ISSN 2091-5446

ILMIY AXBOROTNOMA

НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК **SCIENTIFIC JOURNAL**

2020-yil, 1-son (119) **TABIIY FANLAR SERIYASI**

Kimyo, Biologiya, Geografiya

Samarqand viloyat matbuot boshqarmasida ro‘yxatdan o‘tish tartibi 09-25.
Jurnal 1999-yildan chop qilina boshlagan va OAK ro‘yxatiga kiritilgan.

Obuna indeksi – yakka tartbidagi obunachilar uchun **- 5583,**
tashkilot, korxonalar uchun **- 5584**

MUNDARIJA / СОДЕРЖАНИЕ / CONTENTS

УДК: 543.544

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ХРОМАТОГРАФИРОВАНИЯ И СТРУКТУРЫ СОРБАТОВ НА УДЕРЖИВАНИЕ НЕКОТОРЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

И.Х.Рузиев
Самаркандский государственный университет.
E-mail: i-ruziyev@mail.ru

Аннотация. В работе исследовано хроматографическое удерживание производных пиримидинона и изохинолина в условиях обращено-фазового варианта ВЭЖХ. Определены факторы удерживания и разделения при различных составах элюента (CH_3CN и H_2O). Изучена зависимость удерживания от концентрации органического модификатора в подвижной фазе. Рассчитаны величины изменения стандартной дифференциальной мольной энергии Гиббса адсорбции гетероциклических азотсодержащих производных пиримидинона и изохинолина**.**

Ключевые слова: изохинолины, пиримидиноны, ОФ ВЭЖХ, фактор разделения, сорбат, фактор удерживания, поток элюента, ацетонитрил.

Ba'zi azot saqlovchi geterotsiklik birikmalar ushlanishiga xromatografiyalash sharoiti va sorbatlar strukturasining ta'siri

Annotatsiya. Ishda murojaat fazali YuSSXda izoxinolin va pirimidinon hosilalarini xromatografik ushlanish o‘rganilgan. Elyuentning turli tarkibida (CH_3CN va H_2O) ushlanish va ajralish omillari aniqlangan. Ushlanishni harakatchan fazadagi modifikator konsentratsiyasiga bog‘liqligi o‘rganilgan. Pirimidinon va izoxinolin hosilalarining standart differensial mol Gibbs energiyasi kattaligining o‘zgarishi hisoblangan.

Kalit so‘zlar: izoxinolin, pirimidinon, MF YuSSX, ajralish omili, sorbat, ushlanish omili, elyuent oqimi, atsetonitril.

The influence of chromatographic conditions and the structure of sorbates on the retention of certain nitrogen-containing heterocyclic compounds

Abstract The chromatographic retention of derivatives of pyrimidinone and isoquinoline was studied under condition of reverse-phase HPLC. The factors of the retention and separation were determined for various eluent compositions (CH_3CN and H_2O). The dependence of retention on the concentration of the organic modifier in mobile phase was studied. The applicability of known retention models to the studied chromatographic systems is established.

Keywords: isoquinolines, pyrimidinones, RP HPLC, separation factor, sorbat, retention factor, eluent flow, acetonitrile.

Введение

Высокоэффективная жидкостная хроматография является одним из наиболее перспективных методов, использующихся для анализа биологически активных веществ, в частности, изохинолинов, а также для выявления взаимосвязи “строение-свойство-активность”. Изохинолины широко используются в биохимии и медицине в качестве антиоксидантов , ингибиторов , они входят в состав ряда природных веществ и лекарственных препаратов, обладающих гипотензивным, антибактериальным , противовирусным, противоопухолевым и другими видами фармакологического действия[1]. Поэтому разработка новых методов синтеза, изучения их состава и свойства является актуальной. В теории жидкостной хроматографии к настоящему времени известно значительное число моделей удерживания, связывающих параметры хроматографической системы с различными электронными и физико-химическими характериститками сорбатов, такими, как поляризуемость, ван-дер-ваальсов объем или площадь поверхности молекул, фактор гидрофобности, индексы молекулярной связанности, молекулярная масса или температура кипения, и др. Однако, в такой сложной многокомпонентной системе, которую представляет собой хроматографическая колонка, заполненная сорбентом, и через которую движется поток элюента (являющийся, как правило, смесью нескольких жидкостей) с растворенным в нем сорбатом (или смесью сорбатов) учесть все многообразие взаимодействий в условиях жидкостной хроматографии оказывается достаточно сложно. Поэтому до настоящего времени не создана универсальная модель удерживания, способная в полной мере описать любую хроматографическую систему.

Результаты ВЭЖХ анализа позволяют контролировать чистоту препаратов и прогнозировать свойства соединений, исходя из хроматографического поведения сорбатов.

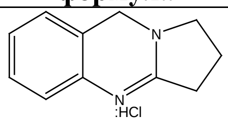
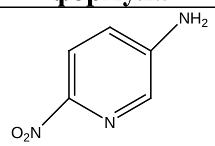
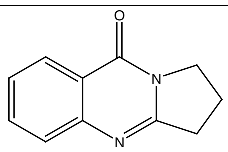
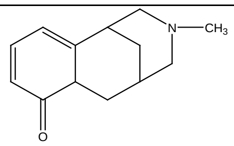
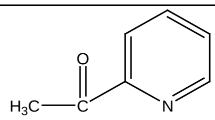
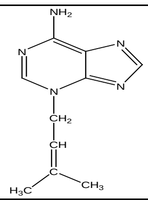
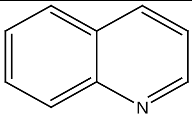
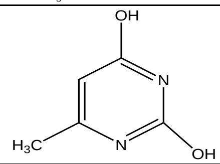
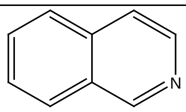
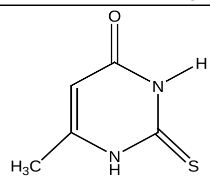
Целью нашей работы явилось изучение влияния условий хроматографирования и структуры сорбатов на удерживание некоторых производных пиримидинона и ряда изохинолина и составом элюента.

Экспериментальная часть

Объектами исследования были выбраны пиримидиноны и производные изохинолинового ряда, формулы которых представлены в табл. 1.

Таблица 1

Названия и структурные формулы исследованных сорбатов

№	Структурная формула	Название	№	Структурная формула	Название
1		Дезоксипеганин гидрохлорид	6		5-амино-2-нитропиридин
2		Дезоксивазицинон	7		N-метилцитизин
3		5-ацетилпиридин	8		Триакантин
4		Хинолин	9		6-метилурацил
5		Изохинолин	10		2-тио-6-метилпиримидинон

Закономерности удерживания азотсодержащих гетероциклических соедений, в частности, производных пиримидинона и производных изохинолинового ряда исследовали в условиях ОФ ВЭЖХ.

Как известно, что в этом варианте хроматографии определяющую роль в удерживании сорбатов играют специфические межмолекулярные взаимодействия с подвижной фазой, так как между сорбентом и сорбатом в этом случае будут наблюдаться лишь слабые дисперсионные взаимодействия [3].

Эксперимент был выполнен на жидкостном хроматографе “Agilent 1200 Series Rapid Resolution LC System”с УФ детектором. Детектирование проводили при длине волны 254 нм. Сорбентом служил Exlipse XDB C-18, размер частиц 5 мкм. Размеры хроматографической колонки 4.0x250 мм. Объем подвижной фазы в колонке принимали равным объему удерживания нитрита натрия. В качестве элюентов применяли смесь ацетонитрил – вода с содержанием ацетонитрила от 15 до 40% (по объему). Для приготовления подвижной фазы использовали дистилированную воду и ацетонитрил. Элюирование проводили в изократическом режиме; объемный расход элюента составлял 400 мкл/мин. Растворы сорбатов (концентрации 10^{-4} моль/л) готовили растворением индивидуальных образцов в соответствующей подвижной фазе; пробу вводили в количестве 20 мкл.

Удерживание производных пиримидинона и производных изохинолинового ряда характеризовали величиной фактора удерживания k

$$k = (t_R - t_M)/t_M.$$

где t_R и t_M - время удерживания сорбата и несорбирующегося компонента ($NaNO_2$), соответственно;

Полученные данные представлены в таблице 2.

Для изучения влияния природы подвижной фазы на хроматографическое удерживание в качестве элюента применяли смесь ацетонитрила с водой в разных объемных соотношениях (60:40, 70:30, 75:25, 80:20, 85:15).

Факторы удерживания и факторы разделения исследуемых соединений представлены соответственно в таблицах 2 и 3.

Таблица 2

Времена и факторы удерживания исследованных сорбатов при использовании различных подвижных фаз

№	Состав подвижной фазы (H_2O/CH_3CN)									
	60/40		70/30		75/25		80/20		85/15	
	t_R, с	k	t_R, с	k	t_R, с	k	t_R, с	K	t_R, с	k
1	185,2	0,066	196,0	0,108	202,4	0,148	208,6	0,187	232,3	0,262
2	193,1	0,102	202,0	0,130	208,4	0,182	220,5	0,254	256,7	0,408
5	190,4	0,092	204,0	0,141	209,6	0,190	221,4	0,262	268,0	0,467
6	196,3	0,133	207,6	0,167	218,2	0,238	234,6	0,341	272,0	0,501
3	203,4	0,177	215,7	0,208	220,4	0,256	238,0	0,352	315,0	0,736
7	217,2	0,250	247,0	0,388	284,2	0,604	304,2	0,724	404,0	1,224
4	232,1	0,322	254,0	0,432	316,4	0,796	390,2	1,212	806,6	3,426
8	249,8	0,435	290,0	0,632	358,0	0,1060	486,7	1,746	1114,3	5,106

*Нумерация сорбатов приведена в соответствии с таблицей 1.

Таблица 3

Факторы разделения $\alpha_{A/B}$ исследуемых сорбатов при использовании подвижных фаз различного состава.

Подвижные фазы (H_2O/CH_3CN)									
60/40		70/30		75/25		80/20		85/15	
A/B	$\alpha_{A/B}$	A/B	$\alpha_{A/B}$	A/B	$\alpha_{A/B}$	A/B	$\alpha_{A/B}$	A/B	$\alpha_{A/B}$
1/7	1,405	2/5	1,086	4/8	1,308	4/8	1,447	2/5	1,146
3/5	1,386	3/2	1,201	2/5	1,037	2/5	1,026	3/2	1,564
5/2	1,105	5/6	1,181	5/6	1,256	5/6	1,307	5/6	1,068
2/6	1,280	6/1	1,246	6/1	1,074	6/1	1,037	6/1	1,474
6/1	1,346	1/7	1,861	1/7	2,356	1/7	2,046	1/7	1,653
7/4	1,294	7/4	1,112	7/4	1,314	7/4	1,676	7/4	2,803
4/8	1,343	4/8	1,440	3/2	1,226	3/2	1,352	4/8	1,492

Из анализа таблицы 2 и 3 видно, что наилучшей селективностью к исследуемым соединениям обладает система с объемным содержанием органического модификатора (CH_3CN) в элюенте равным 15 %.

Ацетонитрил, используемый в качестве органического модификатора подвижной фазы, имеет высокое сродство к исследуемым производным ряда изохинолина. Очевидно, помимо специфического взаимодействия сорбатов с полярными молекулами воды, возможно и их донорно-акцепторное взаимодействие с нитрильной группой ацетонитрила, которая вследствие резонанса имеет частично положительный заряд на атоме углерода, т.е. $CH_3{-}C{\equiv}N \leftrightarrow H_3C{-}C^{\delta+}{=}N^{\delta-}$ Таким образом, удерживание рассматриваемых соединений, определяемое дисперсионным взаимодействиям сорбатов с неподвижной фазой, существенно зависит от его взаимодействия с модификатором.

Установлено, что с увеличением содержания воды в подвижной фазе происходит возрастание времени удерживания исследуемых веществ, что объясняется сольвофобной теорией удерживания, предполагающей, что увеличение содержания более полярного компонента (воды) в составе подвижной фазы приводит к преобладающей сорбции анализируемых соединений на поверхности модифицированного сорбента за счет сильного притяжения полярных молекул растворителя одна к другой и межмолекулярного взаимодействия “сорбат - сорбент”.

Экспериментально показано, что при содержании в элюенте 40% ацетонитрила сорбаты быстрее элюируются из колонки, что сопровождается пониженной селективностью такой хроматографической системы к рассматриваемым соединениям. Увеличение концентрации воды с 60 до 85% приводит к возрастанию характеристик удерживания и высокой селективностью такой системы к изучаемым соединниям, в чем наглядно можно убедиться, обратившись к таблице 2.

Анализируя таблицу 2 видно, что при постоянной концентрации ацетонитрила в элюенте удерживание сильно зависит от природы заместителей и от их взаимного расположения.

Установлено, что производные ряда изохинолина пиримидинона вымываются из колонки быстрее производных пиримидинона (таблица 4).

Таблица 4

Изменение факторов удерживания в зависимости от природы заместителей (подвижная фаза CH_3CN/H_2O – 15/85 об. %)

п/н	Название соеденения	фактор удерживания k
1	Изохинолин	0,282
2	Дезоксивазицинон	0,546
3	2-тио-6-метилпиримидинон	0,498

По-видимому, с увеличением числа атомов азота в молекуле, приводящему к повышению электронной плотности в бензольном кольце, усиливаются дисперсионные взаимодействия с неполярным сорбентом. Производные пиримидинона выходят из колонки медленнее производных ряда изохинолинов. Это, очевидно, связано с тем, что в молекулу азола вводится дополнительная 6π-электронная система, что увеличивает дисперсионные взаимодействия с октадецильными группами неподвижной фазы.

Кроме природы заместителей на хроматографическое удерживание сильно влияет расположение заместителей в молекуле. Было установлено, что сорбаты несимметричного строения вымываются медленнее из колонки, чем симметричного строения (таблица 5). Это, по видимому, связано с образованием внутримолекулярных водородных связей в молекулах несимметричного строения, что приводит к уменьшению специфических взаимодействий этих сорбатов с компонентами подвижной фазы, вследствие чего увеличиваются дисперсионные взаимодействия с неполярным сорбентом.

Таблица 5

Факторы удерживания структурных изомеров

п/н	Название соеденения	фактор удерживания k
1	6-бром-2,3-пентаметиленхиназолон	0,498
2	8-бром-2,3-пентаметиленхиназолон	0,276

Таблица 6

Изменение стандартной дифференциальной мольной энергии Гиббса адсорбции гетероциклических азотсодержащих производных пиримидинона и изохинолина

№	Стандартное дифференциальное мольное энергия Гиббса (-ΔG°, Дж/моль)				
	Состав подвижной фазы (H_2O/CH_3CN)				
	60/40	70/30	75/25	80/20	85/15
3	496	764	998	1198	1551
2	732	847	1179	1514	2127

5	667	957	1214	1546	2323
6	904	1103	1451	1875	2423
1	1152	1307	1519	1926	3075
7	1507	2057	2737	3037	4025
4	1819	2213	3206	4001	6237
8	2224	2785	3704	4758	7163

*Нумерация сорбатов приведена в соответствии с таблицой 1.

На основании значений факторов удерживания рассчитаны величины изменения стандартной дифференциальной мольной энергии Гиббса адсорбции $\Delta_a G^\circ$ гетероциклических азотсодержащих производных пиримидинона и изохинолина (табл. 6).
Стандартная дифференциальная мольная энергия сорбции:

$$\Delta G^\circ = -RTlnK_x\,,\ K_x = 1 + k/\varphi$$

где k - фактор удерживания; φ – фазовое отношение в хроматографической колонке.
Изменение стандартной дифференциальной мольной энергии Гиббса для всех приведённых азотсодержащих гетероциклических производных пиримидинона и изохинолина отрицательные, что говорит о смещении равновесия в сторону процесса сорбции исследуемых соединений на неполярной поверхности из полярного растворителя.

Выводы

1. Исследование сорбции азотсодержаших некоторых гетероциклических соеденений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на неполярном сорбенте показало, что наиболее избирательно этот процесс протекает при соотношении компонентов бинарной подвижной фазы ацетонитрил/вода (15/85 % об.) в изократическом режиме.

2.Исследовано хроматографическое поведение некоторых производных пиримидинона и изохинолина в условиях ОФ ВЭЖХ при использовании в качестве элюента смеси вода – ацетонитрил в различных объемных соотношениях. Изучено влияние условий хроматографирования и структуры сорбатов на хроматографическое удерживание этих соединений.

3.На основании значений факторов удерживания рассчитаны величины изменения стандартной дифференциальной мольной энергии Гиббса адсорбции некоторых производных пиримидинона и изохинолина.

Литература

1. Шахидоятов Х.М. , Хаджиниязов Х.У. Функционально-замещённые пиримидины. – Ташкент, 2012. – С.251-266
2. Сахартова О.В., Шатц В.Д. Высокоэффективная жидкостная хроматография. *Рига: Зинатне.* 1988. 390с.
3. Онучак Л.А., Минахметов Р.А., Куркин В.А. Физико-химические Закономерности удерживания фенольных соединений в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии/ /Журн.физ.химии.2002. Т.76.№9 .С.1691-1696 .
4. Эльтеков Ю.А. *Журн. физ. химии*. 1991. Т.65. №9. С.2573.

УДК: 547.945

СИНТЕЗ АМИДОВ ИТОКОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ ГОМОВЕРАТРИЛАМИНА

З.Э.Урунбаева[1], А.Ш.Саидов[1], М .Алимова[1], В.И.Виноградова[2]
[1]*Самаркандский государственный университет*
[2]*Институт химии растительных веществ АН РУз.*
E-mail: ziroat.urunbayeva@mail.ru

Аннотация. По реакции конденсации гомовератриламина с итаконовой кислотой получили N,1-бис(3,4-диметоксифенилэтил)-2-оксипирролидин-3-карбоксиамид. Синтез проводили при температуре 178^0C в соотношение ГА:кислота 2:1. Получили 2 амида. Амид-3(86%), диамид-4(6%). Структура полученных соединений подтверждена с помощью ЯМР – спектроскопии и Масс-спектрометрии.

Ключевые слова: итаконовая кислота, гомовератриламин, реакция конденсация, ЯМР – спектроскопии и Масс-спектрометрии.

Synthesis of itoconic acid amides based on homoveratrilamine

Abstract. N,1-bis(3,4-dimethoxyphenylethyl)-2-hydroxypyrrolidine-3-carboxyamide was obtained by the condensation reaction of homoveratrilamine with itaconic acid. The synthesis was carried out at a temperature of 178^{0}C in the ratio of HA: acid 2:1. Received 2 amides. Amide-3 (86%), diamide-4 (6%). The structure of the compounds obtained was confirmed by NMR spectroscopy and mass-spectrometry.

Keywords: itakonic acid, homoveratrilamine, condensation reaction, NMR spectroscopy and MASS spectrometry.

Gomoveratrilamin asosida itakon kislota amidlarining sintezi

Annotatsiya. Gomoveratrilaminning itakon kislotasi bilan kondensatsiya reaksiyasi natijasida N, 1-bis (3,4-dimetoksifeniletil) -2-gidroksipirolidin-3-karboksiamid olindi. Sintez uchun GA: kislota 2: 1 nisbatida olindi. Reaksiya 178^0 C haroratda o'tkazildi. 2 ta amidni olindi. Amid-3 (86%), diamid-4 (6%). Olingan birikmalarning tuzilishi YaMR spektroskopiyasi va mass-spektrometriya bilan tasdiqlandi.

Kalit so'zlar: itakon kislota, gomoveratrilamin, kondensatsiya reaksiyasi, YaMR spektroskopiyasi va MASS spektrometriya.

Введение

Известно, что амиды очень важные соединение и их можно получить различными способами из карбоновых кислот и аминов. Обычно при получение гетероциклических систем они являются как промежуточные соединение [1]. Соединение полученные на основе амидов применяются в медицине в качестве жаропонижающие средство. [2]. Амиды, которые полученные из природных источников, имеют, различные биологические активности особенно, некоторые из них проявляет противораковые действие. [3,4]. В настоящее время разработана несколько способы синтеза амидов. Например, их можно получить по реакции конденсации при действии первичные амины с хлорангидридами, эфирами, альдегидами и другими производными кислот [5,6]. Одностадийное превращение карбоновых кислот в амиды также может быть осуществлено с различными реагентами [7-11]. Однако многие из этих реагентов трудно найти и дорого. Приготовление этих реагентов многостадийное и затрачивается много времени. Селективное способы получение амидов изучено в некоторых работах [12]. Таким образом, разработка простого и селективного способа получения амидов является актуальной задачей.

В предыдущих сообщениях [13-15] мы показали, что образование амидов на основе гомовератриламина и ряда кислот зависит от количества углеродных атомов кислоты и от ее структуры. Так при конденсации гомовератриламина с двухосновными жирными кислотами от С5 до С10 образуются в основном целевые амиды [16], тогда как с янтарной кислотой (С4) получена смесь двух веществ – амида и имида [14], яблочная и фумаровая кислотами особенностью данных конденсаций, является трёх продукт. Это получение β-лактама, амида и имида [17]**.**

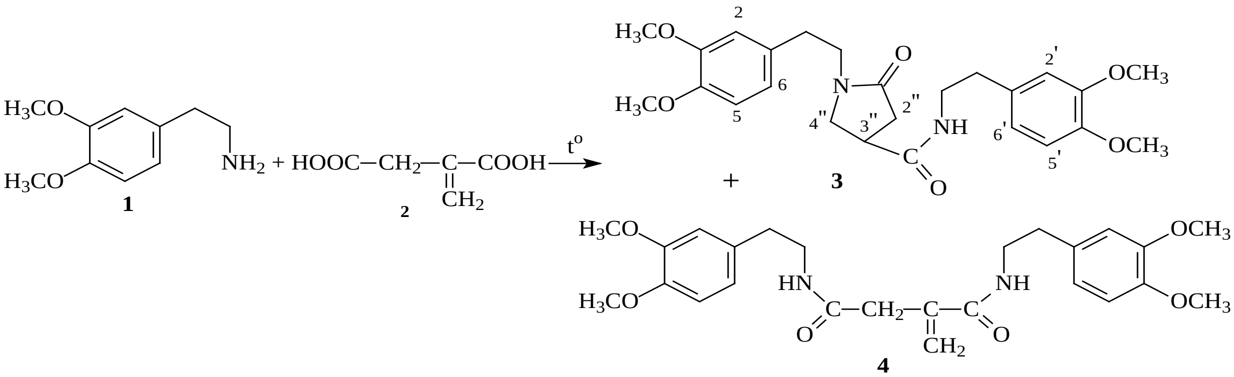
Основной целью работы при помощи модификации двух или более фармакологически активных молекул с существенно, различными свойствами использовать для синтеза новых биологически активных соединений. С этой целью мы брали гомовератриламин и итаконовая кислота в качестве исходных веществ.

Итаконовая (метиленянтарная) кислота ненасыщенная двухосновная кислота, она может быть получена химическим путем из лимонной или аконитовой кислоты, кроме того, итаконовая кислота является продуктом метаболизма некоторых видов грибов рода Aspergullus. В литературе имеется получение имидов итаконовой кислоты из итаконового ангидрида. [18].

Результаты и их обсуждение

Для синтеза новых производных нами изучена реакция взаимодействия гомовератриламина (1) с итоконовой кислотой (2). Реакция конденсация гомовератриламина с этой кислотой в начале при смешивание их получали соль которая при нагревании в течение 2 часов, при температуре 178°С (на масляной бане). Получено смесь двух продуктов, первое вещество-4 (6%) это то что мы ожидали, но второе вещество-3 (86%) оказался основным продуктом реакция. Продукт реакции кристаллизовали из смеси ацетон:гексан (1:1).

Общая схема синтеза: Получение амид итаконовой кислоты



Структура соединения **3** (N,1-бис (3,4-диметоксифенилэтил)-2-оксопирролидин-3-карбоксиамид) доказана на основании совокупности данных спектроскопии ЯМР ^{1}H, ^{13}C и масс-спектрометрии высокого разрешения. В спектре ПМР **3** обнаружены сигналы в виде триплета 2,68 м.д от метиленовой группы (-CH_2-) α-положение, а протоны метиленовая группы (-CH_2-) в β-положение проявляются в области 3,42 м.д в виде квартета. Сигналы ароматических протонов находящейся в ароматическом кольце 1,3,4-замещенного β-фенилэтиламина проявляется при 6,42 м.д (H-6,6') в виде дублет-дублета, протоны H-2,2' и H-5,5' при 6,64м.д. и 6,71 м.д. в виде дублета. Протоны 2"-метиленовой группы оксопирролидиновой кольце проявляется в при 2,58 м.д. в виде триплета, а 3" – CH- протоны при 2,96 м.д. и протоны 4" метиленовой группы (-CH_2-) проявляются в резонансом виде при 3,26 м.д. аксиальной и 3,56-экваториальной положение.

ПМР спектре вещество 3 имеется сигнал от одного NH группа при 6,25 м.д в виде одно протонного синглета. А от второго NH группы отсутствует сигнал. А также в протонном спектре нет сигнала =CH_2 группы и в области 2,6-3,6 м.д находится 13 протонов.

Объекты и методы исследований

В исследовании были использованы итоконовая кислота марки “хч”, свежеперегнанный гомовератриламин. Структуру полученных продуктов доказывали по данным ЯМР спектров и Масс-спектры. ЯМР ^{1}H-спектры регистрировали на UNITY-400+Varian (400 МГц) (растворитель $CDCl_3$, внутренний стандарт-ГМДС). Масс-спектры высокого разрешения записаны на приборе Agilent Technologies 6420 Triple Quad LC/MS. Значение R_f определены на пластинах силикагеля LS 5/40 (Чехословакия), используя систему растворителей хлороформ:метанол (8:1). Температура плавления кристаллов всех синтезированных веществ определена на Stuart SMP10 Melting Point Apparatus.

Получение амид. Смесь 3,62г (0,02моль) гомовератриламина и 1,3г (0,01моль) итаконовая кислота растворяли в 5мл метаноле. Происходило самопроизвольное разогревание. Затем смесь нагревали на масляной бане, в течение 2часа при температуре 178^{0}C-180^{0}C. Ход реакции конролировали ТСХ. Реакционную смесь растворяли в 100 мл хлороформе. Хлороформный слой с начало промыли 3%ным раствором соляной кислоты (3раза). Потом хлороформный раствор промыли с водой до нейтральной среды, после этого хлороформный раствор промыли с 2% ным раствором гидроксида натрия и водой до нейтральной среды. Полученный хлороформный раствор сушили над Na_2SO_4 и упаривали. Остаток кристаллизовали из смеси (ацетон-гексана). Жёлтые кристаллы с $T_{пл}$=87-88^{0}. Выход-88%. Rf=0,73 хлороформ-метанол (8:2). Основной продукт амид-3 выход 88%(4гр), а продукт-4, это диамид-4 которое очень малое количеств.

Спектр ЯМР ^{1}H (400 МГц, $CDCl_3$), м. д. (J, Гц): 2,58 (2H,T,J=6,9. H-α^{1}); 2,68(4H, кв, J=7,8. H-α'); 2,70(2H, T J=2. H-2'); 2,96(1H, T, J=8, H-3"); 3,33(1H, T, J=9,4. 4α'); 3,42(4H, кв. J=7,1 H-β, B'); 3,56(1H, T, J=6,8. H-); 4" C; 3,75(3H, C.OCH_3-C^3); 3,76(3H, C. OCH_3-C3'); 3,77(3H, C. OCH_3-C^4); 3,78(3H, C. OCH_3-C4'); 6,25(1H, C, NH); 6,62(2H, д, J=7,3. H=6,6'); 6,64(2H, д.д, J=1,8. 7,5 H=2,2'); 6,70(2H, д, J=8,5. H=5,5');

Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $CDCl_3$), м. д. (J, Гц): 56,97 C-OCH_3; 55,97 C-OCH_3; 55,97 C-OCH_3; 55,97 C-OCH_3; 33,05 C-α"; 35,12 C-α'; 37,47 C-β; 41,08 C-β' , 44,66 C-CH; 50,58 C-CH_2; 111,40-C-2; 111,92-C-2', 112,61-C-5; 113,23-C-5'; 120,64-C-6; 120,71-C-6'; 130,62-C-1; 131,12-C-1'; 147,76-C-4; 149,07-C-4'; 171,76-c=; 173,46-C=O; 73,56-C=O

МАСС спектре основной пик, это молекулярного иона, m/z 456M^+ ($C_{25}H_{32}O_6N_2$). Полученные амиды кислот послужат основой для получения изохинолинового скелета реакция циклизации.

Заключение

Таким образом, нами впервые синтезированы амид и диамид итаконовой кислоты с гомовератриламином. Индивидуальность полученных соединений определена методом ТСХ. Строение выделенных веществ подтверждено данными ЯМR H^1, ЯМR ^{13}C и МАСС спектров.

Литература

1. G. Benz. in. Comprehensive Organic Synthesis, Eds, Trost, B. M.; Fleming, I. Pergamon press, Oxford, 1991, 6, 381-417.
2. Y Dutha Reddy,Y Bharathi Kumari, P K.Dubey, Indian Journal of chemistry. 2013,52B, ,691-693.
3. C. Y. Duh, Y. C. Wu, S. K. Wang. J. Nat. Prod.1990, 53 (6): 1575-1577.
4. H-M. D. Wang, C-Y. Chen, P-F. Wu. J.Agric. Food Chem. 2014, 62 (5): 1057-1065.
5. Morimoto, H.; Fujiwara, R.; Shimizu, Y.; Morisaki, K.; Ohshima, T. Lanthanum(III) Triflate Catalyzed Direct Amidation of Esters. Org. Lett. 2014, 16, 2018−2021.
6. Nguyen, T. T.; Hull, K. L. Rhodium-Catalyzed Oxidative Amidation of Sterically Hindered Aldehydes and Alcohols. ACS Catal. 2016, 6, 8214−8218.
7. K. Hyodo, G. Hasegawa, N. Oishi, K. Kuroda, K. Uchida. J. Org. Chem. 2018, 83 (21): 13080–13087.
8. J. Cui, D. I. Chai, C. Miller, J. Hao, C. Thomas, J. Wang, K. A. Scheidt, S. A. Kozmin. J. Org. Chem. 2012, 77 (17): 7435–7470.
9. S. Masala, M. Taddei. Solid-Supported Chloro [1, 3, 5] triazine. A Versatile New SyntheticAuxiliary for the Synthesis of Amide Libraries. Org. Lett. 1999, 1 (9), 1355–1357.
10. Z. Fu, J. Lee, B. Kang, S. H. Hong . Dehydroge-native Amide Synthesis: Azide as a Nitrogen Source, Org. Lett. 2012, 14 (23): 6028–6031.
11. M. Hossaini-Sarvave, H. Sharghi. J. Org. Chem. 2006, 71 (17): 6652-6654.
12. T. Ogawa, T. Hikasa, T. Ikegami, N. Ono, H. Suzuki. J. Chem. Soc. Perkin Trans1. 1994, 3473-3478.
13. Saidov A. Sh., Mazur E. Yu., Turgunov K. K., Tashkhodzhaev B., Levkovich M. G., Vinogradova V. I. // Chem. Nat. Compd. 2014, Vol. 49, P. 503.
14. Saidov A. Sh., Turgunov K. K., Levkovich M. G., Vinogradova V. I. // Chem. Nat. Compd. 2015, Vol. 51, P. 316.
15. Saidov A. Sh., Turgunov K. K., Tashkhodzhaev B., Levkovich M. G., Vinogradova V. I. // Chem. Nat. Compd. 2014, Vol. 49, P. 892.
16. Saidov A. Sh., Alimova M., Levkovich M. G., Vinogradova V. I. // Chem. Nat. Compd. 2013, Vol. 49, P. 302.
17. Саидов А. Ш., Левкович М. Г., Виноградова В. И. //Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т. 24. – №. 6. – С. 823-826.
18. Н.В.Колотова, А.В.Старкова, С.В.Гашина. Вопросы обеспечения качества лекарственных средств 2016. №3 (13). С. 15-23

УДК 543.25:541.13:541.8

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИЭТИЛАМИНО-4-МЕТИЛ-ГЕКСИН-ОЛА-4 НА ПЛАТИНОВОМ ДИСКОВОМ МИКРОАНОДЕ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Х.Б.Рахматов, Г.Э.Сафарова, Н.Т.Юлдашев, Х.З.Фармонов

Каршинский инженерно-экономический институт

Аннотация. В статье показано влияние природы фоновых электролитов на электроокислениедиэтиламино -4-метил-гексин -2- ола-4 (ДЭМГО) и определены числа электронов при электроокислении, также установлены природыанодных токов при различных скоростях вращения микродискового электрода и температурах исследуемого раствора. Установлено, что ДЭАМГО можно успешно применять в качестве специфичного аналитического реагента на ионы различных металлов в неводной амперометрии.

Ключевые слова: диэтиламино-4-метил-гексин-2-ола-4, раствор, уксусная кислота, перхлорат лития, нитрат лития, фоновые электролиты, время электролиза, концентрация.

Suvsiz muhitda dietilamin-4-metil-geksin-2-ol-4 ning platilali mikroanod diskidagi elektrokimyoviy munosobati

Annotatsiya. Maqolada dietilamino-4-metil-geksin-2-ol-4 (DEAMGO) ning elektro-oksidlanishiga fonel ektrolitning tabiatini ta’siri va elektrooksidlanishidagi elektronlar soni aniqlanganligi ko‘rsatib o‘tilgan, shuningdek mikrodiskli elektrodning turli aylanish tezligi va tadqiqot eritmasining haroratidagi anod tokening tabiati aniqlangan. DEAMGO ni turli metallar ionlarini suvsiz ampermetriyada spetsifik analitik reagent sifatida muvofaqqiyatli qo‘llanilishi mumkinligi belgilab berilgan.

Кalit so‘zlar: dietilamino-4metil-geksin-2-ol-4, eritma, sirkakislota, litiyperxlorat, litiynitrat, fonelektrolitlar, elektrolizvaqti, kontsentrasiya.

Electrochemical behavior of diethylamino-4-methyl-hexin-ol-4 on a platinum disk microanode in non-aqueous media

Abstract. The article shows the influence of the nature of background electrolytes on electro-oxidation of ethylamino-4-methyl-hexin -2-ol-4 (DEMGO) and determined the number of electrons during electro-oxidation, also determined the nature of the current currents at different speeds of the rotation of the disk electrode and the temperature of the test solution. It was established that DEAMGOcan be successfully used as a specific analytical reagent for ions of various metals in non-aqueous amperometry.

Keywords: dietilamino-4metil-geksin-2-ol-4, solution, acetic acid,perchlorate lithium, nitrate lithium, background electrolytes, electrolyze time, concentration.

При разработке методик АТ с одним или двумя твердыми индикаторными электродами в любой (водной, неводной и смешанной) среде необходимо знать особенности вольтамперометрического поведения в ней на соответствующем электроде не только определяемых ионов, но и используемого реагента и его комплекса для того, чтобы правильно выбрать оптимальные условия титрования.

Значительный интерес с аналитической точки зрения представляет класс органических реагентов, которые образуют с катионами тяжелых и других металлов прочные комплексные соединения, нерастворимые в воде, но как правило хорошо растворимые во многих органических растворителях.

Ввиду того, что диэтиламино -4-метил-гексин-2-ола-4 (ДЭАМГО) в водной, неводной и смешанных средах до сих пор не нашел широкого применения в качестве аналитического реагента различных катионов при амперометрической индикации КТТ, то с целью использования его в неводной амперометрии необходимо было, прежде всего, исследовать вольтамперное поведение этого деполяризатора на платиновом микродисковом электроде в среде протолитического растворителя (уксусная кислота) в присутствии различных по природе и концентрации фоновых электролитов.

Влияние природы фоновых электролитов на электроокисление ДЭАМГО. При изучении электрохимических свойств ДЭАМГО на платиновом микродисковом электроде в среде протогенного растворителя – уксусной кислоты на фоне 0,25 М ацетатов натрия и калия, перхлората, хлорида и нитрата лития нами было установлено, что он дает одну анодную волну с потенциалами полуволн, равными для указанных фонов соответственно: 1,18; 1,17; 1,50; 1,31 и 1,22 В (рис. 1).

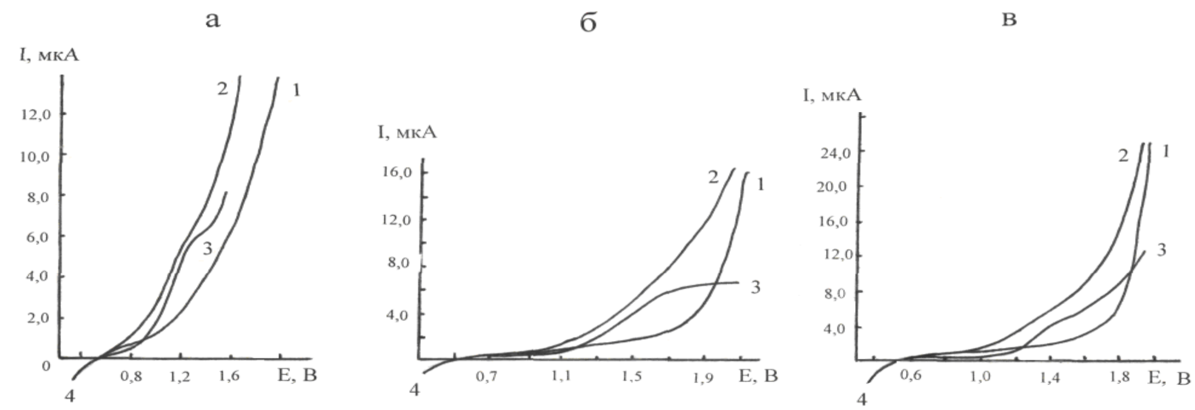


Рис. 1. Вольтамперограммы ДЭАМГО ($2\cdot10^{-4}$ моль/л) в различных фоновых электролитах в уксусной кислоте: а) 0,25 М ацетат калия; б) 0,20 М перхлорат лития; в) 0,15 М нитрат лития;1 – ток фона, 2 – волна реагента, неисправленная на ток фона, 3 – волна реагента, исправленная на ток фона, 4 – волна восстановления кислорода.

Прямопропорциональная зависимость между величиной предельного тока ДЭАМГО и его концентрацией для изученных неводных растворов и фоновых электролитов достаточно хорошо соблюдается в области концентраций $2\cdot10^{-2}$ - $2\cdot10^{-5}$ М. Рассматривая значения потенциалов полуволн окисления ДЭАМГО можно заметить, что потенциал полуволны окисления деполяризатора смещается в сторону менее положительных величин потенциалов при переходе от кислых (перхлорат лития) к нейтральным (нитрат и хлорид лития), а затем к основным (ацетаты калия и натрия) фонам.

Определение числа электронов при электроокислении ДЭАМГО. При изучении механизма электродного процесса окисления ДЭАМГО, прежде всего, необходимо было определить значение "n" – число электронов, отдаваемых при его электроокислении.

В случае обратимого процесса, определяемого диффузией, число электронов можно найти из наклона графика зависимости $\lg\frac{I}{I_d - I}$ от E, но вследствие того, что электроокисление ДЭАМГО на платиновом дисковом микроаноде на различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитах и изученной протолитической среде является необратимым, то определение "n" по вышеописанному методу не возможно.

Число электронов можно также определить по известной концентрации деполяризатора и его коэффициенту диффузии, но и в этом случае этот метод также непригоден вследствие отсутствия данных по коэффициенту диффузии этого реагента в исследованных неводных и смешанных растворах.

Известно, что в электрохимических процессах с переносом нескольких электронов, особенно в тех случаях, когда в них принимают участие деполяризаторы с большими сложными молекулами, то вышеуказанные способы также не позволяют получать однозначных результатов. Поэтому, число электронодонорства при окислении одной молекулы ДЭАМГОнаходили кулонометрически по методу определения количества электричества по кривой зависимости тока от времени (по площади, заключенной под кривой ток–время).

Сущность метода заключается в проведении электролиза при постоянном значении потенциала рабочего электрода в условиях, исключающих одновременное протекание посторонних процессов, и в измерении количества прореагировавшего на электроде вещества и затраченного на это количества электричества. Число электронов, затем рассчитывали непосредственно по формуле Фарадея:

$$n = \frac{Q \cdot M_i}{F \cdot P}, \quad (1)$$

где P – масса окисленного или восстановленного на электроде вещества, мг; M – его молекулярная масса, кг/моль;

Q – количество электричества, затраченного на электродную реакцию, мКл;

F – константа Фарадея (96 487), Кл/моль.

Массу электроокисленного ДЭАМГО находили по разности значений между взятым количеством реагента и оставшимся его количеством после электролиза, в соответствии с формулой:

$$P = C_o V_o - C_к V_к, \text{ мг} \quad (2)$$

где C_o – молярная концентрация ДЭАМГО (моль/л) до электролиза,

V_o – объем раствора ДЭАМГО (мл) в электролизере,

$C_к$ – оставшаяся молярная концентрация ДЭАМГО в растворе, полученном при его количественном перенесении из электролизера (после окончания электролиза) в мерную колбу и разбавлении его до метки (моль/л),

$V_к$ – объем этого раствора (мл).

Количество электричества находили графическим интегрированием значений силы тока, исправленной на ток фона (от нуля до окончания электролиза), то есть путем определения площади фигуры, ограниченной кривыми зависимости силы тока от времени, при проведении электролиза раствора ДЭАМГО (кр.1 на рис.2.) и электролиза фона (кр.2 на рис.2.) и ординатами t=0 и $t=t_э$ ($t_э$ – время электролиза). На рис. 2. эта площадь заштрихована. Обозначив площадь полученной фигуры через S_i (мм^2), масштабы значений для силы тока и времени, выраженные в мА/мм и с/мм, соответственно через Q и b, то для количества затраченного электричества получим формулу:

$$Q = S_i \cdot a \cdot b, \quad (3)$$

где Q выражается в мКл.

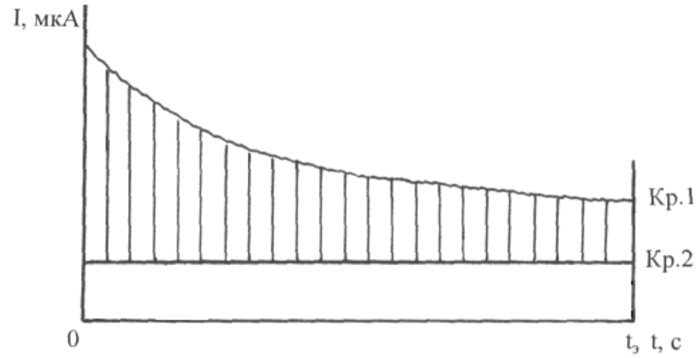


Рис.2. Кривая зависимости значений силы тока от времени при потенциостатическом электролизе раствора ДЭАМГО (кр. 1) и раствора фона (кр. 2).

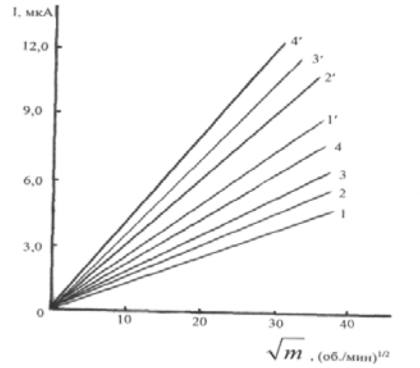


Рис.3. Зависимость предельного тока окисления ДЭАМГО от $(m)^{1/2}$ (об/мин)$^{1/2}$ в CH_3COOH. Концентрация фона, моль/л: 1, 1' – 0,20 $MLiNO_3$; 2, 2' – 0,25 М CH_3COOK; 3, 3' – 0,20 $MLiClO_4$; 4, 4' – 0,15 MLiCI. Концентрация ДЭАМГО, моль/л: 1,2, 3, 4, - $2\cdot10^{-4}$; 1', 2', 3', 4' - $4\cdot10^{-4}$.

Подставляя выражения для P и Q в уравнение (1) получим окончательную формулу для определения числа электронов:

$$n = \frac{S_i \cdot a \cdot b \cdot M}{F(C_o V_o - C_к V_к)} \quad (4)$$

Величины S_i, a, b, C_o, V_o, $C_к$,$V_к$ и найденные по ним числа электронов при окислении ДЭАМГО в исследованной протолитической среде представлены в таблице 1.

Тем самым было установлено [1-4], что число электронов, отдаваемых при окислении одной молекулы ДЭАМГО на платиновом электроде в CH_3COOHи изученных фоновых электролитах близко к единице (табл.1).

Для определения числа электронов, участвующих в электродной реакции при электроокисленииДЭАМГО на платиновом микроаноде и доказательства обратимости или необратимости этого процесса был применен логарифмический анализ его вольтамперных кривых в различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитах и неводной протолитической среде – уксусной кислоте. По каждой такой кривой рассчитывалась величина зависимости $y = \lg\frac{I}{I_d - I}$ для 10-15 равноотстоящих друг от друга значений потенциалов в области расположения волны ДЭАМГО, а затем по полученным величинам строился график.Во всех случаях эти зависимости получались практически прямолинейными. Однако, наклоны прямых к оси потенциалов, как правило, всегда были намного меньшими, чем можно было бы ожидать для обратимого процесса с числом участвующих в нем электронов, равному 1, что свидетельствует о плохой обратимости (необратимости) соответствующего электродного процесса.

