterinburg. – 2008. – 356 p. [In Russian].
2. Gabbott P.(ed.) Principles and Applications of Thermal Analysis. Singapore, Wiley-Blackwell. – 2008. – 480 p. [In Russian].
3. Koval'chukova O.V., Tsegel'nik O.A., Strashnov P.V., Zaytsev B.Ye., Strashnova S.B., Volyanskiy O.V., Kobrakov K.I. Kompleksnyye soyedineniya medi (II), zheleza (III) i khroma (III) s proizvodnymi 5,10-diokso-4,5,9,10-tetragidro-4,9-diazapirena [Complex compounds of copper (II), iron (III) and chromium (III) with derivatives of 5,10-dioxo-4,5,9,10-tetrahydro-4,9-diazapirene]. Zhurnal neorganicheskoy khimi. – 2010. – no. 5. – pp. 763-767. [In Russian].
4. Kozlevcar B., Lah N., Makuc S., Segedin P., Pohleven F. Copper (II) carboxylates – synthesis, structure and biological activity. Fatty acid copper (II) carboxylates with urea. Acta Chimica. – 2002. – vol. 47. – no.4. – pp. 421-434. [in English].
5. Lavrenova L.G., Shakirova O.G. Spin crossover and thermochromism of iron(II) coordination compounds with 1,2,4-triazoles and tris(pyrazol-1-yl)methanes. Eur. J. Inorg. Chem., 2013. – vol. 5. pp. 670-682. [in English].

6. Melekhova A.A., Novikov A.S., Luzyanin K.V., Bokach N.A., Starova G.L., Gurzhiy V.V., Kukushkin V. Yu. Tris-isocyanide copper (I) complexes: Synthetic, structural, and theoretical study. *Inorg. Chim. Acta*, 2015 –vol. 434, pp. 31–36. [in English].
7. Sanina N.A., Shmatko N.Y., Korchagin D.V., Shilov G.V., Terentev A.A., Stupina T.S., Balakina A.A., Komleva N.V., Ovanesyan N.S., Kulikov A.V., Aldoshin S.M. A new member of the cationic dinitrosyl iron complexes family incorporating N-ethylthiourea is effective against human HeLa and MCF-7 tumor cell lines. *Journal of Coordination Chemistry*.-2016.- vol. 69.- no. 5.- pp. 812–825. [in English].
8. Sapchenko S.A., Samsonenko D.G., Fedin V.P. Synthesis, structure and luminescent properties of metal–organic frameworks constructed from unique Zn- and Cd-containing secondary building blocks. *Polyhedron*, 2013. - vol. 55, pp. 179–183. [in English].
9. Savinkina E.V., Golubev D.V., Grigoriev M.S., Albov D.V. Iodine networks in polyiodides of M (III) urea complexes: Crystal structures of $[V(ur)_6][I_3]_3$ and $[Dy(ur)_8][I_5][I_3]_2[I_2]$. *Polyhedron*, 2013. –vol. 64, pp. 140–145. [in English].
10. Shakirova O.G., Kuratieva N.V., Korotaev E.V., Lavrenova L.G. 2 New iron(II) complexes $[Fe(HC(pz)_3)_2]A_2$ with spin-crossover. *Solid State Phenomena*, 2015.-vol. 233. pp. 534–537. [in English].
11. Tanabe J., Taura D., Yamada H., Furusho Y., Yashima E. Photocontrolled template-directed synthesis of complementary double helices assisted by amidinium-carboxylate salt bridge formation. *Chemical Science*.- 2013.- vol. 4.- no. 7.- pp. 2960 – 2966. [in English].
12. Tarasevich B.N. ИК спектры основных классов органических соединений.[IR spectra of the main classes of organic compounds] // Reference materials, Moscow 2012. - Lomonosov Moscow State University.-pp.38.
13. Tomislav F., Halasz I, Vjekoslav S., Mirjana E.M., Robert E.D. Clean and Efficient Synthesis Using Mechanochemistry: Coordination Polymers, Metal-Organic Frameworks and Metallodrugs. *Croatica chemica acta*. – 2012.- vol. 85.- no. 3.- pp. 367–378. [in English].
14. Yeh C.W., Suen M.C., Hu H.L., Chen J.D., Wang J.C. Synthesis and structural characterization of two new chiral coordination polymers of $Cu(nicotinate)_2(H_2O)$ and $Co(nicotinate)_2$. *Polyhedron*.- 2004.- vol.8. - pp. 1947–1952. [in English].
15. Zhebentyayev A.I., Zhernosek A.K., Talut' I.Ye. Analiticheskaya khimiya. Khimicheskiye metody analiza [Analytical chemistry. Chemical analysis methods] Moscow, Novoye Znaniye, 2011. 542 p. [In Russian].