Таблица 1

Результаты определения числа электронов, принимающих участие в окислении одной молекулы ДЭАМГО на платиновом микродисковом аноде в уксусной кислоте и различных по природе фоновых электролитах

(V_o=80,0 мл, $V_к$=250 мл, a=12,5 с/мм, b=0,047 мА/мм)

Растворитель	Природа и концентрация фонового электролита, моль/л	S_i, мм^2	E, B	C_o, моль/л	$C_к$, моль/л	"n"

Уксусная кислота	0,25 CH_3COOK	1009	1,11	0,1809	0,1099	0,97
	0,25 CH_3COONa	1012	1,20	0,1737	0,1087	0,98
	0,15 $LiNO_3$	11405	1,24	0,1431	0,0722	1,01
	0,15 LiCl	12241	1,41	0,1539	0,0804	1,02
	0,20 $LiClO_4$	11496	1,52	0,1607	0,0901	1,03

Уравнения всех полученных нами прямых y=a+bE приведены в таблице 2, параметры a и b в этих уравнениях вычислялись на основе экспериментальных значений "y" и "E" способом наименьших квадратов по формулам:

$$a = \frac{\sum x_i^2 \cdot \sum y_i - \sum x_i \cdot \sum x_i y_i}{P\sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2} \qquad (5)$$

и $$b = \frac{P\sum x_i y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i}{P\sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2}, \qquad (6)$$

где P – число используемых для вычисления значений;

$$x_i = -E \text{ и } y = \lg\frac{I}{I_d - I} \qquad (7)$$

По этим значениям параметров "a" и "b" вычислялись наивероятнейшие значения потенциалов полуволн $E_{1/2}$ и произведения "αn", где α- коэффициент переноса, an– число электронов, участвующих в процессе.

Вычисления проводились по формулам:

$$E_{1/2} = -\frac{a}{b} \qquad (8)$$

и

$$\alpha n = 0{,}0584 \cdot b \qquad (9)$$

Таблица 2

Результаты логарифмического анализа вольтамперограмм окисления ДЭАМГО на платиновом микроаноде в уксуснокислых средах

Раствори-тель	Природа и концентрация фона, моль/л	Скорость вращения электрода, об/мин	P	y=a+bE $x_i = -E;\ y = \lg\frac{I}{I_d - I}$	$E_{1/2}$, В	αn
CH_3COOH	0,25 CH_3COOK	1085	12	y=-4,9831+3,2461·x	1,10	0,16
	0,25 CH_3COONa		13	y=-3,5302+3,0173·x	1,19	0,17
	0,15 $LiNO_3$		13	y=-2,7165+2,1732·x	1,23	0,12
	0,15 LiCl		11	y=-3,8882+2,8562·x	1,40	0,18
	0,20 $LiClO_4$		12	y=-5,0600+3,5391·x	1,51	0,20

Как видно из иллюстрированных данных (табл.2), число электронов, принимающих участие в электродной реакции, установленное по наклону прямой намного меньше истинного числа (1), полученного кулонометрическим способом, что еще раз свидетельствует о необратимости процесса электроокисления ДЭАМГО в исследованных уксуснокислых средах.

Причиной медленного протекания электрохимической реакции, по-видимому, является медленное превращение деполяризатора в его более активную форму, способную к обмену электронов, что связано с затратой определенной энергии активации. В таких случаях предельный ток окисления реагента, как правило, носит диффузионный характер.

Установление природыанодных токов при различных скоростях вращениямикродискового электрода и температурах исследуемого раствора. Электродные процессы, не сопровождающиеся образованием новой фазы, в неводных и смешанных растворах изучены крайне недостаточно. Между тем исследование таких процессов позволило бы полнее установить закономерности и аномалии электрохимической кинетики.

Для определения природы анодного тока окисления ДЭАМГО, в первую очередь, необходимо было выявить зависимости величины предельного тока деполяризатора от числа оборотов дискового микроанода. Проведенное при 24°С и различных числах оборотов электрода (380, 725, 1085, 1400 об/мин) исследование показало, что величина предельного тока окисления реагента прямопропорциональна числу оборотов дискового микроанода (рис.3.).

На рис.3. в качестве примера приведена зависимость значений предельного тока окисления ДЭАМГО в уксусной кислоте от корня квадратного из скорости вращения микроанода во всех изученных фонах.

Как видно из рисунка и данных табл. 3, все четыре экспериментальные точки, отвечающие разным скоростям вращения электрода, хорошоукладываются на прямую, проходящую через начало координат, что свидетельствует о диффузионном характере предельного тока электроокисления ДЭАМГО на платиновом дисковом микроаноде.

Обнаруженное ограничение предельного анодного тока окисления ДЭАМГО скоростью массопереноса было установлено для всех изучавшихсяфоновых электролитов и использованного протолитического растворителя – CH_3COOH. Этот вывод также подтверждается найденным средним значением температурного коэффициента предельного тока электроокисления ДЭАМГО,

Таблица 3

Результаты и зависимости силы предельного тока электроокисления одной молекулы ДЭАМГО на платиновом микродисковом аноде в уксуснокислой среде в присутствии различных по природе фоновых электролитов от корня квадратного из числа оборотов электрода в мин.

Природа и концентрация фона, моль/л	Скорость вращения электрода, об/мин	$\sqrt{m}$, (об/мин)$^{1/2}$	Величина предельного тока, мкА	
			$2\cdot10^{-4}$ М	**$4\cdot10^{-4}$ М**
0,25 CH_3COONa	380	19,49	3,96	7,94
	725	26,93	5,12	10,25
	1085	32,94	6,18	12,36
	1400	37,42	7,06	13,98
0,25 CH_3COOK	380	19,49	4,05	8,11
	725	26,93	5,21	10,43
	1085	32,94	6,27	12,55
	1400	37,42	7,15	14,31
0,15 LiCl	380	19,49	4,44	8,85
	725	26,93	6,00	11,97
	1085	32,94	7,16	14,26
	1400	37,42	8,24	16,43
0,15 $LiNO_3$	380	19,49	4,40	8,81
	725	26,93	5,96	11,93
	1085	32,94	7,12	14,22
	1400	37,42	8,20	16,39
0,20 $LiClO_4$	380	19,49	7,78	15,56
	725	26,93	10,65	21,24
	1085	32,94	12,66	25,32
	1400	37,42	15,51	29,02
0,15 KNO_3	380	19,50	4,60	8,91
	725	26,97	5,76	12,03
	1085	32,98	7,82	14,32
	1400	37,48	15,91	29,42
0,20 $KClO_4$	380	19,60	4,50	8,85
	725	26,63	5,66	11,96
	1085	32,64	7,72	14,27
	1400	37,62	15,81	29,16

который найден в интервале температур 24-40°Си равен 3,5 – 4,5 % на градус (табл.4). В более широких интервалах температур раствора эксперименты не проводились, так как ниже 24°С применяемые фоны в исследованных протолитических средах ввиду их ограниченной растворимости частично осаждались, а выше 40°С имело место растворение агар-агарового геля соединительного мостика.

Таблица 4

Результаты зависимости величины предельного тока окисления одной молекулы ДЭАМГО на платиновом микродисковом аноде от температуры исследуемых неводных уксуснокислых растворов

Природа и концентрация фона, моль/л	Температурный коэффициент предельного тока	Температура исследуемого раствора, ^{0}С	Величина предельного тока, мкА	
			$2\cdot10^{-4}$М	**$4\cdot10^{-4}$М**
0,25 CH_3COONa	3,37	24,0	4,08	8,12
0,25 CH_3COONa	3,38	30,0	4,90	9,76
0,25 CH_3COONa		40,0	6,60	13,17
0,25 CH_3COOK	3,39	24,0	4,12	8,16
0,25 CH_3COOK	3,51	30,0	4,94	9,80
0,25 CH_3COOK		40,0	6,64	13,21
0,15 LiCl	4,27	24,0	4,36	8,65
0,15 LiCl	3,33	30,0	5,44	10,87
0,15 LiCl		40,0	7,24	14,43
0,15 $LiNO_3$	4,23	24,0	4,32	8,61
0,15 $LiNO_3$	3,29	30,0	5,40	10,83
0,15 $LiNO_3$		40,0	7,20	14,39
0,20 $LiClO_4$	4,20	24,0	7,85	15,63
0,20 $LiClO_4$	3,71	30,0	9,82	19,59
0,20 $LiClO_4$		40,0	13,46	26,87

На основе проведенных исследований установлено, что при электроокислении одной молекулы ДЭАМГО на платиновом микродисковом аноде в протолитических неводных средах в зависимости от природы фона и среды потенциал полуволны ($E_{1/2}$) окисления реагента смещается в область более положительных значений потенциалов при переходе от менее кислых к более кислым фонам. Показано, что прямопропорциональная зависимость между величиной предельного тока и концентрацией используемого реагента для всех изученных неводных растворов и фоновых электролитов достаточно хорошо соблюдается в области концентраций $2\cdot10^{-2} – 2\cdot10^{-5}$ моль/л.

На основании поляризационных кривых окисления ДЭАМГО, снятых при различных температурах раствора и числах оборотов платинового дискового микроанода во всех изученных фонах и неводных растворах установлена диффузионная природа тока электроокисления реагента, а методом логарифмического анализа установлен его необратимый характер.

Выявленные закономерности важны для выяснения необходимости термостатирования анализируемых растворов. Установлено, что процесс электроокисленияДЭАМГО на платиновом дисковом микроаноде во всех изученных средах необратим и сопровождается отдачей одного электрона.

Полученные данные позволили предположить, что ДЭАМГО можно успешно применять в качестве специфичного аналитического реагента на ионы различных металлов в неводных и смешанных амперометрических титрованиях.

Литература

1. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия.// – М.: Мир, 1977. – 472 с.
2. Геворгян А.М., Матмуратов Ш.А., Калядин В.Г., Жошкун Э.С., Мухамедгалиева У.А. Феноксивинил – избирательный амперометрический титрант на благородные металлы в

неводных протогенных средах. // Тез. докл. научно-практ. конф. «Аналитик кимёва экология муаммолари». – Самарканд. 2000. с. 64-66.

3. Рахматов Х.Б., Холлиев Ш.Х., Курбанов А.Ш., Рустамов С.Р. Определение числа электродонорства при окисления некоторых растворов органических реагентов. //Научный вестник СамГУ. 2017. №5(105). с.107–110.

4. Rakhmatov Kh.B., Kholliev Sh.Kh., Yuldashev T.R., Farmonov H.Z. Determination of the nature of anodic currents of vinilmorphline anodic oxidation in non – aqueous medium // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. 2018 №5-6 (May-June). p.49–52

УДК: 541.183.12

ЭФФЕКТЫ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ

Х.Т.Тробов[1], Г.Х.Турсунова[1], М.Г.Токмачев[2], Н.Б.Ферапонтов[2]

[1]Самаркандский государственный университет, Узбекистан

[2]Московский государственный университет, Россия

Аннотация. С позиции гетерофазной модели строения полимерных гелей исследованы эффекты влияния природы и концентрации электролитов на конформационные свойства полимерных гелей. Показано, как индивидуальные свойства растворенных веществ влияют на степень набухания полимерного геля.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, растворы хлоридов первой и второй группы разной концентрации, сорбция, набухаемость, объем ионита.

Polimer Gellar konformatsion xossalariga elektrolitlar tabiati va konsentratsiyasi ta’siri effektlari

Annotatsiya. Polimer gellar tuzilishining geterofazaviy modeli asosida polimer gellarning konformatsion xossalariga elektrolitlar tabiati va xossalarining ta’siri oʻrganilgan. Erigan moddalarning xususiy xossalarining polimer gellarning boʻkish darajasiga ta’siri koʻrsatilgan.

Kalit suzlar: polivinil spirti, birinchi va ikkinchi gurux xloridlarining turli konsentratsiyali eritmalari, sorbsiya, boʻkish, ionitning xajmi.

Effects of influence of nature and electrolytes concentration on conformation properties of polymer gels

Abstract. From the position of a heterophase model of the structure of polymer gels, the effects of the nature and concentration of electrolytes on the conformational properties of polymer gels are studied. It is shown how the individual properties of dissolved substances affect the degree of swelling of the polymer gel.

Keywords: polivinyl alcohol, solutions of chlorides of the first and second groups of different concentrations, sorption, swelling, volume of ion exchanger.

Введение

Растворы полимеров - термодинамически устойчивые однородные молекулярно-дисперсные смеси полимеров и низкомолекулярных жидкостей. Растворимость полимеров зависит от их химического строения, а также от природы растворителя и температуры. Полимеры, в состав которых входят полярные группы, называются гидрофильными. Растворение гидрофильного полимера в воде или в водном растворе, это самопроизвольно протекающий процесс проникновения жидкой фазы в создаваемое ею пространство между полимерными цепями. Молекулы гидрофильных полимеров, особенно полиэлектролитов, являются носителями больших электрических зарядов, а пространство вокруг них характеризуется сильным полем электрохимического потенциала полимера, что и является основной движущей силой процесса его растворения [1]. Таким образом, можно считать, что растворение гидрофильного полимера - это самопроизвольный процесс увеличения расстояния между полимерными цепями, которые являются носителями больших значений электрических зарядов.

Сшитые полимеры – это полимеры, в которых полимерные цепи сшиты поперечными связями. Связи ограничивают расстояние, на которое при растворении полимерные цепи могут удаляться друг от друга, и тем самым препятствуют полному растворению полимера. В результате, растворение останавливается на стадии набухания, что приводит к образованию полимерного геля (ПГ). От обычных растворов, а также от растворов полимеров, ПГ отличается значительно более высокой вязкостью, точнее полным отсутствием текучести. Объем ПГ зависит от состава внешнего раствора и воспроизводится при повторении. Будучи вынут из жидкости, ПГ сохраняет свою форму и этим отличается от растворов полимеров [2]. Таким образом, полимерные гели представляют собой системы полимер-растворитель (часто бинарные, но возможно наличие растворенных веществ и (или) нескольких растворителей), в которых существует пространственная сетка из сшитых полимерных молекул, способная удерживать большое количество растворителя. Полимерные гели являются одним из типов супрамолекулярных систем. Значительная часть таких систем может быть получена на базе гидрофильных полимеров в водных растворах с участием низкомолекулярных соединений. Объяснить и количественно описать причины, условия получения и механизмы образования таких супрамолекулярных систем с заданными свойствами является задачей данной работы. Для ее решения в работе, в основном, использован аппарат физической химии растворов электролитов.

В работе на примере геля поливинилового спирта (ПВС) рассмотрены механизмы взаимодействия полярных групп полимера с водой и ионами растворенных веществ. Исследовано и проанализировано влияние размеров и энергии гидратации катионов первой и второй групп, а также анионов седьмой группы на строение полимерной матрицы и состав ПГ. Проведены количественные оценки объемов и составов гелей при изменении концентрации внешнего раствора.

Существование гидратных оболочек вокруг полярных групп ПГ и взаимодействие с ними гидратных оболочек растворенных веществ обычно приводит к значительным структурным изменениям геля при изменении состава раствора. Адсорбционная способность ионов зависит от их природы, радиуса и величины заряда. Ионы в воде находятся в гидратированном состоянии, окруженными молекулами (диполями) воды — так называемой «гидратной» оболочкой — «гидратной шубой». Поскольку плотность поверхностного заряда у ионов разная, то и толщина этой оболочки также будет отличаться. Чем больше радиус иона, тем меньше он гидратируется, тем легче поляризуется, тем выше адсорбционная способность. Так как в растворе одновременно находятся катионы и анионы и каждый из них влияет на структуру воды, то суммарное их воздействие зависит от того, какой из ионов производит более интенсивное изменение [3].

В таблице 1 приведены данные о размерах ионных радиусов некоторых ионов, их гидратированных радиусов, чисел гидратации и энергии гидратации.

Таблица 1

Размеры ионных радиусов для катионов первой, анионов седьмой и катионов второй группы.

Ион	Радиус (Å)	Ион	Радиус (Å)	Ион	Радиус (Е)
Li^+	0.68	F^-	1.33	Mg^{2+}	0.74
Na^+	0.98	Cl^-	1.81	Ca^{2+}	1.04
K^+	1.33	Br^-	1.96	Sr^{2+}	1.20
Cs^+	1.65	I^-	2.20	Ba^{2+}	1.38

Экспериментальная часть

Методом оптической микрометрии (МОМ) изучено влияние природы и концентрации различных НМС на набухание сшитого ПВС в растворах этих соединений [4]. Данный метод дает возможность проводить измерения размеров набухшего полимера (геля) непосредственно в анализируемом растворе [5]. Это позволяет, постепенно изменяя концентрацию раствора, следить за тем, как при этом изменяется объем геля.

Природа полярных групп ПВС такова, что исключает какие-либо химические взаимодействия между полимером и растворенным НМС, поэтому увеличение или уменьшение объема геля связано с образованием или разрывом разного типа координационных связей как между полимером и водой, так и между полимером и растворенным веществом. Такого типа взаимодействия оказывают заметное влияние на степень набухания геля ПВС. На первом этапе исследований было изучено влияние на набухание геля ПВС хлоридов катионов первой группы и аммония. Результаты этих исследований представлены на рис. 1.

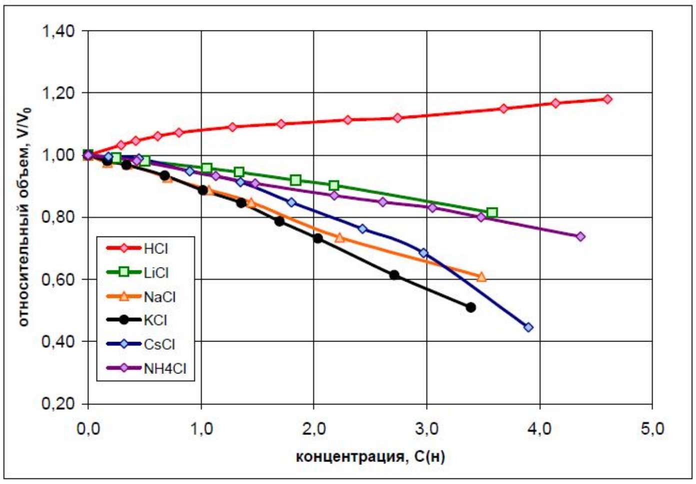


Рис. 1. Влияние природы и концентрации растворенного вещества на относительный объем геля ПВС в растворах HCl, LiCl, NaCl, KCl, CsCl и NH_4Cl.

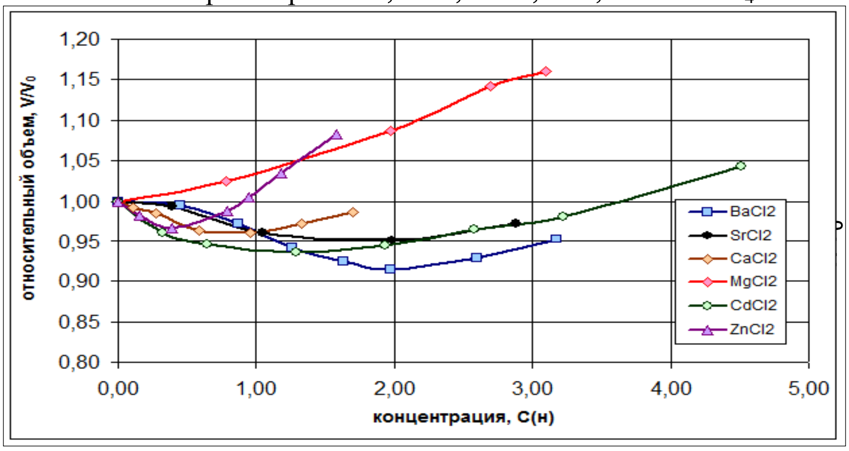


Рис. 2. Влияние природы и концентрации растворенного вещества на относительный объем геля ПВС-20 в растворах $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$. $ZnCl_2$ и $CdCl_2$.

Если влияние размеров гидратированных катионов первой группы, их влияние на степень набухания ПГ и уменьшение объема геля с ростом концентрации раствора вполне предсказуемо, то влияние катионов второй группы носит более сложный характер. Как показано на рис. 2, в растворах хлоридов, значительный размер гидратированного радиуса иона магния, приводит к разрыву части водородных связей в ПГ. Это количество увеличивает объем геля, который тем больше, чем больше концентрация раствора.

Еще более эффектно происходит изменение степени набухания ПГ в растворах галогенидов с катионом второй группы. На рис. 4 приведены результаты, иллюстрирующие изменение степени набухания геля ПВС-20 в растворах хлорида, бромида и иодида кальция. На фоне описанного выше влияния анионов, влияние двухзарядного катиона приводит к значительному увеличению степени набухания по сравнению с однозарядными катионами. Как было установлено в экспериментах, объединенный двухзарядным ионом ансамбль из гидратированных ионов разного заряда, занимая значительный объем, способен разрывать соединяющие полимерные цепи водородные связи в таком количестве, что объемные полимерные сетки превращаются в отдельные цепи. Подобный результат был получен при работе с растворами иодида кальция.

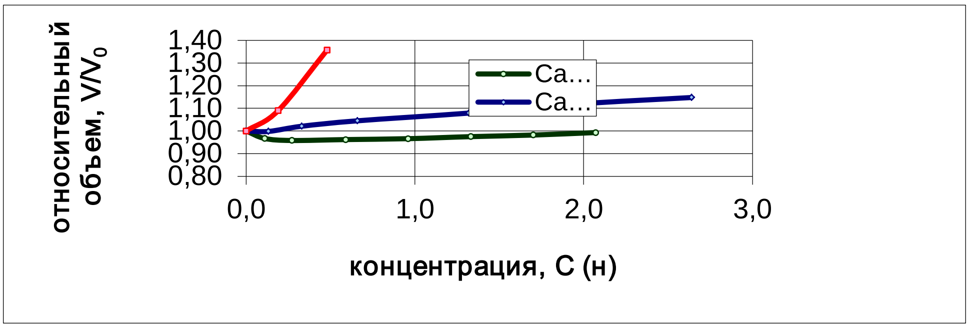


Рис. 4. Влияние природы и концентрации растворенного вещества на относительный объем геля ПВС-20 в растворах $CaCl_2$, $CaBr_2$, CaI_2.

Обсуждение результатов

Приведенные в экспериментальной части результаты экспериментов показывают, что объем полимерного геля адекватно реагирует на изменение состава и концентрации равновесного раствора. Показано, как индивидуальные свойства растворенных веществ влияют на степень набухания полимерного геля. Установленная корреляция между коэффициентами активности растворенных веществ и степенью набухания ПГ позволяет констатировать, что ПГ, по сути, является сенсором, иллюстрирующим природу, количество и концентрацию компонентов, находящихся у него внутри. Показана прямая связь между степенью набухания ПГ и коэффициентом активности растворенного вещества при изменении концентрации последнего. Так как коэффициент активности, который равен отношению активности к концентрации растворенного вещества и характеризует степень отклонения поведения реального раствора от идеального, то именно он показывает истинное количество растворенных частиц в растворе и определяет суммарное влияние гидратированных растворенных частиц на степень набухания ПГ. Именно это влияние было исследовано и показано в экспериментах. Сорбционная способность полярных групп ПВС невелика [6], поэтому основная часть растворенного вещества находится в фазе ВР, который по объему заметно больше, а по своему составу не отличается от раствора снаружи. В тех случаях, когда растворенное вещество проникает в фазу ПР, оно, как показано в [7], проникает туда в виде раствора с концентрацией, соответствующей активности в фазе ПР. Это оказывает заметное влияние на взаимное расположение сегментов в полимерной матрице и, соответственно, на объем ПГ. Как показывают результаты экспериментов, возникающие напряжения частично нивелируют изменение степени набухания ПГ.

Литература

1. Корыта И. Ионы, электроны, мембраны. – Москва: Мир, 1983. – 270 с.

2. Роговина Л.З., Васильев В.Г., Браудо Е.Е. // Высокомолек. Соединения. 2008. Т. 50. №7. С. 1397-1406.

3. Геологический словарь: в 2-х томах. Под редакцией Паффенгольца К.Н. и др. М.: Недра. 1978.

4. Тробов Х.Т., Ферапонтов Н.Б, Токмачев М.Г., Турсунова Г.Х. Кинетика набухания катионита КУ-2х4 в растворах HCl разной концентрации. // Научный вестник СамГУ. -2019. №3 -С.27-31

5. Gagarin A.N., Tokmachev M.G., Trobov H.T. and Ferapontov N.B. Effect of ion hydration on the degree of swelling of a cooled polyvinyl alcohol gel. // Russian journal of physical chemistry A, 2020, Vol. 94, No. 1, pp. 95–101.

6. Груздева А.Н., Горшков В.И., Гагарин А.Н., Ферапонтов Н.Б. Сорбционное разделение электролитов на поперечно сшитом поливиниловом спирте // Ж. физ. химии. – 2005. – Т.79, №7. – С.1325-1327.

7. Ferapontov N.B., Parbuzina L.R., Gorshkov V.I., Strusovskaya N.L., Gagarin A.N. Interaction of cross-linked polyelectrolytes with solutions of low-molecular-weight electrolytes // Reactive & Functional Polymers. – 2000. – V.45. – P. – 145

UDK: 544.543(29)

CdSe KVANT NUQTALARINING SINTEZI VA OPTIK-O‘LCHAM XOSSALARINI O‘RGANISH

Yu.G.Galyametdinov[2], R.R.Shamilov[2], A.F.Ishankulov[1], Q.F.Xalilov[1], N.Q. Muxamadiyev[1] .

[1]*Samarqand davlat universiteti, O‘zbekiston*

[2]*Qozon milliy tadqiqot texnologiyalar universiteti, Rossiya*

E-mail: Ishankulov-alisher@mail.ru

Annotatsiya. CdSe asosidagi kvant nuqtalar sintez qilindi. Olingan kvant nuqtalarning optik-o‘lcham xossalari temperaturaning vaqtga bogliqligini o‘rganish asosida solishtirildi. Ularning yutilish va lyuminestsentsiya spektrlari o‘rganildi. Hamda kvant chiqishlari nazariy hisoblandi. CdSe nanokristallari o‘lchamlarining nazariy va tajribadagi qiymatlari solishtirma o‘rganildi. Sintez uchun temperaturaning maqbul qiymatlari aniqlandi.

Kalit so‘zlar: kvant nuqta, CdSe, stabilizator, olein kislota, o‘lcham, nanonuqta.

Синтез и исследование размерно-оптических особенностей квантовых точек CdSe

Аннотация. На основе CdSe были синтезированы квантовые точки. Размерно-оптические свойства квантовых точек сопоставлены с зависимостью температуры от времени. Изучены спектры поглощения и люминесценции, проведен теоретический расчет выхода квантовых точек. Сопоставлены теоретические и экспрtime ментальные значения размеров CdSe нанокристаллов. Выявлена оптимальная температура синтеза.

Ключевые слова: квантовая точка, CdSe, стабилизатор, олеиновая кислота, размер, наноточка.

Synthesis and study of size dependent-optical properties of CdSe quantum dots

Abstract. On the basis of CdSe, quantum dots were synthesized. Size dependent optical property of quantum dot comparisons when studying the dependence of temperature on time. The absorption and emission spectra were studied, and the yield of quantum dots was calculated mathematiccally. The size values of CdSe nanocrystals were studied by comparing theoretical and experimental data. Optimal temperature of the synthesis has been revealed.

Keywords: quantum dot, CdSe, stabilizer, oleic acid, size, nanodot.

Kirish

Bugungi kunda insoniyatning yangi nanotexnologiyalarga bo‘lgan talabi ortib borishi bilan mos ravishda kimyo nanotexnologiyalar ham jadal tarzda rivojlanib bormoqda [1]. Shu bois nanokimyo sohasida ham yetarli natijalarga erishilmoqda. Ilmiy adabiyotlarda nanotexnologiyalarni rivojlantirish va ularni inson faoliyatining turli sohalarida qo'llash imkoniyatlariga katta e'tibor berilgan [2]. So‘nggi o‘n yillikda kimyoviy nanotexnologiyalar rivojlanishini belgilovchi asosiy yo‘nalishini metallar va yarimo'tkazgichlarning nanokristallarini sintezidir [3].

Yarimo'tkazgichli kvant nuqtalar o‘lchami 1-10 nm bo‘lgan nanokristallar bo‘lib, ular asosan, InAs, Si, InP, CdSe, ZnS va boshqa shu kabi yarimo'tkazgichli materiallardan hosil bo'lgan yirik assosiatlardir (bir necha o'nlab, yuzlab atomlardan iborat) [4].

Lyuminestsentsiya xossasini namoyon qiluvchi yarim o‘tkazgichli nanokristallar yoki kvant nuqtalar (KN) o‘zlarining mukammal optik-o‘lcham xususiyatlari sababli turli sohalarda foydalanish uchun istiqbolli materiallardir. Jumladan, kvant nuqtalarni qo‘llashning quyidagi istiqbolli yo‘nalishlari shiddat bilan rivojlanmoqda: yorug‘lik diodlari [5-6], displeylar [6-7], lazerli muhitlarni yaratish[8-10], quyosh batareyalari, tibbiyot, biologiya va boshqa sohalar [11-12].

Yetarli darajada o‘rganilgan nanozarrachalar qatorida yorug‘lik nurining keng ko‘rish oralig‘ida yaxshi lyuminetsent xossalariga ega bo‘lgan kadmiy xalkogenidlarini misol keltirish munkin [13]. Shu bilan bir qatorda ligandlar va biomolekulalarning funktsional guruhlarini almashtirish orqali olinadigan nanozarrachalar lyuminestsent nanokristallarning qo‘llanilishi e’tiborga loyiqdir.

Kvant nuqtalarni kolloid muhitda olinish usullari nanozarrachalarni o‘lchamli taqsimlanish diapazonida yuqori kvant unumli hosil bo‘lish imkonini beradi. Bunda, sintez sharoitiga qarab kvant nuqtalarni turli o‘lchamda taqsimlanishini ta’minlaydigan aminlar, yog‘ kislotalari, tiollar kabi organik erituvchilarda stabilizatorlar tanlanadi, bu esa monodispers o‘lchamli kvant nuqtalari olinish imkoniyatini yaratadi [14-15]. Shuning uchun ham kvant nuqtalarini olish va ularning o‘lcham-optik xossalarini tadqiq etish ularni qo‘llanilish imkoniyatlarini baholash nuqtai nazaridan dolzarbdir.

Ishning maqsadi

CdSe monodispers nanokristallarining sintezi va ularning optik-o‘lcham xossalarini o‘rganish:

Tadqiqot ob’ektlari va usullari Kadmiy oksidi (CdO), selen (Se), olein kislota (OK), oleilamin (OA), rodamin 6G, 1-oktadetsen (ODE), toluol, etanol, atseton.

Asbob-uskuna va materiallar. Yutilish spektrlarini olish uchun Perkin Elmer Instrumental LAMBDA 35 spektrofotometri. Lyuminestsentsiya spektrlarini olish uchun Cary Eclipse (Varian) spektrflurometri. Kvant nuqtalarning gidrodinamik o‘lchamini aniqlash uchun Malvern Zetasizer Nano analizator. Magnit aralashtirgich TP-350-E (Mirlab).

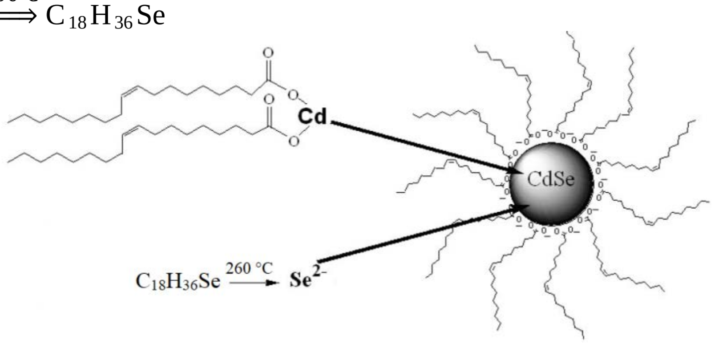
CdSe nanozarrachalar sintezi

CdSe kvant nuqtasi sintezi mualliflarining [16-18] ishlarida bayon etilgan usullarga muvofiq moddalar nisbati 1:4 va temperatura 260°C gacha o‘zgartirilgan holda amalga oshirildi. Argon atmosferasi 260°C temperaturada TP-350-E magnit aralashtirgichda 5.04 ml olein kislota va 20 ml oktadetsen aralashmasiga 0.256 g (2 mmol) CdO talab etilgan vaqt davomida eritildi (eritma 1).

$$CdO + C_{17}H_{33}COOH \xRightarrow{\text{Oktadetsen,260℃}} \rightarrow (C_{17}H_{33}COO)_2Cd + H_2O$$

Argon atmosferasida 10 ml oktadetsenda 0.158 g (2 mmol) selen 200°C temperaturada eritildi (eritma 2).

$$Se + C_{18}H_{36} \xRightarrow{200℃} C_{18}H_{36}Se$$



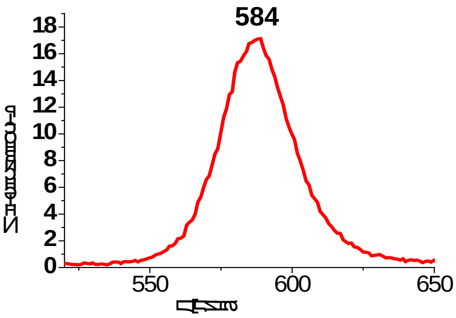
1-rasm. CdSe yadrosining hosil bo‘lish sxemasi

1 va 2 eritamalar 3 minut davomida 260°C temperaturada argon atmosferasida aralashtirilishi natijasida CdSe kvant nuqtali nanozarralar hosil qilindi. Reaktsion muhitni keskin sovitish uchun aralashmaga 10 ml oktadetsen va 10 ml toluol qo‘shildi. Reaktsiyaga kirishmay qolgan moddalarni tozalash uchun esa aralashmaga etanol va atsetonning 1:1 nisbatdagi aralashmasi ishlatildi. Aralashma 20 minut davomida 6000 aylanish/minut tezligida tsentrifugalandi, olingan nanozarrachalar cho‘kmasi toluolda eritildi (tozalash jarayoni 3 marta takrorlanadi). Yuqori temperaturali sintez jarayonida kadmiy selenid yadrolari (1-rasm) olish uchun organik erituvchi oktadetsen hamda stabilizator sifatida olein kislotasi ishlatildi.

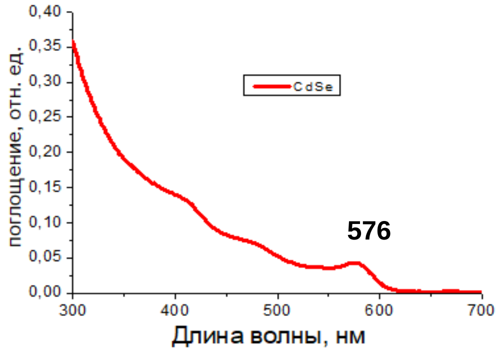
Olingan natijalar va ularning muhokamasi.

Olingan nanozarrachalar lyuminestsentsiyasining spektri 550-650 nm to‘lqin uzunligiga to‘g‘ri keldi (2-rasm). Spektrdan ko‘rinib turibdiki, lyuminestsentsiya diapazoni tor va simmetriyalidir. Bu shundan dalolat beradiki, nanokristallarda sirt defektlari juda kam bo‘lib, sintez usuli to‘g‘ri tanlanganiga dalolatdir. Kvant nuqtalari fotolyuminestsentsiya intensivligining maksimumi esa 584 nm ga to‘g‘ri keldi.

Kadmiy selenid kvant nuqtalari yutilish spektrlaridan ko‘rinib turibdiki (3-rasm) ko‘rinish sohasining 576 nm da eksiton cho‘qqi kuzatildi. CdSe kvant nuqtalarining ko‘rish sohasi 450-650 nm to‘lqin uzunligiga mos keldi.



2-rasm. CdSe KN ni lyuminessensiya spektri



3-rasm. CdSe kvant nuqtasining yutilish spektri

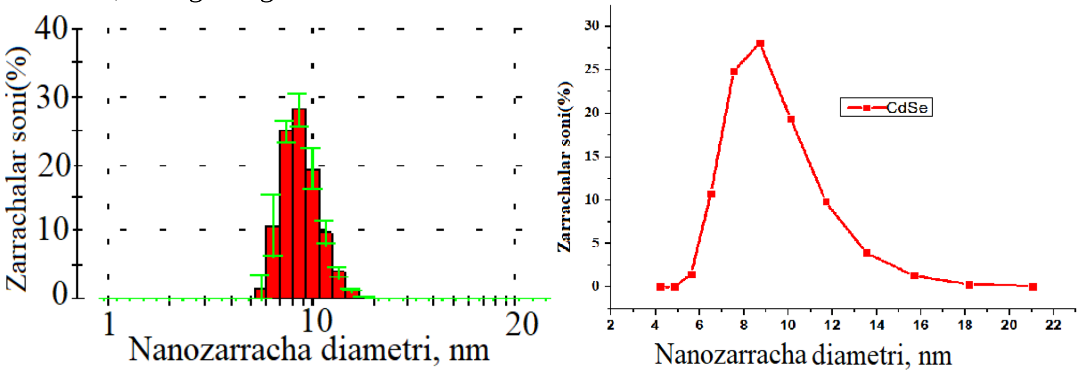
Kvant nuqtalarning oʻrtacha oʻlchami ularning yutilish spektridagi eksiton choʻqqisining holatiga qarab quyidagi formula orqali aniqlandi:

$$D = (1.6122 \cdot 10^{-9}) \cdot \lambda 4 - (2.6575 \cdot 10^{-6}) \cdot \lambda 3 + (1.6242 \cdot 10^{-3}) \cdot \lambda 2 - 0.4277 \cdot \lambda + 41.57$$

bunda D - zarracha oʻlchami (nm), λ - yutilish spektrining birinchi eksiton choʻqqisiga mos boʻlgan toʻlqin uzunligi.

Nanozarrachalarning oʻrtacha gidrodinamik oʻlchami Malvern Zetasizer Nano asbobida yorugʻlik nurining dinamik sochilish usulida aniqlandi. Olingan natijalardan koʻrinib turibdiki nanozarrachaning oʻrtacha oʻlchami sintez 3 min. davom etganda 8,4 nm ni tashkil etdi (4-rasm).

Hisoblashlar shuni koʻrsatadiki, CdSe kvant nuqtasi yadrosining oʻrtacha oʻlchami (diametri) 3,7 nm ga teng. Adabiyotlarda keltirilgan ma’lumotlarga asosan stabilizator sifatida ishlatiladigan olein kislota molekulasining oʻlchami 2,35 nm ga tengligi e’tiborga olinsa, CdSe kvant nuqtasining oʻlchami va u 8,4 nm ga teng boʻladi.



4-rasm. CdSe kvant nuqtasining oʻrtacha gidrodinamik oʻlchami taqsimoti.
a-gistogramma, b-diagramma.

Kvant nuqtalarning nazariy hisoblangan hamda amaliy aniqlangan oʻlchamlarining mosligi jadvalda qayd etilgan.

1-jadval

Kvant nuqtalarining nazariy va aniqlangan qiymatlari

Kvant nuqtalarning sintez vaqti	3 min	5 min	7 min
CdSe KN ning oʻrtacha gidrodinamik oʻlchami tajriba (nm)	8,4	9,3	9,6
CdSe yadrosining oʻlchami (nm)	3,7	3,8	4,1
Olein kislota stabilizatorining oʻlchami	2,35	2,35	2,35
KN ning yutilish spektridagi eksiton choʻqqisi holatiga qarab nazariy (nm)	3,7	3,8	4,1

Sintez qilingan CdSe nanozarrachalari lyuminestsentsiya spektridagi 350 va 550 nm toʻlqin uzunligidan olingan qiymatlardan Koumarin usulida kvant unumi aniqlandi[19-20].

Nanozarralarning kvant unumi quyidagi formula yordamida hisoblandi.

$$I_{Fl} = I_{Fl}^{eksi} \cdot 10^{\frac{(D_{Fl}+D_{qo'zg'})}{2}}$$

bunda I_{Fl}, I_{Fl}^{eksi} – mos ravishda hisoblangan va amalda aniqlangan fluorentsiya intensivligi, D_{Fl} - xos fluorentsiya to‘lqin uzunligidagi optik zichlik, $D_{qo‘zg‘}$ – qo‘zg‘algan to‘lqin uzunligidagi optik zichlik.

Fluorenstsiya kvant unumi qiymatlari spektrofluorimetrga ulangan Quanta-ts uskunasi yordamida hamda nisbiy usulda, ya’ni rodamin 6G (96% li) -ning etanoldagi eritmasining optik zichligini o‘lchash. Olingan natijalar asosida kvant unumi quyidagi formuladan hisoblandi.

$$F_x = F_{st}\frac{I_x}{I_{st}}\frac{(1-10^{-D_{st}})}{(1-10^{-D_x})}\frac{n_x^2}{n_{st}^2}$$

bunda D – qo‘zg‘atish to‘lqin uzunligi diapazonidagi optik zichlik, F – mutlaq kvant unum, I – fluoren- stsentsiya integral intensivligi, n – erituvchining sindirish ko‘rsatgichi; x va st. indekslar mos ravishda kvant unumi noma’lum bo‘lgan namuna (x) hamda kvant unumi ma’lum bo‘lgan standart moddaning (st) sindirish ko‘rsatkichlari.

CdSe ning etonoldagi eritmasida kvant unumi rodamin 6G ga nisbatan solishtirildi. Bunda, kvant unumi 1,5% dan 4,9% gacha oshganligi aniqlandi. Bu esa CdSe asosida olingan kvant nuqtaning unumi zarracha o‘lchami kamayishi bilan oshishini ko‘rsatadi.

Xulosalar

1. CdSe kvant nuqtalari kolloid usulida sintez qilindi.
2. Sintez qilingan kvant nuqtaning yutilish va lyuminestsentsiya spektrlari olindi hamda optik xossalari o‘rganildi.
3. Temperatura va vaqt maqbullashtirilishi CdSe kvant nuqtasining o‘rtacha o‘lchami 4,1 nm dan 3.7 nm gacha qisqartirlishiga erishildi.
4. Kolloid eritma (aralashma) uzoq muddatli qizdirilganda stabilizator parchalanishi natijasida kvant nuqtalarining agregatsiyalanishiga sabab bo‘ladi.
5. CdSe nanokristallining kvant unumi 1,5% dan 4,9% gacha oshirishga erishildi.

Adabiyotlar

1. Barve A. V., Lee S. J., Noh S. K.,Krishna S.. Review of current progress in quantum dot infrared photodetectors //Laser & Photonics Reviews. – 2010. – V. 4. – №. 6. – P. 738-750.
2. Штыков С. Н., Русанова Т. Ю. //Рос. хим. журнал. – 2008. – Т. 52. – №. 2. – С. 92-100.
3. Jun H. K., Careem M. A., Arof A. K. Quantum dot-sensitized solar cells—perspective and recent developments: a review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers //Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2013. – V. 22. – P. 148-167.
4. Сагдеев Д. О., Шамилов Р. Р., Воронкова В. К., Суханов А. А., Галяметдинов Ю. Г. Исследования магнитных и оптических свойств парамагнитных квантовых точек Cu: CdS //Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – Т. 20. – №. 19. – С. 18-20.
5. Dang C., Lee J., Breen C., Steckel J. S., Coe-Sullivan S., Nurmikko A. Red, green and blue lasing enabled by single-exciton gain in colloidal quantum dot films //Nature nanotechnology. – 2012. – Т. 7. – №. 5. – С. 335.
6. Klimov V. I., Mikhailovsky A. A., Xu S., Malko A., Hollingsworth J. A., Leatherdale, A. C., Bawendi M. G. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots //science. – 2000. – V. 290. – №. 5490. – P. 314-317.
7. Zhang M., Banerjee A., Lee C. S., Hinckley J. M., Bhattacharya P. A InGaN/GaN quantum dot green (λ= 524 nm) laser //Applied Physics Letters. – 2011. – V. 98. – №. 22. – P. 221104.
8. Quantum Dots: Research, Technology and Applications / Ed. by R.W. Knoss. Nova Science Publishers, Inc. New York, 2008. – P. 203-242.
9. Chen J., Song J. L., Sun X. W., Deng W. Q., Jiang C. Y., Lei W., Liu R. S. An oleic acid-capped CdSe quantum-dot sensitized solar cell //Applied physics letters. – 2009. – V. 94. – №. 15. – P. 153115-3.
10. Tessler N., Medvedev V., Kazes M., Kan S., Banin U. Efficient near-infrared polymer nanocrystal light-emitting diodes //Science. – 2002. – V. 295. – №. 5559. – P. 1506-1508.
11. G.T. Hermanson. Bioconjugate techniques, Second edition. Academic Press, Inc., 2008. - P. 485 – 497.

12. Galyametdinov Yu.G., Sagdeev D.O., Shamilov R.R., Voronkova V.K., Sukhanov A.A. VI International conference. Abstracts. Tivat, Montenegro. – 2018. – P. 44-45.

13. Galyametdinov Yu.G., Sagdeev D.O., Voronkova V.K., Sukhanov A.A., Shamilov R.R. //Russian Chemical Bulletin. – 2018. – V.67. – I. 1. – P. 172-175.

14. Bruchez M., Moronne M., Gin P., Weiss S., Alivisatos A. P. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels //science. – 1998. – V. 281. – №. 5385. – P. 2013-2016.

15. Petryayeva E., Algar W. R., Medintz I. L. Quantum dots in bioanalysis: a review of applications across various platforms for fluorescence spectroscopy and imaging //Applied spectroscopy. – 2013. – V. 67. – №. 3. – P. 215-252.

УДК: 543.251:541.25:541.13:541.8

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ИНДИЯ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Д. А.Зияев, У.А.Мадатов
Национальный университет Узбекистана
E-mail: o.madatov@mail.ru

Аннотация. Показана возможность и оптимизированы условия инверсионно-волтамперометрического определения индия с использованием электрохимических сенсоров в индивидуальных растворах, его модельных бинарных, тройных и более сложных смесях, имитирующих природные объекты и промышленные материалы. Для установления селективности метода определения индия предшествовало изучение влияния различных посторонних и сопутствующих катионов, мещающих анионов и комплексующих соединений. Предложенная методика метрологически оценена, при этом относительное стандартное отклонение (Sr) во всех случаях не более 0,162.

Ключевые слова: инверсионная вольтамперометрия, электрохимические сенсоры, индий, правильность, экспрессность, селективность, воспроизводимость.

Inversion voltamperometriya usulida indiyni aniqlashda elektrokimyoviy sensorlarning qo‘llanilishi

Annotatsiya. Tabiiy obyektlar va sanoat mahsulotlariga taqlid qilingan holda indiy ionini yakka, ikkilamchi, uchlamchi, shuningdek, murakkab model aralashmalardan inversion-voltampero-metrik aniqlashning qulay sharoitlari hamda imkoniyatlari ko‘rsatildi. Halaqit beradigan kompleks hosil qiluvchi birikmalar, anionlar, hamda turli begona va yondosh kationlarning ta’sirini o‘rganish orqali usulning selektivligi o‘rganildi. Taklif etilgan usul metrologik baholandi, shuningdek, solish-tirma nisbiy chetlanish barcha aniqlashlarda 0,162 dan oshmaganligi kuzatildi.

Kalit so‘zlar: inversion voltamperometriya, elektrokimyoviy sensor, indiy, to‘g‘rilik, tezkorlik, selektivlik, qayta-tiklanuvchanlik.

Use of electrochemical sensors for determination of india by inversion voltammetry method

Abstract. The possibility of indium determination by inversion-voltamperometric method in it’s individual solutions, model binaric and more complex mixtures imitaited some natural objects and industrial materials was shown and also conditions of indium determination were optimized. The developed method was valued from the point of view of rightness, selectivity, reproduction, expression. Selectivity of indium determination was based on the preliminary investigation of influence of different outside and accompaning cations, anions, and complexining compounds. The developed method was valued metrologically and the relative standart deviation (Sr) in all cases didn’t exceed 0.162

Кey words: inversion-voltamperometric, electrochemical sensors, indium, rightness, expression, selectivity, reproduction.

Индий и его соединения наиболее широко применяются в полупроводниковой промышленности, радио- и электронной технике, приборах и сплавах, они обладают также высокой отражательной способностью и используются для изготовления зеркал и рефлекторов. Добавка индия улучшает механические свойства подшипниковых сплавов, повышает их коррозионную стойкость и смачиваемость. Такие подшипники устанавливают в двигателях авиационных, автомобильных и воздушно-летательных аппаратов. Четырехслойная конструкция на основе индия–это пятикратный срок службы подшипника и его аналогов по сравнению с обычными [1,2]. Однако, в век научно-технического прогресса из-за широкого использования индия в народном хозяйстве из года в год этот элемент в природе стал встречаться довольно редко, поэтому определение микро- и следовых количеств индия в производстве играет весьма важную и актуальную роль.

Электрохимические методы определения токсичных металлов заняли в последние годы лидирующее положение среди инструментальных методов аналитической химии окружающей среды. Причина этого – низкий уровень минимально определяемых концентраций, хорошие метрологические характеристики, относительно простое и недорогое аппаратурное оформление, позволяющее выполнять анализы в небольших лабораториях и полевых условиях, а также автоматизировать аналитический процесс. Также, электрохимические методы дают возможность определять не только валовое содержание металлов, но и соотношение их различных сосуществующих форм. Основными электрохимическими методами анализа являются потенциометрия, хронопотенциометрия, кулонометрия, кондуктометрия, полярография и инверсионная вольтамперометрия [3-5].

Исследованию электроаналитические характеристик пленочных ПВХ -мембранных ионселективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей по отношению к комплексному соединению индия (III) с N,N-диоктилэтилендиамин-N,N'-диянтарной кислотой посвящена работа [6]. Электроды функционируют в широком интервале pH от 4 до 8, имеют предел обнаружения порядка 10^{-5}моль/л и время жизни не менее 1 мес. Авторами установлено, что специфичность ИСЭ к потенциалопределяющему иону зависит от строения четвертичных аммониевых солей и оптимальна для электрода с ассоциатом на основе тридодецилметиаммония. Описаны методики синтеза N,N'-диоктилэтилендиамин-N,N'-диянтарной кислоты и определения индия в сплавах и индийсодержащей керамике. в работе [7] приводится исследования процессов электроосаждения, где свинец, индий, олово и сплавы индий-кадмий, кадмий-олово из электролитов электроосождают на электродах, содержащих различные добавки поверхностно-активных органических веществ. При проведении исследований использован температурно-кинетический метод, а также метод хроновольтамперометрии. На основании данных различных исследователей, в том числе собственных, в области электроосаждения металлов показана возможность применения температурно-кинетического метода для определения лимитирующей стадии, обуславливающей величину предельного катодного тока. Приведены основные причины возникновения предельного тока при разряде ионов металлов, а именно: замедленная стадия разряда, диффузия, комплексообразование, адсорбция ПАВ. Таким образом, наиболее целесообразно использование температурно-кинетического метода для исследования кинетики электрохимических реакций для случаев, когда на поляризационных кривых имеются площадки предельного тока. В данном случае величина эффективной энергии активации не зависит от потенциала в широком диапазоне значений.

Целью настоящей работы является оптимизация условий электрохимического концентрирования индия из растворов $In(NO_3)$ и In_2O_3 на поверхности на работанного нами электрохимического сенсора и последуюющее растворение в исследуемый раствор с измерением аналитического сигнала индия, а также разработка методики его определения в индивидуальных растворах, модельных бинарных, тройных и более сложных смесях, имитирующих минеральное сырье, промышленные материалы и другие объекты окружающей среды.

Техника проведения эксперимента

Все измерения проводили в трехэлектродной ячейке, где рабочим электродом служил угольно-пастовый электрод с площадью рабочей поверхности 0,03 см^2, электродом сравнения-насыщенный хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М, а вспомогательным электродом-спектрально чистый графитовый стержень без изоляции (диаметром 5,5 мм). В работе был использован полярограф универсальный ПУ-1 с датчиком ДП-1 и планшетным двухкоординатным потенциометром ПДА-1 и полярограф АВС 1.1 магнитной мешалкой, pH-иономер универсальный ЭВ-74 и pH /mv/TEMP m METER P 25 Корейского производства.

Исходные стандартные растворы индия готовили по навеске растворением его азотнокислой соли (х.ч.) в тридистиллированной воде. Растворы меньших концентраций готовили последовательным разбавлением его крепкого раствора перед началом работы тридистиллятом. Модельные бинарные, тройные и более сложные смеси индия были приготовлены в соответствии с теми допущениями и достигнутыми результатами, полученными при изучении влияния различных посторонних катионов, мешающих анионов и комплексующих соединений.

Для устранения проблем, связанными с чистотой посуды и реактивов, при определении исследуемќх металлов проводится проверка на чистоту в виде «холостого опыта» - выполнение всех этапов анализа без анализируемой пробы, с использованием бистиллированной или деионизационной воды и регистрацией вольтамперограммы фона, учет которого осуществляют при регистрации определяемого элемента.

Результаты и их обсуждение

В качестве фоновых электролитов использовали растворы: HNO_3, $HClO_4$, HCI, H_2SO_4, а буферных растворов: Бриттона-Робинсона, ацетатные и аммиачные смеси с широкими диапозонами значений pH среды.

Методика инверсионно-вольтамперометрического определения индия сводилась к следующему: брали 0,05 М раствора индия (0,25-4,0 мл), 0,1 М фонового электролита (0,25-2,5 мл) и доводили общий объём анализируемой пробы до 20,0 мл, затем помещали её в электролитическую ячейку, устанавливали оптимизированные ранее режимы работ прибора (диапазон тока 1,0-5,0 мкА, амплитуда потенциала развертки -1,0–+1,0 В, время накопления иона металла на электроде-60 с.) и измеряли полезный аналитический сигнал индия. Как правило, регистрировали лишь третье измерение, так как первые два определения являлись тренировкой рабочего электрода, повышающей воспроизводимость токов ионизации и точности результатов измерений.

Поскольку в инверсионной вольтамперометрии аналитическим сигналом является пик на вольтамперной кривой, полученной в координатах «Сила тока-Потенциал», то концентрацию индия определяли по высоте пика, являющегося перпендикуляром, опущенным из вершины пика на линию остаточного тока фона, за которую принимают продолжение касательной к точке перегиба на линии остаточного тока от отрицательных потенциалов по отношению к измеряемому анодному пику (для катодного же пика касательную проводят со стороны положительных потенциалов).

При инверсионно-вольтамперометрическом определении индия применяли методы калибровочного графика и добавок, а оценка правильности методики в индивидуальных растворах, модельных бинарных, тройных и более сложных смесях индия проводилась методом «введено-найдено». Некоторые из полученных нами данных приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты инверсионного-вольтамперометрического определения 5,0 мкг индия на различных по концентрации фоновом электролите

№№ п/п	V_{HCl}, мл	Высота пика, мм	Найдено индия, мкг (P=0,95; $\bar{x} \pm \Delta X$)	n	S	Sr
1	0,25	10,0	4,99±0,25	5	0,09	0,018
2	0,50	0,70	5,02±0,14	5	0,11	0,022
3	1,00	0,50	4,93±0,23	5	0,19	0,039
4	2,00	0,40	5,11±0,36	4	0,23	0,045
5	4,00	0,30	4,89±0,33	5	0,27	0,055

С целью установления точности разработанной инверсионно-вольтамперометрической методики определения индия были проведены измерения его различных концентраций, результаты которых обработаны правилами и процедурами математической статистики, известными в мировой литературе(табл.2.).

Таблица 2

Результаты инверсионно-вольтамперометрического определения различных количеств индия на фоне 0,10 М раствора хлористоводородной кислоты

Введено индия, мкг	Найдено индия, мкг (P=0,95; $\bar{x} \pm \Delta X$)	n	S	S_r
1,52	1,48±0,14	4	0,09	0,061
3,04	3,07±0,13	5	0,11	0,036
6,08	6,19±0,15	5	0,12	0,019
12,16	12,05±0,21	4	0,13	0,011
24,32	24,29±0,18	5	0,15	0,006
48,62	48,78±0,29	4	0,18	0,004

Из таблицы 2 видно, что во всех случаях при определении различных количеств индия (0,38-48,62 мкг) получаются вполне правильные и воспроизводимые результаты с относительным стандартным отклонением (Sr), не превышающим 0,162, что свидетельствует о высокой точности разработанной методики.

Таблица 3

Результаты инверсионно-вольтамперометрического определения индия в модельных смесях, имитирующих реальные объекты

Природа анализируемой пробы и концентрация ее компонентов, мкг	Найдено In, мкг ($\bar{x} \pm \Delta X$;P=0,95);	n	S	S_r
In(0,35)+Cd(1,35);	0,36±0,04	5	0,03	0,083
In(0,70)+Sn(1,96)+Pb(2,35);	0,68±0,06	5	0,05	0,074
In(1,40)+Bi(0,52)+Sn(2,20)+Cd(3,25);	1,43±0,10	5	0,08	0,056
In(2,80)+Bi(0,19)+Pb(2,30)+Sn(2,0)+Cd(2,55);	2,76±0,21	4	0,13	0,047
In(5,60)+Sn(0,31)+Zn(5,19)+Ag(1,21)+Se(1,41)+Mn(2,37);	5,67±0,30	4	0,19	0,034
In(11,20)+Cr(0,39)+V(1,01)+W(0,57)+Mo(1,13)+Sb(0,92).	11,12±0,43	4	0,27	0,024

Для выявления возможности определения индия в сложных модельных смесях, имитирующих реальные природные объекты и промышленные материалы, были предварительно установлены предельно допустимые количества посторонних и сопутствующих катионов, мешающих анионов и комплексующих соединений. Некоторые из полученных нами результатов определения индия в синтетических смесях приведены в табл. 3.

Из данных таблицы 3 видно, что разработанная методика определения индия в модельных смесях вполне возможна, поскольку установленные метрологические характеристики приемлемы, так как соответствуют принятым в аналитической химии требованиям.

Полученные данные также показали, что предложенная методика чувствительна, экспрессна и избирательна, а результаты при этом правильны и воспроизводимы, причем относительное стандартное отклонение (S_r) не превышает 0,083.

Заключение

На основе проведенного нами исследования можно заключить, что индий и его соединения в силу своих оригинальных свойств и уникальности в последние годы стали еще шире применяться в различных областях народного хозяйства, что также подтверждают результаты работ других авторов, имеющих непосредственное и прямое отношение к данной области исследований. Поэтому, выбранные нами объекты исследования и метод определения индия вполне оправданы.

Литература

1. Смирнов В.А., Дмитриев В.С., Редькин А.Н. Химия индия. – М.: Химия, 1986. – 318 с.
2. Яценко С.П. Индий: свойства и применение. – М.: Наука, 1987. – 342 с.
3. Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах / Т.Г. Лапердина. - Новосибирск: Наука, 2000. - 222с.
4. Брайнина Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твёрдых фаз. – М. Химия. 1972. – 312с.
5. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слёпушкин В.В./ Инверсионные электро-аналитические методы. – М.: Химия, 1988. – 253 с.
6. Магомедов А. Г. Исследование электрохимического поведения индия (III) и кадмия (II) экстракционно-вольт-амперометрическим методом для определения их в стандартных образцах и латуни. Известия Дагестанского государственного педагогического ун-та. Естественные и точные науки. – 2015. №: 1 (30). - С. 26-29.
7. Ильина Е.Г., Чеботарев В.К.,Пасека А. Е. Потенциометрическое определение ионов индия (III) алкилдитиофосфатами калия. Известия Алтайского государственного ун-та . - 2014 № 3-1 (83). - С 93-198.

УДК: 547.856.1.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ 2-АЦЕТИЛАМИНО-6-МЕТИЛ (ФЕНИЛ) ПИРИМИДИН-4-ОНОВ.

К.А.Захидов, О.Ж.Меликулов, Ш.Ш.Гайбуллаев, Э.О.Орипов

Самаркандский государственный университет

E-mail: : z.qosim@ samdu.uz

Аннотация. Впервые систематически изучены множественные реакционные способности полидентних анионов 2-ацетиламино-6-метил (фенил) пиримидин-4-онов “мягким” (йодистый метил) и “жестким” (метилтозилат) алкилирующими агентами. Выявлены основные закономерности реакции метилирования.

Ключевые слова: 2-ацетиламино-6-метил (фенил) пиримидин-4-он, “мягкий”, “жесткий” метил йодистый, метилтозилат, реакционные центры, этанол, ацетонитрил, диоксан, ДМФА, ДМСО.

2-Atsetilamino-6-metil(fenil)pirimidin-4-onlarning alkillash reaksiyalariga turli omillarning ta’siri

Annotatsiya: Birinchi marta 2-atsetilamino-6-metil(fenil)pirimidin-4-onlarni polident anionlarning ko‘p tomonlama reaksion qobiliyatini “yumshoq” (metil yodid) va “qattiq” (metiltozilat) metillash agentlari bilan metillash reaksiyalarini o‘tkazish orqali sistematik o‘rganildi. Metillash reaksiyalarining asosiy qonuniyatlari o‘rganildi.

Kalit so‘zlar: 2-atsetilamino-6-metil(fenil)pirimidin-4-onlar, “yumshoq”, “qattiq”, metil yodid, metiltozilat, reaksion markazlar, etanol, atsetonitril, dioksan, DMFA, DMSO.

Effect various factors on the alkylation reaction of 2-acetylamino-6-methyl(phenyl)pyrimidine-4-ones

Abstract. Alkylation of polident anions of 2-acetylamino-6-methyl(phenyl)pyrimidine-4-ones with “soft” (methyl iodide) and “hard” (methyltozilate) alkilation agents have been systematically studied. It was shown the nature of solvents influnce on reactivity and the direction of alkylation.

Keywords: 2-acetylamino-6-methyl(phenyl)pyrimidine-4-ones, “soft”, “hard”, methyl iodide, methyltozilate, reaction senters, etanole, asetonitrile, dioxane, DMFA, DMSO.

Замещенные в положении 2 конденсированные с бензольным и тиофеновым кольцами пиримидины- хинозолины и тиенопиримидины были рассмотрены в литературе как амбифункциональные соединения. Они способны проявлять множественную реакционную способность (МРС) в реакциях алкилирования [1-5]. Производные же самого пиримидина не исследованы с этой точки зрения. Особенно интересными в этом отношении являются 2-замешенные пиримидин-4-оны.

Молекулы содержащий несколько потенциальных реакционных центров (O^4, N^3, N^1, гетероатом у C^2) и их анионы могут существовать в виде полидентных ионов и проявлять множественную реакционную способность. Для таких многоцентровых систем выявление факторов, влияющих на направление реакции с электрофильными реагентами и поиск биологически активных веществ среди полученных соединений является весьма актуальной задачей.

Ранее нами были изучена множественная реакционная способность 6-метил-2-оксо(тиоксо-,-селеноксо-,-амино)пиримидин-4-онов [1;3]. Выявлены основные факторы влияющие на направление реакции алкилирования. Но множественная реакционная способность 2-ацетиламинопиримидин-4-онов мало изучена. Поэтому было интересно изучить множественную реакционную способность 2-ацетиламинопиримидин-4-онов в реакциях алкилирования

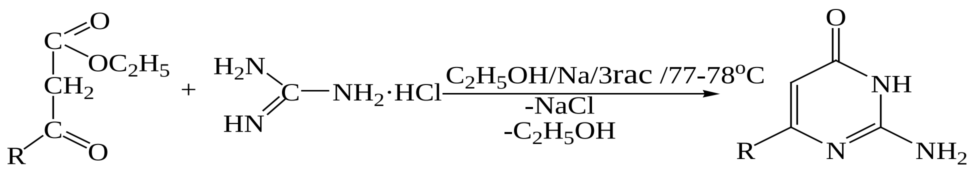
В молекулах 2-ацетиламино-6-метил(фенил)пиримидин-4-онов содержатся четыре потенциальных реакционных центра (O^4, N^3, N^1, $NHCOCH_3$ у C^2). Наличие их может обусловливать проявление множественной способности как у 2-оксо(тиоксо-,-селеноксо-,-амино)пиримидин-4-онов. Поэтому было интересно выявить факторы, влияющие на направление реакции алкилирования по тому или иному реакционному центру, а именно проследить влияние:

1. Природы гетероатома ($NHCOCH_3$) в положении 2 пиримидинового цикла;
2. Природы заместителя (CH_3,) в положении 6 пиримидинового цикла;
3. Характера алкилирующего агента и эффекта среды;
4. Условия реакции алкилирования (температурный режим, продолжительность процесса) 2-амино(ацетиламино)пиримидин-4-онов;

Реакции метилирования проводили “мягким” алкилирующим агентом-йодистым метилом и “жестким”-метилтозилатом в среде абсолютного растворителя при нагревании (77-95° С) или комнатной температуре (20-25° С), в качестве солеобразователя был использован гидрид натрия в соотношении субстрат: гидрид натрия (1:1).

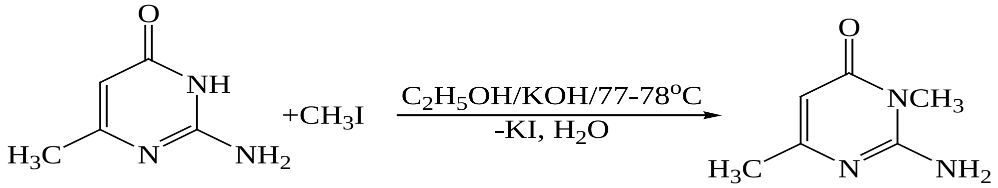
Для этого сначала были проведены синтезы 2-ацетиламино-6-метил(фенил)пиримидин-4-онов и их метилпроизводных.

Взаимодействием ацето(бензоил)уксусных эфиров со свободным гуанидином были синтезированы 2-амино(ацетиламино)-6-метил(фенил)пиримидин-4-оны [4]:

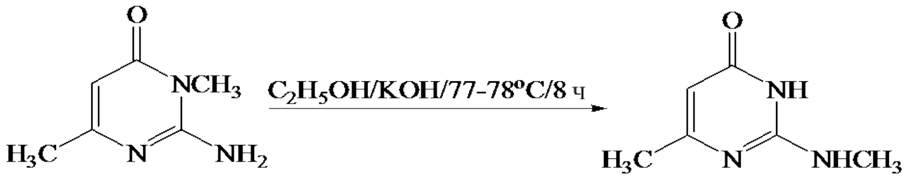


$R=CH_3, C_6H_5$

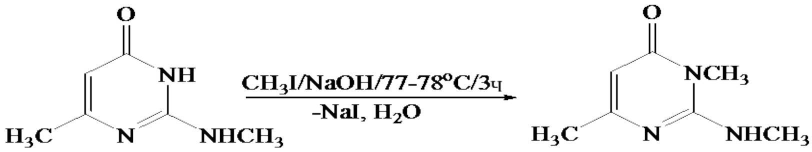
Метилированием 2-амино-6-метилпиримидин-4-она с йодистым метилом в спиртовом растворе едкого калия был получен 2-амино-3,6-диметилпиримидин-4-он:



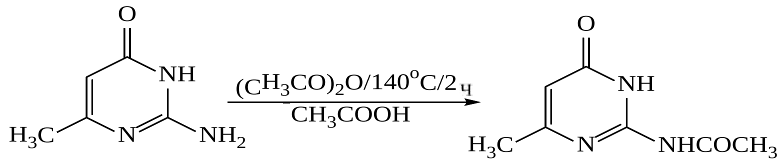
Перегруппировкой Димрота из 2-амино-3,6-диметилпиримидин-4-она был получен 2-метиламино-6-метилпиримидин-4-он с 90 % ным выходом:



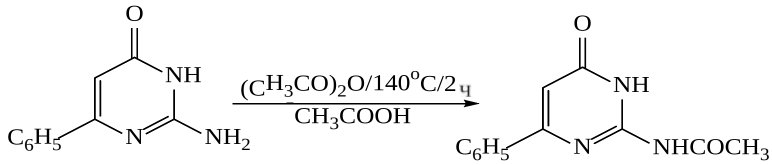
Метилированием 2-метиламино-6-метилпиримидин-4-она йодистым метилом в спиртовом растворе едкого натрия был получен 2-метиламино-3,6-диметилпиримидин-4-он с 70 % ным выходом:



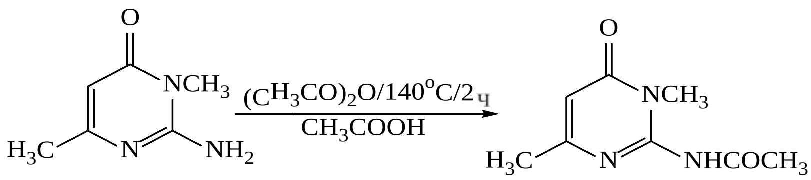
Ацилированием 2-амино-6-метилпиримидин-4-она с уксусным ангидридом был получен 2-ацетиламино-6-метилпиримидин-4-он с 100% -ным количественным выходом:



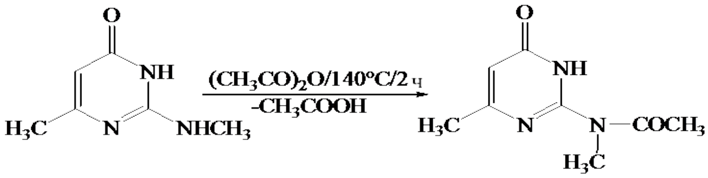
Ацилирование же 2-амино-6-фенилпиримидин-4-она с уксусным ангидридом приводит 2-ацетиламино-6-фенилпиримидин-4-ону с 96 % ным выходом:



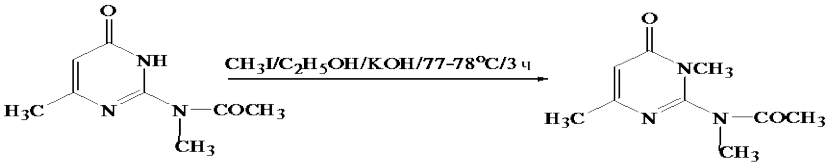
Взаимодействием 2-амино-3,6-диметилпиримидин-4-она с уксусным ангидридом был получен 2-ацетиламино-3,6-диметилпиримидин-4-он с 91 % ным выходом:



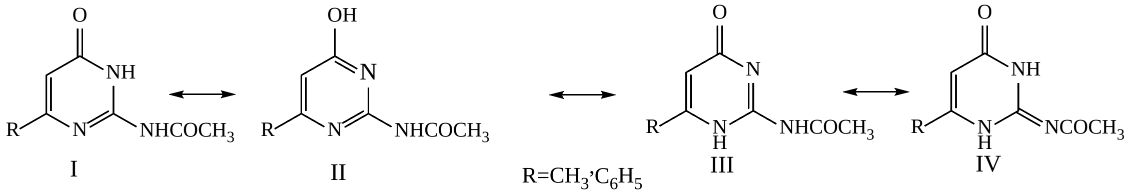
Ацилированием 2-метиламино-6-метилпиримидин-4-она с с уксусным ангидридом был получен 2-(N-метил-N-ацетиламино)-6-метилпиримидин-4-она с 90 % ным выходом:



Метилирование 2-(N-метил-N-ацетил)амино-6-метилпиримидин-4-она йодистым метилом в спиртовом растворе едкого натрия приводит к образованию 2-(N-метил-N-ацетил)амино-3,6-диметилпиримидин-4-ону с 60 % ным выходом:

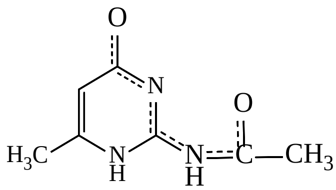


2-Ацетиламино-6-метил(фенил)пиримидин-4-оны теоретически могут существовать в следующих таутомерных формах:



Термодинамически более стабильным для 2-ацетиламино-6-метил(фенил)-пиримидин-4-онов является таутомер I. В отличие от 2-оксо-, -тиоксо-, -селеноксопиримидин-4-онов двойная связь закреплена между атомами N^1 и C^2 а экзоциклический атом азота находится в ацетиламинной форме. Однако, в анионах 2-ацетиламинопиримидин-4-онов отрицательный заряд, как в случае 2-оксо,-тиоксо-,-селеноксо-,-амино-пиримидин-4-онов, делокализован по системе сопряженных связей $O \text{----} \overset{4}{C} \text{----} \overset{3}{N} \text{----} \overset{2}{C} \text{----} \overset{2}{N}$ или $\overset{1}{N} \text{----} \overset{2}{C} \text{----} \overset{2}{N}$. Поэтому в данной системе потенциальными конкурентными реакционными центрами являются O, N^3, N^1, N^2-экзо-гетероатомы. Вместе с тем существование 2-ацетиламинопиримидин-4-онов в ацетиламинной форме и разность электроотрецательности гетероатомов (O, N^3, N^1, N^2) существенно влияют на направление реакции этой гетероциклической системы.

Изучено метилирование 2-ацетиламино-6-метилпиримидин-4-она йодистым метилом и метилтозилатом в различных растворителях с различными диэлектрическими постоянными (спирт, ДМФА,).



В молекуле 2-ацетиламино-6-метилпиримидин-4-она есть дополнительные реакционные центры, участвующие в делокализации отрицательного заряда их аниона, т.е. реакции может идти и по другим (NH-C=O экзо) направлениям:

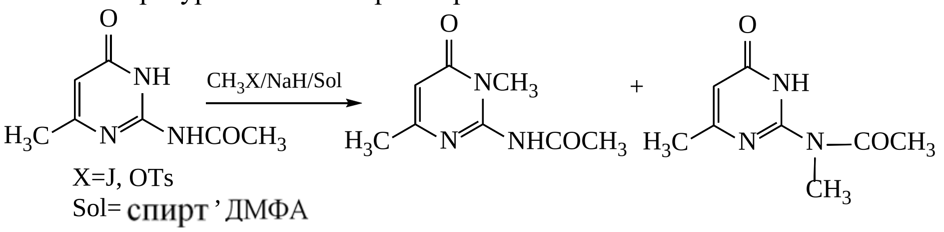
Кроме того, наличие ацетильного остатка у экзоциклической аминогруппы облегчает отщепление протона от последней, в частности, и в целом сильно изменяет основность всех реакционных центров.

Таблица 1

Результаты алкилирование 2-ацетиламинопиримидин-4-онов.

Пиримидин-4-он	Раствори-тель	Алкилиру-ющий агент	Темпера-тура, ^0C	Продол-житель-ность, час	Процентный состав алкилпродуктов		
					N^2	N^3	O^4
2-Ацетил-амино-6-метил	Спирт	CH_3I	20-25	24	-	100	-
		CH_3I	77-78	4	-	100	-
		CH_3OTs	20-25	24	-	100	-
		CH_3OTs	77-78	4	-	100	-
	ДМФА	CH_3I	20-25	24	2	98	-
		CH_3I	90-95	4	4	96	-
		CH_3OTs	20-25	24	16	84	-
		CH_3OTs	90-95	4	20	80	-

Метилирование 2-ацетиламино-6-метилпиримидин-4-она йодистым метилом и метилтозилатом в спиртовом растворе даже при варьировании температуры реакционной смеси дает исключительно 2-ацетиламино-3,6-диметилпиримидин-4-он, т.е. реакция идет по N^3-центру. При переходе к ДМФА даже при метилировании йодистым метилом наряду с N^3-продуктом обнаруживается продукт алкилирования экзоциклического атома азота (2-4 %). Использование же метилтозилата в качестве алкилирующего агента меняет направление, причем доля 2-(N-метил-N-ацетил)амино-6-метилпиримидин-4-она-продукта метилирования экзоциклического атома растет с повышением температуры. Соотношение 2-ацетиламино-3,6-диметил-4-он: 2-(N-метил-N-ацетил)амино-6-метилпиримидин-4-он составляет 84:16 % при комнатной температуре и 80:20 % при нагревании



Исходя из вышеизложенного можно сделать заключение в том, что на направление реакции алкилирования 2-ацетиламино-6-метил(фенил)пиримидин-4-онов оказывают влияние природа растворителя и алкилирующего агента, а также продолжительность процесса и температура.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрофотомере UR-26 в таблеках KBr и на приборе UK-20 в спиртовом растворе, спектры ПМР-на приборе JNM-4H-100 (растворителе-CF_3COOH, внутренней стандарт ТМС или ГМДС, шкала б). значение R_f определены на незакрепленном слое окиси алюминия (нейтральной) и “Silufol” UV-254 (4CCP). Проявители пары йода, УФ-свет. Растворители очищены и абсолютированы по методики [3].

Синтез 2-ацетиламино-6-метил(фенил)пиримидин-4-онов и их метилированных аналогов

2-Амино-6-метилпиримидин-4-он. К раствору этилата натрия (из 2,3 г натрия и 60 мл абсолютного этанола) прибавляли 13 г (0,1 моль) ацетоуксусного эфира.

К другому раствору, приготовленному из 2,3 г (0,1 моль) натрия в 60 мл абсолютного этанола, добавляли 9,6 г (0,1 моль) хлоргидрата гуанидина и нагревали на кипящей водяной бане в течении 30 минут с обратным холодильником. Выпавший хлористый натрий отфильтровали, а фильтрат содержащий свободный гуанидин, прибавляли к раствору натриевого производного ацетоуксусного эфира. Реакционную смесь нагревали при перемешивании 3 часа. Отгоняли спирт, к остатку добавили 50 мл кипящей воды, нейтрализовали ледяной уксусной кислотой до pH=6. Охлаждали, выпавший осадок отфильтровали, промывали водой, спиртом, а затем эфиром. Получили продукт с выходом 9 г (72 %). Т.пл. 300°С (вода).

ПМР спектр (CF_3COOH): 1.96 м.д. (3Н.с. C^6-CH_3).
5.72 м.д. (1Н. с. C^5-Н), 7.52 м.д. (2Н. с. C^2-NH_2)

2-Амино-6-фенилпиримидин-4-он. К раствору этилата натрия из 2,3 г натрия и 60 мл абсолютного этанола прибавляли 19,3 г (0,1 моль) бензоилуксусного эфира. К другому раствору, состоящему из 2,3 г (0,1 моль) натрия и 60 мл абсолютного спирта, прибавляли 9,6 г (0,1 моль) хлоргидрата гуанидина и нагревали на кипящей водяной в течение 30 минут с обратным холодильником. Выпавший хлористый натрий отфильтровали, а фильтрат, содержащий свободный гуанидин, прибавляли к раствору натриевого производного бензоилуксусного эфира. Смесь нагревали при перемешивании в течение 6 часов на водяной бане. Отгоняли спирт, к остатку добавили 100 мл кипящей воды, нейтрализовали ледяной уксусной кислотой до pH=6. Охлаждали, выпавший осадок отфильтровали, промывали водой, спиртом, а затем эфиром. Выход продукта составил 5,6 г (30 %). Т.пл. 349-351° С (спирт).

ПМР спектр (CF_3COOH): 6.17 м.д. (1Н.с. C^5-Н), 7.32 м.д. (6Н. м. C^6-C_6H_5, аром. протоны), 7.71 м.д. (2Н. с. C^2-NH_2)

2-Амино-3,6-диметилпиримидин-4-он. Смесь 1,25 г (0,01 моль) 2-амино-6-метилпиримидин-4-она, 1,42 г (0,01 моль) йодистого метила и 0,64 г (0,011 моль) едкого калия в 70 мл спирта перемешивали в течения 30 минут, затем кипятили на водяной бане в течения 2 часов. Образующийся осадок отфильтровали, обрабатывали 10 мл 4 % ного раствора едкого натрия для удаления исходного соединения, затем промывали водой и сушили. Выход вещества 0,9 г (64 %). Т.пл. 236-237^o С (спирт).

ИК-спектр: 1665 (νC=O), 3360 (νNH) см$^{-1}$.

ПМР-спектр (CF_3COOH): 2.03 м.д. (3Н.с. C^6-CH_3),

3.30 м.д. (3Н. с. N^3-CH_3), 5.90 м.д. (1Н. с. C^5-Н), 7.54 м.д. (2Н. с. C^2-NH_2).

2-Метиламино-6-метилпиримидин-4-он. Смесь 1,39 г (0,01 моль) 2-амино-3,6-диметилпиримидин-4-она и 40 моль 10 Н раствора едкого натрия нагревали в течение 8 часов. Охлаждали, выпавшие кристаллы отфильтровали, фильтрат подкисляли уксусной кислотой до pH=7, экстрагировали хлороформом, сушили над безводным сульфатом натрия. После отгонки хлороформа получили 1,25 г (90 %) продукта с Т.пл. 183-185^{o}С (вода).

ПМР спектр: (CF_3COOH): 1.61 м.д. (3Н.с. C^6-CH_3),

2.87-2.96 м.д. (4Н. g. C^2-$NHCH_3$), 5.82 м.д. (1Н. с. C^5-Н).

2-Метиламино-3,6-диметилпиримидин-4-он. К раствору 0,5 г (0,0036 моль) 2-метиламино-6-метилпиримидин-4-она в 25 мл спиртового раствора едкого натрия (0,16 г) при перемешивали прибавляли 0,54 г (0,0036 моль) йодистого метила в 2 мл спирта, перемешивали 30 минут. Затем реакционную смесь нагревали на водяной бане в течение 3 часов, охлаждали, разлагали 30 мл ледяной воды, экстрагировали хлороформом, сушили над безводным сульфатом натрия. Хлороформ отгоняли. Выход продукта составляет 0,38 г (70 %) Т.пл. 162^o С (гептан).

ИК-спектр: 1365 (νC=N), 1670 (νC=O), 3368 (νNH) см$^{-1}$.

ПМР спектр: (CF_3COOH): 2.02 м.д. (3Н.с. C^6-CH_3),

2.86-2.96 м.д. (4Н. g. C^2-$NHCH_3$), 3.22 м.д. (3Н. с. N^3-CH_3), 5.87 м.д. (1Н. с. C^5-Н).

2-Ацетиламино-6-метилпиримидин-4-он. Смесь 0,8 г (0,0064 моль) 2-ацетиламино-6-метилпиримидин-4-она и 8 мл уксусного ангидрида кипятили в течение 2 часов. Избыток уксусного ангидрида отгоняли под вакуумом. Остаток разлагали водой до нейтральной реакции. Выход продукта составляет 1 г (100 %). Т.пл. 221^o С (спирт).

ПМР спектр: (CF_3COOH): 2.03 м.д. (3Н.с. C^6-CH_3),

2.32 м.д. (3Н. с. N^2-$COCH_3$), 6.45 м.д. (1Н. с. C^5-Н).

2-Ацетиламино-3,6-диметилпиримидин-4-он. Аналогично вышеописанному из 1 г (0,0055 моль) 2-амино-3,6-диметилпиримидин-4-она и 5 мл уксусного ангидрида получено 1,2 г (91 %) продукта реакции. Т.пл. 130-133^o С (петр. эфир).

ПМР спектр: (CF_3COOH): 2.07 м.д. (3Н.с. C^6-CH_3),

2.10 м.д. (3Н. с. N^2-$COCH_3$), 3.30 м.д. (3Н. с. N^3-CH_3), 6.10 м.д. (1Н. с. C^5-Н).

2-(N-метил-N-ацетил)амино-6-метилпиримидин-4-он. Из 0,1 г (0,0005 моль) 2-метиламино-6-метилпиримидин-4-она и 1 мл уксусного ангидрида аналогичным образом выделено 0,11 г (90 %) продукта с Т.пл. 223-225^o С (спирт)

ПМР спектр: (CF_3COOH): 1.92 м.д. (3Н.с. C^6-CH_3),

2.10 м.д. (3Н. с. N^2-$COCH_3$), 3.03 м.д. (3Н. с. N^2-CH_3), 5.58 м.д. (1Н. с. C^5-Н).

2-Ацетиламино-6-фенилпиримидин-4-он. Подобно вышеописанному из 0,1 г (0,00053 моль) 2-амино-6-фенилпиримидин-4-она и 1 мл уксуного ангидрида получили 0,11 г (95 %) продукта. Т.пл. 245-247^o С (спирт).

ПМР спектр: (CF_3COOH): 2.12 м.д. (3Н.с. N^2-$COCH_3$),

6.76 м.д. (1Н. с. C^5-Н), 7.36-7.65 м.д. (5Н. м. C^6-C_6H_5, аром. протоны).

2-(N-метил-N-ацетил)амино-3,6-диметилпиримидин-4-он. К раствору 0,04 г (0,01 моль) едкого натрия в 10 мл спирте добавили 0,18 г (0,001 моль) 2-(N-метил-N-ацетил)амино-6-метилпиримидин-4-она и перемешивали до полного растворения. Затем при перемешивании прибавляли раствор 0,14 г (0,001 моль) йодистого метила в 1 мл спирте, перемешивали еще 30 минут. Реакционную смесь затем нагревали на водной бане в течение 3 часов. Растворитель отгоняли, остаток промывали небольшим количеством ледяной воды и сушили. Перекристаллизация из бензола дает 0,1 г (60 %) вещества с Т.пл. 115-118^o С.

ПМР спектр: (CF_3COOH): 2.10 м.д. (3Н.с. C^6-CH_3),

2.14 м.д. (3Н. с. N^2-$COCH_3$), 3.34 м.д. (3Н. с. N^2-CH_3), 3.30 м.д. (3Н. с. N^3-CH_3), 6.45 м.д. (1Н. с. C^5-Н).

Алкилирование 2-ацетиламино-6-метилпиримидин-4-она. К суспензии 1,67 г (0,01 моль) 2-ацетиламино-6-метилпиримидин-4-она в 45 мл абсолютном растворителе добавили 0,24 г (0,01 моль) гидрида натрия. Перемешивали 30 минут и образовавщийся раствор (в некоторых случаях суспензию) натриевой соли 2-амино-6-метил-пиримидин-4-она при перемешивании по каплям добавлят 0,01 моль алкилирующего агента (1,42 г йодистого метила или 1,86 г метилтозилата) в 5 мл растворителя. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 24 часа или при нагревании на кипящей водяной бане 4 часа. Реакционную смесь разлагают 150 мл ледяной воды; образовавщийся осадок отфильтровали, в тех случаях, когда при разложении осадок не выпадает продукт реакции извлекают хлороформом (4 раза по 100 мл) сушили над безв. сулфатом натрия. Растворителъ отгоняли, остаток промывали малыми порциями эфира (для удалени остатка растворителя и метилтозилата) и выделяли смесь исходного 2-амино-6-метилпиримидин-4-она с его метилпроизводных определями методом ПМР.

Литература

1. Захидов К.А., Уринов О.И., Эшмурадова Г.. Влияние различных факторов на направление реакции алкилирования 6-метил-2-оксопиримидин-4-она. //Научный вестник СамГУ. 2018 г., N1 (107). С. 147-153.
2. Захидов К.А., Самаров З.У., Уринов О.И., Норкулов У.М.. Влияние различных факторов на множественную реакционную способность 2-тиоксопиримидин-4-онов в реакциях алкилирования. //Научный вестник СамГУ. 2018 г., N3 (109). С. 141-148.
3. Захидов К.А., Самаров З.У., Жавхаров Ж.Ж., Уринов О.У.. Влияние различных факторов на направление реакции алкилирования 2-амино 6-метил (фенил) пиримидин-4-онов. //Научный вестник СамГУ. 2019 г., №1 С. 119-126.
4. Патент 11833. Япония 2-Amino-5-alkyl-6-methyl-4-hydroxypyrimidines. / Takeo Ueda, Tadakazu Rsuji.
5. Органикум. В 2-х томах. Перевод с немецкого Е.В. Ивайловой. Москва “МИР” 1992.

UDK: 543.553

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ Bi(III) РАСТВОРОМ ДИЭТИЛДИТИОКАРБОМАТА В СМЕШАННОЙ СРЕДЕ

З. З.Яхшиева, Р. М.Калонов
Джизакский государственный педагогический институт
E-mail: yaxshiyeva67@mail.ru

Аннотация. Показана возможность и оптимизированы условия амперометрического титрования Bi(III) раствором ДДТКNa с двумя платиновыми индикаторными электродами в различных по кислотно-основным свойствам средах по току анодного окисления реагента и катодного восстановления ионов Bi(III), в результате улучшены метрологические характеристики с целью последующего их применения при контроле составов природных объектов и промышленных материалов.

Ключевые слова: амперометрия, селективность, воспроизводимость, реагент, избирательность, экспрессность.

Bi(III) eritmasini aralash muhitda dietilditiokarbomat bilan amperometrik titrlash

Annotatsiya. DTKNa eritmasi bilan Bi (III)ni amperometrik titrlash uchun reaktivning anodli oksidlanishiga va Bi (III) ionlarining katodli qaytarilishiga qarab turli kislota-asosli xususiyatlarga ega bo'lgan muhitda Bi (III) amperometrik titrlash uchun uslub va optimallashtirilgan sharoitlar ko'rsatilgan. Shuningdek tabiiy ob'ektlar va sanoat materiallarining tarkibini nazorat qilishda, hamda keyinchalik qo'llash uchun metrologik xususiyatlari yaxshilangan.

Kalit so‘zlar: amperometriya, selektivlik, o‘tkazuvchanlik, reagent, ekspressivlik.

Amperometric titration of bi (iii) solution diethyl dithiocarbomate in a mixed environment

Abstract. The possibility and optimized conditions for the amperometric titration of Bi (III) with DDTKNa solution with two platinum indicator electrodes in media with different acid-base properties according to the current of anodic oxidation of the reagent and cathodic reduction of Bi (III) ions were shown and metrological characteristics improved for their subsequent application when controlling the composition of natural objects and industrial materials.

Keywords: amperometry, selectivity, reproducibility, reagent, selectivity, expressivity.

Амперометрические методы с одним или двумя поляризованными индикаторными электродами, относятся к наиболее точным способам индикации конечной точки титрования, поэтому разработка методики определения микросодержаний металлов обеспечивают заданный предел определяемых концентраций с высокой воспроизводимостью и правильностью при самых широких вариациях состава контролируемых веществ и компонентов.

Амперометрическое определение с двумя платиновыми индикаторными электродами, как следует из вольтамперной характеристики ДДТКNa, необходимо проводить при напряжениях не ниже 0,3 В на ацетатном, 0,4 В – нитратном и 0,5 В – перхлоратном фонах, так чтобы одновременно могли протекать процессы окисления титрантов на аноде и восстановления кислорода на катоде.

С целью оптимизации условий титрования ионов Bi(III) с двумя индикаторными электродами было изучено влияние на ход и результаты титрования следующих факторов: величины внешнего напряжения, подаваемого на индикаторные электроды, природы и концентрации фонового электролита, добавок инертного растворителя, различных посторонних катионов, мешающих анионов, ряда комплексующих соединений и других факторов.

В соответствии с вольтамперными характеристиками ДДТКNa [1], ионов Bi(III) и молекул, принимающих участие в реакции комплексообразования, а также растворенного кислорода, амперометрическое титрование Bi(III) с двумя платиновыми индикаторными электродами на различных фоновых электролитах следует проводить при напряжении не ниже 0,30 В, так чтобы после т.э. одновременно могли протекать процессы окисления свободного реагента на аноде и восстановления кислорода на катоде. Напряжение изменяли в диапазоне 0,3-1,1 В ступенями 0,2 В.

При титровании Bi(III), достаточно легко восстанавливающегося уже при нулевом потенциале платинового электрода, напряжение может быть более низким, порядка 0,3-0,5 В.

В первом случае индикаторный ток будет возникать после достижения т.э. за счет окисления свободного ДДТКNa и восстановления кислорода. Кривая титрования при этом должна иметь восходящеобразную форму. Во втором случае будет наблюдаться более высокий ток в самом начале титрования за счет одновременного восстановления титруемых катионов на катоде и окисления самого растворителя на аноде. Этот ток, величина которого лимитируется концентрацией титруемых катионов, будет непрерывно падать по мере приближения к т.э., после прохождения которой, как и в первом случае, возникает непрерывно возрастающий при дальнейшем добавлении титранта ток за счет окисления свободного ДДТКNa и восстановления кислорода.