PHYSICAL CHEMISTRY

DOI - 10.32743/UniChem.2021.83.5.11635

SONO-CHEMICAL EXTRACTION OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES
FROM ROSE PROCESSING WASTE**Sitora B. Zhuraeva***1st year master's student,
Samarkand State University,
Uzbekistan***Dmitry M. Aronbaev***Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor,
Samarkand State University,
Uzbekistan***Sergey D. Aronbaev***Doctor of Chemical Sciences, Professor
of Samarkand State University,
Uzbekistan
E-mail: diron51@mail.ru*СОНО-ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСТРАКЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ШИПОВНИКА**Жураева Ситора Бахтияровна***магистрант I года обучения,
Самаркандский государственный университет,
Республика Узбекистан***Аронбаев Дмитрий Маркиелович***канд. хим. наук, доцент
Самаркандского государственного университета,
Республика Узбекистан***Аронбаев Сергей Дмитриевич***д-р хим. наук, профессор
Самаркандского государственного университета,
Республика Узбекистан
E-mail: diron51@mail.ru*

ABSTRACT

Evaluation of the effectiveness of ultrasonic cavitation action on the process of extraction of biologically active substances from waste of primary processing of rose hips. It is shown that ultrasonic allows the use of extraction at a low temperature (about 40 °C) without the additional use of other chemical extractants, while ultrasonic cavitation provides a significant reduction in the duration of the extraction process, the possibility of lowering the extraction temperature favorably affects the preservation of the useful qualities of the target product. The chemical composition of biologically active substances has been determined. Found vitamins (ascorbic acid, thiamine and riboflavin), carbohydrates, carboxylic acids, amino acids, flavonoids, carotenoids, pectin substances. Comparison of the antioxidant activity of the dry product relative to the pharmacopoeial purity ascorbic acid was carried out.

АННОТАЦИЯ

Проведена оценка эффективности ультразвукового кавитационного воздействия на процесс экстракции биологически активных веществ из отходов первичной переработки плодов шиповника. Показано, что использование ультразвука позволяет осуществить экстракцию при пониженной температуре (около 40 °C) без дополнительного использования других химических экстрагентов, при этом ультразвуковая кавитация обеспечивает существенное

сокращение продолжительности процесса экстракции, а возможность понижения температуры экстракции благоприятно сказывается на сохранение полезных качеств целевого продукта. Определен химический состав биологически активных веществ. Найдены витамины (аскорбиновая кислота, тиамин и рибофлавин), углеводы, карбоновые кислоты, аминокислоты, флавоноиды, каротиноиды, пектиновые вещества. Проведено сравнение антиоксидантной активности продукта сухого продукта относительно фармакопейной аскорбиновой кислоты.

Keywords: ultrasonic cavitation, extraction, biologically active substances, wastes of primary processing of rose hips.

Ключевые слова: ультразвуковая кавитация, экстракция, биологически активные вещества, отходы первичной переработки плодов шиповника.

Introduction

In the latter, there is an increased interest in medicinal raw materials, the study of its chemical composition, pharmacological properties and its complex processing [1-3].

It is known that rose hips are used as a multivitamin concentrate in primary processing. However, waste from such processing is not used and further processing is not undertaken. However, such waste can contain a large amount of biologically active substances, including vitamins [3].

The aim of this study was to obtain an extract from the waste of primary processing of rose hips based on an ultrasonic aqueous extract from this raw material and to study its chemical composition.

For preparing this article, the algorithm for the study of raw materials and finished products, described in [4], was used.

Object and research methods

The object of the study was the wastes of the primary processing of the fruits of the rose hip *Rósa canína* (dog rose), which grows widely in the Central Asian region [5]. Rose hips have been used to treat dog bites [6].

The extract from the waste of the primary processing of wild rose was obtained by ultrasonic water extraction at a temperature not higher than 40 °C and the ratio of components - raw material: extractant 1: 5. Sounding was carried out for 45 minutes at 40 kHz using an ultrasound bath DSA50-SK-1.8L (China). Removal of free and adsorption water was carried out on an IKA RV8 rotary evaporator (Germany) to constant weight at 40 °C.

A general view of the equipment used is shown in Figures 1 and 2.

Fig. 1. Ultrasonic cleaner DSA50-SK-1.8L

Fig. 2. Rotary evaporator IKA RV8

Results and discussion

The yield of dry extractive substances was 15.3% in terms of raw materials. The dry extract was analyzed for the content of the residual amount of biologically active substances, in particular, vitamin C, carbohydrates, amino acids, as well as the total antioxidant activity relative to pharmacopoeial purity ascorbic acid.

Determination of vitamin C content in dry aqueous extract from rosehip meal: was carried out according to

the method traditionally used in pharmacopoeia, as the main BAS of rosehip [7].

Ascorbic acid was isolated from the dry extract based on the primary processing of rose hips by extraction with 5% acetic acid. Ascorbic acid in the filtrate was determined titrimetrically according to Tillmans using sodium 2,6-dichloro-phenolindophenolate. The ascorbic acid content was $15.2 \pm 0.4\%$.