Экспериментальным путем было установлено, что наилучшие по форме кривые титрования получаются в смеси перхлората лития и хлорной кислоты, а хуже всего на ацетате калия вследствие частичного образования вторичных дитизонатных комплексов титруемых металлов (рис. 1.).

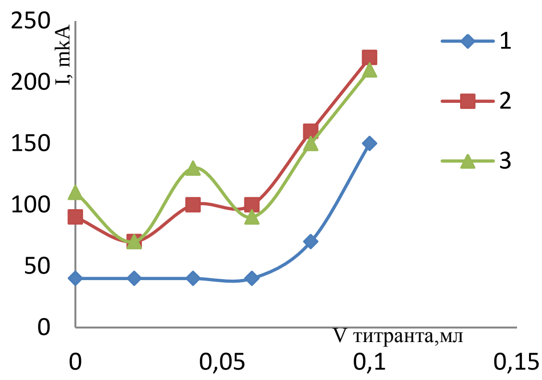


Рис.1. Кривые титрования Bi(III) раствором ДДТКNa в CH_3COOH (E=0,80 В) на фоне: 1-0,2 М CH_3COOK; 2-0,25 М $LiNO_3$; 3-0,20М $LiClO_4$.

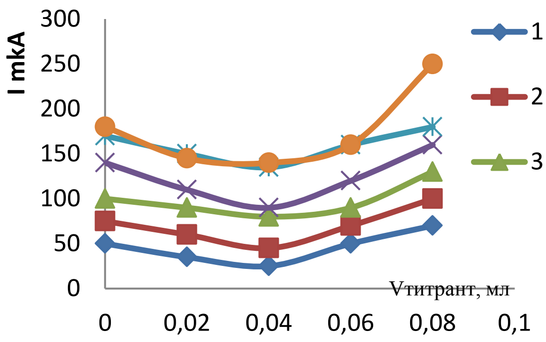


Рис.2. Влияние добавок воды на форму кривой титрования Bi(III) раствором ДДТКNa на фоне 0,25 М по ацетату калия в уксусной кислоте при E=+0,65 В. Содержание воды, об.% : 1-0; 2- 5,0; 3-10,0; 4- 20,0; 5- 30,0; 6- 40,0

При АТ ДДТКNa сравнительно лучшие по форме кривые титрования Bi(III) регистрируются в присутствии ацетата калия. На остальных же фонах кривые имеют менее четкую форму с большим разбросом точек и дополнительным изломом на левой ветви кривой титрования.

Эксперименты показали, что лучшие по форме кривые и правильные результаты титрования Bi(III) получаются при напряжении на индикаторных электродах не ниже 0,5 В.

Было установлено, что при значениях приложенного напряжения меньших 0,5 В при амперометрическом титровании раствором ДДТКNa правая восходящая ветвь кривой получается слишком пологой и быстро отклоняющейся от прямолинейности, приводящая к снижению воспроизводимости формы кривой и, следовательно, к неверности результатов титрования.

Как показали проведенные исследования, результаты определения ионов Bi(III) правильны (на основании $t_{0,95}$ статистик смешение незначимо) при напряжении в области 0,30-0,95 В. При снижении его величины (менее 0,5 В) правая ветвь кривой постепенно теряет крутизну, ее прямолинейный участок укорачивается, что приводит к резкому снижению надежности определения конечной точки титрования и неправильности результатов титрования [2].

Так как кислотно-основные свойства и концентрация фонового электролита оказывают весьма существенное влияние на форму кривой, условия и результаты титрования ионов металлов, то влияние его природы и концентрации было детально изучено при напряжении 0,5-0,8 В (в зависимости от природы титруемой среды). Было исследовано влияние трех фоновых электролитов, отличающихся по своей природе: ацетата калия, нитрата и перхлората лития, проявляющих соответственно основные, нейтральные и кислые свойства.

Опыты показали, что титрование Bi(III) раствором ДДТКNa в диапазоне концентрации фонового электролита 0,1-0,3 М протекает сравнительно быстро, при этом форма кривой титрования, ее чёткость и положение конечной точки титрования практически не изменяются при варьировании концентрации фонового электролита. При слишком высокой его концентрации (более 0,5 М) форма кривой амперометрического титрования ухудшается: правая ветвь быстро теряет крутизну и линейность, область плавного перехода между ветвями увеличивается, а положение т.э. сдвигается в сторону завышения. При весьма малой концентрации фона из-за низкой электропроводности анализируемого раствора правая ветвь кривой титрования становится изогнутой и конечная точка титрования при этом, хотя и незначительно, смещается в сторону завышения.

С целью установления возможности применения предлагаемого амперометрического метода с двумя индикаторными электродами для определения ионов металлов непосредственно в экстрактах или в органических объектах было изучено влияние четыреххлористого углерода, хлороформа, бензола и др. растворителей, чаше всего и широко применяющихся в качестве экстрагентов, на условия и результаты титрования раствором ДДТКNa. Титрование проводили при оптимальных условиях, за исключением того, что в анализируемом растворе та или иная часть протолитического растворителя заменялась на инертный растворитель (от 10,0 до 60,0 об.%).

На основании проведенных нами исследований можно заключить, что добавление к протолитическим растворителям небольших количеств инертного растворителя (не более 30-40 об.%) приводит к значительному повышению четкости кривой титрования и, следовательно, к повышению точности определений. Оптимальное содержание инертного растворителя, при котором получаются наилучшие результаты титрований, зависит от его природы. Наиболее точное значение этой величины получено для хлороформа (45 об.%), бензола (50 об.%) и метилэтилкетона (40 об.%).

С целью статистической оценки правильности и воспроизводи мости предлагаемых методик были проведены АТ различных количеств висмута(Ш) ДДТКNa на различных по природе фоновых электролитах в уксусной кислоте, н-пропаноле и ДМФА, содержащих 30 об.% $CHCI_3$, при большом числе параллельных определений. Условия титрования : 0,25 М ацстат калия, напряжение на электродах 0,80 В и 0,65 В, объем исследуемого раствора 10,0 мл, концентрации используемых титрантов ДДТКNa 0,004 М. Результаты АТ ионов металлов, обработанные методом математической статистики показывают, что для всех содержаний металлов получаются достаточно хорошо воспроизводимые результаты, близкие и соответствующим взятым количествам. Относительное стандартное отклонение титровании 10-1000 мкг ионов исследованных металлов ДДТКNa не превышает 0,039.

Обменная реакция Bi^{3+} +3ДДТКNa ------$3Na^{+}$ +Bi(ДДТК)$_3$ должна протекать количественно.

Таблица 1

Результаты АТ различных количеств Bi(III) раствором ДДТКNa на фонах 0,25 М по ацетату калия и 0,15 М по нитрату лития в ДМСО (ΔE=0,60 В) (P=0,95; x±ΔX)

Природа и концентрация фона,моль/л	Введено Bi(III),мкг	Найдено Bi(III),мкг	n	S	S_r
Ацетат калия, 0,25	11,32	11,32±0,17	3	0,092	0,007
	44,42	44,31±0,34	4	0,245	0,004
	177,70	169,40±1,53	3	0,62	0,004
	110,80	112,38±1,80	4	1,13	0,002
Нитрат лития, 0,15	20,48	20,34±0,92	4	0,57	0,055
	61,91	61,65±1040	7	0,43	0,010
	67,64	66,28±1,66	4	1,04	0,006
	170,56	166,28±1,66	4	1,74	0,003

Статистическую оценку точности разработанных методик подтвердили многократными параллельными повторениями каждого титрования различных количеств ионов висмута растворами ДДТКNa в уксусной кислоте, н-пропаноле, ДМСО, ДМФА и их смесях с некоторыми инертными растворителями в присутствии 0,25 М ацетата калия, 0,20 М перхлората лития и 0,15 М нитрата лития при напряжении на индикаторные электроды в диапазоне 0,60-0,90 В. В качестве примера в табл. 1. приведены результаты определения 10-1000 мкг Au(III), обработанные методами математической статистики, которые показывают их высокую правильность и воспроизводимость. Относительное стандартное отклонение в большинстве случаев не более 0,055, а погрешность не превосходит 2,0 %.

Эксперименты показали, что Bi(Ш) титрируется также быстро, как на фоне 0,25 М на ацетату калия или натрия, так и на фоне 0,20М по перхлорату лития, и при этом полученные результаты достаточно правильны и воспроизводимы. В отличие от АТ Bi(V) область плавного искривления кривых титрование Bi(III) гораздо больше, что связанно с меньшей прочностью его карбаминатного комплекса. Тем не менее положении КТТ воспроизводится, ее абсцисса пропорциональна взятому количеству висмута(III).

Влияние добавок воды. Содержание примеси воды в используемых растворителях также может быть одним из основных факторов влияющих на условие и результаты АТ ионов металлов. Поэтому нами было изучено влияние добавок воды на форму кривых и результаты АТ Bi(III). Добавления воды к анализируемому раствору Bi(III) оказывает гораздо более значительное влияние на форму кривой АТ, чем другие факторы. Ввиду того, что уксусная кислота и применяемые инертные растворители могут содержать некоторые количества воды, то необходимо было изучить влияние добавок воды на форму кривой и результаты титрования ионов висмута. Определения проводились при прочих равных условиях, как при АТ их индивидуальных растворов с той лишь разницей, что объем уксусной кислоты изменялся пропорционально количеству добавляемой воды.

Как показали экспериментальные данные добавки воды довольно сильно влияют на форму кривой титрования Bi(III): по мере увеличения в титруемом растворе ее содержания правая ветвь кривой становится круче, а левая - уменьшает свой наклон, приближаясь к горизонтальному положению, что приводит к некоторому увеличению области плавного искривления, несколько затрудняющему точное нахождение т.э. (рис.2).

Результаты титрования Bi(III) в присутствии примесей воды до 20 об.% приводят к тому, что равновесие реакции достигается быстрее, кривая получается с более круто восходящей правой ветвью и менее протяженным участком ее закругления. Однако, при ее содержании в анализируемом растворе больше 25 об.% наблюдается обильное выпадение осадка, затрудняющего точное определение содержания ионов металлов из-за пассивации электродов и адсорбции сульфидных осадков титруемых катионов.

Таким образом, четкие по форме кривые и сравнительно точные результаты АТ наблюдаются при содержании воды не более 15-20 об.%. При высоких ее содержаниях они более занижены. Обнаруженный факт объясняется частицы переходом в водной фазе висмута(III) в висмута(V) и отсутствием его взаимодействия с карбаминат–ионами, что стало причиной получения неправильных результатов.

При определении большого интервала плавного закругления, для нахождения т.э. пользовались уточненным методом В.А.Хадеева [3, С. 2090-2098.].

На основании проведенного исследования можно заключить, что небольшие количества воды, которые могут присутствовать в уксусной кислоте, не могут мешать проведению титрования Bi(III).

Влияние некоторых комплексующих анионов. Для оценки избирательности АТ Bi(III), а также для проверки возможности применения различных маскирующих комплексантов для повышения селективности разработанного метода были проведены титрования ионов этого металла в смеси протолитического и инертного растворителей (70 : 30 об.%.).

Эксперименты показали, что форма кривых АТ Bi(III) раствором ДДТКNa в присутствии больших количествах таких комплексантов, как хлорид- , фторид- , оксалат- , тартрат- и некоторых других, изменяется незначительно и практически одинаковым образом: заметно увеличивается лишь область плавного искривления между ветвями и слегка падает крутизна левых ветвей. Хлорид-ионы при более, чем 500-кратном молярном количестве ухудшают форму кривой АТ, ток становится не стабильным, а при 750-кратном – титрование становится вообще невозможным.

Было показано, что АТ Bi(Ш) раствором ДДТКNa не мешают 320- , 20- и 450-кратном молярные количества анионов винной, щавелевой и лимонной кислот соответственно. При этом форма кривой титрования практически не меняется. В отличие от вышесказанных анионов фторид-ионы и ЭДТА оказывают сильное мешающее влияние.

Кривых, условиях и результаты АТ ионов металлов оказывает фенантролин, даже при его эквимолярном содержании в исследуемом растворе результаты титрования Bi(III) получаются заниженными.

В отличие от фонантролина, моноэталонамин оказывает менее сильное мешающее влияние, его 50-60 кратные молярные количества не влияют на титрование исследованных катионов.

Таким образом, для повышения селективности определения Bi(Ш) раствором ДДТКNa разработанными методиками в качестве маскирующих агентов можно использовать тартрат- и цитрат- ионы, ЭДТА, фторид- и оксалат – ионы.

Влияние различных мешающих катионов. Для оценки степени селективности предлагаемых методик определения Bi(III) раствором ДДТКNa было изучено влияние ряда посторонних катионов на форму кривых, условиях и результаты титрования.

Титрование Bi(III) на фоне 0,20 М по перхлорату лития не мешают 60-кратные молярные количества Sn(II) и Pb(II), 20-кратные – Ni(II) и Co), 5-кратные – In(III) и Zn(II). Катионы, не образующие тиокарбаминатных комплексов, не мешают практически в любых количествах.

Эксперименты показали, что при повышении содержании постороннего катиона в исследуемом растворе кривые ветви АТ (особенно правая) быстро снижают свою крутизну, а т.э. при этом все более резко смешивается в сторону завышения.

Литература

1. Геворгян А.М., Талипов Ш.Т., Хадеев В.А., Мухамеджанова Д.В. // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. №10. С. 2026 – 2028.
2. Фишер Р.А. Статистические методы для исследователей, занимающихся определением благородных элементов. – М.: Мир, 1988. – 287 с.
3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Электрохимичские методы анализа. // – М: Высшая школа, 2010. - Кн. 2. - С.148-157; 302; 309-340.
4. Yakhshieva Z. // Austrian Journal of Technical and Natural Science. Austria. -2015. -№ 5-6. -P. 151-154
5. Геворгян А.М., Яхшиева З.З. Использование тиоацетамида в его различных таутомерных формах при комлексообразовании с Pt (IV), Pd (II) и Au (III). // Хим. и химич. технология. - Ташкент. - 2012. №1. - С. 48-49.
6. Геворгян А.М., Яхшиева З.З., Киреев Г.В. Тез. докл. Респ. научно-прак. конф. «Кимёнинг долзарб муаммолари». – Самарканд, 2009. – С. 65-66.

UDK: 544.77.03

MAHALLIY GILMOYALAR ASOSIDA OLINGAN KOMPOZITSION GELLARNING SUVLI ERITMALARDA BO‘KISHINI TADQIQ QILISH

U.J.Mirzaqulov, S.V.Nadirashvili, Sh.E.Ochilov, M.A.Mahkamov
O‘zbekiston Milliy universiteti

Annotatsiya. Mahalliy bentonit gilmoyalari va poliakril kislotasi asosida choklangan tuzilishga ega polimer kompozitsion gellar sintez qilindi. Sintez qilingan kompozitsion gellarning suvli eritmalarda bo‘kishi o‘rganildi. Kompozitsiyalarning bo‘kish darajasi ularning tarkibidagi choklovchi vosita va bentonit gilmoyasi konsentratsiyasiga, vanna moduli va eritma pH-qiymatiga bog‘liqligi ko‘rsatib berildi.

Kalit so‘zlar: poliakril kislotasi, bentonit gilmoyasi, polimer gel, kopozitsion gel, bo‘kish darajasi, bo‘kish kinetikasi.

Исследование набухания композиционных гелей полученных на основе местных глин в водных растворах

Анноатция. Синтезированы полимерные композиционные гели сшитой структуры на основе местной бентонитовой глины и полиакриловой кислоты. Изучено набухание синтезированных композиций в водных растворах. Показано, что степень набухания композиций зависит от концентрации сшивающего агента и бентонитовой глины в их составе, а также модуля ванны и pH-среды водного раствора.

Ключевые слова. полиакриловая кислота, бентонитовая глина, полимерний гель, композиционная гель, степень набухания, кинетика набухания.

Effective melting and cutting of composition gels based on natural bentonite

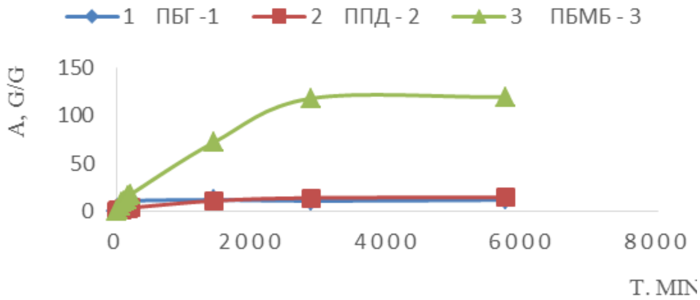
Abstract. Polymer gels were synthesized based on local bentonite soil The dependence of the synthesized polymer gels on the nature of solvent and separation agent was studied. The sorption properties of the obtained polymer gels, the high amount of cheap storage, and the difference between other sorption gels were studied. The results of the studies showed that the local bentonite soil with alkaline content showed high efficiency in extracting composite gels from the remaining bentonite soils.

Key words: polyacril; acid, natural bentonite, polymer gel, composition gel, swelling level, swelling kinetics.

So‘nggi yillarda polimerlar sohasida olib borilayotgan ilmiy tadqiqot ishlarida yangi kompozitsion materiallar olish, ularning xossalarini o‘rganish va turli sohalarda qo‘llash kompozitsion materiallar sohasidagi muhim vazifalardan biri bo‘lib kelmoqda. Olib borayotgan ilmiy tadqiqot ishlari shuni ko‘rsatmoqdaki polimerlar tarkibiga turli faol to‘ldiruvchilarning kiritilishi nafaqat ularning fizik-kimyoviy xossalarini maqsadli ravishda o‘zgartirish imkonini beradi, shuningdek ularda yangi xossalarning ham namoyon bo‘lishiga olib keladi. [1-3]. Polimer kompozitsiyalar olishda mahalliy bentonit gilmoyalaridan foydalanish katta istiqbolga ega. [3-5]. Bentonit gilmoyalarini qo‘llashdan maqsad bezarar, disperslik darajasi juda kichik, yuqori adsorbsion qobiliyatli, suvli eritmalarda yaxshi bo‘kadigan arzon polimer kompozitsiyalar yaratish hisoblanadi. SHuning uchun ham ushbu ishda mahalliy bentonit gilmoyalari asosida olingan kompozitsion gellarning suvli eritmalarda bo‘kishi tadqiq qilingan.

Tadqiqot obyekti va uslublari

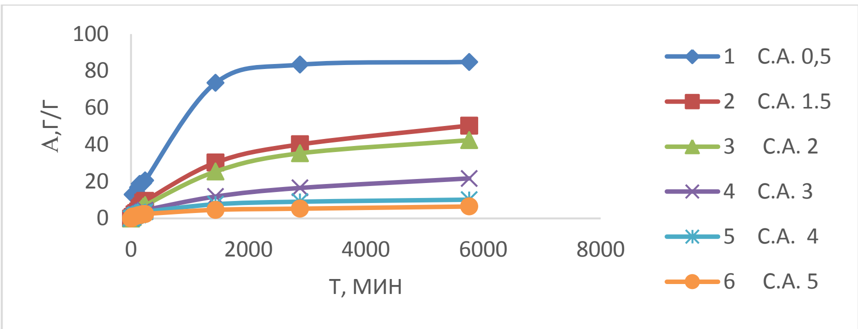
Mahalliy turli xil bentonit gilmoyalari asosida choklangan kompozitsion gellar sintez qilindi. Kompozitsion gellar sintez qilishda tarkibida bentonit gilmoyalari massa jihatdan (massa bo‘yicha 60-70%), choklovchi vosita (massa bo‘yicha 2%), ni tashkil etib, ularning konsentratsiyasi hosil bo‘layotgan kompozitsiyalarga turlicha ta’sir qilishi o‘rganildi. Kompozitsion gellarning asosiy tavsiflaridan biri bu ularning suvni yutish darajasi va tezligi hisoblanadi. Kompozitsion gellarning suvni yutishi eritma tabiati va muhitiga kuchli bog‘liq. Ushbu xususiyatlar parfyumeriya va farmatsevtika kabi sohalarda suv tutuvchi mazlar, kremlar va maskalar olishda keng foydalaniladi. Ushbu ishda kompozitsion gellarning bo‘kish kinetikasiga suvli eritmaning va muhitning pH qiymati ta’siri o‘rganildi. 1-rasmda choklovchi vosita ishtirokida olingan kompozitsion gellarning suvda, 2-rasmda kompozitsion gellar hosil bo‘lishid ishtirok etgan choklovchi vositaning tabiatiga, 3-rasmda muhitning pH qiymati kinetikasiga bog‘liqlik grafiklari keltirilgan. (1-rasm) [4].



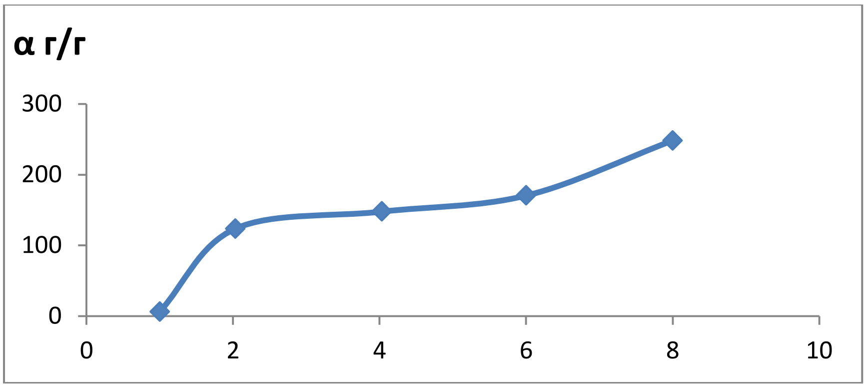
1-rasm. Poliakril kislotasi va turli markali bentonit gilmoyalari asosida olingan kompozitsion gellarning bo‘kish kinetikasi (PBG, PPD, PBMB) t, min

Ko‘rinib turibdiki 1-rasmda turli xil markadagi bentonit gilmoyalarining suvda bo‘kish kinetikasi keltirilgan.

Tadqiqotlar natijasi shuni ko‘rsatdiki bo‘kish kinetikasi kopmozitsion gellar hosil qilish jarayonida ishlatilgan bentonit gilmoyalarining tabiatiga bog‘liq ekanligi aniqlandi.



2-rasm. Poliakril kislotasi ishtirokida olingan kompozitsiyalarning suvda bo‘kishining kompozitsiya tarkibidagi CHV konsentratsiyasiga bog‘liqlik grafigi



3-rasm. Poliakril kislotasi ishtirokida olingan kompozitsion gellarning muhit pH qiymatiga bog‘liqlik grafigi. pH qiymati mos ravishda 2; 4; 8; 10:

Kompozitsion gellar hosil qilishda muhit pH qiymati turli bentonit gilmoyalaridan iborat kompozitsion gellarga turlicha ta’sir qildi. Kompozitsion gellar hosil bo‘lishida ishlatilgan choklovchi vositaning tabiatiga bog‘liqligi o‘rganildi. Choklovchi vosita tabiatiga qarab olingan kompozitsion gellar turlicha bo‘kish qobiliyatlarini namoyon qildi. [5].

Tadqiqotlar natijasidan ma’lum bo‘ldiki turli bentonit gilmoyalarining tarkibidagi komponentlarga bog‘liq ekanligi ya’ni ishqoriy muhitda yaxshi natijalar berishi aniqlandi. [6-8].

Olingan natijalar va ularning tahlili

Mahalliy bentonit gilmoyalari polimer gellar hosil qilishda alohida ahamiyatga ega hisoblanadi. Bentonit gilmoyalari suvli eritmlarda bo‘kish xossasini yaxshi namoyon qiladi Shuningdek karboksil guruhli polimerlar bilan turli tabiiy to‘ldiruvchilar, ya’ni bentonit gilmoyalari asosidagi polimer kompozitsiyalar yaratildi.

Xulosa

Poliakril kislotasi asosida sintez qilingan kompozitsion gellar olindi. Sintez qilingan kompozitsion gellarga suvli eritmalarning tabiatiga ta’siri o‘rganildi. Bentonit gilmoyalarining polimer kompozitsiyalar hosil qilishdagi ahamiyati tadqiq qilindi.

Adabiyotlar

1. Петров Н.А., Кореняко А.В., Давыдова И.Н., Комлева С.Ф. Исследование водонабухающего полимера с целью расширения области применения реагента. -Москва, 2007. -Нефтегазовое дело.

2. Полимерные гидрогели в фармацевтике: физико-химические аспекты/ И.Э.Сулейменов, Т.В.Будтова и др.; Под ред. Панарина ФЕ. -Алматы-Санкт-Петербург: 2004.

3. Филиппова О.Е. «Восприимчивые» полимерные гидрогели // Высокомолек. соед. – Москва, 2000. -Т.42 (А). -№12.

4. Zhao, X., Zhu, S., Hamielec, A.E., Pelton, R.H. Kinetics of rolyelectrolyte network formation in free–radical copolymerization of acrylic acid and bisacrylamid // Macromol.Symp. – 1995. – № 92. –R. 253–300

5. Wieczorek M., Jesionowski T., Krysztafkiewicz A. Influence of organic polymer modification on physicochemical properties of bentonites// Physicochemical Problems of Mineral Processing, 37 (2003) 131-140.

6. Syahida Farhan Azha, Shazlina Abd Hamid, Suzylawati Ismail. Development of Composite Adsorbent Coating Based Acrylic Polymer/Bentonite for Methylene Blue Removal// J. Eng. Technol. Sci., Vol. 49, No. 2, 2017, 225-235.

7. Kang H., Xie J., Liu Y. Технология синтеза и абсорбционные свойства солеустойчивых полимеров // Polym. Mater. Sci. Technol. 2003. Vol. 19/ № 6. P. 84-87.

8. Успенская М.В. Акриловые гидрогели в качестве полимерных связующих: дис. д-ра техн. наук. СПб, 2012. 318 с.

УДК: 543.553

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА

А.А.Бакахонов, З.З.Яхшиева, М.М.Султонов
Джизакский государственный педагогический институт

Аннотация. В работе показаны условия и возможность амперометрического титрования вольфрама органическим реагентом тетрагидро-1,2-оксазолом в широких диапазонах их концентраций и при соответствующем подборе условий определения оно становится чувствительным и высокоизбирательным.

Ключевые слова: амперометрия, реагенты, воспроизводимость, избирательность.

Volframni amperometrik aniqlashning sharoitlarini optimallashtirish

Annotatsiya. Ushbu ishda volframni organik ligand tetragidro-1,2-oksazol bilan keng diapozonda konsentratsiyasini amperomtrik titrlash orqali aniqlash imkoniyatlari va uni yuqori aniqlik hamda sezgirlikda aniqlashning sharoitlari kelitirilgan.

Kalit so'zlar: amperometriya, reagentlar, takrorlanuvchanlik, tanlash.

Method optimization of amperometric determination of tungsten

Abstract. The work shows the conditions and the possibility of amperometric titration of tungsten with the organic reagent tetrahydro-1,2-oxazole in wide ranges of their concentrations and, with an appropriate selection of the conditions for determination, it becomes sensitive and highly selective.

Keywords: amperometry, reagents, reproducibility, selectivity.

Всевозрастающие потребности промышленности в вольфраме отличающегося от всех других металлов необычной твердостью, тяжестью и тугоплавкостью делают актуальной проблему анализа объектов окружающей среды с микросодержанием этого металла. Вольфрам довольно слабо распространен в природе. Содержание металла в земной коре по массе составляет около $1{,}3 \cdot 10^{-4}$%.. Основное применение вольфрама - это роль основы в тугоплавких материалах в металлургии. Также он используется в производстве машин и оборудования металлообрабатывающей, строительной и горнодобывающей промышленности, при изготовлении светильников и ламп, в транспорте и электронной индустрии, в химической промышленности и прочих сферах. Изготовленный из вольфрамовой стали инструмент способен выдерживать огромные скорости интенсивнейших процессов в металлообработке [1]. Это в свою очередь требует разработки новой методики определения вольфрама с лучшими метрологическими характеристиками и аналитическими параметрами. Наряду с экспрессностью определения и важнейшим требованием, предъявляемым к анализу различных по природе материалов, является точность, правильность и воспроизводимость. [2].

При определении микро- и следовых концентраций вольфрама тетрагидро-1,2-оксазолом получены различные по форме и характеру кривые амперометрического титрования (АТ), где конечная точка титрования (КТТ) при молярном соотношении компонентов реакции, равно 1:3 соответственно. Эксперименты показали, что из всех исследованных фоновых электролитов наилучшие кривые титрования получаются в кислых средах (pH 1,60-3,84). Было изучено влияние потенциала, подаваемого на индикаторные электроды (0,5-1,0 В), на форму кривых и результаты АТ титрования вольфрама органическим реагентом тетрагидро-1,2-оксазолом. Установлено, что оптимальные по форме кривые и лучшие результаты титрования наблюдаются при разности потенциалов (ΔE=0,75 В) на индикаторном электроде с нижней границей определяемых содержаний вольфрама равной 11,7 мкг в 10 мл исследуемого раствора. Разработанная амперометрическая методика определения вольфрама тетрагидро-1,2-оксазолом оценена метрологически. Во всех случаях относительное стандартное отклонение (Sr) не более 0,031.

Цель проведённой работы – установление возможности и подбор оптимальных условий амперометрического титрования вольфрама реагентом тетрагидро-1,2-оксазола с двумя платиновыми индикаторными электродами в водных средах по току окисления реагента и восстановления определяемого катиона.

Экспериментальная часть

Методика определения вольфрама реагентом тетрагидро-1,2-оксазола. Стандартный раствор вольфрама получили растворением навески 0,5—1 г тщательно измельченной руды поместив в коническую колбу емкостью 250 мл, приливая 30—40 мл конц. НС1 и при периодическом перемешивании нагревали 1—3 часа при 60—70° (можно и при слабом кипячении)., с доведением объемов полученных растворов бидистиллированной водой до метки в колбах (250 мл).

Универсальную буферную смесь с необходимыми значениями pH готовили смешиванием 0,06 М растворов фосфорной, уксусной и борной кислот в 0,2 М NaOH [2].

0,1 М раствор тетрагидро-1,2-оксазолом, готовили разбавлением в 96% этиловом спирте. Для титрования раствором тетрагидро-1,2-оксазола пользовались поршневой микробюреткой (2,0 мл), которая позволяет дозировать титрант с точностью до 0,001 мл.

Опыты показали, что 0,005- 0,1 М раствор тетрагидро-1,2-оксазола практически не изменяют своего титра (при условии их хранения в темноте и на холоду) в течение 10-15 сут.

Используемые приборы и растворы. Для оптимизации условий титрования вольфрама были установлены pH среды с помощью иономера универсального ЭВ-74 и pH-метра pH/мV/TEMP Meter P 25 EcoMet корейского производства.

Все применяемые реактивы имели квалификации «ос.ч.», «х.ч.» и «ч.д.а.». Стандартные растворы вольфрама а также других металлов с концентрацией 1,0 мг/дм^3 готовили растворением навесок их солей в бидистиллированной воде и соответствующих кислотах. Рабочие же (слабые) растворы используемых металлов получали последовательным разбавлением их исходных крепких растворов перед началом проведения эксперимента [3].

Результаты и их обсуждение

Из результатов проведенных опытов и полученных вольтамперных кривых видно, что на фоне универсального буфера Бриттона - Робинсона (pH 2), тетрагидро-1,2-оксазол растворенный в спирте дает четкую, хорошо выраженную анодную волну с потенциалом полуволны, равным 0,75 В (нас.к.э.).

При определения микро- и следовых содержаний вольфрама раствором тетрагидро-1,2-оксазола (ТГО), получили различные по форме и характеру кривые АТ, где КТТ наблюдается при соотношении компонента в комплексе W : ТГО = 1:3.

Для повышения электропроводности титруемой среды и улучшения формы кривых определения вольфрама нами изучено влияние различных концентраций буферных смесей и фоновых электролитов, значительно повышающих правильность и воспроизводимость полученных данных. Было изучено влияние различных фонов в диапозоне pH 1,6-12,55, при этом нами установлено, что при переходе от нейтральной среды к кислой наблюдаются различные по форме кривые, но лучшие результаты при титровании вольфрама дает кислый фон универсального буфера Бриттона – Робинсона (pH 1,6-2,82), образуя прочные комплексные соединения. Данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты амперометрического титрования вольфрама раствором тетрагидро-1,2-оксазола, на 0,06 М универсальном буфере Бриттона-Робинсона (Объём фона = 2,0 мл; ΔE = 0,75 В; P = 0,95; $\bar{x} \pm \Delta X$)

Введено металла 11,7 мкг	pH среды	Найдено металлов мкг		S	S_r
W(VI)	1,60	11,09±0,17		0,11	0,011
	2,62	12,01±0,22		0,09	0,009
	3,53	10,98±0,30		0,12	0,012
	4,80	11,10±0,22		0,14	0,014
	5,80	11,04±0,27		0,17	0,017

При изучении влияния посторонних катионов были выбраны ионы благородных металлов, кобальта, никеля, висмута, мышьяка, молибдена, хрома и некоторых других элементов наиболее часто и широко встречающихся в природе, сплавах, рудах и производственных материалах вместе с вольфрамом. Известно, что катионы, не образующие комплексные соединения с ТГО или образующие с ним малопрочные комплексы заведомо не будут мешать титрованию определяемых металлов в достаточно больших содержаниях. Некоторые из полученных результатов по установлению предельно допустимых содержаний посторонних катионов, не оказывающих мешающего влияния на определение вольфрама раствором ТГО приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты влияния посторонних сопутствующих и мешающих катионов на правильность и воспроизводимость амперометрического определения вольфрама 0,1 М раствором тетрагидро 1,2-оксазола (ΔE = 0,75 В; P = 0,95; $\bar{x} \pm \Delta X$)

Введено металла 10 мкг	Посторонний катион; [x];(мкг)	Найдено металлов; мкг			S_r
W(VI)	Rh (100)	10,05±0,19	4	0,12	0,012
	Os (50)	9,97±0, 30	4	0,19	0,019
	Co (100)	10,03±0,25	3	0,10	0,010
	Ni (100)	10,01±0,31	5	0,29	0,029
	Fe (50)	9,99±0,33	4	0,21	0,021
	Ir (80)	10,10±0,22	5	0,20	0,020
	Tl (10)	10,12±0,19	4	0,12	0,012
	Zn (100)	10,07±0,26	5	0,24	0,024
	Cd (50)	10,12±0,40	3	0,16	0,016
	As (100)	10,13±0,32	3	0,20	0,020
	Cr (100)	10,08±0,33	4	0,21	0,021
	Mo (100)	9,91±0,30	4	0,19	0,019
	Mn (60)	10,26±0,30	3	0,12	0,012

С целью оценки степени селективности предлагаемого метода амперометрического определения вольфрама раствором ТГО, была проведена серия экспериментов в модельных бинарных, тройных и более сложных смесях при оптимизированных нами ранее условиях. Некоторые из полученных результатов возможности проведения АТ вольфрама раствором ТГО в модельных, бинарных, тройных и более сложных смесях приведены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты амперометрического титрования вольфрама 0,1 М раствором тетрагидро-1,2-оксазола в модельных бинарных, тройных и более сложных смесях (ΔE = 0,75 В; P = 0,95; $\bar{x} \pm \Delta X$)

Состав анализируемой смеси и концентрация компонентов, мкг	Найдено металла, мкг	n	S	Sr
W(7,0)+Bi(18,0);	6,92±0,36	3	0,15	0,022
W(3,5)+In(15,0)+Th(8,0);	3,46 ±0,19	3	0,08	0,023
W(2,5)+Mn(40,0)+Mo(15,0)+Bi(15,0)+ +Fe(20,0);	2,55±0,20	5	0,08	0,031
W(24,0)+ Th(5,0)+Co(50,0)+Mo(30,0)+ +Bi(15,0)+Zn(40,0);	24,03±0,42	4	0,26	0,011

Из данных таблицы видно, что даже очень большие количества исследованных катионов не оказывают мешающего влияния, главным образом, таких, которые часто встречаются с вольфрамом в рудах, сплавах и других природных материалах, что дает возможность предположить о применении разработанных нами амперометрических методик определения вольфрама раствором ТГО к анализу модельных бинарных, тройных и более сложных смесей, реальных промышленных материалов и природных объектов, а также полученные в таблице результаты свидетельствуют о том, что разработанные амперометрические методики отличаются метрологическими характеристиками и аналитическими параметрами.

Литература

1. Химическая энциклопедия. Т-3. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. С.1127.
2. Лурье Ю.Ю.. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия,1979. – С.230.
3. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. Электрохимичес-кие методы анализа. - М.: Колос, 2005. – С. 232.
4. Геворгян А.М., Яхшиева З.З., Жураева Л.К., Рахимбердиева Г.У. Определение числа электронов, отдаваемых при электроокислении одной молекулы тиомочевины. // Республиканская научно-практическая конференция с международным участием «Зеленая химия» - в интересах устойчивого развития. – Самарканд, 2012.
5. Yakhshieva Z. The conditions for amperometric titration of the Ag (I) ion with sulfur-containing reagents. // Universia Chemistry and Biology. Electronic scientific journal. - 2016. №4 (22).

UDK: 543.421

ZOL-GEL TEXNOLOGIYASI YORDAMIDA TETRAETOKSISILAN ASOSIDA OPTIK SENSORLAR UCHUN MATERIALLAR TAYYORLASH

A.O.Buronov, A.M.Nasimov, A.M.Haydarov, J.K.Mulikboyev, X.Sh.Toshpulatov
Samarqand davlat universiteti

Annotatsiya. Ushbu maqolada zol-gel texnologiyasi yordamida otprik sensorlar uchun materiallar tayyorlash yoritilgan. Buning uchun asosan erituvchilarni o‘zgartirish yakuniy material xossalariga qanday ta’sir qilishi o‘rganilgan. Tadqiqotlar TEOS prekursori asosida silikat qatlam olishda spirtlar yaxshi erutvhi bo‘lishi va ular tabiati material xossalariga kuchli ta’sir qilishini tasdiqladi. Shuningdek, ushbu tadqiqot davomida katalizatorlar tabiati ta’siri ham o‘rganilib, tegishli xulosa chiqarildi.

Kalit so‘zlar: tertaetoksisilan (TEOS), zol-gel, optik material, sensor, nanomaterial.

Подготовка оптического материала для оптических сенсоров с использованием золь-гель технологии на основе тетраэтоксисилана

Аннотация. В данной статье дается подготовка материалов для оптических методов с использованием золь-гель технологии. Изучено влияние растворителя на свойства конечного продукта. Эксперименты доказали, что спирты пригодны для приготовления кремнезема из TEOS, и их природа оказывает сильное влияние на полученный материал. Также изучено влияние катализатора на материал.

Ключевые слова: мететраэтоксисилан (ТЭОС), золь-гель, оптический материал, сенсор, наноматериал.

Optic material preparation for optivcal sensors using the sol-gel technology based on tetraethoxysilane

Abstract. In this article preparation of materials for optical methods using the sol-gel technology is given. For this reason the solvent effeect on the properties of the final product was studied. Experiments prooved that alcohols are sutable solent for silica preparation from TEOS and their nature stronly influences the material obtained. Moreover the catalyst effect on the material also studied and conclusions were made.

Keywords: mtetraethoxysilane (TEOS), sol-gel, optical material, sensor, nanomaterial.

So‘ngi yillarda kimyoviy sensorlarning rivojlanishini tadqiqotchilarni yangi materiallar va ular asosidada yangi texnologiyalar ishlab chiqish bilan bog‘lamoqda. Optik va yarim o‘tkazgichli sensorlarda istiqbolli yo‘nalish nanomateriallar va nanotexnoligiyalardan foydalanish hisoblanadi [1-3].

Zol-gel texnologiyasi hozirda ko‘pchilik tadqiqotchilarni o‘ziga jalb qilmoqda va bu yo‘nalish nanomateriallar tayyorlashning “botom-up” usullaridan eng muhimlaridan biri hisoblanadi. Zol-gel jarayoni davomida noorganik alkoksidlarni suyuq fazadan (*zol*) qattiq fazaga (*gel*) oʻtishini anglatadi. Bu esa noorganik dastlabki moddalardan yuqori temperaturada olinadigan shishaga qaraganda yaxshi va toza shisha hamda keramikani past temperaturada hosil boʻlishini bildiradi. Zol-gel usuli turli shishalar, optik tolalar, maxsus qoplamalar, ultra-toza kukunlar va multifunksional materiallar kabi mahsulotlarni tayyorlashda keng qoʻllanilmoqda [4-6]. Chunki bu jarayon shaffof va gʻovak matritsaga organik va noorganik molekulalarni biriktirishga imkon yaratadi. Zol-gel materiallarning qoʻllanilishi atrof-muhit monitoringi, turli tabiiy suv havzalari tarkibini, sogʻliqni saqlash biosensorlari klinik muhim boʻlgan analizlarni aniqlashga yoʻllar ochadi.

Zol-gel texnologiyasi yordamida zolning polimerlanishi gidroliz va kondensatsiya reaksiyasi hisobiga sodir boʻladi, natijada uning qovushqoqligi ortib boradi. Tajribalar juda uzoq vaqt va yuqori haroratda ishlov berish zol eritmasining qoplami tegishli substratga yotqizishdan oldin qotib qolishiga olib kelishini koʻrsatdi. Optik sensorlarni ishlab chiqish va xossalarini optimallashtisih uchun indikatorlar tertaetoksisilan (TEOS) asosida olingan zol-gel membranada oʻz fotokimyoviy xossalarini saqlab qolishi, qatlamga yaxshi birikishi, aniqlikning yuqori boʻlishi, uzoq vaqt barqaror ishlashi va tashqi taʻsirlarga chidamli boʻlishi lozim. Maʻlumki, baʼzi indikatorda gidrofil guruhlar mavjudligidan, optik qatlam ham gidrofil tabiatga ega boʻlishi va shu bilan birga yaxshi birikishi lozim.

Ushbu tadqiqotning maqsadi turli optik sensorlar uchun zol-gel texnologiyasi asosida qatlamlar hosil qilish va uning xossalarini oʻrganish hisoblanadi..

Tajribaviy qism

Kerakli reaktivlar

Tetraetoksisilan (TEOS) Haihang Industry Co., Ltd (XXR), xlorid kislota (HCl), nitrat kislota (HNO_3), sirka kislota (CH_3COOH) fiksanallaridan 0,1 g-ekv/l, bidistillangan suv (H_2O), metil spirt (CH_3OH 99,9%), etil spirt (C_2H_5OH 99%), izopropil spirt (i-C_3H_7OH 99%), izobutil spirt (i-C_4H_9OH 99%), butanol-1 (C_4H_9OH 99%) dan foydalanildi.

Tajribalarni olib borish uchun dastlab hech qanday dopantlarsiz zol-gel eritmalari tayyorlandi. Tertaetoksisilan (TEOS), spirtlar (metanol, etanol, propanol, izoprapanol, butanol-1, izobutanol) hamda kislotali katalizator (HCl, HNO_3, CH_3COOH) ishtirokidagi noorganik zol-gel quyidagi ketma-ketlikda tayyorlandi. Buning uchun erituvchi sifatida spirt ishlatildi va kondensatsiya reaksiyasi amalga oshishi uchun konsentrlangan kislota eritmasi yordamida eritma muhiti pH=1 (pH=2)ga keltirildi. Dastlab maʼlum miqdor (mol) nisbatda (1-jadval) TEOS va erituvchi spirti (CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, i-C_3H_7OH, C_4H_9OH yoki i-C_4H_9OH) avtomatimik pipetkalarda (ThermoFischer Scientific) oʻlchab olinib kimyoviy stakanchada 30 daqiqa magnitli aylantirgichda (LSCI Fransiya) 600 aylanish/daqiqa tezlikda aralashtirilgandan soʻng gidroliz reaksiyasini amalga oshirish uchun katalizator tegishli miqdorda 0,1M li kislota (HCl, HNO_3 yoki CH_3COOH) eritmasidan qoʻshildi hamda 3,5 soat magnitli aylantirgichda (600 aylanish/daqiqa tezlikda) aralashtirildi.

1-jadval

Metanol asosida olingan zol-gel eritmalarning tarkibi (mol nisbatlarda)

№	TEOS (Si($OC_2H_5)_4$)	CH_3OH 99,9%	0,1M HCl
1	1	3	4
2	1	4	4
3	1	5	4
4	1	6	4
№	TEOS (Si($OC_2H_5)_4$)	CH_3OH	0,1M HNO_3
1	1	3	4
2	1	4	4
3	1	5	4
4	1	6	4
№	TEOS (Si($OC_2H_5)_4$)	CH_3OH	0,1M CH_3COOH
1	1	3	4
2	1	4	4
3	1	5	4

4	1	6	4

Reaksiya boshlanishini eritma biroz loyqalanganligidan bilish mumkin. Shunisi muhimki, kislotali muhitda zol-gel reaksiyasini amalga oshirishda koʻpgina kattaliklar kabi eritma pH qiymati ham muhim ahamiyatga ega. Optimal sharoitlar uchun eritma muhit pH=1 qilib tanlandi. Hosil boʻlgan zol-gel aralashmalar 24 soat davomida quyosh nuri tushmaydigan joyda ogʻzi berk holatda gellanish uchun qoldirildi. Soʻngra tekshirish uchun oʻlchamlari 0,8×7,5 sm boʻlgan oddiy mikroskop shishalariga avtomatik pipetkalar yordamida etarli miqdorda olinib, mikroskop shishasi ustiga yotqizildi. Buning uchun oldin shishalar 1 sutka (24 soat) davomida 30-40 %li HNO_3 eritmasida idish ogʻzi yopiq holda qoldirildi. Shishalar dastlab etanolda bir necha marta yuvilib, soʻngra bidistirlangan suvda yaxshilab chayildi va xona haroratida 1soat quritildi. Zol-gel aralashmasini shishaga avval har 24 soatda bir hafta mobaynida yotqizildi. Keyinchalik optimal gellanish vaqtni aniqlash uchun xuddi shunday aralashmalar tayyorlanib shishaga zol-gel aralashmasini har soatda botirish va tomizish yoʻllari bilan yotqizilib borildi. Shundan soʻng zol-gel aralashmaning eng yaxshi gellanish vaqti 24 soat atrofida ekanligi ma’lum boʻldi. Chunki bu vaqtdagi optik qatlamlar tiniq, tekis hamda yoriqlarsiz olindi.

Keyingi tajribalarda erituvchi sifatida yuqoridagi tartibda mol nisbatda etil spirt (C_2H_5OH), izopropil spirt (C_3H_7OH), izobutil spirt (C_4H_9OH), butanol-1 (C_4H_9OH) va katalizatorlar vazifasini xlorid kislota (HCl), nitrat kislota (HNO_3) va sirka kislotalardan foydalanib zol-gel jarayoni yuqoridagi tartibda amalga oshirildi (2-jadval).

2-jadval

Tadqiqotda qoʻllanilgan zol-gel eritmalarning tarkibi (mol nisbatlarda)

TEOS $Si(OC_2H_5)_4$	Kislota eritmasi	C_2H_5OH 99%	*i*-C_3H_7OH 99%	*i*-C_4H_9OH 99%	1-C_4H_9OH 99%	H_2O
1	0.1 M	3	-	-	-	4
1	0.1 M	4	-	-	-	4
1	0.1 M	5	-	-	-	4
1	0.1 M	6	-	-	-	4
1	0.1 M		3	-	-	4
1	0.1 M		4	-	-	4
1	0.1 M		5	-	-	4
1	0.1 M		6	-	-	4
1	0.1 M	-		3	-	4
1	0.1 M	-	-	4	-	4
1	0.1 M	-	-	5	-	4
1	0.1 M	-	-	6	-	4
1	0.1 M	-	-	-	3	4
1	0.1 M	-	-	-	4	4
1	0.1 M	-	-	-	5	4
					6	

Barcha zol-gel aralashmasi yotqizilgan shishalar xona sharoitida 3, 4, 5, 12, 24, 48, 72, 144, 240 soatlar qoldirilgandan soʻng quritish shikafida (Memmet, Germany) 70ºC temperaturada 24 soat qizdirildi. Qizdirish jarayoni tugagandan soʻng shishalar xona sharoitida salqin joyda 24 soat davomida qoldirildi. Zol-gel aralashma yotqizilgan quritilgan shishalarni yorugʻlik mikroskopda (OPTIKA Italiya) tekshirildi.

Natijalar va ularning tahlili

TEOS asosidagi zol-gel jarayoni gidrolizida spirtlarning tabiati ham muhim ekanligini tadqiqotlarimiz tasdiqladi. Metanol muhitida olib borilgan zol-gel jarayonida gellanish uzoq vaqtni talab qildi. Jarayon 4 soat davomida aralashtirilganda tiniq va suyuq aralashma hosil boʻldi. Bundan erituvchi sifatida metanoldan foydalanilgan zol-gel jarayonida qovushqoqligi ancha past boʻlgan aralashma hosil boʻlishini koʻrish mumkin. Namunalar olish jarayonida aralashmaning qovushqoqligi deyarli oʻzgarmasdan saqlanib qoldi. Metanol tarkibli zol-geldan olingan namunalarning barchasi yani shishalarda hosil boʻlgan plenkalarning tekis emasligi hamda yoriqlar mavjudligi yorugʻlik mikroskopida kuzatdildi.

Erutuvchi sifatida etanoldan foydalanganimizda natijalar sezilarli darajada o‘zgardi. Bizga ma’lumki, TEOS ning o‘zida ham etoksi (C_2H_5O) guruh mavjud bo‘lib, bunda eirtuvchi sifatida qo‘shilayotgan etanol deyarli alkoksid tabiatiga ta’sir qilmaydi. Buni reaksiya olib borayotganimizdagi o‘zgarishlarda ham ko‘rish mumkin. Erituvchi etanol asosida 1TEOS:4C_2H_5OH:4HCl (pH=1) va 1TEOS:4C_2H_5OH:4HNO_3 (pH=1) tayyorlangan zol-gellar o‘zining yupqa qavatligi bilan ham boshqalardan ajralib turadi. Buni esa sterik o‘lchami kichikroq bo‘lgan etoksi guruh mavjudligi bilan izohlash mumkin. Zol-gel aralashma yotqizilgan shishalarda hosil bo‘lgan plenkalarning yuza qismi birmuncha katta ekanligini ko‘rish mumkin.

Izopropil spirtdan tayyorlangan zol-gel jarayonining gellanish davri ham ancha vaqtni talab qildi. Dastlab qovushqoqligi past bo‘lgan aralashma olindi. Aralashmadan har 1 soatda bir namunalar olish jarayonida uning quvushqoqligi ortib xossalari yaxshilanib borganligini kuzatdik. Ayniqsa 96 soatdan 108 soat davomida saqlangan izopropil tarkibli zol-gel aralashmadan mikroskop shishasiga yotqizilgan namunalarda bir tekis qatlam hosil qildi. Olingan namunalarni yorug‘lik mikroskopida ko‘rilganda hosil bo‘lgan plenkada yoriqlar yo‘qligini kuzatdik.

Erutuvchi sifatida izobutil spirtdan tayyorlangan zol-gel jarayoni alohida ahamiytga ega. Chunki tayyorlangan zol-gel eritmaning gellanish vaqti 23-48 soat va reaksiya so‘ngida qovushqoqligi biroz yuqori bo‘lgan suyuqlik olindi. Eritmaning bunday gellanishini TEOS tarkibidagi etoksi (C_2H_5O) guruhlarning gidrolizlanishi va hosil bo‘lgan alkoksi guruhlarning yetarli darajada izobutiloksi guruhlarga almashmasligi, natijada alkoksi guruhlar o‘zaro ta’sirlashib siloksan ko‘prigi hosil bo‘lishi bilan tushuntirish mumkin. Shishalarda hosil bo‘lgan plenkaning yuza qismi bir tekis shaffof holatda qatlam hosil qildi. Ayniqsa mol nisbati 1TEOS:4*i*-C_4H_9OH:4HCl (pH=1) 1TEOS:4*i*-C_4H_9OH:4HNO_3 (pH=1) eritmasidan tayyorlangan aralashma 24 soatda shishaga yotqizilganda olingan qatlam juda tekis, tiniq va shaffof holatda bo‘ldi. Namunalar yorug‘lik mikroskopi orqali ko‘rilganda ham qatlamda yoriqlar hosil bo‘lmaganligi aniqlandi.

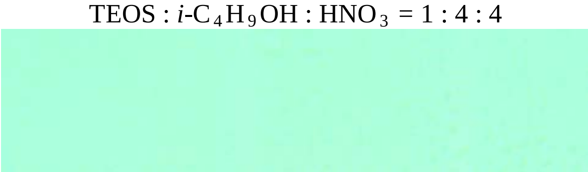
1-Butanoldan erituvchi sifatida foydalanilganda va zol-gel eritma 4 soat davomida aralashtirilib 24 -48 soatgacha salqin joyda saqlangan aralashmadan tayyorlangan plenkaning yuza qismi bir tekis hamda shaffof holatda bo‘lmadi. Plyonkada ko‘plab turli darajadagi yoriqlar hosil bo‘ldi. Buning sabab gellanish jarayoni yaxshi bormadi deyish mumkin.

Barcha tajribalar xona sharoitida olib borildi.

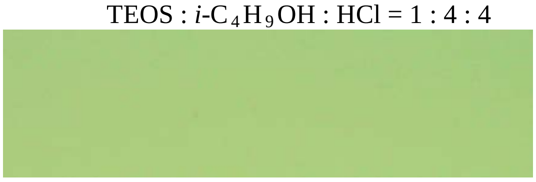
Erituvchi sifatida tanlangan spirtlar asosida tayyorlangan zol-gel aralashmalar yotqizilgan mikroskop shishalari 70°C da 24 soat davomida qizdirilgandan keyin yorug‘lik mikroskopi ostida ko‘rilgan optik materiallardan namunalar.

TEOS : *i*-C_4H_9OH : HNO_3 = 1 : 4 : 4

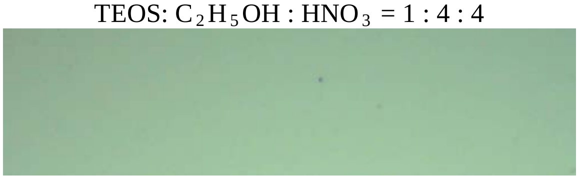
TEOS : *i*-C_4H_9OH : HCl = 1 : 4 : 4



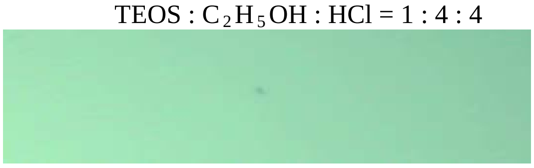
TEOS: C_2H_5OH : HNO_3 = 1 : 4 : 4



TEOS : C_2H_5OH : HCl = 1 : 4 : 4



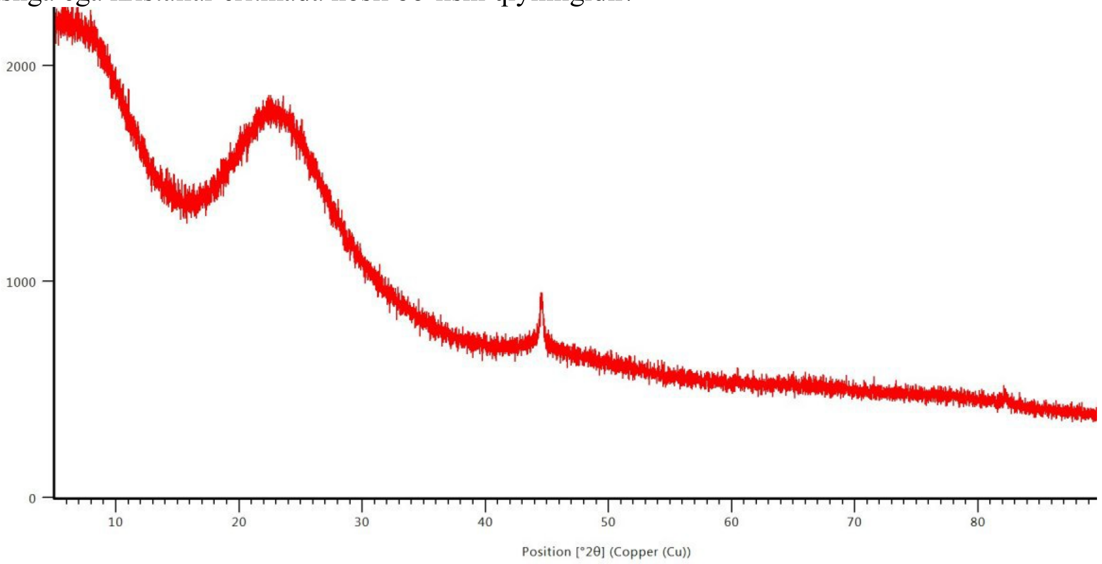
TEOS: C_2H_5OH : CH_3OOH = 1 : 5 : 4



TEOS: C_2H_5OH : CH_3OOH = 1 : 6 : 4

1-rasm. Tayyorlangan optik materiallarning yorug‘lik mikroskopida ko‘rinishi (×400 kattalashtirilgan).

Tayyorlangan optik qatlamlarning tuzilishini aniqlash uchun ulardan roentgen diffraksiyalari namunalari olindi (2-rasm). Tahlillar barcha tayyorlangan namunalardan amorf tuzilish ta’siri kuchliligini va g‘ovakliklar butun material bo‘ylab tarqalganligini tasdiqladi. Bunga sabab TEOS molekulalari kislotali gidrolizi davomida silikat hosil bo‘lishi sekinlik bilan sodir bo‘lsada, tetraedr tuzilishga ega kristallar eritmada hosil bo‘lishi qiyinligidir.



2-rasm. Optik qatlamning rentgen diffraktogrammasi.

Xulosalar

Xulosa qilib shuni aytish mumkinki erituvchi sifatida metanoldan foydalanilgan zol-gelning gellanish davriga uzoq vaqt sarflanadi. Etanol TEOS asosida zol-gel material sintezida erituvchi sifatida ishlatilishi mumkin. Bunda qalinligi kichik, xossalarini boshqarsa bo‘ladigan materiallar olish mumkin. Mustahkam, optik xossalari yaxshi shaffof tekis shisha materiallar olish imkonini beradi. Izopropil spirtdan foydalanib tayyorlangan zol-gelning gellanish davri biroz kattaroq lekin xossalari birmuncha yaxshiroq materiallar hosil qilish mumkin. Erituvchi sifatida izobutil spirtidan foydalanilganda olingan qatlam zichligi kichik va g‘ovakligi kattaligi bilan ajralib turadi hamda mustahkam, optik xossalari yaxshi shaffof shisha materiallar olish mumkin. Erituvchi sifatida 1-butanol ishlatilanda gellanish jarayoni juda uzoq davom etishi bu spirtning erituvchi sifatida yaxshi emasligini ko‘rsatdi. Tajribalarimizda borayotga reaksiyalarning muhim ko‘rsatkichlardan biri bu erituvchining tabiati, konsentratsiyasiga va katalizator ta’sir doirasi(pH) ga qarab biror aniq maqsad uchun optik material tayyorlash mumkin va ularning gellanishi tayyorlanayotgan zol eritmasi tayyorlanish sharoitlariga bog‘liq. Zol- gel jarayonida olingan optik materiallar analitiklar ilmiy ishlarida ko‘plab gazlarni aniqlash uchun optik sensorlarni yaratishga keng yo‘llarni ochadi.

Adabiyotlar

1. W.Jin and J.D.Brennan, “Properties and applications of proteins encapsulated within sol-gel derived materials,” Analytica Chimica Acta, vol. 461, no. 1, pp. 1-36, 2002.

2. X.Chen, Y. Hu, and G. S. Wilson, “Glucose microbiosensor based on alumina sol-gel matix/ electropolymerized composite membrane”, Biosensors and Bioelectronics, vol. 17, no. 11-12, pp. 1005-1013, 2002.

3. X.Chen and S. Dong, “Sol-gel-derived titanium oxide/ copolymer composite based glucose biosensor”, Biosensors and Bioelectronics, vol. 18, no. 8, pp. 999-1004, 2003.

4. I. Livage, T. Coradin, and C. Roux, “Encapsulation of biomolekules in silica gels”, Journal of Physics Condensed Matter, vol. 13, no. 33, pp. R673-R691, 2001.

5. Buronov A.O., Tashpulatov Kh.Sh., Nasimov A.M. Immobilization and photochemical studies of bromocresol purple in sol-gel membrane. Global scientific journals, Vol 6, Issue 3, 599-603 pp.

6. A.O. Buronov, Sh.E. Mirzayev, M. Isoqulova, A.M. Nasimov, Kh.Sh. Tashpulatov. Development and study of optical sensor for ammonia solution. Generating knowledge through research - Eurasian conference, April 4, 2019, Jawa Timur 61215, Indonesia, 239-243.

UDK: 628.16.081.3

MAHALLIY XOMASHYOLARDAN OLINGAN YUQORI KREMNIYLI SEOLITLI SISTEMALARINING XARAKTERISTIKALARI

N.I.Fayzullayev[1], I.I.Mamadoliyev[2]
[1]Samarqand davlat universiteti
[2]Samarqand tibbiyot instituti

Annotatsiya. Ishda tabiiy mahalliy xomashyolar bo‘lgan kaolin va bentonitni kimyoviy hamda fizikaviy faollashtirish masalalari va olingan yuqori kremniyli seolitlarning tekstur xarakteristikalari hamda sirt yuzasi morfologiyasi o‘rganildi. Kaolin va bentonitni faollashtirish usulining uning kolloidalligiga va sorbsion sig‘imiga ta'siri tekshirildi. Tadqiqotlar natijasida ho‘llanish issiqligi, adsorbsion bog‘langan suv miqdori va samarali solishtirma sirt yuzasi eksperimental aniqlandi.

Kalit so‘zlar: kaolin, bentonit, sirt-yuza, sorbsion sig‘im, adsorbsion bog‘langan suv, g‘ovaklik, ho‘llanish issiqligi.

Характеристики высококремниевых цеолитных систем полученных из местного сырья

Аннотация. В статье изучены задачи физического и химического активирования и текстурные характеристики, а также морфология поверхностного слоя полученных высококремниевых цеолитов, представляющие собой местное сырьё каолин и бентонит. Исследовано влияние метода активирования каолина и бентонита на их коллоидальность и сорбционную емкость. В результате исследований экспериментально определены теплота смачивания, количество адсорбционной связанной воды и эффективная удельная поверхностная площадь.

Ключевые слова: каолин, бентонит, поверхностная площадь, сорбционная емкость, адсорбционно-связанная вода, пористость, теплота смачивания.

Characteristics of high silicon zeolite systems obtained from local raw materials

Abstract. In this paper problems of chemical and physical activation of local raw materials caoline and bentonite, and textural characteristics of high silicon zeolites and surface morphology were studied. Effect of the activation method of caoline and bentonite on the coloidal and sorbtion capasity were also studied. During the studies the heat of wetting, adsorption linked water content and effective relative surface area were determined.

Keywords: caoline, bentonite, surface area, sorption capasity, adsorption linked water, porosity, heat of wetting.

O‘zining noyob xossalari tufayli seolitlar turli ishlab chiqarish sohalarida ishlatilmoqda va ularning jahon bozoridagi yillik aylanmasi bir necha million tonnani tashkil qiladi. Gaz neft kimyosi, ion almashinishda (suvni tozalash va yumshatish), bug‘lar va gazlarni adsorbsiyalash va ajratishda hamda gazlardan va eritmalardan aralashmalarni yo‘qotishda (xususan, zararli va ekologik xavfli) seolitlar ko‘proq keng foydalanilmoqda. Bundan tashqari seolitlar qishloq xo‘jaligi, chorvachilik, qog‘oz sanoati va qurilishda yanada kengroq qo‘llanilmoqda.

Seolitlar turli kimyoviy reaksiyalar katalizatorlari sifatida ta'sir qilish qobiliyatiga ega, ular yoki bo‘shliqlar ichida, yoki ularning g‘ovak-kanalli tuzilishining g‘ovaklari og‘zida o‘tadi. Muhim reaksiyalar sinfi bo‘lib, seolitlarning vodorod-almashinadigan (yoki shunchaki vodorodli) shakllari bilan katalizlanadigan reaksiyalar hisoblanadi, ularning karkas bilan bog‘langan protonlari yuqori kislotalikka ega. Ko‘pchilik organik reaksiyalarda, xom (ishlanmagan) neft krekingini, uglevodorodlarning izomerlanishi va yoqilg‘i sintezini ham qo‘shib hisoblaganda bu xossa foydalaniladi. Kimyo sanoatida uglevodorodlarni turli xil aralashmalardan va oltingugurtli birikmalardan tozalashda adsorbsion usullar eng keng tarqalgan bo‘lib, bu usullarning ishlatilishi qator qimmatbaho birikmalarni ishlab chiqarishga qaytarish imkonini beradi. Adsorbsiyalovchi materiallarga qo‘yiladigan eng muhim talablar quyidagilardan iborat: yuqori solishtirma sirt-yuzaga ega bo‘lishi, tanlab ta'sir etuvchanlik va oson regeneratsiya qilinishidir[1-3]. Shuningdek adsorbent arzon va zararsiz bo‘lishi, korrozion xususiyatga ega bo‘lmasligi uzoq vaqt o‘zining adsorbsion xususiyatini saqlay olishi va mexanik puxtaligi yuqori bo‘lishi zarur. Eng keng tarqalgan adsorbentlardan biri faollashgan ko‘mir bo‘lib, u turli markalarda ishlab chiqarilmoqda. Oxirgi yillarga kelib, uglevodorodlar xomashyosini tozalashda tabiiy va sun'iy seolitlar keng ishlatilmoqda. Hozirgi vaqtda eng muhim dolzarb yo‘nalishlardan biri ekologik xavfsiz sorbentlar, ushlab turuvchilar va katalizatorlarni mahalliy xom ashyolar asosida yaratishdir[4-6].

Tajriba qismi

Tabiiy seolitlarning kimyoviy va fizik-kimyoviy xarakteristikalarini aniqlash uchun 100 g massadagi namuna granulalarini 250 sm^3 hajmli shisha kolbaga joylashtirib ustiga 150 sm^3 dan distillangan suv soldik. Kolba 24 soat davomida АВУ-6 qurilmada 120 tezlikda aralashtirildi. Quritilgandan so‘ng adsorbent 0,5 va 0,25 mm o‘lchamli g‘alvirdan o‘tkazildi va 0,5 mm o‘lchamli g‘alvirdan o‘tgan 0,25 mm li g‘alvirda qolgan namunalarning mexanik va fizik-kimyoviy xarakteristikalari o‘rganildi. Tuproqlarga kislotali ishlov berishdan oldin 0,08 mm o‘lchamda maydaladik. 10 g maydalangan tuproqqa qizdirilgan 40 ml H_2SO_4 qo‘shdik va suv hammomida aralashtirgan holda qizdirdik. Ishlov berish tugaganidan so‘ng tuproq Byuxner voronkasida qog‘oz filtr bilan filtrlab olindi va pH=5,4-5,7 oralig‘ida distillangan suvda yuvildi. Keyin tuproq filtr qog‘oz bilan birgalikda 120^{o}C da 5 soat davomida quritish shkafida quritildi. Solishtirma sirt-yuzasi va o‘lchamlari bo‘yicha g‘ovaklarning taqsimlanishi avtomatik adsorbtometr “ASAB 2010” da azotning quyi haroratli desorbsiyasi usulida topildi. Sedimentatsion tahlil Oden metodi bo‘yicha suvda va suv-glitserin aralashmasida turli xil dispersion muhitlarda o‘tkazildi.

Geterogen sistemalar ularning tarkibiga kiruvchi kristallitlar o‘lchami bilan xarakterlanadi. Bu shu bilan bog‘liqki, kristallitlar o‘lchami qancha kichik bo‘lsa, ularning sirt yuzasi shuncha katta bo‘ladi va kimyoviy reaksiyalarni tezlashtirish jarayonida katalitik sistemalar faolligining oshishiga olib keladi.

Geterogen sistemalarning kimyoviy reaksiyalarni tezlashtirish xususiyati solishtirma sirt-yuza, g‘ovaklarning hajmi va mikro-, mezo-, makrog‘ovaklarning taqsimlanishi bilan belgilanadi. YUKSlarda solishtirma sirt-yuza va g‘ovaklarning o‘lchami bo‘yicha taqsimlanishi azotning quyi haroratli adsorbsiyasi usulida aniqlandi. solishtirma sirt-yuzani hisoblash BET (Brunauer-Emmet-Teller) usulida, o‘lchami bo‘yicha g‘ovaklarning taqsimlanishini hisoblash BJH (Barreett-Jouner-Xalend) usulida amalga oshirildi.

Tajriba natijalari va ularning muhokamasi

Tuproqni faollashtirishda asosiy jarayon ikki valentli ionlar (Ca^{+2} va Mg^{+2}) ni bir valentli ishqoriy metallar bilan almashtirishdir. Ishning asosiy maqsadi ishqoriy yer metalli bentonitlarni faollashtirishning maqbul sharoitni tanlashdan iborat. Ishqoriy yer metalli bentonitlarni qayta ishlash turli sharoitlarda olib borildi. Tajriba uchun reagent namunaning umumiy massasiga nisbatan 0,1; 0,2 va 5% miqdorlarda qo‘shildi. Faollashtirish natijalarini baholash uchun materialning kolloidalligi va bo‘kishga nisbatan qobiliyati kabi fizik-kimyoviy xarakteristikalari aniqlandi. Ion almashinish effektivligi faollashtirishdan so‘ng mineralda almashingan kalsiy va magniy kationlarining miqdori bilan baholandi. Quyidagi rasmdan ko‘rinib turibdiki, boshlang‘ich xomashyoga 0,1 % Na_2CO_3 qo‘shilganda bentonit kukunlarining kolloidalligi keskin ortadi. Reagentning miqdori 2 va 5% gacha oshganida kolloidallik xususiyati ortmaydi, balki kamayadi.

1-jadval

Modifikatsiyalangan va modifikatsiyalanmagan bentonitning sorbsion sig‘imlari

Ko‘rsatkich	Ko‘rsatkich kattaligi			
	Bentonit		Modifikatsiyalangan	
Sorbsion sig‘im, mg-ekv/100	Tabiiy	boyitilgan	H_2SO_4 bilan	Na_2CO_3 bilan
	72,6	75,0	38,7	119,1

Suvni yutish ko‘rsatkichi 2% li soda bilan faollashtirishda kuzatildi, reagentning miqdori ortgan sari bu ko‘rsatkich kamayadi.

Adsorbentning adsorbsion xususiyatini xarakterlovchi termodinamik parametrlardan biri uning ho‘llanish issiqligi hisoblandi:

$$\Delta H_{ho‘l} = S_{sol} \cdot (E_1 - E_2)$$

Bunda, S_{sol}-adsorbentning solishtirma sirt yuzasi, E_1-adsorbent havo fazalararo chegarada to‘liq sirt energiya; E_2-adsorbent-suyuqlik fazalararo chegarada to‘liq sirt energiya .

Adsorbsion-bog‘langan suv miqdori quyidagi formula yordamida hisoblandi:

$$A=(\Delta H_{ho'l} \cdot r \cdot h/q) \cdot 100$$

Bunda ($\Delta H_{ho'l}$-1 g tuproqning ho‘llanish issiqligi, J/g; r-adsorbsion suvning zichligi; $r=1,2\text{-}1,3 \cdot 10^6$ g/m^3; q-tuproqning 1 m^2 yuzasining ho‘llanish issiqligi, kukunlarning dispersligiga bog‘liq emas, q=0,116 j/m^2; h-suv qatlami qalinligi, $h \approx 2,7 \cdot 10^{-10}$ m.

Tuproqning effektiv solishtirma sirt-yuzasi quyidagi formula bo‘yicha hisoblandi:

$$S_{sol(effekt)} ==\Delta H_{ho'l} /q, \ m^2/g$$

Olingan natijalar 2-jadvalda keltirilgan.

2-jadval

Tuproqning sorbsion xarakteristikalari

Tekshirilayotgan materialning ko‘rinishi	Ho‘llanish issiqligi, J/g	Adsorbsion bog‘langan suv miqdori, A, % massa bo‘yicha	Samarali solishtirma sirt yuza, m m^2/g
Kaolin-suv	9,38	5,78	149,2
Bentonit-suv	37,8	15,75	315,5

Hisoblashlarning ko‘rsatishicha kaolinning effektiv solishtirma sirt-yuzasi minimal, bentonitning maksimal qiymatiga ega, bu esa ular tuzilishi to‘g‘risida tushuncha beradi.
Adsorbsiyada ajralib chiqayotgan issiqlik miqdori kalorimetrik usulda aniqlanadi.

Orientatsion ta'sirlashuvni xususiy elektr momentiga ega bo‘lgan molekulalar namoyon etadi, bu birinchi navbatda suv molekulalariga xosdir. Orientatsion ta'sirlashuv energiyasi suv uchun 36,6 kJ/mol ga teng va quyidagi formula bo‘yicha hisoblanadi:

$$E_{or} =-2\mu 2\mu r^4/3k \cdot T \cdot r^2$$

bunda $=\mu\mu$-dipol momenti, k-Bolsman doimiysi bo‘lib, $1,38 \cdot 10^{23}$ J/kt ga teng. T-absolyut harorat, r-dipollar markazlari orasidagi masofa.

Bentonit tuproqlari va sorbentlarning g‘ovakligini aniqlash natijalari 3-jadvalda keltirilgan:

3-jadval

Yuqori haroratda kuydirgandan so‘ng bentonit tuprog‘i namunalarining g‘ovak strukturasi

Namuna	Solishtir-ma yuza, S, m^2/g	G‘ovak umumiy hajmi, $V_{g'ovak}$, sm^3/g	G‘ovaklarning radiuslari bo‘yicha taqsimlanishi, %			
			1,5-2,0 nm	2,0-4,0 nm	4,0-8,0 nm	10,0-52,0 nm
№1bentonitning boshlang‘ich kukuni toblash	51	0,061	9	21	21	49
№2 toblash t=550^{o}C	37	0,092	6	16	23	55
№3 toblash t=600^{o}C	36	0,096	6	17	23	54
№4 toblash t=650^{o}C	35	0,100	5	13	25	57
№5 toblash t=700^{o}C	26	0,090	4	14	24	58
№6 toblash t=800^{o}C	12	0,031	5	15	24	56

Jadvaldan ko‘rinib turibdiki, eng katta solishtirma sirt – yuzani boshlang‘ich bentonit kukunlari namoyon etadi. Pishirish harorati oshganda sirt-yuzasi sezilarli kamayadi. Shuningdek 10-52 nm li makrog‘ovaklar miqdori ortadi.
Kimyoviy va mexanik chidamliligini aniqlash uchun 100 g massadagi namuna granulalarini 250 sm^3 hajmli shisha kolbaga joylashtirib ustiga 150 sm^3 dan distillangan suv soldik. Kolba 24 soat davomida АВУ-6 qurilmada 120 tezlikda aralashtirildi. Quritilgandan so‘ng adsorbent 0,5 va 0,25 mm o‘lchamli g‘alvirdan o‘tkazildi va 0,5 mm o‘lchamli g‘alvirdan o‘tgan 0,25 mm li g‘alvirda qolgan namunalarning mexanik va kimyoviy turg‘unligi o‘rganildi. Olingan natijalar 4-jadvalda berilgan.

4-jadval

Sorbent granulalarining mexanik mustahkamlik ko‘rsatkichlari

Namuna	Yoyilishi, % (norma≤0,5)	Maydalanuvchanligi, % (norma≤4,0)
№2 toblash t=550°C	0,45	2,70
№3 toblash t=600°C	0,25	2,20
№4 toblash t=650°C	0,25	2,00
№5 toblash t=700°C	0,10	1,20
№6 toblash t=800°C	0,0	1,00
№7 toblash t=400°C	1,80	6,30

Tadqiqotlar davomida faollashtirilgan bentonitga $MgCl_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 2Et_2O$ sistemasini yuttirib, uning adsorbsion xususiyatini tekshirib ko‘rdik. $MgCl_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 2Et_2O$ + bentonit sistemaga yuttirish uchun quyidagi tarkibdagi model aralashmalar tayyorlandi.

5-jadval

$MgCl_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 2Et_2O$ + bentonit sistemaga yutilishini o‘rganish uchun tayyorlanagan model aralashmalar tarkibi

Tarkib	Tarkibi massa, % larda		
	№1	№2	№3
Vodorod sulfid	2,85	3,05	2,80
Karbonat angidrid	-	2,90	5,93
Azot	97,15	94,05	91,25

Tekshirishlar shuni ko‘rsatdiki, $MgCl_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 2Et_2O$ + bentonitning vodorod sulfid bo‘yicha to‘liq oltingugurt sig‘imi 14,3% (massa jihatdan) ga teng. Dinamik oltingugurt sig‘imi 1000 ppm da 11.3 % ni tashkil etadi. Eksperimental ma'lumotlardan shunday xulosa qilish mumkinki, 4000 m^3/sutka gaz sarfiga ega bo‘lgan qurilmada ushbu sorbentni 1.5 hafta uzluksiz ishlatish mumkin.

Sanoat qurilmasida tarkibida massa jihatdan 3,5% H_2S bo‘lgan gazni tekshirganimizda tajriba boshlanganidan 24 soat o‘tganidan so‘ng adsorberdan chiqishda vodorod sulfidning konsentratsiyasi 180 ppmni tashkil etdi. Tekshirishlar natijasi bo‘yicha $MgCl_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 2Et_2O$ + bentonitning vodorod sulfidga nisbatan dinamik sig‘imi massa jihatdan 2,76% ni tashkil etdi. Adsorbentning H_2S bo‘yicha to‘liq dinamik sig‘imi 20-25% dan yuqoriligi aniqlandi.

CO_2, NH_3, H_2S larning $MgCl_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 2Et_2O$ + bentonit sorbentiga adsorbsiyaning termodinamik va muvozanat konstantalarini hisoblash uchun sorbsiya izotermalaridan foydalanildi, buning uchun sorbsiyaning Γ^{-1} va konsentratsiyaning teskari C^{-1} qiymatlari hisoblanib Lengmyur chiziqli shakldagi izotermalar tuzildi.

Xulosa

1. Mahalliy xomashyolar: kaolin va bentonit kimyoviy hamda fizikaviy usullarda faollashtirildi va olingan yuqori kremniyli seolitlarning tekstur xarakteristikalari hamda sirt yuzasi morfologiyasi o‘rganildi.
2. Kaolin va bentonitni faollashtirish usulining uning kolloidalligiga va sorbsion sig‘imiga ta'siri tekshirildi. Tadqiqotlar natijasida ho‘llanish issiqligi, adsorbsion bog‘langan suv miqdori va samarali solishtirma sirt yuzasi eksperimental aniqlandi.
3. Suvni yutish ko‘rsatkichi 2% li soda bilan faollashtirishda kuzatildi, reagentning miqdori ortgan sari bu ko‘rsatkich kamayadi.
4. Adsorbentning adsorbsion xususiyatini xarakterlovchi termodinamik parametrlardan biri uning ho‘llanish issiqligi hisoblandi.
5. Tadqiqotlar natijasida kaolinning effektiv solishtirma sirt-yuzasi minimal, bentonitniki maksimal qiymatga ega ekanligi isbotlandi.

Adabiyotlar

1. Голубева О.Ю. Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач

медицины, экологии и катализа: дисс. на соиск. уч. степ. докт. хим. наук: 02.00.04/ Голубева Ольга Юрьевна. - Санкт-Петербург, 2016. -438 с.

2. Tosheva L., Valtchev V. P. Nanozeolites: Synthesis, Crystallization Mechanism, and Applications // Chem. Mater. - 2005. - V. 17. - P. 2494-2513.

3. Восмериков А.В. Применение механохимических технологий в цеолитном катализе / А.В. Восмериков, Л.М. Величкина, Л.Л. Коробицына, Г.В. Иванов // Химия в интересах химического развития, - 2002. - № 10. –С. 45-51.

4. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаухов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 470 с.

5. Волков В.А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы / В.А. Волков. – М.: Лань, 2015. – 256 с.

6. Косарев А.В. Моделирование кинетики адсорбции природных структур на полимерной матрице / А.В. Косарев, Н.В. Веденеева, Е.И. Тихомирова // Современные биоинженерные и ядерно-физические технологии в медицине: сб. матер. всерос. молод. науч. конф. / отв. ред. В.Н. Лясников. М.: Прондо, 2014. С. 305–308.

UDK: 546.562 + 547.288.3 + 544.175

FORMILPINAKOLIN VA BENZOILSIRKA AL’DEGID HOSILALARI ASOSIDAGI Ni(II) VA Zn(II) KOMPLEKS BIRIKMALARINING TUZILISHINI O‘RGANISH

M.A.Tursunov, B.B.Umarov, Q.G‘.Avezov, M.M.Amonov, S.Y.Mardonov
Buxoro davlat universiteti
E-mail: tursunovma@mail.ru

Annotatsiya. Formilpinakolin va benzoilsirka al’degidlarning spirtdagi eritmalariga ekvimolyar nisbatda aromatik kislota gidrazidlari o‘zaro kondensatlanishidan H_2L tridentat organik ligandlar (H_2L^1-H_2L^8) olindi. Ularning spirtdagi eritmalari bilan nikel(II)-atsetat va rux(II)-atsetat suv-ammiakli eritmalarining o‘zaro 1:1 nisbatda ta’sirlashuvidan tekis-kvadrat tuzilishli ML·A (M=Ni, Zn; A=NH_3, Py) kompleks birikmalari sintez qilindi. Olingan kompleks birikmalarning tarkibi va tuzilishi element analiz, IQ-, YAMR-^{1}H spektroskopiyasi va RSA usullari bilan o‘rganildi.

Kalit so‘zlar: formilpinakolin, benzoilsirka al’degid, aroilgidrazon, gidrazon, yengidrazin, pirazolin, rentgenstruktur analiz (RSA), psevdoaromatik.

Определение структуры комплексов Ni (II) и Zn (II) с использованием производных формилпинаколина и бензоилуксусного альдегида

Аннотация. H_2L тридентатные органические лиганды (H_2L^1-H_2L^8) были получены путем перекрестной конденсации гидразидов ароматических кислот в эквимолярном соотношении со спиртовыми растворами формилпинаколина и бензоилуксусной альдегидов. Синтезированы комплексные соединения плоско-квадратного строения ML·A (M=Ni, Zn; A=NH_3, Py) взаимодействием водно-аммиачных растворов никеля(II)-ацетата и цинка(II)-ацетата со спиртовыми растворами лигандов в соотношении 1:1. Состав и строение полученных комплексных соединений изучали методами элементного анализа, ИК-, ЯМР-^{1}Н, спектроскопии и РСА.

Ключевые слова: формилпинаколин, бензоилуксусной альдегид, ароилгидразон, гидразон, енгидразин, пиразолин, рентгеноструктурный анализ (РСА), псевдоароматичность.

Structure determination of Ni(II) and Zn(II) complexes using formilpinacoline and benzoyl acetic aldehyde derivatives

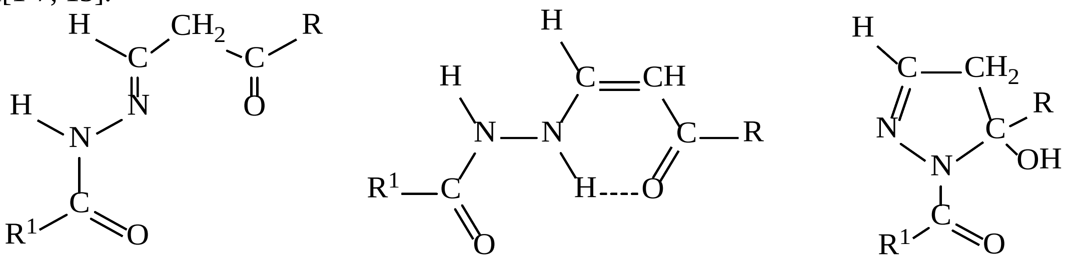
Abstract: H_2L tridentate organic ligands (H_2L^1-H_2L^8) were obtained from mutual condensation of aromatic acid hydrazides in alcohol solutions of formilpinacoline and benzoylacetic aldehydes in equivalent proportions. With their solutions in alcohol, compounds of ML·A (M=Ni, Zn; A=NH_3, Py) with a flat-square structure were synthesized from the interaction of water-ammonia solutions of nickel(II)-acetate and zinc (II)-acetate in a 1:1 ratio. The composition and structure of the obtained complex compounds were studied by element analysis, IR-, NMR-^{1}H spectroscopy and RSA methods.

Key words: formilpinacoline, benzoyl acetic aldehydes, aroilhydrazone, hydrazone, engidrazine, pyrazoline, X-ray diffraction analysis (RSA), polyhedrine, metal ring.

Kirish

Formilpinakolin va benzoilsirka al'degidining azot tutgan nukleofil reagentlar bilan kondensatlanish mahsulotlari H_2L^1-H_2L^8 qutbli va qutbsiz erituvchilarda olingan YAMR-^{1}H spektroskopiyasi parametri natijalariga ko'ra: gidrazon (A), chiziqli yengidrazin (B) va halqali pirazolin (V) tautomer shakllarda bo'ladi[1-7].

Qattiq holatda β-ketoal'degid aroilgidrazon hosilalarida bunday tautomer o'tishlar kuzatilmaydi. 3d-metallar bilan tridentat organik ligandlarning kompleks birikmalari sintezi, ularning metall ionlari ta'sirida tautomer shakllarini aniqlash orqali birmuncha qiziqarli ma'lumotlar olish uchun imkon beradi[1-7, 13].

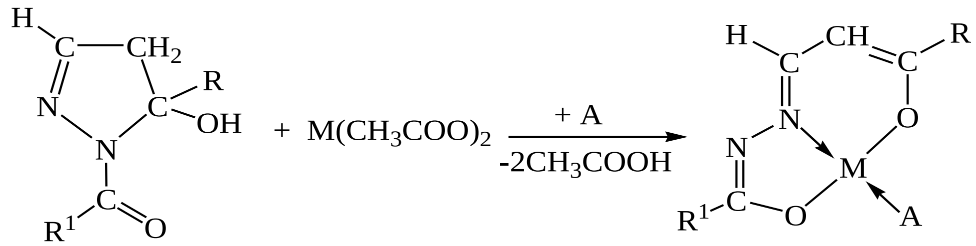


A B V

R=$C(CH_3)_3$, R^1=C_6H_5(H_2L^1), *n*-$CH_3OC_6H_4$ (H_2L^2), *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4$ (H_2L^3), *m*-$NO_2C_6H_4$ (H_2L^4), *n*-$NO_2C_6H_4$ (H_2L^5); R=R^1=C_6H_5(H_2L^6), R^1=*n*-$CH_3C_6H_4$(H_2L^7), R^1=*o*-OHC_6H_5 (H_2L^8).

Asosiy qism

Ni(II) va Zn(II) atsetatlarning ammiakli suv eritmasi bilan ekvimolyar miqdordagi H_2L^1-H_2L^8 ligandlarning spirtdagi eritmalarining o'zaro ta'siridan ML·A (M^{2+}=Ni, Zn; A=NH_3, Py) (L-ikki karra deprotonlangan ligand qoldig'i) tarkibli metall komplekslari sintez qilindi. Element analiz natijalari, birikmaning olingan IQ- va YAMR-^{1}H spektroskopiyasi parametrlari ma'lumotlariga muvofiq, yassi-kvadratli poliedr tuzilishda yozishimiz mumkin[8-10]:



R=$C(CH_3)_3$, R^1=C_6H_5, M=Ni(II), A=NH_3, ($NiL^1 \cdot NH_3$), *n*-$CH_3OC_6H_4$($NiL^2 \cdot NH_3$), *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4$ ($NiL^3 \cdot NH_3$), *m*-$NO_2C_6H_4$($NiL^4 \cdot NH_3$) *n*-$NO_2C_6H_4$($NiL^5 \cdot NH_3$) ;
R=R^1=C_6H_5, A=NH_3, M=Ni ($NiL^6 \cdot NH_3$), A=Ru ($NiL^6 \cdot$Py), R^1=*n*-$CH_3C_6H_4$, A=NH_3, M=Ni(II) ($NiL^7 \cdot$Py), R^1=*o*-OHC_6H_5, A=NH_3, ($NiL^8 \cdot NH_3$); R=R^1=C_6H_5, A=NH_3, M=Zn ($ZnL^6 \cdot NH_3$);

Olingan Ni(II) va Zn(II) kompleks birikmalarining reaksiya unumi va element tahlil natijalari 1-jadvalda keltirilgan.

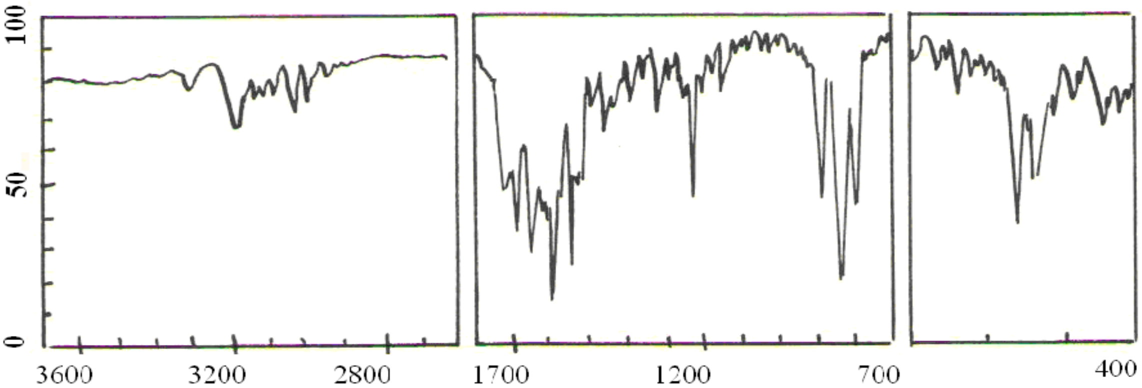
1-jadval

Sintez qilingan Ni(II) va Zn(II) ionlarining kompleks birikmalar reaksiya unumi va element analizi natijalari

Birik-malar	Unum, %	Brutto-formula	Topilgan/Hisoblangan, %			
			M	C	H	N
$NiL^1 \cdot NH_3$	50	$NiC_{14}H_{19}N_3O_2$	18,27/18,34	52,99/52,51	5,92/5,98	13,25/13,13
$NiL^2 \cdot NH_3$	69	$NiC_{15}H_{21}N_3O_3$	16,54/16,77	51,39/51,47	5,97/6,05	12,21/12,00
$NiL^3 \cdot NH_3$	83	$NiC_{16}H_{24}N_4O_2$	16,09/16,17	52,88/52,93	6,62/6,66	15,89/15,45

$NiL^4 \cdot NH_3$	79	$NiC_{14}H_{18}N_4O_4$	16,01/16,08	46,03/46,07	4,94/4,97	15,62/15,35
$NiL^5 \cdot NH_3$	70	$NiC_{14}H_{18}N_4O_4$	16,00/16,08	45,87/46,07	4,91/4,97	15,60/15,35
$NiL^6 \cdot NH_3$	86	$NiC_{16}H_{15}N_3O_2$	17,13/17,27	56,42/56,51	4,23/4,45	12,75/12,36
$NiL^6 \cdot Py$	82	$NiC_{21}H_{17}N_3O_2$	14,55/14,60	62,43/62,72	4,25/4,26	10,63/10,45
$NiL^7 \cdot Py$	69	$NiC_{22}H_{19}N_3O_2$	14,01/14,10	63,28/63,49	4,43/4,60	10,47/10,12
$NiL^8 \cdot NH_3$	82	$NiC_{17}H_{17}N_3O_4$	15,11/15,20	52,76/52,89	4,32/4,44	11,00/10,89
$ZnL^6 \cdot NH_3$	81	$ZnC_{16}H_{15}N_3O_2$	18,83/18,86	55,46/55,43	4,38/4,36	12,25/12,12

Ta'kidlash joizki, ammiakli kompleks birikmalar organik erituvchilarda yaxshi eriydi, lekin suvda erimaydi. Nikel(II) ning ammiakli kompleksi birikmalardan $NiL^6 \cdot NH_3$ va $NiL^7 \cdot NH_3$ minimal miqdordagi piridinda eritilganda $NiL^6 \cdot Py$ va $NiL^7 \cdot Py$ tarkibli kompleks birikmalar olindi[10-13].