Ascorbic acid was also determined spectrophotometrically in acetate buffer at a wavelength of 520 nm. The content of ascorbic acid is $15.5 \pm 0.6\%$ [8].

Determination of carbohydrates: the total carbohydrate content was determined spectrophotometrically using the phenol sulfuric acid method at a wavelength of 490 nm. The carbohydrate content was $15.65 \pm 0.65\%$. Separation of carbohydrates into individual components was carried out using paper chromatography. A mixture of n-butanol - acetic acid - water (4: 1: 5) was used as a mobile phase. The developer was aniline-diphenylaminophosphate reagent. When compared with standard substances, glucose and fructose were found in the dry extract. The quantitative content of carbohydrates was determined spectrophotometrically using the orcin reagent [9]: glucose – 1.08%, fructose - 13.5%, aldose - 0.95%.

Amino acid composition: amino acids were determined by TLC using the mobile phase propanol-1 ammonium hydroxide (7: 3) [10,11]. The developer is ninhydrin. Threonine, valine, methionine and lysine have been identified in comparison with standard substances [12]. The total amino acid content was 15.4%.

Antioxidant activity: total AOA was assessed using a sensor of total antioxidant activity Σ AOA and ascorbic acid as a standard [13]. The total AOA was 15.6% of the pharmacopoeial ascorbic acid.

For clarity, the results of determining the chemical composition of the dry extract are presented in Table 1.

Table 1.

The chemical composition of a dry aqueous extract obtained from the secondary processing of rosehip waste by the method of ultrasonic exposure

№/№	Indicator	Value
1.	The content of ascorbic acid (determined by titrimetric method)	$15.2 \pm 0.4\%$
2.	The content of ascorbic acid (determined by the spectrophotometric method)	$1505 \pm 0.6\%$
3.	The content of carbohydrates	$15.65 \pm 0.65\%$
4.	Including:	
	glucose	1.08%
	fructose	13.5%
	aldosaccharum	0.95%
5.	The total amino acid	15.4%
6.	Total AOA relative to pharmacopoeial ascorbic acid.	15.6%

Conclusions

Using the cavitation effect of ultrasound, aqueous extracts of biologically active substances were obtained from the waste of the primary processing of rose hips of the Rósa canína variety. By the method of rotary evaporation, the dry residue of extractives was obtained in the amount of 15.3% in terms of the feedstock. It has been shown that the use of ultrasound allows extraction at a low temperature (about 40 ° C) without the additional use of other chemical extractants, while ultrasonic cavitation

provides a significant reduction in the duration of the extraction process, and the possibility of lowering the extraction temperature favorably affects the preservation of the useful qualities of the target product. The chemical composition of the dry extract has been studied and it has been shown that the secondary raw material of the processing of rose hips retains some of the valuable biologically active substances, which makes it possible to recommend it for the creation of multivitamin food supplements for both humans and animals.

References:

1. Shnaidman L.O. Complex processing of rose hips for vitamin preparations. - "Works of VNIVI" - M.: Pishchepromizdat, 1961. - No. 8. - P.66-71. [In Russian].
2. Petunina A.G., Soshnikov D.Ya. Issues of complex processing of rose hips and other vitamin plant raw materials // Vitamin plant resources and their use. - M.: Publishing house of Moscow State University, 1977 - P. 292-296. [In Russian].
3. Martinson E.A. Technology of complex processing of rose hips // Diss. candidate of technical sciences. - M.: 2005. - 140 p. [In Russian].
4. Wild useful plants of the USSR / Ed. I.A. Gubanov and T.A. Rabotnov. - M.: "Mysl", 1976. - P. 181. [In Russian].
5. Howard M. Traditional Folk Remedies. - Century, 1987. - P. 133.
6. State Pharmacopoeia of the USSR. - M.: Medicine, 1988. [In Russian].
7. Akhmedova R.I., Mirzaeva H.A. Spectrophotometric determination of ascorbic acid in dosage forms // Universum: chemistry and biology: electron. scientific. zhurn. 2016. No. 12 (30). [In Russian].

8. OFS.1.2.3.0019.15 Determination of sugars by spectrophotometric method. / <https://pharmacopoeia.ru/ofs>. Date of treatment 04/17/2021 [In Russian].
9. Kirchner Y. Thin-layer chromatography. - М.: Mir. - 1981. - P. 478, 550.
10. Trineeva O.V, Sinkevich A.V., Slivkin A.I. Investigation of the amino acid composition of extracts from plant objects // Chemistry of vegetable raw materials. - 2015. - No. 2. - P. 141-148. [In Russian].
11. Chemical analysis of medicinal plants. / Ed. N.I. Grinkevich, L.N. Safronovich. М.: Higher. shk. - 1983.- 174 p. [In Russian].
12. Aronbaev D.M., Ten V.A., Yulaev M.F., Aronbaev S.D. Investigation of the antioxidant activity of vegetation in the Fergana Valley // Young Scientist. - 2015. - No. 4 (84). - P. 30-34. [In Russian].

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 5(83)
Май 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+