1-rasm. $ZnL^6 \cdot NH_3$ kompleks birikmaning KBr tabletkasida presslab olingan IQ spektri.

Kompleks birikmalarning olingan IQ spektrlarida 3375-3380, 3320-3330, 3240-3250 va 3150 sm^{-1} sohada yutilish chiziqlari kuzatilib, ular koordinatsion bog' orqali bog'langan ammiak molekulasining antisimmetrik valent tebranishlariga tegishli[10-13]. Komplekslarning IQ spektrlarida erkin karbonil guruhga tegishli 1640 sm^{-1} dan yuqori sohada yutilish chizig'i kuzatilmaydi. Barcha kompleks birikmalarning IQ spektrlarida 1580-1585, 1530-1540, 1470-1480, 1420-1430, 1395-1400 sm^{-1} sohalarda o'rtacha va kuchli intensivlikdagi bir qator yutilish chiziqlari kuzatilib, ular besh va olti a'zoli metallohalqalar tutash sistemasining valent va deformatsion tebranishlariga mansub bo'ladi. C–O bog'ning valent tebranishlari chastotasi 15-25 sm^{-1} ga kamayadi, bir vaqtning o'zida C=N bog'ning chastotasi 5-10 sm^{-1} ga ortdi, u koordinatsion bog'lanish kislorod atomlari orqali sodir bo'lishini tasdiqlaydi[13]. $NiL^6 \cdot Py$ va $NiL^7 \cdot Py$ komplekslarning spektrida kutilganidek, bu sohada yutilish chiziqlari kuzatilmaydi, lekin $\nu_{(C=O)}$ ga tegishli 1600 sm^{-1} da chiziq paydo bo'ladi(1-rasm, 2-jadval).

2-jadval

β-ketoal'degid hosilalarini Ni(II) va Zn(II) metali bilan hosil qilgan komplekslarining IQ spektrlaridagi asosiy tebranish chastotalari (ν, sm^{-1})

Birikmalar	NH_3	Py	C–H	C=N	C–N	N=C–O	N–N	M–O
$NiL^1 \cdot NH_3$	3345	–	2924	1578	1290	1495	1068	483
$NiL^2 \cdot NH_3$	3350	–	2925	1569	1280	1506	1070	490
$NiL^3 \cdot NH_3$	3356	–	2937	1568	1286	1474	1075	475
$NiL^4 \cdot NH_3$	3352	–	2930	1585	1278	1488	1073	487
$NiL^5 \cdot NH_3$	3354	–	2938	1578	1275	1489	1070	469
$NiL^6 \cdot NH_3$	3347	–	2950	1568	1276	1486	1075	470

$NiL^{6}\cdot Py$	–	1600	2945	1600	1275	1487	1074	473
$NiL^{7}\cdot Py$	–	1635	2930	1600	1274	1484	1070	474
$NiL^{8}\cdot NH_3$	3350	–	2940	1564	1274	1482	1069	476
$ZnL^{6}\cdot NH_3$	3356	–	2937	1570	1275	1482	1065	470

IQ spektrlarni o‘rganish natijalari olingan kompleks birikmalarning yassi-kvadrat tuzilishi to‘g‘risida xulosa chiqarishga imkon beradi.

Ajratib olingan nikel(II) va rux(II) kompleks birikmalari diamagnit xossaga ega bo‘lganligi sababli ularning eritmadagi tuzilishi o‘rganish uchun qutbli va qutbsiz erituvchilarda olingan YAMR-^{1}H spektrlari parametrlarini o‘rgandik. Nikel(II) komplekslarining deyterilangan DMSO-d_6 eritmasidagi YAMR-^{1}H spektrlarining parametrlari 3-jadvalda keltirilgan.

3-jadval.

Formilpinakolin va benzoilsirka al’degid hosilalari asosida nikel(II) va rux(II) kompleks birikmalarining DMSO-d_6 eritmasida olingan YAMR-^{1}H spektrlari (δ, m.h.)

Birikma-lar	$C(C\mathbf{H}_3)_3$-	$C_6\mathbf{H}_5$-	**H**–C=N	–C**H**=	R^1 protonlar signallari	A protonlar signallari
$NiL^{1}\cdot NH_3$	0,96	–	5,18	5,12	7,22m; 7,64m	2,02
$NiL^{2}\cdot NH_3$	0,96	–	5,12	5,03	3,05; 7,14m, 7,57m	2,08
$NiL^{3}\cdot NH_3$	0.96	–	5,17	5,05	2,87; 7,06m; 7,50m	2,11
$NiL^{4}\cdot NH_3$	0,98	–	5,22	5,27	7,97m; 8,09m	–
$NiL^{5}\cdot NH_3$	0,99	–	5,24	5,30	7,92m; 8,07m	–
$NiL^{6}\cdot NH_3$	–	7,29m; 7,66m	5,95	5,86	7,29m; 7,66m	–
$NiL^{6}\cdot Py$	–	7,34m; 7,66m	6,04	5,98	7,34m; 7,66m	7,74m; 8,08m; 8,95m
$NiL^{7}\cdot Py$	–	7,32m; 7,64m	6,08	6,02	7,36m; 7,69m	7,76m; 8,09m; 9,07m
$NiL^{8}\cdot NH_3$	–	7,25m;7,48m	6,34	5,28	7,25m;7,48m	1,86
$ZnL^{6}\cdot NH_3$	–	7,25m; 7,72m	6,38	5,32	7,25m; 7,72m; 7,95m	1,75

Adabiyotlarda berilgan ma’lumotlardan farqli ravishda, aroilgidrazid fragmentining benzol halqasida $(CH_3)_2N$- NO_2- o‘rinbosarlarni saqlovchi $NiL^{3}\cdot NH_3$ va $NiL^{4}\cdot NH_3$ birikmalarning PMR-spektrlarida protonlar signali boshqacha namoyon bo‘ladi. $NiL^{3}\cdot NH_3$ kompleksining chetki guruhlaridagi protonlar signali $NiL^{1}\cdot NH_3$ kompleksi protonlarining signallariga nisbatan kuchli maydonlar sohasiga siljigan bo‘lib (3-jadval), u benzol halqasining *para*-holatiga elektron donor guruh $(CH_3)_2N$ ning kiritilishiga bog‘liq bo‘ladi. Umumiy intensivligi beshta protonga teng bo‘lgan δ 7,22 va 7,64 m.h. dagi multiplet signallar gidrazid qoldig‘idagi fenil halqasining protonlari keltirib chiqaradi. $NiL^{4}\cdot NH_3$ kompleks tarkibiga kuchli elektron akseptor NO_2-guruhning kiritilishi esa, protonlar signalini kuchsiz maydonlar tomoniga siljiga olib keladi.

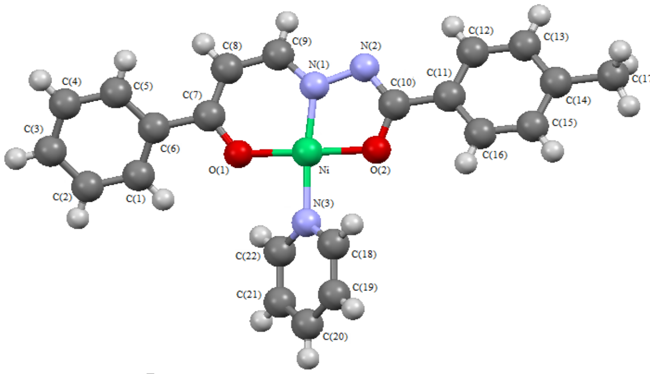
$NiL^{6}\cdot NH_3$ birikmaga nisbatan $NiL^{6}\cdot Py$ kompleks birikmaning YAMR-^{1}H spektrida ligandning chetki protonlar signallarining kuchsiz maydon sohasiga siljishi kuzatiladi. Bu markaziy ionning d-orbitallari va piridin molekulasining π-orbitallari orasida d-π turdagi Ni→Py dativ bog‘lanish hosil bo‘lganini ko‘rsatadi (3-jadval) [9,13].

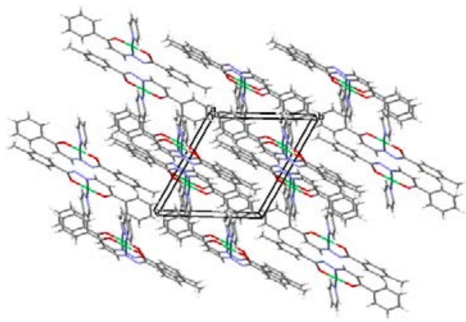
Kompleksning yassi-kvadrat tuzilishi to‘g‘risidagi xulosalarni tasdiqlash maqsadida metanol eritmasidan qayta kristallash orqali $NiL^{7}\cdot Py$ va $NiL^{8}\cdot NH_3$ monokristallari o‘stirildi. Rentgenostruktur tadqiqotlar “Xcalibur, Oxford Diffraction” avtomatik difraktometrda o‘tkazildi (λ=1,5418 Å, CuKα-nurlanish, grafit monoxromator, ω-skanlash). Uning strukturasi bevosita usul bilan SHELXS-97 dasturi bo‘yicha ochildi[14-15] va SHELXL-97 dasturida MNK aniqlandi[16-17].

$NiL^{7}\cdot Py$ kompleksning $NiC_{22}H_{19}N_3O_2$ kristallari triklin tuzilishda, elementar yacheykaning quyidagi parametrlariga ega: a=9,3151(9), b=10,5675(11), c=11,9266(7), α=112,030(7), β=92,227(6), γ=115,341(10)°, V=955,33(17) $Å^3$, Z=2, pr.gr. P-1.

$NiL^{8}\cdot NH_3$ kompleksning $NiC_{17}H_{17}N_3O_4$ kristallari monoklin tuzilishda bo‘lib, elementar yacheykaning quyidagi parametrlariga ega: a=10,3837(9), b=8,2507(6), c=19,630(2), α=90, β=98,658(11), γ=90°, V=1662,5(3) $Å^3$, Z=3, pr.gr. $P2_1$/s.

2- va 3-rasmlarda bu komplekslar molekulyar strukturasi ko‘rsatilgan. Ikkala molekulada ham ikki marta deprotonlangan ligandlarning qoldiqlari bir xil tridentat-xelat funksiyasini bajaradi. Nikelning har bitta atomi bilan fenoksiddagi kislorod atomi, azometindagi azot atomi va ligandning α-oksiazin tautomer shakldagi kislorod atomi bog‘lanadi. $NiL^7·Py$ strukturasida nikel atomining to‘rtinchi koordinasion o‘rnini piridin molekulasi, $NiL^8·NH_3$ molekulasida esa ammiak egallaydi[18-20].

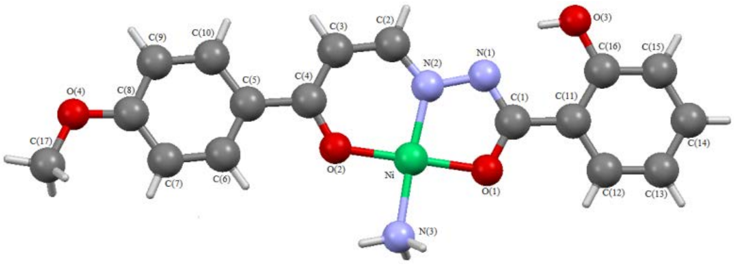


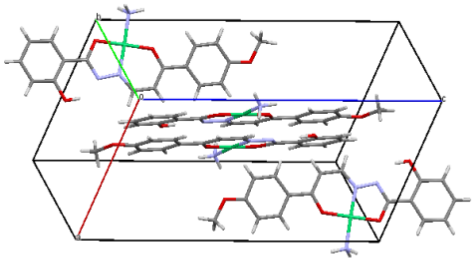


2-rasm. $NiL^7·Py$ kompleksini molekulyar strukturasi va *ab* tekisligida joylashish proeksiyasi

Kompleks kristallidagi Ni – O(1), Ni – O(2), Ni – N(1) va Ni – N(3) bog‘larning tegishlicha 1,826(2), 1,835(2), 1,823(3) va 1,926(3) Å uzunliklari nikelning 5,5-dimetil-2,4-dioksogeksan kislota etil efirining benzoilgidrazoni [18-20] 5,5-dimetil-2,4-dioksogeksan kislota metil efirining benzoilgidrazoni [9,13] va triftoratsetlatseton benzoilgidrazoni [8] bilan komplekslaridagi qiymatlarga yaqin bo‘ldi. $NiL^7·Py$ kompleksdagi nikelning markaziy atomi koordinatsion bog‘langan O(1),O(2),N(1),N(3) atomlarning “o‘rtacha” tekisligidan deyarli siljimaydi. O(1)NiN(1)(95,76(12)°) va N(1)NiO(2) (83,76(13)°)orasidagi valent burchaklarning katta farqi kompleks hosil qiluvchi ion atrofida besh va olti a’zoli metallotsikllarning mavjudligi va o‘lchamlari bilan tushuntiriladi. Koordinatsion poliedrning NiO(1)O(2)N(1)N(3) atomlari bitta tekislikda ±0,2 Å aniqlikda yotadi. Besh a’zoli NiO(1)N(1)N(2)C(4) va olti a’zoli NiO(2)N(1)C(1)C(2)C(3) metallotsikllar o‘zaro tutashadi.

$NiL^7·Py$ molekulasining kristallidagi struktur birliklarning joylanishi 2-rasmda ko‘rsatilgan. Koordinasion bog‘langan piridin molekulasidagi vodorod atomlaridan biri ichki molekulyar C(18)–H(18) ··· O(2) 2,937(4) Å va molekulalararo C(18)–N(18) ···N(2) 3,437(4) Å vodorod bog‘lanishda ishtirok qilib, uning natijasida markazlari simmetrik dimerning hosil bo‘lishiga olib keladi. Molekulalar markazda shunday joylashadiki, besh va olti a’zoli metallotsikllar bir-biri bilan psevdohalqa hosil qiladi. Molekulada yana bitta ichki molekulyar vodorod bog‘lanish C(18)–H(18) ··· O(1) 2,861(3) Å mavjud bo‘lib, valent burchagining qiymati 104,3° ga teng. Bu fragmentdagi C(22)–H(22) va H(22) ··· O(1) bog‘larning uzunligi tegishlicha 0,93 va 2,48 Å ni tashkil qiladi.





3-rasm. $NiL^8·NH_3$ kompleksni molekulyar strukturasi va *ab* tekisligida joylashish proeksiyasi.

$NiL^8·NH_3$ kompleksning kristallida Ni – O(1), Ni – O(2), Ni – N(1) va Ni – N(3) bog‘larning uzunligi tegishlicha 1,853(3) Å, 1,821(3) Å, 1,818(3) Å va 1,934(3) Å ga teng (3-rasm).

Koordinatsion poliedrning NiO(1)O(2)N(1)N(3) atomlari bitta tekislikda ±0,045 Å aniqlikda yotadi. $NiL^8·NH_3$ kompleksdagi markaziy atomi nikel(II)ning koordinatsion bog‘langan O(1),O(2),N(2),N(3) atomlarning “o‘rtacha” tekisligidan deyarli siljimaydi. O(1)NiN(2) (84,11(14)°)

va N(3)NiO(1) (92,57(16)°) orasidagi valent burchaklarning katta farqi kompleks hosil qiluvchi ion atrofida tutashgan besh va olti a’zoli metallotsikllarning o‘lchamlari bilan tushuntiriladi. O(2) atomi ishtirokidagi valent burchaklar 87,90-95,5° oraliqni egallaydi, O(1)NiO(2) va N(2)NiN(3) ning burchaklari esa tegishlicha 177,17(12) va 175,17(12)° ga teng.

Xulosa

Formilpinakolin va benzoilsirka aldegid aroilgidrazonlari turli tabiatli erituvchi tanlash orqali halqa-zanjir tautomer muvozanatda ekanligi aniqlandi. Molekulaning atsil qismidagi o‘rinbosarning fazoviy hajmni kattalashtirish (uchlamchi butil yoki fenil radikali) halqali pirazolin shakl miqdorini kamaytiradi.

Kompleks hosil bo‘lish jarayonida ligandlar halqa-zanjir tautomerlanib, tutash besh- va olti a’zoli metallhalqaning elektron zichligi taqsimoti o‘zgaradi hamda 3d-metallarning xelat kompleks birikmalarida markaziy ion va ikki karra deprotonlangan ligandning besh- va olti a’zoli psevdoaromatik metallhalqalar hosil qilishi aniqlandi. Ni(II) va Zn(II) ionining tekis-kvadrat tuzilishli ammiakli kompleks birikmalari piridinda eritilganda metallning d-elektronlari va piridinning π-orbitali orasida teskari d-π-dativ bog‘ hosil bo‘lishi isbotlandi.

Ni(II) va Zn(II) kompleks birikmalari *trans*-[N_2O_2] donor atomlardan iborat tekis-kvadrat tuzilishda ekanligi IQ-, YAMR-^{1}H spektroskopiyasi va RSA usullari yordamida isbotlandi.

Adabiyotlar

1. Шокова Э.А., Ким Дж. К., Ковалев В.В. 1,3-дикетоны. Синтез и свойства // Журн. орг. химии.- 2015.- Т. 51.- № 6.- С. 773-847.

2. Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Турсунов М.А. Строение и таутомерия ацилгидразонов формилпинаколина // Бухоро давлат университети илмий ахбороти.- 2015.- №1.- 22-28 бетлар.

3. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Авезов К.Г., Парпиев Н.А., Якимович С.И. Особенности таутомерии в ряду смешанных ацилгидразонов формилпинаколина // IX международной научно-технической конференции НавГГИ, Навои. 12-14 июня. 2017.- С. 304.

4. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Севинчов Н.Г., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Синтез и таутомерия в ряду ацилгидразонов жирноароматических альдегидов // XVIII Международной научно-практической конференции. Г. Новосибирск, 27 февраля 2015.- С. 151-172.

5. Турсунов М.А., Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Севинчов Н.Г., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Строение и таутомерия в ряду ацилгидразонов бензоилуксусного альдегида // Материалы Республиканской научно–практической конференции: Ташкент. 24-25 ноября 2014. С. 99-101.

6. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Севинчова Д.Н., Парпиев Н.А. Синтез и строение ацил- и ароилгидразонов бензоилуксусного альдегида // Материалы конференции молодых ученых Ташкент. 12 марта 2015.- С. 207.

7. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Анварова З.А. Спектры ПМР и РСА продукта конденсации ароилгидразонов 3-оксо-3-фенилпропионового альдегида // Республика илмий-амалий анжумани. 11 май 2018 йил.- Тошкент.- УзМУ.- 105-107 бетлар.

8. Юсупов В.Г. Комплексные соединения переходных металлов на основе ацил-, тиоацилгидразонов и их циклических таутомеров. Дис. … докт. хим. наук.- Ташкент.- ИХ АН РУз.- 1990.- 407 с.

9. Умаров Б.Б. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с бис-5-оксипиразолинами. Дис. … докт. хим. наук.- Ташкент.- ИУ АН РУз.- 1996.- 351 с.

10. Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Турсунов М.А., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А., Александров Г.Г. Синтез и кристаллическая структура комплекса никеля(II) на основе бензоилгидразонов 2-трифторацетилциклоалканонов // Коорд. химия.- Москва.- 2014.- Т. 40.- № 7.- С. 415-418.

11. Турсунов М.А., Авезов К.Г., Абдурахмонов С.Ф., Худоёрова Э.А., Умаров Б.Б. Комплексы никеля(II) и цинка (II) с ацилгидразонами β–кетоальдегидов // Актуальные проблемы химической технологии. Материалы Республиканской научно-практической конференции. Бухара. 8-9 апреля. 2014.- С. 34-36.

12. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г. Синтез и кристаллохимия комплексов Ni(II) с ароилгидразонами бензоилуксусных альдегидов // IX международной научно-технической конференции НавГГИ, Навои. 12-14 июня. 2017.- С. 303.

13. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Минин В.В. Комплексы с производными кетоальдегидов и кетоэфиров.- Ташкент.- Нишон-ношир.- 2016.- 350 с.

14. CrysAlisPro. Oxford Diffraction.- 2007.-Version 1.171.33.40.

15. Sheldrick G.M. A short history of SHELXS // Acta Crystallogr.- 2008.- V. A64.- P. 112-122.
16. Sheldrick G.M. SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany, (1997). Siemens; XP. Molecular Graphics Program. Version 5.03. Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.- 1994.
17. Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J. et al. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis programm // J. Appl. Cryst. 2009. 42, 339-341.
18. Tursunov M. A., Avezov K. G. and Umarov B. B.Synthesis and Crystal Structure of Nikel(II) and Zinc(II) Complexeswith Benzoylacetic Aldehyde Derivatives. Moscow University Chemistry Bulletin. 2019.V.74. N. 3.P. 138-142.
19. Tursunov M.A., Avezov K.G. and Umarov B.B. Nickel(II) and Zinc(II) Complexes with Benzoylacetaldehyde Derivatives. Russian Journal of Coordination Chemistry. 2019, V. 45, N. 7, P. 484-488.
20. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Эргашов М.Я., Авезов К.Г. Синтез и кристаллическая структура комплекса никеля(II) с ароилгидразоном этиловогоэфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты // ЖСХ.-2020.-Т.61.-№1.-С. 78-90.

UDK: 544.77.03

DAS/TEOS ASOSIDAGI GIBRID MATERIALLARNI FIZIK-KIMYOVIY USULLAR YORDAMIDA TADQIQ ETISH

L.Egamqulova, M.Hayitova, G.Eshmurodova, S.Tillayev
Samarqand davlat universiteti

Annotatsiya. Ishda diatsetatselluloza, poliakrilonitril singari organik polimerlar va ularning kremnezem bilan nanokompozitlari asosida gaz sezgir materiallar olish uchun optimal sharoit tanlash; turli erituchilar ishtirokida yupqa qatlam koʻrinishidagi hamda kukunsimon materiallar olish, ularga termik ishlov berish natijalari keltirilgan.

Kalit soʻzlar: diatsetatselluloza, poliakrilonitril, kremnezem, nanokompozit, gazsezgir material, sensor, metalloksidlari.

Исследование гибридных материалов ДАС/ТЕОС с помощью физико-химических методов

Аннотация. В работе приведены результаты получения газочувствительных материалов на основе органических полимеров: диацетатцеллюлоза, полиакрилонитрил и их нанокомпозиты с кремнеземом. Подобраны оптимальные условия и растворители для получения тонких пленок и порошкообразных материалов.

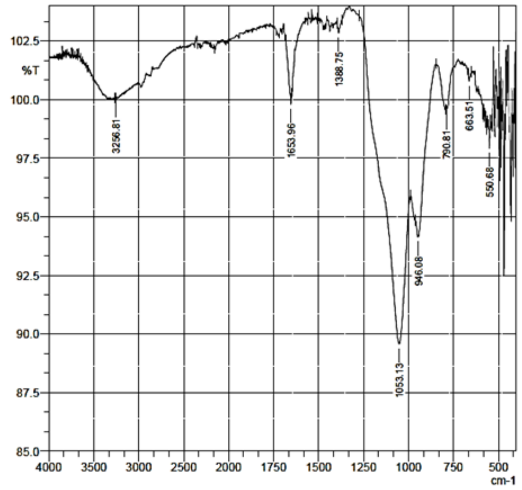
Ключевые слова: диацетатцеллюлоза, полиакрилонитрил, кремнезем, нанокомпозит, газочувствительный материал, сенсор, оксиды металлов.

Study of das/ teos based hybrid materials using physicochemical metods

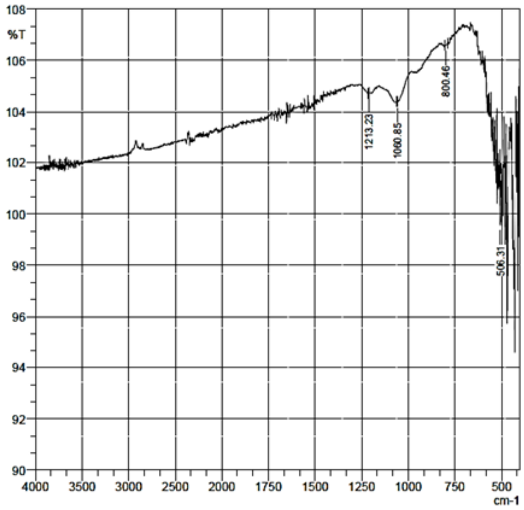
Abstract. The paper presents the results of the preparation of gas sensitive materials based on organic polymers: cellulose diacetate, polyacrylonitrile, and their nanocomposites with silica. Optimal conditions and solvents for the production of thin films and powdery materials were selected.

Keywords: cellulose diacetate, polyacrylonitrile, silica, nanocomposite, gas sensitive material, sensor, metal oxides.

Zamonaviy materialshunoslikning muhim yoʻnalishlaridan biri – xossalari oldindan maʼlum boʻlgan nanomateriallar olish va ular asosida turli aqlli qurilmalar, asosan sensorlar yaratishdir [1, 2]. Bu masalani hal etish uchun kimyoviy inert matritsaga kiritilgan zarrachalar, yaʼni nanokompozit materiallar olishmuhim.Koʻp hollarda matritsa sifatida turli gʻovak materiallar ishlatiladi, gʻovaklarning oʻlchamlari nanometrli diapazonda yotadi. Bu gʻovaklarga turli birikmalarni kiritish, xossalarinioldindanbelgilash, yangixususiyatberishoson[2]. Zol-gel usulida nanogibrid materiallarni sintez qilish hozirgi kunda eng ommalashgan usul boʻlib, oʻzining qulayligi, jarayonning boshqarish mumkinligi, qimmatbaho asbob-uskunalar talab etnasligi bilan ajralib turadi. Biroq, shu bilan birga usulning baʼzi kamchiliklari ham mavjud. Masalan, polikondensatsiya jarayoni qatʼiy oʻzgarmas sharoit talab etib, tashqi faktorlar (temperatura, erituvchi, katalizator va b.q.) hamda o‘ta toza reaktivlar sharoitida, qat’iy algoritm asosida olib borilgandagina qayta takrorlanuvchi natijalar olish mumkin.

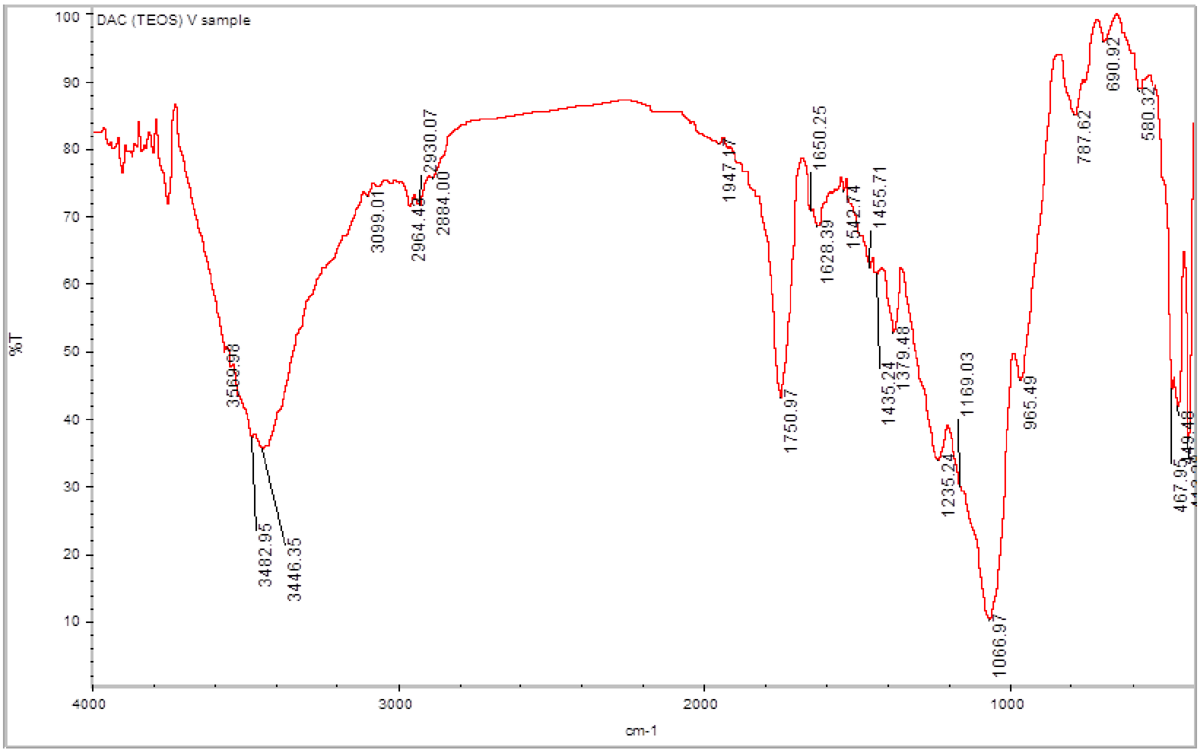


1-rasm. Termik ishlov berilmagan namunaning IQ-spektri



2-rasm. Termik ishlov berilgan namunaning IQ-spektri

Yuqoridagilarni e’tiborga olgan holda ushbu ishda polikondensatsiya jarayoni talab etilmaydigan, organik polimerlar – modifikatsiyalangan selluloza (DAS) va poliakrilonitril materiallari hamda ularning kremnezem bilan gibrid nanokompozit materiallari olish borasidagi tadqiqotlar olib borildi. Tadqiqotlar O‘zMU Kimyo fakulteti fizikaviy kimyo kafedrasi tadqiqotchilari bilan hamkorlikda olib borildi [3].



3-rasm. Gibrid diasetatsellyuloza/kremnezyomli nanokompozision gibrid materialining IQ-spektri

Olingan gibrid materiallarni tuzilishi va strukturasini IQ spektroskopiya usulida o‘rganildi [4]. Sintez qilingan gibrid namunalarining va ularni solishtirish uchun toza kremnezem, dastlabki sellyuloza diasetati IQ spektrlari olindi (IQ-spektri O‘zR FA Bioorganik kimyo institutida “Shimadzu” IQ-spektrometrida olingan) (1-3 rasmlar).

DAS va gibrid materiallarni IQ spektrlarini taqqoslash vaqtida 3200-3500 sm^{-1} chastotalarda yutilish intensivligi yuqoriligi kuzatildi. Bu DAS va kremnezem to‘rining makromolekulalari o‘rtasidagi molekulalararo vodorod bog‘lari tufayli sodir bo‘ladi. -OH guruhlari sababli yuzaga keladigan tebranishlar uchun xos bo‘lgan 3100-3700 sm^{-1} chiziq intensivligi e’tiborga loyiq, gibrid diasetatkremnezemli materiallarda chiziq intensivligi va kengligi biroz ortgan bo‘ladi.

Toza sellyuloza diasetatining IQ spektrida yutish chastotalari sohasida 1748,61sm^{-1} da chiziqlar kuzatiladi, ular efir guruhlarni valent tebranishlari tufayli yuzaga keladi. Gibrid materialning IQ spektrida bu yutilish chiziqlarini qisqa to‘lqinli sohaga siljiganligi (1757,39 sm^{-1}) kuzatilgan. Bu silanol guruhlari va DASning asetat guruhlari o‘rtasida vodorod bog‘larini borligidan dalolat beradi.

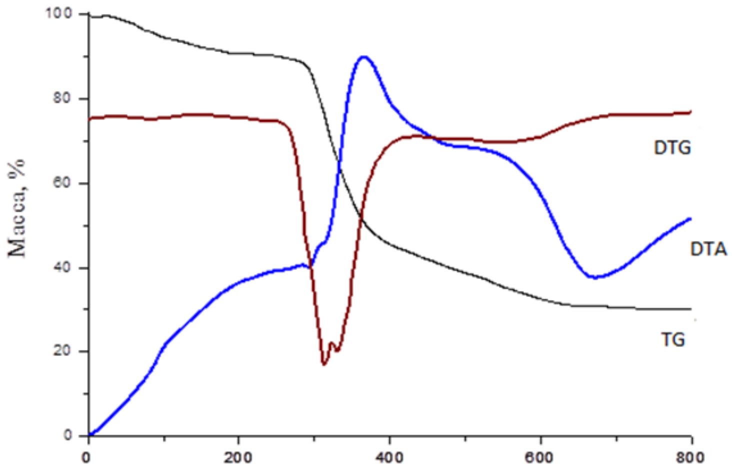
DASning >Si=O karbonil guruhlarining yutilish chiziqlarini intensivligini pasayishi (1748,61 sm^{-1}), TEOSning suvsiz gidrolitik polikondensasiyada kremnezemning silanol guruhlari bilan DAS makromolekulalarning murakkab efirlaridagi kislorod atomlarin o‘rtasidagi o‘zaro ta’sir bilan bog‘liq bo‘lgan o‘zgarishlar sodir bo‘ladi. DAS TEOS bilan gomogen eritma hosil qiladi, bu TEOSning polikondensatlanishigacha va undan keyin fazaviy ajralishni oldini olishi kerak, natijada kremnezemning shakllangan uch o‘lchamli strukturasida DAS makromolekulalari tekis taqsimlana oladi. Fazaviy ajralishga DAS molekulalaridagi asetat guruhlar >C=O bilan kremnezemning silanol guruhlaridagi ≥ Si-OH gidroksil guruhlari o‘rtasidagi kuchli ta’sir xalaqit berishi mumkin, bunda vodorod bog‘lar hosil bo‘ladi^ ≥ Si-OH….O=C<.

IQ-spektridagi siloksan guruhlari (≡ Si – O – Si ≡) uchun xarakterli bo‘lgan 1070, 794 va 467 sm^{-1} yutilish chiziqlari hamda silanol gupuhlari (≡ Si – OH) uchun xarakterli bo‘lgan 958 sm^{-1} yutilish chiziqlari kremnezem to‘rlari mavjudligini ko‘rsatadi. Demak, zol-gel jarayonidagi TEOS ning gidrolitik polikondensasiya reaksiyasi to‘liqligicha sodir bo‘lgan. Kremnezemdagi silanol guruhlarini vodorod bog‘ hosil qilishi mumkinligi bilan bog‘liq bo‘lgan 3447 sm^{-1} dagi xarakterli yutilish chiziqlari gibrid spektrida mavjud bo‘lmasligini alohida ta’kidlab o‘tish lozim. Chunki bu o‘zgarish zol-gel jarayonining suvsiz olib borilishi bilan bog‘liqdir.

Natijalarga ko‘ra xulosa qilish mumkinki, nanodispers kremnezem ishtirokida DAS makromolekulalarining asetat guruhlarida o‘zaro ta’sirlar sodir bo‘ladi va yangi sifatli gibrid materiallar hosil bo‘ladi.

Nanokmopozision gibrid materiallarning termik analizmetodi yordamida o‘rganish. Olingan gibrid materiallarni tuzilishi va strukturasini termik analiz usulida o‘rganildi. Termooksidlanish destruksiyani o‘rganish uchun zol-gel usulida olingan DAS va turlinisbatlardaolingangibrid DAS/kremnezem nanokompozitsion material namunalari o‘rganildi.

DASning termogravimetrik chizig‘idan ko‘rishimiz mumkunki 200^0C gacha massa yo‘qolishi kuzatilmaydi va asosiy massaning yo‘qotilishi temperaturaning 275-325^0C diapazoniga to‘g‘ri keladi.



4-rasm. Olingan diasetatsellyulozokremnezemli nanokompozitsion gibrid materialining termik analizi (40/60 DAS/TEOS)

Ayni shuyerda DTGda massa yo‘qolish tezligining maksimumi kuzatiladi. DTGda maksimum harorat 300^0C ga to‘g‘ri keladi. DAS massining yo‘qolishi qariyib 100% va 500 °C da to‘liq tugaydi.Gibrid nanokompozitsionmateriallar namunalarining TG chizig‘idan massaning yo‘qolishi 80^0C dan boshlanib, 200^0C gacha davom etadi. Bu oraliqda massaning yo‘qolishi 3%, bu dalil shuni tushuntiradiki DAS-kremnezem nanokompozision materialining yuqori adsorbsion xususiyatga egaligi, qurigan holatda havoda turib, havodagi uchuvchi moddalar va suv bug'larini adsorbsiya qiladi. Shundan so'ng 300^{0}C da kremnezem to'ridagi DASning destruksiyasi boshlanadi. Tajriba natijalarida nanokompozitlar destruksiyasi boshlanishi toza DASga qaraganda yuqoriligi va 600^{0}C da tugashi aniqlandi.

Massaning yo'qotilishi reagent miqdori bilan mos tushadi va TEOSning to'liq gidrolizidan darak beradi. Eng katta qoldiq 30/70 namunasida va eng kichik qoldiq 70/30 namunasida kuzatildi. Olingan ma'lumotlar shuni ko'rsatadiki sintez natijasida nafaqat komponentlar aralashmasi balki noorganik kremnezem to'riga kiritilgan organik fazali gibrid nanokompazision material vujudga kelishi mumkin.

Adabiyotlar

1. Liangming Wei, Nantao Hu and Yafei Zhang Synthesis of Polymer Mesoporous Silica Nanocomposites Materials 2010, Volume 3, Issue 73(7), 4066
2. Байкина Л.К. Получение и свойства низко- и высоконаполненныхкомпозиционных материалов на основе био полимеров имеханохимически активированных керамических частиц // Автореф.канд.техн.наук. Красноярск, 2013.
3. Юлдашева Н.М. Золь-гель технологияси ёрдамида ДАЦ-кремнезем нанокомпозицион гибрид материалларини синтез қилиш ва жараён кинетикасини ўрганиш // Кимё магистри академик даражасини олиш учун ёзилган диссертация. – Тошкент, 2014.
4. Жураев М.Б., Бекмурадова К.Д., Муродова З.Б., Абдурахманов И.Э. Золь-гель жараёнлар асосида олинган наноматериаллардан фойдаланиб газ сенсорлари ишлаб чиқиш // Респ. илм-амалий конф. – Самарқанд, 2018. 24-25 май. 99-бет.

UDK: 546. 541:39. 547

Co(II) VA V(V) NING 5-(FENIL)-1,3,4-OKSADIAZOL-2-TION ASOSIDAGI ARALASH METALLI KOMPLEKS BIRIKMASINI ANTIOKSIDANTLIK FAOLLIGINI O'RGANISH

M.A.Pirimova[1], Sh.A.Kadirova[1], A.A.Ziyayev[2], E.R.Buvraev[3].

[1]O'zbekiston Milliy universiteti, [2]O'simlik moddalar kimyosi instituti

[3]Samarqand davlat universiteti

E-mail: mehri7907@gmail.com

Annotatsiya. Co(II) va V(V) ning 5-(fenil)-1,3,4-oksadiazol-2-tion asosida yangi aralash-metalli kompleks birikmasi sintez qilindi. Fizik-kimyoviy tadqiqotlar bilan kompleks birikmaning tuzilishi aniqlandi. Fitokimyoviy tekshiruvlar orqali sintez qilingan kompleks birikmaning antioksidantlik faolligiga ega ekanligi aniqlandi.

Kalit so'zlar: 5-(fenil)-1,3,4-oksadiazol-2-tion, antioksidantlik, ligand, fitokimyoviy tekshiruv, oraliq metallar, kompleks birikma.

Изучение антиоксидантной активности смешаннометального комплексного соединения полученного на основе Co(II) и V(V) с 5-(фенил)-1,3,4-оксадиазол-2-тионом

Аннотация. Синтезировано новое смешаннометалльное комплексное соединение на основе Co(II) и V(V) с 5-(фенил)-1,3,4-оксадиазол-2-тионом. Структура комплексных соединений определено с помощью физико-химических методов. С помошью фитохимических исследований обнаружено антиоксидантная активность синтезированного комплексного соединения.

Ключевые слова: 5-(фенил)-1,3,4-оксадиазол-2-тион, антиоксидантность, лиганд, фитохимическое исследование, переходные металлы, комплексное соединение.

Study of the antioxidant activity of the mixed metal complex compound obtained on the basis of Co(II) and V(V) with 5-phenyl-1,3,4-oxadiazole-2-thione

Abstract. тhe synthesized new mixed metal complex compound based on Co(II) and V(V) with 5-phenyl-1,3,4-oxadiazole-2-thione. The structure of complex compounds was determined using

physicochemical methods. With phytochemical studies, the antioxidant activity of the synthesized complex compounds was found.

Keywords: 5-phenyl-1,3,4-oxadiazole-2 –thione, antioxidant, ligand, phytochemical studies, transition metals, complex compounds.

Ma’lumki hozirgi kunda organik kimyoning jadal rivojlanayotgan yo‘nalishlariga geterohalqali birikmalar kimyosi kiradi. Tibbiyot, qishloq xo‘jaligi, kimyoviy texnologiya va analitik kimyoda keng qo‘llaniladigan tabiiy moddalarning zaxarliligi kam va ekologik jihatdan xavfsiz analoglarini sintez qilish dolzarb muammo hisoblanadi.

Geterohalqali birikmalar asosida ba’zi oraliq metallarning kompleks birikmalarini sintezi – inson, atrof-muhit va hayvonlarga xavfsiz bo‘lgan dori-darmonlar, yovvoyi va zararkunanda o‘simliklarga qarshi kimyoviy birikmalar hamda o‘simliklarni o‘stiruvchi xossasi bor bo‘lgan biologik faol moddalarning turlarini kengaytirish imkonini beradi.

Geterohalqali organik birikmalar asosidagi yangi koordinatsion birikmalar sintezi nafaqat amaliyotda qo‘llaniladigan moddalar turini oshirishda, balki koordinatsion birikmalar kimyosining fundamental muammolari bo‘lgan kimyoviy bog‘lanish tabiati, molekulalarni tuzilishi va xossalarini o‘zgarishini hal qilishda muhim ahamiyatga ega.

Antioksidantlar- oksidlanishni pasaytiruvchi, erkin radikallar va boshqa moddalarning oksidlovchi ta’sirini neytrallaydigan kimyoviy moddalar, shu jumladan tananing tabiiy mahsulotlari va oziq-ovqatdan olinadigan ozuqa moddalari hisoblanadi[1].

Antioksidantlar amalda keng qo‘llaniladi. Oksidlanish jarayonlari qimmatbaho oziq-ovqat mahsulotlarining buzilishiga (yog‘larning to‘yinganligi, vitaminlarning parchalanishi), mexanik kuchning yo‘qolishiga va polimerlarning rangsizlanishiga (kauchuk, plastmassa, tola) yoqilg‘ining pasayishiga, turbine va transformator yog‘larida kislotalar va cho‘kma hosil bo‘lishiga olib keladi[2,3].

Ishdan maqsadi

5-(fenil)-1,3,4-oksadiazol-2-tion asosida sintez qilingan kompleks birikmani biologik faolligini o‘rganish va antioksidantlik faolligi, antioksidantligi yuqori bo‘lgan “Kvarstitin” namunasi bilan solishtirishdan iborat.

5-(fenil)-1,3,4-oksadiazol-2-tionning (L) reaksion qobilyatini va kompleks hosil qilish xususiyatlarini o‘rganish maqsadida dastlab V(V) ni L bilan kompleksi, so‘ngra Co(II) va V(V) metallarining L asosida kompleks birikmalari sintez qilindi.

Qo‘llaniladigan preparatlarning (ligand va kompleks birikmalar) antioksidantlik faolligi fitokimyoviy tekshiruvlar orqali bir nechta metodlarni qo‘llash orqali aniqlandi[2-6].

Preparatlarning antioksidantlik faolligi adrenalinning *in vitro* autooksidlanish reaksiyasining ingibirlanishi bilan aniqlanadi hamda kislorodning erkin shaklini hosil bo‘lishiga to‘sqinlik qiladi.

Buning uchun [2,3] pHi 10,65 bo‘lgan natriy karbonatli bufer eritma tayyorlanib (0,2 M li Na_2CO_3 va 0,2 M li $NaHCO_3$ aralashmasi), 4 ml bufer eritma 0,2 ml 0,1% li (5,46 mkl li adrenalin gidroxlorid (epinefrin) qo‘shib aralashtirildi hamda spekrofotometrni Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis aparatida tekshirildi. 347nm 30 sek da 10 min ichida 1sm li kyuvetada tekshirildi (D_1). 4ml buferi eritmaga 0,2ml 0,1%li adrenalin gidroxlorid qo‘shilib aralashtirildi va 347nm to‘lqin uzunlikda o‘lchandi (D_2). Antioksidant faolligi (AF) quyidagi formula orqali aniqlandi.

$$AF = \frac{(D_1 - D_2)}{D_2} \cdot 100$$

Adabiyotlardan ma’lumki, AF 10% dan yuqori ko‘rsatkichni nomoyon qilsa, preparatning antioksidant faolligi yuqoriligidan dalolat beradi.

Ishlatiladigan reaktiv va laboratoriya jihozlari

0,1% li (56mkl) adrenalin, Na_2CO_3 ning pH=10,65 bo‘lgan bufer eritmasi(0,2 M li Na_2CO_3 va 0,2 M li $NaHCO_3$ aralashmasi), spektrofotometr Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis (sigma, AQSh).

Ushbu ishda 8,4 gr $NaHCO_3$ ni 500ml distillangan suvda eritilib 0,2M li eritmasi ishlatildi.

1-jadval

Nazorat	**Tajriba**
2ml bufer	2ml bufer

55,55≈56mkl adrenalin	56mkl adrenalin
-	30mkl antioksidant

Analizni amalga oshirish uchun har bir modda (preparat) eruvchanligi aniqlandi va ularning (100%, 75%, 50%, 25%, 10%) li eritmalari tayyorlandi.

Moddalarning to‘lqin uzunlig o‘lchandi (200-1000 nm) va ular tahlil qilindi. Har bir preparatning 5 xil konsentratsiyali eritmalarining antioksidantlik xususiyatlari tekshirildi va tadqiqot natijalari hisoblandi.

Sintez qilingan komplekslarning biologik faolligini o‘rganish uchun 5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-tion, $[V_4O_{12}](L+H)^+{}_4$ va $[V_4O_{12}]\{Co(L)_2\}_2$ komplekslari olindi.

Har bir preparat 1mg (1000mkg) dan olinib 1ml H_2O da eritildi.

Har bir namuna 10 daqiqa ichida har 30 sekund davomida tekshirildi va o‘rtacha natija olindi hamda formula yordamida hisoblandi. Buning uchun har bir preparat hisoblandi.

№1. Preparat 1mg (1000mkg) ligand (5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-tion) dan olinib 1ml suvda eritildi. Tayyor bo‘lgan eritmani 100% li desak. O‘sha eritmadan 75%, 50%, 25% va 10% li eritmalar tayyorlandi.

100% li eritma (1mg+1ml H_2O)

75% li eritma (750mkg+250mkl H_2O)

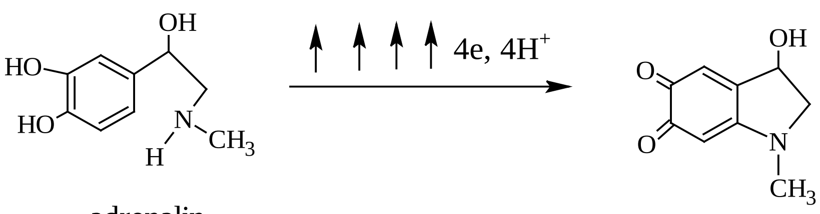
50% li eritma (500mkg+500mkl H_2O)

25% li eritma (250mkg+750mkl H_2O)

10% li eritma (100mkg+900mkl H_2O)

Quyidagi preparatlar ham shu tartibda tayyorlab olindi.

Adabiyotlardagi ma’lumotlarga [2-6] ko‘ra har bir preparatni tekshirish uchun uni 1:80 (1 hajm antioksidant : 80 hajm H_2O) marta suyultirilishi lozim, chunki preparat yani kompleks birikmalar bu olingan miqdorda reaksion qobilyati optimal hisoblanadi. Bizga adrenalinning 0,1% li eritmasi kerak bo‘ladi. Adrenalin oksidlanishi natijasida organizm uchun zararli hisoblangan adrenoxrom hosil bo‘ladi.



adrenalin adrenoxrom

Ligand va sintez qilingan 2 ta kompleks birikmaning antioksidantlik faolligi o‘rganildi hamda antioksidantligi yuqori bo‘lgan namuna “Kvarsitin” bilan solishtirildi. “Kvarsitin” o‘simlik flavonoidi bo‘lib meva, sabzavot, barglarda bo‘ladi. Qizil piyozda, sitrus mevalar, grechixa va asal tarkibida uchraydi. Kvarsitinning antioksidantlik faolligi α-tokoferol (vitamin E) dan ham yuqori hisoblanadi. Kvarsitin allergiyaga qarshi, yurak- qon tomir kasalliklarining oldini olish, saraton kasalliklarini o‘ldiruvchi, virusga qarshi va immunitetni kuchaytiruvchi xossalarga ega.

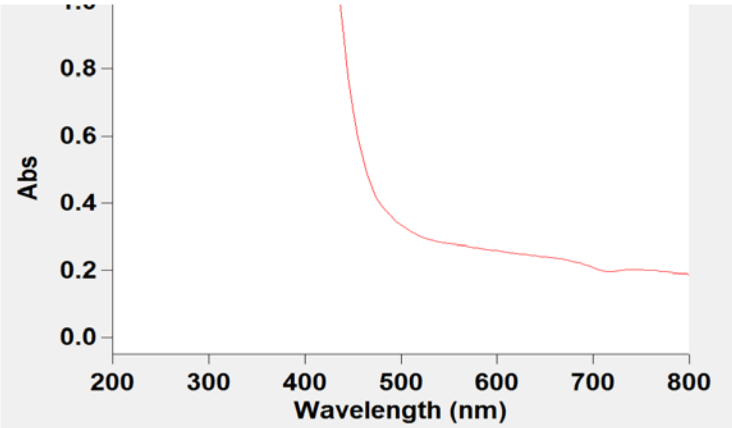
Antioksidantlik xususiyati har bir moddaning 10%, 25%, 50%, 75% va 100% li eritmasiga nisbatan solishtirildi va ular orasidan antioksidantlik faolligi yuqori bo‘lganlari tanlab olindi.(1-jadval)

2-jadval

Preparatlarning 100%li eritmalarining antioksidantlik faolligi

№	Preparat nomi	Preparat miqdori (mkg/1mg)	Preparatning faolligi (%)
1	Ligand-5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-tion	1000mkg/1mg	22,30
2	$[V_4O_{12}](L+H)^+{}_4$	1000mkg/1mg	21,95
3	$[V_4O_{12}]\{Co(L)_2\}_2$	1000mkg/1mg	24,45

1-jadvalda ligand va kompleks birikmalarning 100% (99,9%≈100%) li eritmalarning antioksidantlik faolligi keltirilgan.



1-rasm. $[V_4O_{12}]\{Co(L)_2\}_2$ 1mg/ml eritmasining konsentratsiyaga bog'liqlik grafigi(nm) (fitokimyoviy tekshiruv natijasi)

Antioksidantlarning biologik faolligi 3ta preparatda o'rganildi hamda spekrofotometrik tadqiqot natijalariga ko'ra o'rganilgan komplekslar ichida $\mathbf{[V_4O_{12}]\{Co(L)_2\}_2}$ da antioksidantlik faolligi yuqori ekanligi aniqlandi.

Adabiyotlar

1. Рябинина Е.И. и др., Сравнение химико-аналитических методов определения тионидов и антиоксидантной активности растительного сырья // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. №2. С.202-208.

2. Баровский Е.В., Бокуть С.Б. и др. Современные проблемы биохимии. Методы исследований: Учеб.пособие // Минс.Выш. шк. 2013. С.491.

3. Gutteridge V., Westermarck T., Halliwell B. Oxygen damage in biological systems // Free radical, aging and degenerative disease / [Ed. by Y. Yohson]. New York, 1986. 211 p.

4. Roshan A., Rashid I., Humaira A., Zia H., Helmut D., Lech S. Synthesis and structure determination of some oxadiazole-2-thione and triazole-3-thione galactosides // Istanbul. 1999. P. 1671-1682.

5. Онищенко Г.Г. Рекомендуемые уровни потребления пищевых продуктов и биологически активных веществ // Методические рекомендации, Москва.2004. [Электронный ресурс]: http://www.estetik-s.com/info-polezno/?sid=312 (дата обра-щения: 11.12.2010).

6. Ханов В.В., Рыжова Г.Л., Мальцева Е.В. Методы исследования антиоксидантов // Химия растительного сырья. 2004. № 3. С. 63-75.

UDK: 547.8

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ В ХИМИИ ПОРФИРИНОВ

И.М.Муратов, К.А.Аскаров, К.М.Халиков
Самаркандский медицинский институт

Аннотация. В последние годы электролиз начинает с успехом применяетъся в препаративной химии порфиринов. В данной статье изложены пути электролиза порфиринов. Обсуждается круг проблем, такие как термодинамика и кинетика окислительно-восстановительных переходов, связь их со структурой порфиринов.

Ключевые слова: порфирин, полярограмма, предволна, факторы, адсорбция, десорбция.

Porfirinlar kimyosida elektrosintez

Annotatsiya. So'nggi yillarda elektroliz porfirinlarni tayyorlash kimyosiga ham muvaffa-qiyatli kirib bormoqda. Usbu maqolada porfirinlarni elektroliz usulida olish bayon qilingan. Porfirinlar tuzilishiga bog'liq bo'lgan termodinalik, kinetik va oksidlanish-qaytarilishga doir qator muammolar muhokama etilgan.

Kalit so'zlar: porfirin, polyarogramma, to'lqin oldi, omillar, adsorbsiya, desorbsiya.

Electrosynthesis in chemistry of porphyrins

Abstract. In recent years, electrolysis has begun to be successfully used in preparative porphyrins chemistries. This article outlines the electrolysis of porphyrins. The circle of problems of thermodynamics and kinetics of redox transitions, their relationship with the structure of porphyrins is discussed.

Keywords: porphyrin, pologram, pre-waves, factors, adsorption, desorption.

В последние годы электролиз начинает с успехом применяться в препаративной химии порфиринов. Даже имеющиеся сейчас пока ещё немногочисленные примеры свидетельствуют о большой перспективности этого направления.

Простейшим случаем является электросинтез «без химических стадий», заключающийся в переносе заряда на порфириновое кольцо или на металл с образованием соответствующих метастабилных частиц: π-ион-радикалов или металлокомплексов с измененной степенью окисления металла. Преимущества электрохимического способа по сравнению с химическими является простота дозирования переносимого заряда (путем выбора соответствующего потенциала электрода) с целью селективного получения требующейся частицы. Так, восстановление комплекса $CuТФП(CN)_4$ до $[CuТФП(CN)_4]^{3-}$, достигаемое проведением электролиза при потенциалах третьей волны [1], нелегко реализовать химическими методами.

Превращения такого типа, на первый взгляд не представляющие большого интереса для химика-синтетика, открывают путь для осуществления ряда каталитических процессов. Кроме того, они могут приводить к изменению структуры самого порфирина. Примером служит процесс внутримолекулярного переноса алкильной или ацильной группы с кобальта на пиррольный азот в результате одноэлектронного окисления соответствующих производных Co(3+)ТФП. В качестве другого примера можно назвать деметаллирование при двухэлектронном электроокислении Pb(2+)ОЭП [2].

Более обычный путь дезактивации первичной частицы, осуществляющийся в присутствии подходящего партнера, состоит в присоединении или отдаче протона. Так, в результате электрохимического восстановления порфиринов в присутствии доноров протона можно избирательно получать соответствующие дигидропроизводные – флорины. Такие превращения могут иметь препаративное значение. Например, реакция гидрирования хлорин – хлорин-флорин, протекающая с количественным выходом, была применена в ходе трансформации хлорина e_6 (т. м. э.) в родин g_7 (т. м. э.).

Флорины – легко окисляющиеся соединения, поэтому в результате прохождения реакции электровосстановления и последующего окисления (например, кислородом воздуха) возвращаются в исходные порфирины. Проведением такого циклического процесса с использованием дейтерорастворителя (~4% D_3PO_4 в MeOD) Ингоффен и Егер [3] осуществили замещение всех четырех мезо-протонов и получили из диметилового эфира $H_2МП$ соответствующий α, β, γ, δ-тетрадейтеропорфирин с выходом 97%.

Выше уже отмечалось, что присоединение протона в мезо-положение анионов порфирина согласуется с предсказаниями простой электростатической модели, поскольку мезо-положения обладают максимальным отрицательным зарядом. В соответствии с квантовохимическим рассмотрением они оказываются наиболее реакционноспособными также и в процессах алкилирования – при взаимодействии дианионов порфиринов или металлопорфиринов с иодистым метилом. Это открывает путь для получения диалкилзамещенных порфиринов.

$$H_2П \xrightarrow{2e} H_2П^{2-} \xrightarrow[-2J^-]{2MeJ} H_2П\,(α, γ)Me_2.$$

В случае металлопорфиринов выход мезо-диалкилпроизводных сильно зависит от природы металла, а для металлопорфиринов – комплексов переходных металлов – изменяется само направление алкилирования: реакция идёт по атому металла. Таким путем получается, в частности, алкилкобальтовое производное тетраметилового эфира ГП IX [1]. Электрохимическое алкилирование с образованием связи металл-углерод восстановлением соотетствующих металлопорфиринов в присутствии галогеналкилов имеет место и в случае комплексов с железом, причем в реакции с галогеналкилом участвует электрохимически генерируемый Fe(+1)-порфирин [4].

$$Fe(3+)П \xleftrightarrow{e} Fe(2+)П \xleftrightarrow[-X^-]{e} Fe(1+)П \xrightarrow{RX}$$

$$\rightarrow [RFe(3+)П]^- \xrightarrow{e} RFe(2+)П^-$$

В последнее время некоторыми авторами [5] опубликованы с применением спектроэлектрохимических измерений в тонкослойной ячейке продемонстрировали также возможность электрохимического арилирования и винилирования в ряду Fe-порифиринов. Эта реакция осуществляется путем восстановления Fe(3+)П в смеси с соответствующим галогенорганическим соединением RX, образующим арильный или винильный радикал

$$RX \xrightarrow{e} R + X^-$$

при потенциалах, немного менее отрицательных, чем требуется для процесса восстановления\

$$Fe(1+)П \xrightarrow{e} Fe(1+)П^-$$

Альтернативный способ получения мезо-метилпорфиринов состоит в электрохимическом восстановлении соответствующего окси- или алкоксиметилпроизводного. По аналогии с другими β,γ-ненасыщенными и полиеновыми спиртами и эфирами (коричный спирт, витамин А) реакция в данном случае идет с разрывом С - О-связи, но легкость ее протекания сильно различается для порфиринов и металлопорфиринов. В первом случае процесс не удается провести при потенциалах образования анион-радикала – необходим перенос двух электронов с образованием дианиона, а выход продукта невелик; во втором случае продукт образуется с количественным выходом на стадии образования анион-радикала:

$$ПCH_2OR \xrightarrow{\mathbf{e}} ПCH_2OR^{-\cdot} \xrightarrow[-OR^-]{\mathbf{e}} ПCH_2OR^- \xrightarrow{\mathbf{r}} ПCH_3$$

$$MПCH_2OR \xrightarrow{\mathbf{e}} MПCH_2OR^{-\cdot} \xrightarrow[-OR^-]{\mathbf{r}} мПCH_2^{\cdot} \xrightarrow{ep} MПCH_3$$

Наблюдающиеся различия объясняются меньшей константой скорости стадии r-разрыва С-О-связи в анион-радикале $ПCH_2OR^{-\cdot}$ по сравнению с $MПCH_2OR^{-\cdot}$ (M = Zn): как и в реакциях протонирования, реакционная способность анион-радикалов в данном случае тоже должна уменьшатся при сдвиге E_0 к положительным потенциалам, и для разности $\Delta E_0 = \Delta E_0^{H2П} - E_0^{МП}$ = -1,40 + 1,64 = 0,24 В расчет дает ~ 0,03.

Интересным направлением является электросинтез металлопорфиринов из безметальных порфиринов электролизом в бездиафрагменном электролизере с применением растворяющихся анодов, изготовленных из соответствующих металлов. Эта реакция, аналогичная процессам синтеза других металлокомплексов и металлоорганических соединений из слабых SH-, OH-, NH- и CH-кислот [5], протекает по следующей схеме:

На аноде $M - 2e \rightarrow M^{2+}$

На катоде $RH_2 + 2e \rightarrow R^{2-} + H_2$

Суммарно $M + RH_2 \rightarrow MR + H_2$

Одним из достоинств электрохимического метода получения металлопорфиринов является высокая частота продукта.

Рассмотренные выше реакции относятся к порфириновым соединениям, не включающим белок. При использовании электросинтеза в химии белка существует опасность деградации биополимера вследствие необратимых изменений его на поверхности электрода. Кроме того, белковый фрагмент может экранировать порфириновую систему и тем самым сделать её недоступной для обмена электроном с электродом.

Этих затруднений можнно будет, по-видимому, избежать при проведении процесса в электрокаталитическом режиме путем использования подходящих химически модифицированных электродов. Нам неизвестна пока работы, в которых такой прием был бы применен для осуществления препаративного электролиза, например в ряду цитохромов.

Однако, как показывают электроаналитические измерения с помощью вращающегося дискового электрода с кольцом и метода циклической вольтамперометрии, применение химически модифицированных электродов обеспечивает высокую скорость реакций электрохимического восстановления и окисления для цитохрома *с*.

$$\text{PtdFe(3+)П} \overset{e}{\leftrightarrow} \text{PtdFe(2+)П } H_2$$

Здесь Ptd – белковый участок фермента; химически модифицированными электродами служили золотой электрод, покрытый слоем адсорбированного 4,4`-дипиридила, или стеклоуглеродный электрод с пленкой электрохимически полимеризованного N-винил-4,4`-дипиридила.

Заключение

Электрохимия порфиринов охватывает широкий круг проблем, включающих термодинамику и кинетику окислительно-восстановительных переходов, связь их со структурой порфиринов, электрокатализ, преобразование энергии, электросинтез. Большое разнообразие этих проблем обусловлено, с одной стороны пограничным - на стыке различных дисциплин – положением электрохимической науки, с другой – уникальными возможностями порфириновой структуры, обладающей большой стабильностью, высоким сродством к электрону и низким потенциалом ионизации. Вне обзора остались биоэлектрохимические аспекты, связанные с участием порфириновых соединений в функционировании двух глобальных биоэнергитических механизмов – в процессах биологического окисления и фотосинтеза; эта область, интенсивно развивающаяся в последние годы, является предметом специального рассмотрения.

Литература

1. Иоффс Н. Т., Муратов И. М., Майяроновский В. Г. – Электрохимический синтез кобальтпорфиринов: изучение методами электрохимии и ЭПР. Тезисы докладов V Всесоюзной конференции по координационной и физической химии порфиринов. Иваново, 1988, с 12.

2. Аскаров К. А и соавторы – Порфирины: структура, свойства, синтиез. – Москва: Наука, 1985.

3. Аскаров К. А. и соавторы. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. – Москва: Наука, 1987.

4. John McMurry Organic Chemistry Ninth Edition. Printed in the United States of America. Print year 2015

5. Макрогетероциклы / Macroheterocycles 2015 8(2) 218-222.

УДК: 547.945:577.35+612.08:615.22

1,3-BIS-(6,7-DIMETOKSI-1,2,3,4-TETRAGIDROIZOXINOLIN-1-IL)-PROPAN SINTEZI VA QIYOSIY INOTROP TA'SIRI

A.U.Ubaydullayev[1], N.T.Fayzullayev[1], A.B.Yusupov[1], A.Sh.Saidov[1], Sh.S.Xushmatov[2], V.I.Vinogradova[3]

[1]Samarqand davlat universiteti, [2]O'zFA Bioorganik kimyo inistituti

[3]O'zFA O'simlik moddalari kimyosi instituti

E-mail: a-saidov85@mail.ru

Annotatsiya. 1,3-bis-(6,7-dimetoksi-1,2,3,4-tetragidroizoxinolin-1-il)-propanni ikki fazali inotrop effekt ko'rsatadi. Tajribalar natijalari va adabiyot ma'lumotlari tahlili o'rganilgan **5** birikmaning salbiy inotrop effekti kardiomiosit Na^+-, Ca^{2+} – kanallarini bloklash orqali $[Ca^{2+}]_i$ ionlari konsentratsiyasiga ta'siri orqali tushuntiriladi. 5 birikmaning ijobiy inotrop effekti esa kardiomiosit muskarin retseptorlari faolligi modulyatsiyasi bilan bog'liq.

Kalit so'zlar: papillyar mushak, musbat inotrop effekt, izoxinolin alkaloidlari

Синтез и сравнительный инотропный эффект некоторых изохинолиновых алкалоидов

Аннотация. Соединение 1,3-бис-(6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-1-ил)-пропан оказывает двухфазный инотропный эффект. Результаты экспериментов и анализа литературных данных позволяют предположить, что отрицательный инотропный эффект изученных веществ (**5**) может быть обусловлен их влиянием на концентрацию ионов $[Ca^{2+}]_i$, через блокирование Na^+-, Ca^{2+}-каналов кардиомицоцита, а положительный инотропный эффект основания 5 может быть связан с модуляциией активности мускариновых рецепторов кардиомиоцитов.

Ключевые слова: папиллярная мышца, положительный инотропный эффект, изохинолиновые алкалоиды.

Synthesis and comparative inotropic effect of the some isoquinoline alkaloids

Abstract. Alkaloid 1,3-bis-(6,7-dimetoxy-1,2,3,4tetrahydroxisoquinolin-1-il) propan demonstrated biphasic inotropic effect. Results of experiments and the analysis of literary database allow to assume, that negative inotropic effect of the studied substances (**5**) can be caused by their influence on concentration of ions $[Ca^{2+}]_i$, through blocking Na^+-, Ca^{2+}-channels of cardiomyocytes, and also positive inotropic effect of the substance **5** can be connected with modulation activity of muscarinic receptors cardiomyocytes.

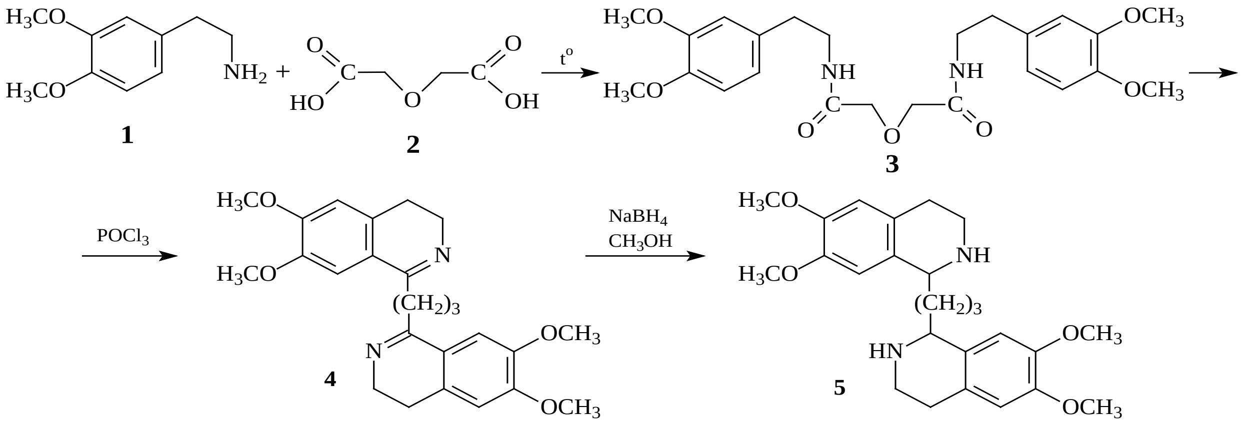
Key words: papillary muscle, positive inotropic effect, isoquinoline alkaloids.

Tabiiy izoxinolinlar va ularning ko‘pgina hosilalari keng farmakologik faollikni namoyon etadi hamda bir qancha dori vositalari tarkibiga kiradi [1-3].

Izoxinolin alkaloidlari va ularning sintetik analoglarining antikonserogen ta’siri [4,5], OIV ga nisbatan faollikni namoyon qilishi isbotlangan [6]. Bundan tashqari, izoxinolin hosilalarining asab kasalliklarida shuningdek, Parkinson kasalligida neyroprotektor ta’siri ham o‘rganilgan [7,8]. Qator sintetik izoxinolin hosilalari biotahlili ular yurak qon-tomir tizimiga ham fiziologik ta’sir etishini ko‘rsatmoqda. Jumladan, ular orasidan spazmolitik [9], gipotenziv [10], kardiprotektor [11] va antiaritmik [12-15] xossali agentlar topilgan.

Hozirgi vaqtda yurak qon-tomir tizimi farmakologiyasidagi muhim yo‘nalishlardan biri – juda kam nojo‘ya ta’sirli, samarali antiaritmik dori vositalarini izlash va yaratish hisoblanadi.

Shu munosabat bilan yangi izoxinolin hosilalarining sintezini amalga oshirish va ularning kalamush mushaklari qisqartiruvchi faolligiga kardiotrop ta’sir mexanizmini o‘rganish katta qiziqish uyg‘otadi.



Maqsadli birikma Bishler-Napiralskiy reaksiyasi natijasida olindi. Gomoveratrilamin (**1**) glutar kislota bilan kondensatlanish natijasida olingan diamid (**3**) Bishler-Napiralskiy reaksiyasi bo‘yicha sikllandi va 3,4-digidroizoxinolin qaytarilib bis-tetragidroizoxinolin (**5**) sintez qilindi [16]. Olingan birikmalar tuzilishi IQ- va ^1H YaMR spektr ma’lumotlari asosida isbotlandi.

Tajribaviy qism

^1H YaMR-spektrlari Tesla BS-567A (100 MHz) va UNITY-400+Varian spektrometrlarida qayd etildi (erituvchilar $CDCl_3$ DMSO-d_6, ichki standart–GMDS). R_f qiymati LS 5/40 silikagel plastinkada aniqlandi, erituvchilar sistemasi sifatida xloroform:metanol 4:1 dan foydalanildi. Barcha sintez qilingan birikmalar suyuqlanish harorati «BOETIUS» qurilmasida aniqlandi.

N,N′-(3,4-dimetoksi-β-feniletilglutardiamid (**3**), $C_{25}H_{34}N_2O_6$. 5 g (0,027 mol) gomoveratrilamin (**1**) va 2 g (0,011 mol) glutar kislota (**2**) aralashmasi moy hammomida 178°C da 2 soat davomida qizdirildi. Reaksion aralashma xloroformda eritildi, avval 3% li xlorid kislota eritmasida, 2% li natriy gidroksid eritmasida va neytral muhitga o‘tguncha suvda yuvildi va kristallar asetonda filtrlandi. Reaksiya unumi 79% (5 g), tsuy. 132-135°C (aseton), Rf 0.76. IQ–spektr (KBr, v, sm^{-1}): 3290 (NH), 2931 (Ar-CH), 1638 (N-C=O), 1591, 1551, 1519 (Ar-H). ^1H YaMR spektri (400 MHz, $CDCl_3$, δ, m.u., J/Hz): 1.82(2H, т, J=6.9, H-2′); 2.10(4H, t, J=7, H-1′, 3′); 2.70(4H, t, J=7, H-α); 3.41(4H, kv, J=6.2, H-β); 5.69(2H, t, NH); 6.64(2H, d, J=2, H-2); 6.66(2H, dd, J=2, 8.6, H-6); 6.74(2H, d, J=8.6, H-5).

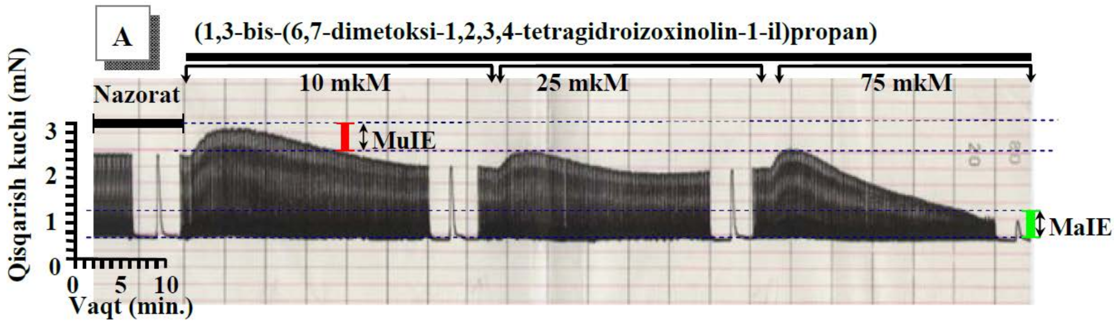
1,3-Bis-(6,7-dimetoksi-3,4-digidroizoxinolin-1-il)-propan (4) $C_{25}H_{32}N_2O_4$. 0,5 g (0,6 mmol) diamid (**3**) va 1.5 ml $POCl_3$ aralashmasi suv hammomida teskari sovutgich bilan 6 soat davomida qaynatildi. Reaksiyaning borishi YuQX yordamida nazorat qilindi. Reaksion aralashmaga muz quyildi, pH9 bo‘lguncha 25% li NH_4OH eritmasi qo‘shildi va xloroformda ekstraksiya qilindi. $CHCl_3$ haydalgandan keyin qoldiq asetonda kristallandi. 0,4 g digidroizoxinolin olindi (87%). ^1H YaMR spektri (400 MHz, $CDCl_3$, δ, m.u., J/Hz): 2.02 (2H, kv, J=7.2, CH_2); 2.57 (4H, t, J=7.3 $2CH_2$); 2.81 (4H, t, J=7,5, H-4, 4′); 3.57 (4H, t, J=7.5, H-3,3′); 3.84 (6H, s, OCH_3); 3.85 (6H, s, OCH_3); 6.62 (2H, s, H-8,8′); 7.00 (2H, s, H-5,5′).

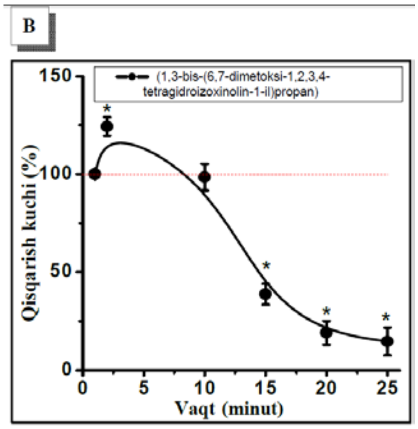
1,3-Bis-(6,7-dimetoksi-1,2,3,4-tetragidroizoxinolin-1-il)-propan (5) $C_{25}H_{34}N_2O_4$. Digidroizoxinolin (0,39 g) 40 ml metanolda eritildi. Olingan eritmaga 0–5°C 0,04 mol $NaBH_4$ bo‘laklab qo‘shildi. Metanol haydaldi, qoldiq suvda eritilib xloroformda ekstraksiya qilindi va quritildi, so‘ng asetonda kristallandi. Unumi 84,5% (0.33 g), t.suy. 99-101°C (aseton), R_f 0.35. IQ-spektri (v, sm^{-1}): 3378, 2917, 1612, 1520, 1468, 1257, 1223. ^1H YaMR spektri (400 MHz, $CDCl_3$, δ, m.u., J/Hz): 1.57 (4H, kv, J=7.4, H-1′, 2′); 1.83(2H, m, CH_2), 2.63 (4H, dt, J=6, H-4,4′); 2.89 (2H, dt, J=5, 2, H-3); 3.14 (2H, dt, J=5.4, 2.4, H-3′); 3.77 (6H, s, OCH_3); 3.78 (6H, s, OCH_3); 3,86 (2H, dd, J= 3.5, 8.5, H-1, 1′); 6.50 (2H, s, H-8, 8′); 6.55 (2H, s, H-5, 5′).

Biologik tajrba qismi

Tajribalar 1985 yilda Tibbiyot ilmiy jamiyati Xalqaro kengashi (CIOMS) tomonidan qabul qilingan “Hayvonlardan foydalangan holda biotibbiy tadqiqotlar o‘tkazish bo‘yicha xalqaro tavsiyalar” ga muvofiq o‘tkazildi.

Tajribalar maxsus kameralarda joylashgan yirikroq oq kalamush (150-200 g) yuragining o‘ng qorinchasidan ajratib olingan papillyar mushak preparatlarida o‘tkazilgan. Bunda perfuziyali Krebs-Xenselayt fiziologik eritmasi quyidagi tarkibga ega: (mM): NaCl 118; KCl 4,7; $CaCl_2$ 2,5; $MgSO_4$ 1,2; KH_2PO_4 1,1; glyukoza 5,5; $NaHCO_3$ 25 (*pH* 7,4). Eritmalar +35±0,5°C da karbogen (O_2 95%, CO_2 5%) bilan to‘yintirilgan. Mushaklar preparati bir uchi F30 (Hugo Sachs Elektronik, Germaniya) kuchlanish sensori dastagiga ulangan eksperimental xonada o‘rnatildi. Mushak platina elektrodlari va ESL-2 stimulyatori (Rossiya) yordamida 0,5-3 Gts to‘rtburchak chastotali, pulslari 5-10 ms va amplitudalari chegaradan 20% oshgan holda qo‘zg‘atildi. Stabilizatsiya davridan keyin (60 min.) preparat davomiyligi topildi, bunda mushak maksimal izometrik stressni (L_{max}) rivojlantiradi va shu sharoitda barcha tajribalar o‘tkazildi. Taranglik datchikidan bo‘lgan signal kuchaytirgichga (TAM-A, Hugo Sachs Elektronik, Germaniya) uzatilib va TZ 4620 (Chexiya) samopisseda (xromatogrammni qayt etuvchi) qayd qilinadi. Tadqiqot natijalarining ststistik qayta ishlanmasi paketi OriginPro 7.5 (OriginLab Corporation, AQSh) yordamida foydalanilib olindi. Alkoloidning ta’sir etishdan oldin va ta’sirdan so‘ng bo‘lgan o‘zgarishlarning to‘g‘riligini ajratib ko‘rsatish uchun Styudentmin juft t–mezonlardan foydalanilgan. Statistik jihatdan $p < 0,05$ va 0,01dagi farq mohiyatli deb hisoblandi.





1-rasm. (1,3-bis-(6,7-dimetoksi-1,2,3,4-tetragidroizoxinolin-1-il))propanning kalamush yuragi papillyar mushaklarining qisqartiruvchi faolligiga ikki fazali inotrop ta'siri. *A* – stimulyasiya chastotasi 1 Hz bo'lganda kapillyar mushaklarning qisqartiruvchi javoblarining asl yozuvi; *B* – asos **5** ning ikki fazali inotrope ta'siriga bog'liq bo'lgan vaqt. Bunga ordinate o'qi bo'yicha – maksimalga nisbatan foizlarda ifodalangan mushakning qisqartiruvchi kuchi, abscissa o'qi bo'yicha – inkubasiya vaqti konsentrasiyasi * P<0,05 – nisbiy nazorat (n=4).

Shu bilan birga, birikma 1,3-bis-(6,7-dimetksi-1,2,3,4-tetragidroizoxinolin-1-il)-propan kalamush yuragi papulyar mushaklarning qisqartiruvchi faolligiga spesifik ta'sir etishi aniqlandi. Shu narsa aniqlandiki barcha foydalanilgan stimulyasiya chastotalar uchun 75 mkM konsentrasiyada birikma 5 dastlab mushak qisqarish kuchini nazoratga nisbatan 27,3±4,7% ga oshiradi. ~1 – 1,5 minut inkubasiyadan sung birikma 5 ning musbat inotrope ta'siri (MIT) manfiyga nazoratga nisbatan (P<0,05) 85,4±7,1% ga qisqartiruvchi javob kuchini pasayishi bilan o'zgarib bordi (1-rasm).

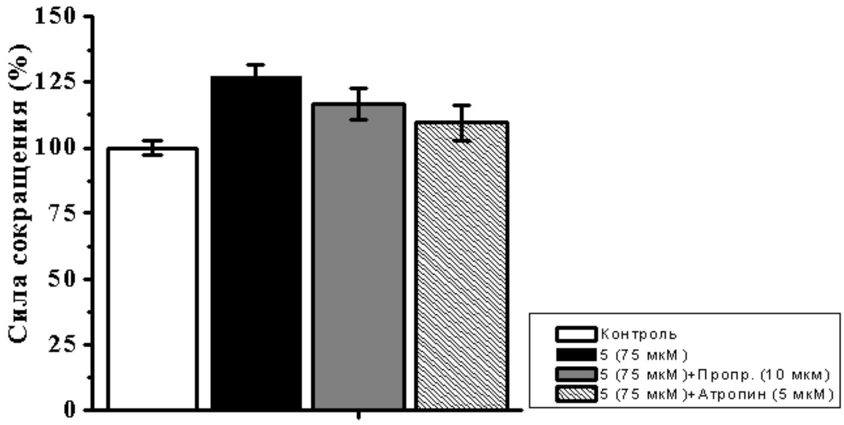
Bu sharoitda EC_{50} (qisqarish kuchini 50% ga pasayishiga olib keluvchi konsentratsiya) **5** birikma uchun 24,6 мкM ni tashkil qiladi.

Adabiyotlarda izoxinolin qatori alkaloidlari manfiy inotrop ta'siri ularning Na^+ –, K^+ – va Ca^{+2} – kardiomosit kanallarining bloklashi bilan bog'liq. Masalan, izoxinolin qatori alkaloidi daurisin (Menispermum dauricum o'simligidan ajratib olingan) ancha antiaritmik ta'sirga ega bo'lib, u kardiomiositlarning Na^+–, K^+– va Ca^{2+}– kanallarini bloklaydi. Tajribalar shuni ko'rsatadiki, manfiy inotrop va antiaritmik ta'sirlashishini namoyon etuvchi ba'zi izoxinolin hosilalari antiaritmik faolligining asosida ion kanallar modifikasiyasi natijasida miokardda potensial ta'sirining refrakterli davomiylik modulyasiyasi yotishi mumkin [17]. Qator tadqiqotlarda shu narsa aniqlanganki, ba'zi izoxinolin alkaloidlari, xususan berberin kardiomiosit L – va T – turdagi Ca^{+2} kanallarni bloklaydi [18], boshqalari esa masalan, sikleanin – kalamush miokardining faqat L – turdagi Ca^{+2} kanallarini bloklaydi [19].

Shunday qilib, o'rganilgan **5** birikmaning salbiy inotrop effektini ularning qisqartiruvchi faolligini belgilaydigan kardiomiosit Na^+-, Ca^{2+}– va K^+– kanallarini bloklash orqali $[Ca^{2+}]_i$, ionlari konsentratsiyasiga ta'siri bilan tushuntirish mumkin.

Ma'lumki, β-adrenergik stimulyasiyalash sutemizuvchilar miokardiga kardiomiositlardagi $ICa^{2+}{}_L$ tokining ortishi sababli musbat inotrop ta'sir etishi mumkin. Bunda kardiomiosit β-adrenoreseptorlarning faollanishi adenilatsiklaza fermentini transmembranli G_s-oqsil β-reseptorini yemirilishi bilan bog'liq bo'lib, bu esa sAMF ni oshishiga olib keladi. O'z navbatida sAMF proteinkinaza A ni faollashtiradi, bu esa L–tipdagi Ca^{+2}–kanallarini o'z ichiga olgan hujayra oqsillarini fosforlaydi. Ca^{+2}–kanallarini fosforillash hujayra ishidagi $ICa^{+2}{}_L$ tokini oshiradi, bunda sarkoplazmatik retikulumdan rianodin reseptori (RyR) bilan Ca^{+2} chiqib ketishini va miokard qisqaruvchanligini oshiradi. Shu sababli, biz keyingi tajribalarda **5** birikmani kardiomiosit β–adrenoreseptorining musbat ta'siriga rolini o'rgandik.

Ta'kidlash lozimki, β-adrenoretseptor-propranolol (10 mkm) blokatorini qo'llash fonida o'rganilgan alkaloidning musbat inotrop ta'siri deyarli o'zgarmadi (2-rasm).



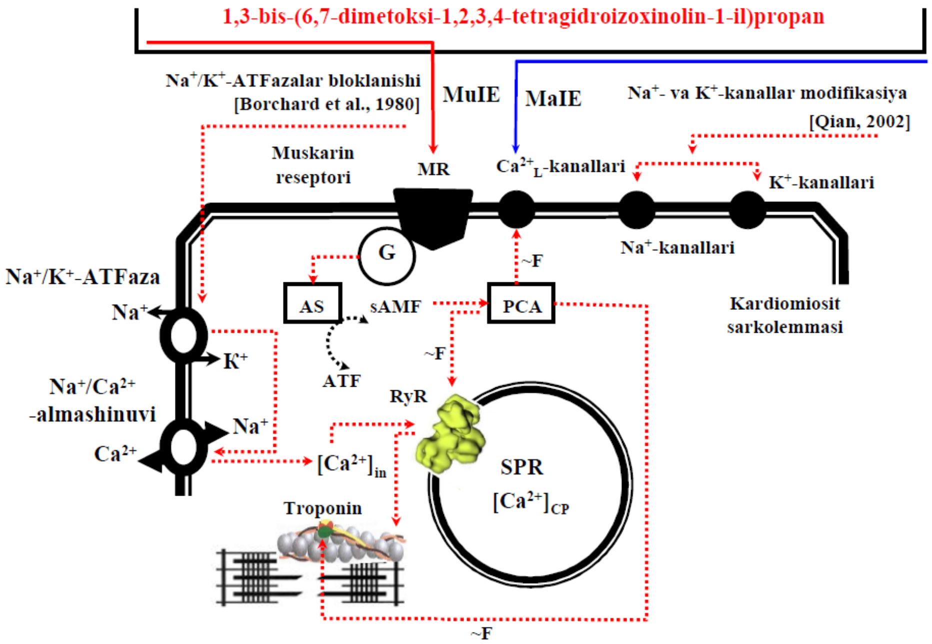
2-rasm. Kalamush yuragi papillyar mushaklarining qisqartiruvchi faolligiga 5 birikmaning musbat inotrop effektiga muskarin retseptorlari (MR) (±)-propranolol (10 mkM) –β-adrenoretseptor blokatori va atropin (5 мкМ) – blokatori ta’siri.

Maksimal foiz koʻrinishida ifodalangan muskulning qisqarish kuchi (n=4) ** P<0,01 va ** P<0,05 – nibiy nazorat. Stimulyatsiya parametri: 0,5 Hz, 7 B, 5 ms (+36±0,5 ºC).

Qian [13] tekshirishlarda izoxinolin qatori alkaloidi – tetradrinning antiaritmik faolligiga sabab, kardiomiositlar muskarin reseptorlari faolliklarining modulyasiyasi bilan bogʻliq boʻlgan Ca^{+2} bloklanishidir [13].

Yuqorida aytilganlarni hisobga olib biz quyidagini taxmin qildik: **5** birikma tomonidan keltirib chiqariladigan musbat inotrop ta’siriga sabab, kardiomiosit muskarin reseptorlar funksional faolligiga ta’siri boʻlishi mumkin. Bu taxminni tekshirish uchun atropin – blokatori muskarin reseptorlarining birikma keltirib chiqaradigan effektga boʻlgan ta’siri oʻrganildi. Tajribalar shuni koʻrsatdiki, muskarin reseptorlarini atropin (5 mkM) bilan blokadalash **5** birikma musbat inotrop ta’sirini ancha kamaytiradi (3 rasm).

Olingan natijalarni adabiyotlardagi ma’lumotlarga solishtirilib shuni taxmin etish mumkinki, **5** birikma musbat inotrop ta’siri uning kardiomiositlar muskarin reseptorlari faolligiga ta’sir etishidan dalolat beradi.



3-rasm. 5 birikmaning miokard qisqartiruvchi faolligiga gipotetik mexanizmda inotrop ta’siri.
β-AR – β-adrenoretseptor; G – guanin regulyatorli oqsil tizimi (G_s-oqsil); MR – muskarin retseptor; RyR-rianodin retseptor; SPR – sarkoplazmatik retikulum; MuIE – musbat inotrop effekt; MaIE –

manfiy inotrop effekt; AS – adenilatsiklaza; sAMF – siklik adenozinmonofosfat; PCA – proteinkinaza A; ATF – adenozintrifosfat; ~ F – fosforillash.

Xulosa

Shunday qilib, o‘tkazilgan tadqiqot natijalari adabiyot ma’lumotlarini to‘ldirish bilan birga o‘rganilgan **5** moddaning manfiy inotrop effekti [Ca^{2+}] ionlari konsentratsiyasiga ta’siri, kardiomiosit Na^{+}–, Ca^{2+}– va K^{+}– kanallarini bloklashi bilan tushuntirish mumkin. Bundan tashqari, ushbu tadqiqotda **5** birikmaning musbat inotrop effektini kardiomiositlar muskarin retseptorlari modulyatsiyali faolligi bilan bog‘lash ham mumkinligi asoslangan.

Olingan natijalar izoxinolin qatori alkaloidlari asosida kardiotrop va antiaritmik xossali farmakologik vositalarni ishlab chiqish va keyingi izlanishlar uchun xizmat qilishi mumkin.

Adabiyotlar

1. М. Д. Машковский, Лекарственные средства. Т. 1, 13-е-изд. – Ташкент: Ибн Сино, 1998.
2. Ю. В. Шкляев, Б. Я. Сыропятов, В. С. Шкляев, Башкирский химический журнал. 4, №4, 19–33 (1997).
3. G. Bringmann, Bull. Soc. Chem. Belg, 105 (10–11), 601 (1996).
4. В. А. Глушков. Дисс. .. докт. хим. наук., С. 7–35. Пермь (2006).
5. Jin–Jian Lu, Jiao–Lin Bao, Xiu-Ping Chen et al., Evidence–Based Compl. Alter. Med., 1–12 (2012).
6. Y. Kashiwada, A. Aoshima, Y. Ikeshiro et al., Bioorg. Med. Chem. Vol. 17, 13(2), pp. 443–448 (2005).
7. Y. Kotake, Y. Tasaki, Y. Makino et al., J. Neurochem. Vol. 65 (6), pp. 2633–2638 (1995).
8. N. Cabedo, P. Protais, B. K. Cassels et al., J. Nat. Prod. Vol. 61, pp. 709–712 (1998).
9. M. L. Candenas, E. Naline, M. P. D'Ocon et al., J. Pharm. Pharmacol. Vol. 42(2), pp. 102–107 (1990).
10. K. Zaima, Y. Takeyama, I. Koga et al., J. Nat. Med. Vol. 66 (3). pp. 421–427, (2012).
11. L. L. Gong, L. H. Fang, S. B. Wang et al., Atherosclerosis, Vol. 222 (1), pp. 50–58 (2012).
12. G. H. Whipple. Angiology, Vol. 28(11), pp. 737–749, (1977).
13. J. Q. Qian. Acta Pharmacol. Sin. Vol. 23 (12), pp. 1086–1092 (2002).
14. Б. Я. Сыропятов, Ю. В. Шкляев, В. С. Шкляев и др., Химико – фармацевтический журнал. № 9, С. 8–10 (1999).
15. J. L. Neumeyer, C. Perianayagam, S. Ruchirawat. J. Med. Chemistry., Vol. 20 (7), pp. 894–898 (1977).
16. А. Ш. Саидов, Е. Ю. Мазур, К. К. Тургунов и др., Химия природ. соедин., 435 (2014).
17. Lin Ping Fa. Master's thesis, China. (2010).
18. S. Z. Xu, Y. Zhang, J. Y. Ren et al., Zhongguo Yao Li Xue Bao. Vol. 18 (6), pp. 515–518. (1997).
19. J. A. Martinez, A. Bello, L. L. Rubio et al., Fundam. Clin. Pharmacol. Vol. 12 (2), pp. 182–187 (1998).

UDK: 543.32

SURXONDARYO SUVI TARKIBIDAN IA VA IIA GURUH IONLARINI ANIQLASH

X.R.Tillaev, X.X.Turayev, I.A.Umbarov
Termiz davlat universiteti
E-mail: hhturaev@rambler.ru

Annotatsiya. Maqolada Surxondaryo viloyatining asosiy suv manbai hisoblangan Surxondaryo daryosi suvining turli hududlardagi tarkibini kimyoviy jihatdan o‘rganish natijasida, kimyoviy tahlilining ba’zi jihatlari ochib berilgan. Kimyoviy tahlil uchun namunalar daryoni tashkil etuvchi irmoqlardan, daryo hosil qilgandagi o‘zanidan hamda Surxondaryoning Amudaryoga quyilish qismi Manguzardan olingan.

Kalit so‘zlar: kimyoviy analiz, eritma, organik erituvchi, organik qatlam, quruq qoldiq, distillangan suv.

Isolation of ions of group IA and IIA from the composition waters of the surkhandarya river

Annotation. In this article, some properties of the water composition, obtained as a result of changes in the chemical composition of the water of the Surkhandarya River, which is considered the main water source of the region, are disclosed. For chemical analysis of the composition, water was taken from the place where the Amu Darya and Surkhandarya rivers connect, namely from the territory of Manguzar.

Key words: chemical analysis, solution, organic solvent, organic layer, distilled water.

Анализ ионов группы IA и IIA в составе воды реки сурхандарьи

Аннотация. В данной статье изучены некоторые свойства состава воды на территории Мангузара (Сурхандарьиская область), полученные в результате изменения химического состава. Для химического анализа использована вода соединения рек Амударья и Сурхандарья.

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

Kirish

Surxondaryo daryosi suvining boshlanish qismi asosan 2 ta tumanga, ya’ni Uzun va Sariosiyo tumanlariga to‘g‘ri keladi, ushbu holatni e’tiborga olib, biz ushbu tumanlar hududlarini birinchi hudud yoki “yuqori oqim” hududi deb nomladik. Denov, SHo‘rchi va Qumqo‘rg‘on tumanlari hududlarini ikkinchi hudud yoki “o‘rta oqim”, Jarqo‘rg‘on va Termiz tumanlari hududini uchinchi hudud yoki “quyi oqim” qismlariga bo‘lib, o‘rganishni lozim topdik. Tadqiqot natijalariga ko‘ra, hududlardan olingan namunalarning kimyoviy tahlili bo‘yicha jami 4 ta ingredientlar bo‘yicha olingan ma’lumotlar beriladi.

Suv namunalarining tahlili davlat standartlari talablariga asosan, shuningdek, adabiyotlarda keltirilgan uslublardan foydalangan holda o‘tkazildi [1-5].

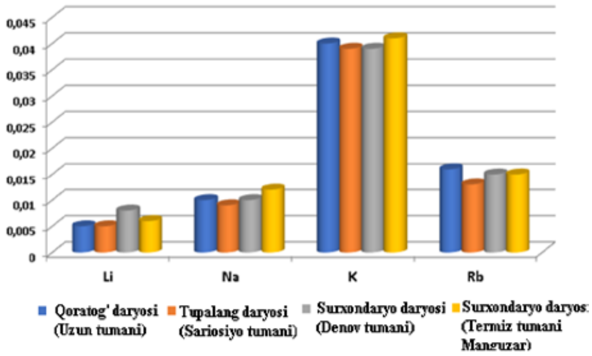
Ion xromatografiyasi usulida ionlar quyidagi maqbul sharoitlarda ajratildi va analiz qilindi: hajmi 30 va 300 mkl bo‘lgan dozalovchi halqa; ellyuent anionli qo‘shimchalar, jumladan, karbonatlardan tozalovchi 6x200 mm o‘lchamli ON-formadagi AV-17 anioniti bilan to‘ldirilgan dastlabki kolonka; 4x150 mm bo‘lgan, ion almashinish sig‘imi 0,0013 m-ekv/ml va donadorligi 14 mkm bo‘lgan Amberlet sorbenti bilan to‘ldirilgan ajratuvchi kolonka; o‘lchami 6x200 mm bo‘lgan, ion almashinish sig‘imi 2 m-ekv/ml va donadorligi 150 mkm bo‘lgan KU-2x8 sorbenti bilan to‘ldirilgan susaytiruvchi kolonka; konduktometrik detektor. Tarkibida 3 mM NaOH, 1mM Na_2CO_3, 0,05 mM KSCN bo‘lgan elyuent yuqori bosim nasosi bilan 1,8 ml/min tezlikda kolonkaga yuboriladi.

Ionlar miqdoriy jihatdan mutloq darajalash usulidan foydalanib analiz qilindi. Buning uchun tekshiriladigan ionning suvda eriydigan tuzi aniqlanib, uning bir necha konsentratsiyali eritmalari tayyorlandi va ion xromatografiyasi berilgan sharoitda xromatograflandi. Olingan xromatogrammalar asosida xromatogramma cho‘qqisi balandligining (maydonining) ionning eritmadagi miqdoriga bog‘liqlik grafigi tuzildi. Konsentratsiyasi noma’lum bo‘lgan eritmadan ionning miqdori uning xromatografik cho‘qqisi maydoniga to‘g‘ri keladigan konsentratsiyani aniqlash orqali, ya’ni ekstrapolyasiya usuli natijasida aniqlandi.

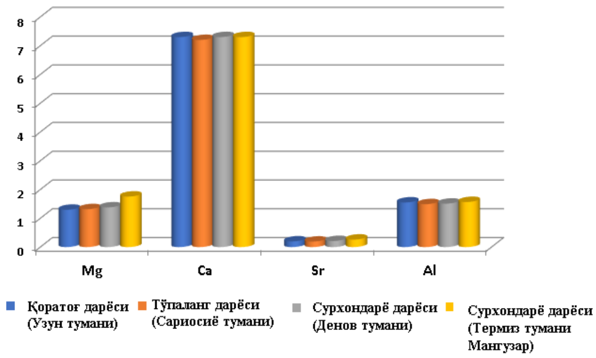
“Suv tarkibidan kationlarni ion xromatografisi usulida aniqlash” metodikasi bir vaqtning o‘zida bitta namunadan bir nechta ionlarni aniqlash bilan bir qatorda o‘zining sezgirligi, aniqligi va natijalarning takrorlanishi bilan boshqa ma’lum metodikalarga nisbatan ustunlikka ega.

Surxondaryo suvi tarkibining rentgen mikroanalizi

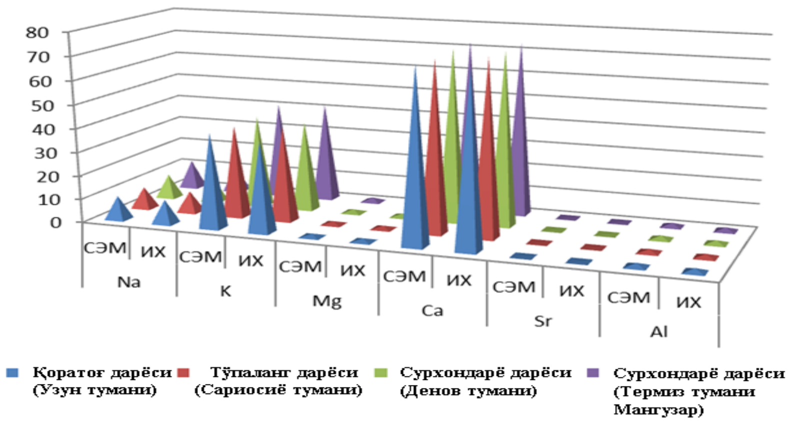
Mikroskopiyada tasvirni tuzish uchun ma’lumotlar massivini yig‘ishning ikkita: parallel va ketma-ket usullari mavjud. Parallel usulda tekshirilayotgan ob’ektning barcha nuqtalariga bir vaqtda ta’sir etib, signalni koordinat-sezgir detektor (detektorlar matritsasi) bilan qayd etiladi. Tasvirni ketma-ket usulda kayd etish esa ob’ektga navbati bilan tasvir beriladi va signal bitta detektor bilan qayd etiladi. Aynan ikkinchi usulda tasvirni hosil qilish skanirlovchi elektron mikroskopiyada (SEM) qo‘llaniladi. Mikroskopning ikkinchi farq qiluvchi tomoni shundan iboratki, tekshirilayotgan ob’ekt tasvirini kattalashtiradi. Kattalashtirish-ob’ekt tasviridagi ikki nuqta orasidagi masofaning ob’ektdagi ikki nuqta orasidagi masofaga nisbatidir. SEM da kattalashtirish M(Magnification) deb, tasvirni qaytaruvchi (aks ettiruvchi) qurilmadagi (monitordagi) o‘lchamining tekshirilayotgan ob’ektning skanirlovchi sohadagi o‘lchami nisbatiga aytiladi. Tasvir o‘lchami monitor o‘lchami bilan chegaralangan, uning o‘lchamini oshirish uchun skanirlash sohasi o‘lchamini o‘zgartirish kerak. Skanirlash sohasi qancha kichik bo‘lsa, kattalashtirish shuncha katta bo‘ladi. Mikroskopning asosiy xarakteristikasi ajratishdir. Mikroskopning fizik ajratishi- tasvirda ikkita ob’ektni bir-biridan farqlovchi minimal masofa orqali aniqlanadi. Agar mikroskopning ajratishiga qaraganda ob’ektlar o‘rtasidagi masofa kichik bo‘lsa, u holda ob’ektlar qo‘shilib ketadi.



1-rasm. Ion xromatografiyasi usulida turli suvlar tarkibidan aniqlangan IA-guruh ba’zi elementlari miqdori



2-rasm. Ion xromatografiyasi usulida turli suvlar tarkibidan aniqlangan IIA-guruh ba’zi elementlari miqdori



3-rasm. SEM va ion xromatografiyasi usullarida turli suvlar tarkibidan aniqlangan ba’zi ionlarning miqdori

Ma’lumki, zamonaviy tadqiqot usullari nano o‘lchamdagi ob’ektlarni ham tadqiq etish imkoniyatini yaratadi. Xuddi shunday usullardan biri skanirlovchi elektron mikroskopiya va rentgen mikroanalizidir. Bu usullar yordamida ob’ektning sirti va undagi elementlar tarkibini aniqlash mumkin. SHuning uchun ham mazkur usulni qo‘llash natijasida ob’ektlarning tekstur xarakteristikalari va element tarkibini aniqlash dolzarbdir.

Shuning uchun ham turli suvlarning anionlar va kationlar tarkibini ion xromatografiyasi usulida olingan natijalar bilan taqqoslash uchun - turli suv namunalarining element tarkibini skanirlovchi elektron mikroskopiya va rentgen mikroanaliz usulida o‘rgandik. Tekshirishlar uchun suv namunalari Qoratog‘ daryosi (Uzun tumani)dan, To‘palang daryosi (Sariosiyo tumani) dan, Surxondaryo daryosi asosiy o‘zani (Denov tumani)dan hamda Surxondaryo daryosining Amudaryoga qo‘yilish qismi (Termiz tumani Manguzar) ning ichimlik suvlaridan olindi. Tahlillar O‘zbekiston Respublikasi Innovatsion rivojlanish vazirligi huzuridagi yuqori texnologiyalar markazida skanirlovchi elektron mikroskopiyasi va rentgen mikroanalizi yordamida amalga oshirildi. Tadqiq etilgan suvlarning element tarkiblari 1-2 rasmlarda gistogramma ko‘rinishida keltirilgan. Shu bilan bir qatorda 3-rasmda ion xromatografiyasi va skanirlovchi elektron mikroskopiya va rentgen mikroanalizi usullarida olingan natijalar ham keltirilgan. Har ikkala usulda olingan natijalar bir-biriga yaqin bo‘lib, chetlashish 2,0-2,5 % ni tashkil etadi hamda ion xromatografiyasida olingan natijalarning to‘g‘ri ekanligini isbotlaydi.

Yuqoridagi rasmlarga asosan tekshirilgan suv namunalaridan, metalmaslardan tashqari, deyarli barcha elementlar aniqlangan. Transuran elementlari bundan mustasno. Olingan miqdoriy natijalar asosida suvning miqdoriy tarkibi va u asosida er ostidagi qazilma boyliklar hamda mikrogeologik va gidrokimyoviy jarayonlar haqida ma'lum xulosalarga kelish mumkin.

Adabiyotlar

1. Петрова Л.В., Кулакова Е.Н. Химия воды. - Ульяновск: УлГТУ, 2014. – 48-77 стр.
2. Перельман А.И. Геохимия природных вод. – М.: Наука, 1982.
3. Умбаров И.А. Комплексная переработка природных подземных вод // Горно-металлургический комплекс: «достижения, проблемы и переспективы инновационного развития».//Тезисы докладов Республиканской научно-технической конференции. –Навои. - 2016. - С. 366.

УДК 541.49+547.785.5+543.422.25

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОБЕНЗИМИДАЗОЛА

Д.С.Рахмонова, Л.Н.Гапурова, З.Ч.Кадирова, Ш.А.Кадирова, Ғ.Абдурахмонов
Национальный университет Узбекистана
E-mail: d.rahmonova @nuu.uz

Аннотация. Изучена токсичность и гипергликемическая активность комплексных соединений солей V(IV) и V(V) с 2-амино-1-метилбензимидазолом.
Ключевые слова: Ванадий, комплексное соединение, лиганд, 2-амино-1-метилбензимидазол, гипергликемия, фермент, ацетилацетонат ванадия.

Аминобензимидазол ҳосилалари асосидаги комплекс бирикмаларнинг биологик хоссалари тадқиқоти

Аннотация. V(IV) ва V(V) тузларининг 2-амино-1-метилбензимидазол билан комплекс бирикмаларини заҳарлилик даражаси ҳамда гипергликемик фаоллиги ўрганилган.
Калит сўзлар: Ванадий, комплекс бирикма, лиганд, 2-амино-1-метилбензимидазол, гипергликемик, фермент, ванадий ацетилацетонат.

Study of the biological properties of complex compounds of aminobenzimidazole derivatives

Abstract. Studied the toxicity and hyperglycemic activity of complex compounds of salts V(IV) and V(V) with 2-amino-1-methylbenzimidazole.
Keywords: Vanadium, complex compound, ligand, 2-amino-1-methylbenzimidazole, hyperglycemia, enzyme, vanadium acetylacetonate.

Введение

Ванадий является биологически активным металлом, необходимым для поддержания жизнедеятельности и входит в состав многих поливитаминных препаратов и пищевых добавок, содержащих микроэлементы. Ежедневное потребление ванадия с пищей составляет от 10 мкг до 2 мг V в зависимости от диеты. Хорошим источником ванадия являются сливки, растительное масло, многие овощи, хлеб и крупы. Французские и калифорнийские красные вина содержат 7,0-90,0 мкг/л ванадия. Соединения ванадия, помимо гипогликемического эффекта, обладают также антигипертензивной и антихолестеринемической активностью [1,2]. Кроме того, ванадий- содержащие соединения проявляют противоопухолевое действие [3]. Канадская фармацевтическая фирма "Ангиотек" разрабатывает программу по лечению ревматоидных артритов и остеоартритов, основываясь на данных о том, что ортованадат ингибирует ферменты, участвующие в процессах, ведущих к разрушению суставов [4]. Следует подчеркнуть, что исходя из биологических эффектов, ванадийсодержащие соединения являются скорее лекарственными средствами, чем пищевыми добавками.

В настоящее время за рубежом соединения ванадия в виде неорганических солей (в основном – ванадил сульфата) рекомендуются в качестве лечебных добавок для больных сахарным диабетом. Соединения ванадия имитируют многие эффекты инсулина, и действие их опосредовано влиянием на активность целого ряда регуляторных ферментов тремя путями: 1 - на уровне биосинтеза ферментов, 2 - посредством влияния на процессы фосфорилирования-дефосфорилирования, регулирующих активность ферментов, и 3 - путем ингибирования активности ферментов, связанных с переносом фосфатных групп [5]. Применение ванадийсодержащих соединений больными диабетом I типа позволит снизить дозу вводимого инсулина, а, возможно, и отказаться от него.

Ванадий является биологически активным металлом, легко меняет состояние окисления, может существовать в анионной и катионной формах. В физиологических условиях V(V) существует преимущественно в виде метаванадата (VO^{3-}) и, возможно, ортованадата (VO_4^{3-}), в то время как V(IV) в основном присутствует в форме ванадила (VO^{2+}). В плазме крови концентрация ванадия составляет около 20 нМ и основной его формой является метаванадат, который проникает в клетку при помощи анион-транспортирующих систем и там восстанавливается глутатионом до ванадила. Однако ряд авторов полагает, что процесс восстановление ванадата (+5) до ванадила (+4) внутри клетки не является быстрым и что ванадил (+4) in vivo способен подвергаться спонтанному окислению до ванадата (+5). По данным ЭПР-спектрометрии, около 90% ванадия, обнаруженного в тканях животных после введения им ванадил сульфата, находилось в форме ванадила. При этом эндогенный ион ванадила был связан с четырьмя кислородными лигандами (вода или остатки гидроксиаминокислот в белках) [4].

Инсулиноподобное действие проявляют обе биологически активные формы ванадия (ванадат и ванадил) [6]. Механизм инсулиноподобного действия ванадия, несмотря на его интенсивное изучение в течение последних 10 лет, во многом остается не выясненным. Рассматриваются два основных механизма - классический, когда соединения ванадия действуют через инсулиновый рецептор, и альтернативный путь, минуя инсулиновый рецептор. И в том и в другом случае ванадий выступает в качестве ингибитора фосфотирозинфосфатаз (протеинтирозинфосфатаз), ферментов, дефосфорилирующих остатки фосфотирозина в белках и пептидах и играющих ключевую роль в передаче гормонального сигнала [4].

В отличие от инсулина, воздействующего на биосинтез энзимов (длительная регуляция) или же на процессы фосфорилирования-дефосфорилирования регуляторных ферментов (срочная регуляция), соединения ванадия могут оказывать и прямое воздействие на внутриклеточные ферменты. Хорошо известно, что ванадий влияет на ферменты, связанные с переносом фосфатных групп. При этом ванадат, легко принимая структуру тригональной бипирамиды, имитирует фосфат и, являясь стабильным аналогом переходного состояния ферментов, образующих в процессе катализа фосфорилированный интермедиат, ингибирует их активность [4]. В то же время катион VO^{2+} по размеру близок к Mg^{2+}, который, как известно, выступает в роле кофактора или аллостерического регулятора для многих ферментов, участвующих в переносе фосфатных групп. Можно предположить, что большая легкость координации ванадила с кислород содержащими лигандами по сравнению с ионом магния, способствует вытеснению магния ванадилом в активных и (или) аллостерических центрах ферментов и тем самым объясняет ингибирующие свойства ванадила.

Известно, что ванадил сульфат в 6-10 раз менее токсичен, чем ванадат, однако оба соединения плохо всасываются в желудочно-кишечном тракте [7]. С целью улучшения абсорбции, терапевтической безопасности и эффективности были синтезированы различные органические соединения ванадия [4,7]. В качестве лигандов использовали салицилат, оксалат, малонат, тартрат и метиловый эфир цистеина. Высокую инсулиноподобную активность (определяемую по нормализации уровня глюкозы и свободных жирных кислот в крови экспериментальных животных) проявил бис(пирролидин-N-карбодитиоато)оксованадий (IV) [8]. Нерастворимый в воде бис(N-октил-цистеинамидо)оксованадий (IV), под названием "Нагливан", оказался в 7 раз более эффективным гипогликемическим агентом, чем ванадилсульфат [4]. Наиболее хорошо изученным соединением является бис(мальтолато) оксованадий (IV) (BMOV) - комплекс ванадила с мальтолом (широко распространенной пищевой добавкой) в отношении 1:2 [7]. Еще один органический комплекс ванадия, бис(глицинато)оксованадий (BGOV), показал хорошие результаты по снижению уровня глюкозы, холестерина и триглицеридов в крови и повышению содержания гликогена в тканях животных со стрептозотоциновым диабетом. Высокую эффективность в качестве инсулиноподобного агента проявил ванадилацетилацетон. Синтезирован билигандный ванадильный комплекс L-яблочной кислоты - бис(L-малато)оксованадий (IV) "Ванадол" и изучены его гипогликемические и токсические свойства [4].

Материалы и методы исследования

В лаборатории кафедры фармакологии и клинической фармации Ташкентского фармацевтического института проводились испытания препаратов на основе комплексных соединений 2-амино-1-метилбензимидазол (L) с ванадием.

В лабораторных испытаниях изучали следующие соединения:

№1 Лиганд - 2-амино-1-метилбензимидазол (L);

№2 Комплекс ванадата с L $[V_4O_{12}](L+H)_4 \cdot 6H_2O$;

№3 Смешаннолигандный комплекс ацетилацетоната ванадия с L $VO(AcAc)_2L$.

Опыты проводились на 12 крысах обоего пола, массой 140-165 г, согласно с общепринятой методикой. В первой серии опытов изучали влияние препаратов ванадия на экспериментальную гипергликемию у крыс, вызванную однократным внутрибрюшинным введением гипертонического раствора глюкозы в дозе 4,5 г/кг. Препараты ванадия вводили орально по 25 мг/кг за 30 минут до введения глюкозы. Через 30, 60 и 120 минут определяли уровень глюкозы в крови ферментативным методом.

Таблица 1

Влияние препаратов ванадия на уровень глюкозы в крови при экспериментальной гипергликемии (ммоль/л) n=6

Препарат	Дозы мг/кг	Время после введения (у интактных животных 4,9±0,3 ммоль/л)		
		30 мин.	60 мин.	120 мин
Физ.р-р	1мл	6,5±0,25 ^{x}	7,6±0,5 ^{x}	5,9±0,3^x
№1	25	5,4±0,2 ^{x}	5,65±0,3 ^{x}	5,3±0,4 ^{x}
№2	25	5,6±0,3 ^{x}	5,45±0,27 ^{x}	5,25±0,25 ^{x}
№3	25	5,3±0,25 ^{x}	5,12±0,4 ^{x}	5,1±0,33 ^{x}

Примечание. ^{x} Достоверность различий по отношению к исходному $P<0,05$

Результаты и обсуждение

При изучении влияния препаратов ванадия на уровень сахара в крови при острой гипергликемии у крыс в дозе 25 мг/кг, было установлено, что препарат в вышеуказанных дозах отчетливо снижает уровень сахара в крови (табл.). Препарат №1 снижает уровень сахара в крови через 30, 60 и 120 минут снижает на 17 %, 25,7 % и 10,2 соответственно, №2 на 14 %, 28,3 % и 11 %, а №3 на 18,5 %, 32,7 %, 13,6 %.

Острая токсичность препаратов ванадия изучалась методом, описанным в работе Беленького М.Л., Санацкого И.В. Исследования проводили на 30 белых мышах массой 18-25 г обоего пола. Подопытные животные получали раствор препаратов ванадия, а контрольные – соответствующее количество физиологического раствора. Препараты ванадия вводили орально в дозе 25, 50, 100, 200, 250 и 500 мг/кг. Наблюдение за состоянием животных проводили в течение 14 дней в условиях вивария.

Было отмечено, что общее поведение опытных животных при введении препаратов ванадия в дозе от 25 до 200 мг/кг не отличалось от поведения контрольных мышей. Животные были активными, хорошо принимали воду и пищу, реагировали на внешние раздражения. При введении препаратов в дозе 200 - 500 мг/кг отмечалось небольшое ограничение подвижности, усиление частоты дыхательных движений; животные собирались в кучу. Эти изменения продолжались в течение 30-60 минут, затем самостоятельно проходили и состояние животных возвращалось к исходному. За период наблюдения все животные остались живыми. Установить $ЛД_{50}$ не удалось. Через 14 дней опытных животных выборочно декапитировали и произвели макроскопический осмотр слизистой желудочно-кишечного тракта и состояние паренхиматозных органов.

Было выявлено, что препараты ванадия в изученных дозах при однократном введении на слизистую оболочку полости рта и желудочно-кишечного тракта существенного влияния не оказывают [10].

Таким образом, испытания новых синтезированных препаратов на основе комплексных соединений ванадия показали, что препарат на основе смешаннолигандного комплекса ацетилацетоната ванадия с 2-амино-1-метилбензимидазолом обладает малой токсичностью и выраженной способностью к снижению уровня глюкозы в крови подопытных животных, что позволяет рекомендовать его для дальнейших более углубленных исследований на гипогликемическую и инсулин сберегающую активность при разработке терапевтических средств нового поколения для лечения сахарного диабета.

Литература

1. Bhanot S., Michoulas A., NcNeill J.H. Antihypertensive effects of vanadium compounds in hyperinsulinemic, hypertensive rats // Mol. Cell. Biochem.- Washington, 1995.-№1-2(153).-P.205-209.

2. Cros G.H., Cam M.C., Serrano J.J., Ribes G., McNeill J.H. Long-term antidiabetic activity of vanadyl after treatment withdrawal: Restoration of insulin secretion // Mol. Cell. Biochem.- Washington, 1995.-№1-2(153).-P.191-195.

3. Poucheret P., Gross R., Cadene A. Long-term correction of STZ-diabetic rats after short-term i.p. $VOSO_4$ treatment: Persistence of insulin secreting capacities assessed by isolated pancreas studies // Mol. Cell. Biochem.- Washington, 1995.-№1-2(153).-P.197-204.

4. Jackson J.K., Min W., Cruz T.E., Cindric S., Arsenault L., Von Hoff D.D., Degan D., Hunter W.L., Burt H.M. A polymer-based drug delivery system for the antineoplastic agent bis(maltolato)oxovanadium in mice Br // J. Cancer.- London, 1997.-№7(75).-P.1014-1020.

5. Беляева Н.Ф., Городецкий В.К., Точилкин А.И., Голубев М.А., Семенова Н.В., Ковельман И.Р. ванадийсодержащие соединения - новый класс терапевтических средств для лечения сахарного диабета // Вопр. мед. химии.-Москва, 2000.-№ 46(4).-С.47-55.

6. Poucheret P., Verma S., Grynpas M.D., McNeill J.H. Vanadium and diabetes // Mol. Cell. Biochem.-Washington, 1998.-№1-2(188).-P.73-80.

7. Hyliger C.E., Tahiliani A.R., McNeill J.H. Effect of vanadate on elevated blood glucose and depressed cardiac performance of diabetic rats // Science.- Washington, 1985.-№ 3(227).-P.1474-1477.

8. McNeill J.H., Yuen V.G., Hoveyda H.R., Orving C. Bis(maltolato)oxovanadium(IV) is a potent insulin mimic // J. Med. Chem.-1992.-№ 8(35).-P.1489-1491.

9. Watanabe H., Nakai M., Komazawa K., Sakurai H. A new orally active insulin-mimetic vanadyl complex: bis (pyrrolidine-N-carbodithioato) oxovanadium (IV) // J. Med. Chem.-Easton, 1994.-№7 (37).-P.876-877.

10. Рахмонова Д.С., Парпиев Н.А., Кадырова З.Ч. Исследование диабетических свойств комплексов ванадия (IV,V) с 1-метил-2-аминобензимидазолом // Актуальные проблемы развития биоорганической химии: Тез. докл. Межд. науч. конф. 20-21 сентября 2010. -Ташкент, 2010. -С.64-65.

UDK: 546.05

SEDIMENTATSIYA USULIDA ZnO NANOZARRACHALARINI SINTEZ QILISH

A.M.Nasimov, X.Sh.Tashpulatov, Sh.E.Mirzayev, G‘.Sh.Haydarov, Sh.A.Begimkulova
Samarqand davlat universiteti
E-mail: sherzod-bek877@mail.ru

Annotatsiya. Ushbu ish sedimentatsiya usulida ZnO nanozarrachalari sintez qilishga bag‘ishlangan bo‘lib, olingan metall oksid nanozarrachalari ultrabinafsha nurlari ostida organik moddalarning parchalanishiga ta’siri sinab ko‘rildi. Shuningdek sedimentatsiya usulida olingan ZnO nanozarrachalarining organik molekulalarni parchalash mexanizmi ham o‘rganildi.

Kalit so‘zlar: sedimentatsiya, nanozarracha, ZnO, katalizator, UB nurlar, kukun, prekursor, fotokataliz.

Синтез наночастиц ZnO методом седиментации

Аннотация. В данной статье описывается получение наночастиц ZnO методом седиментации. Полученные наночастицы оксида металла проявляют эффект разложения органических красителей под воздействием ультрафиолетового излучения. Существует также механизм процесса разложения органических красителей с использованием полученных наночастиц ZnO.

Ключевые слова: седиментация, наночастицы, ZnO, катализатор, УФ-излучение, порошок, прекурсор, фотокатализ.

Synthesis of ZnO nanoparticles in sedimentation method

Abstract. In this paper preparation of ZnO nanoparticles in sedimentation method is described. Prepared metal oxide nanoparticles show degradation effect on organic dyes under UV radiation. There also the mechanism of the decomposition process of organic dyes using obtained ZnO nanoparticles.

Keywords: sedimentation, nanoparticle, ZnO, catalyst, UV radiation, powder, precursor, photocatalysis.

Kirish

Bugungi kunda yarimo‘tkazgichli metall oksidlari nanozarrachalarning muhim xususiyatlarini o‘rganish bo‘yicha ko‘plab tadqiqotlar olib borilmoqda. Izlanishlar natijasida bunday nanozarrachalardan tayyorlangan nanomateriallar ko‘plab ilmiy sohalarda qo‘llanilishi tasdiqlangan [1]. Metall oksid nanozarrachalari oqova suvlarni tozalash uchun munosib nomzod bo‘lib, quyosh bateriyasi, gaz sensori, vodorodni saqlash va hosil qilish, bakteriyalarga qarshi kurashish va boshqa turli xil sohalarda keng qo‘llanilmoqda [2-3].

Xususan, ZnO bevosita diapozoni (3,3-3,6 eV) bo‘lgan n tipdagi yarimo‘tkazgich bo‘lib, xona haroratida 60 mV yuqori eksitonni bog‘laydigan energiyaga ega [4]. Shu sababli ZnO nanozarrachalari shaffof supero‘tgazuvchi qoplamalarda, yorug‘lik chiqaradigan diodlarda, vodorodni saqlash moslamalarda, varistor va UB lazerlarda qo‘llaniladi. Metall oksid nannozarrachalarini turli morfologik shakllar bilan sintez qilishga qiziqish ortib bormoqda. Bunday nanozarrachalarning hajmi, shakli va tuzulishi uning xususiyatlariga bog‘liq bo‘lganligi sababli, ular nanosferalar, nanosimlar, nanosterjenlar, nanotolalar, nanobelbog‘lar va boshqa turdagi shakllar hosil qiladi [5].

So‘nggi paytlarda nanotuzilishli metall oksid zarrachalari turli xil fizik va kimyoviy usullar bilan sintez qilinmoqda. Masalan zol-gel, gidrotermik, kimyoviy tozalash, termik parchalanish va h.k. [6-7]. Biroq ushbu usullarning aksariyati reaksiyaning yuqori haroratda olib borilishi, yuqori energiya, uzoq reaksiya vaqti, qimmatbaho uskunalar va zararli organik reagentlar yoki sirt faol moddalarni ishlatishni talab qiladi.

Ushbu ishning maqsadi ZnO nanozarrachalarini sedimentatsiya usulda sintez qilish va olingan nanaozarrachalarning xossalarini o‘rganishdan iborat. Tanlangan usul boshqa kimyoviy usullar bilan taqqoslanganda yuqori harorat va energiya talab qilmasligi, iqtisodiy jihatdan samaraliligidir.

Tajribaviy qism

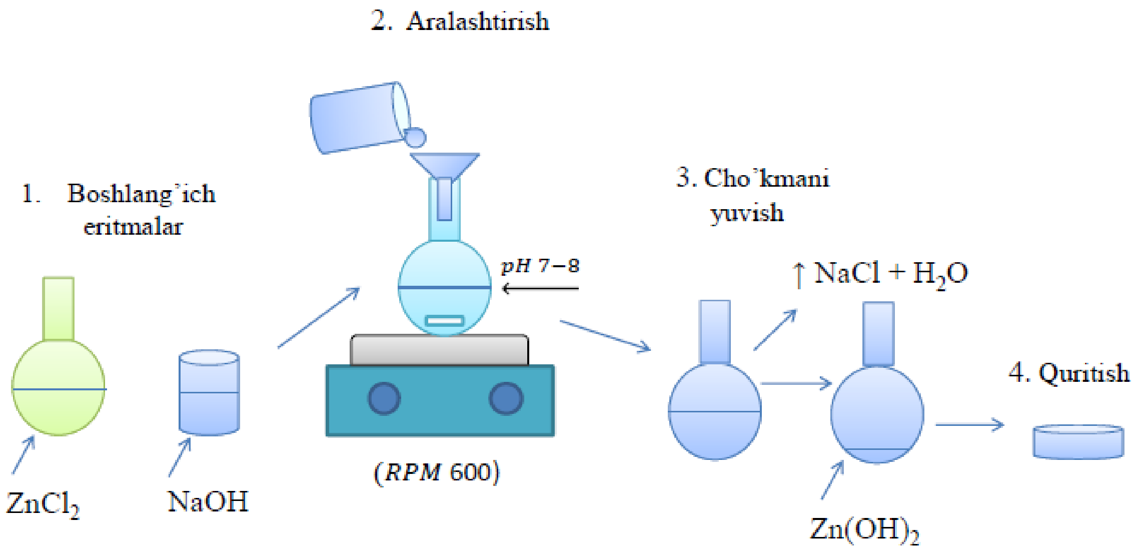
Kerakli asboblar va reaktivlar

Magnit aralashtirgich (LD Didactic), UB nur manbai (Camag 360 nm), pH metr (Mettler Toledo), mufel pech (Nabertherm), spektrofotometr (EMC-30PC-UV), analitik tarozi, suvsiz rux xlorid ($ZnCl_2$), rux oksid (ZnO) natriy gidroksid (NaOH) granulalari, metiloranj ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) indikatori , bidistillangan suv.

Tajribalarimizni dastlab 0,01 M li $ZnCl_2$ metall oksid prekursorini 200 ml bidistillangan suvda 500 ml lik tubi yumoloq kolbada magnitli aylantirgichda (RPM 600) holatida eritildi. Buning uchun $ZnCl_2$ kukunidan analitik tarozida 0,272 g o‘lchab olinib 500 ml lik tubi yumoloq kolbada 200 ml bidistillangan suv qo‘shilib magnitli aylantirgichda (RPM 600) eritildi. So‘ngra NaOH ning granulalaridan 0,1 M li eritma tayyorlanib, asta-sekin dastlabki eritmaga qo‘shib borildi. Shu bilan birga eritmaning pH i pH metrda kuzatib borildi va pH miqdori 7 dan 8 gacha oraliqda ushlab turildi. Jarayon 2 soat davomida olib borildi. Natijada oq cho‘kma hosil bo‘ldi. Quydagi kimyoviy reaksiya mexanizimi yuqoridagi jarayonni qisqacha tasvirlaydi (1).

$$ZnCl_2 \text{ prekursor} + NaOH \xrightarrow{pH\ 7-8} Zn(OH)_2 + NaCl + H_2O (1)$$

Reaksiya natijasida $Zn(OH)_2$ dan tashqari NaCl hamda H_2O kabi qo‘shimcha moddalar bo‘lganligi sababli cho‘kma sedimentatsiya usulida bidistillangan suv yordamida 3-4 marotaba yuvilib, bir necha kunga xona haroratida quritishga qo‘yildi (1-rasm).



1-rasm. Sedimentatsiya usilida nanozarrachalar olish

Quritilgan kukun 350°C 30 daqiqa davomida mufel pechda qizdirildi. Natijada ZnO nanozarrachalari hosil bo‘ldi (2).

$$Zn(OH)_2 \xrightarrow{350°C} ZnO + H_2O \quad (2)$$

Olingan metall oksid nanozarrachalari katalizator sifatida fotokatalitik sinov eritmasida sinovdan o‘tkazildi. Buning uchun metiloranj indikatorining $5x10^{-5}$ M li 100 ml eritmasidan tayyorlandi. Dastlab tayyorlangan eritma katalizatorsiz ultrabinafsha nurlar manbaida sinovdan o‘tkazildi. So‘ngra eritmaga metall oksid nanozarrachalari solinib, magnitli aralashtirgichda 600 rpm tezlikda doimiy ravishda UB nurlar (λ=365 nm) ta’sirida aralashtirilib turildi. Jarayon 20 daqiqada tugatildi. Xuddi shu tajriba ZnO zarrachalarida ham olib borildi va eritmalarda kuzatilgan natijalar tahlil qilindi.

Keyingi tajribalarimizda fotokatalitik sinovdan o‘tkazilgan na’munalarning spektrokimyoviy xossalari o‘rganildi. Buning uchun UB nur bilan ishlov berilgan eritmalar 10 marta suyiltirgan xolatda foydalanildi.

Natijalar va ularning tahlili

Metiloranj indikatorining eritmasi katalizatorlarsiz ultrabinafsha nurlar ta’sirida yanada barqaror tusga ega ekanligini namoyon qildi. Metall oksid nanozarrachalari mavjud bo‘lgan indikator eritmasi ultrabinafsha nurlar ta’sirida qisman rangsizlanganligini ko‘z bilan kuzatish mumkin. Ushbu jarayon fotokatalitik reaksiyada faol ishtirok etadigan va elektr energiyasining yuqori darajadagi degradatsiyasini ta’minlaydigan elektronlar va teshiklar hosil qiladi.

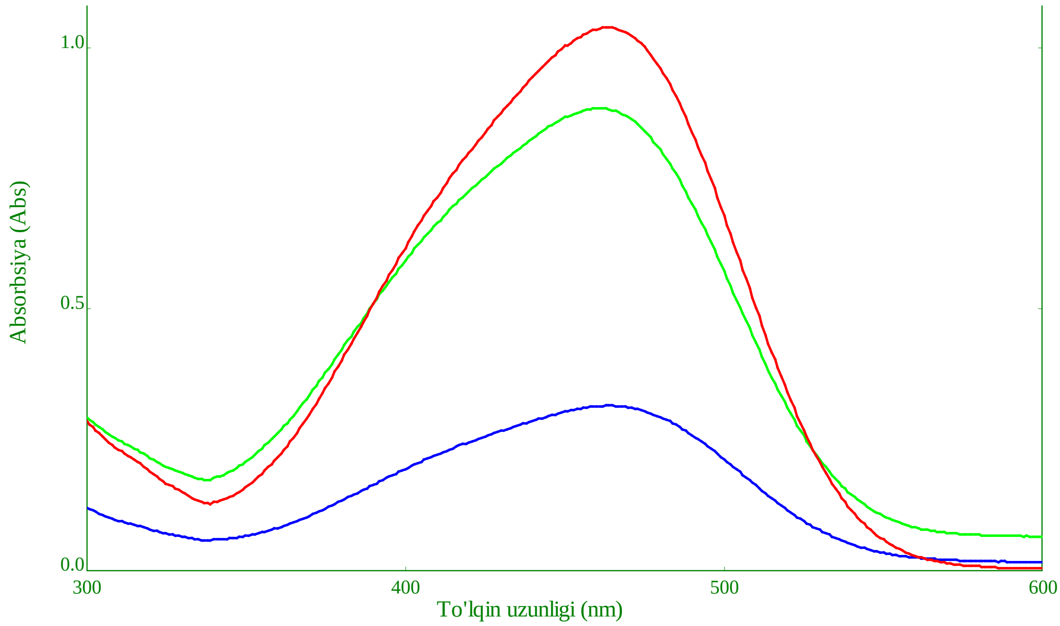
Metall oksid nanozarrachalarining metiloranjga ta’sirini quyidagicha tasvirlash mumkin. Jarayonda fotonlar (λ=365 nm) metall oksid yuzasida yutiladi. Natijada valent elektronlar qo‘zg‘algan holatga o‘tadi va metall oksidlarning o‘tkazuvchan zonasiga o‘tadi. Valent zonadagi teshiklar eritmadagi suv bilan ta’sirlashib gidroksil radikalini hosil qiladi:

$$(+) + OH^- = OH^{\cdot}$$

Shuningdek o‘tkazuvchan zonadagi elektronlar suvda erigan kisloro bilan ta’sirlahib superoksid ionlarini hosil qiladi:

$$e^- + O_2 = O_2^-$$

Bu radiakallar va ionlar metiloranj bilan ta’sirlashib, uni faol parchalanishida ishtirok etadi. 2-rasmda metiloranjning suvdagi ertimasi, ZnO qkukunlari qo‘shilgan eritma va ZnO nanozarrachalari qo‘shilgan ertimalarning UB nurlar ta’siridan keyin olingan yutilish spektrlari keltirilgan. Spektrdan tayyorlangan ZnO ishtirokida metiloranj molekulalarining deyarli yarmi parchanalnganligini ko‘rish mumkin.



2-rasm. Metiloranj (*qizil*). ZnO kukuni va UB nur bilan ishlov berilgandan keyingi (*yashil*) va ZnO nanozarrachalari va UB nur bilan ishlov berilgandan keyingi (*ko‘k*) elektron yutilish spektri.

Xulosa

Tanlangan sedimentatsiya usuli metall oksid nanozarrachalari sintezi uchun samarali usul ekanligi aniqlandi. ZnO nanozarrzchalarining fotokatalitik faolligi o‘rganildi. Olingan ZnO nanozarrachalari metiloranj indikatorining yemirilishi uchun yuqori samarali katalizatorni namoyish etdi.

Adabiyotlar

1. J. Liqiang, et al., Review of surface photovoltage spectra of nano-sized semiconductor and its applications in heterogeneous photocatalysis, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 79 (2) (2003) 133–151.

2. B.J. Sanghavi, et al., Real-time electrochemical monitoring of adenosine triphosphate in the picomolar to micromolar range using graphene-modified electrodes, Anal. Chem. 85 (2013) 8158–8165.

3. B.J. Sanghavi, et al., Potentiometric stripping analysis of methyl and ethylparathion employing carbon nanoparticles and halloysite nanoclay modified carbon paste electrode, Anal. Chim. Acta 735 (2012) 37–45.

4. E. Darezereshki, M. Alizadeh, F. Bakhtiari, M. Schaffie, M. Ranjbar, A nove hermal decomposition method for the synthesis of ZnO nanoparticles from low concentration $ZnSO_4$ solutions, Appl. Clay Sci. 54 (2011) 107-111.

5. F. Yakuphanoglu, Electrical characterization and device characterization of ZnO microring shaped films by solegel method, J. Alloys Compd. 507 (2010) 184-189.

6. R. Saravanan, V.K. Gupta, V. Narayanan, A. Stephen, Comparative study on photocatalytic activity of ZnO prepared by different methods, J. Mol. Liq. 181 (2013) 133–141.

7. T. Guo, M.S. Yao, Y.H. Lin, C.W. Nan, A comprehensive review on synthesis methods for transition-metal oxide nanostructures, CrystEngComm 17 (2015) 3551–3585.

UDK: 631.5 (575.1)

G‘O‘BDIN TOG‘IDAGI MONITORING MAYDONCHADA EKILGAN DARAXT VA BUTALARNING RIVOJLANISH TAHLILI

O.Adilova
Jizzax davlat pedagogika instituti

Annotatsiya. Maqolada G‘o‘bdin tog‘iga yaqin bo‘lgan meteorologik stantsiyalardan olingan yog‘in miqdori, havo harorati va tog‘da tashkil qilingan monitoring maydonchaga ekilgan archa, qayrag‘och va bodomchaning 2011-2018 yillar davomida o‘sishi tahlil qilingan.

Kalit so‘zlar: Monitoring maydoncha, meteorologik stansiya, yog‘in miqdori, arid iqlim, maksimal va minimal yog‘in miqdori.

Анализ развития деревьев и кустарников, посаженных на мониторинговой плошадке хребта гобдинтау

Аннотация. В статье анализируется количество осадков с метеостанций возле горы Гобдин, температура и рост ели, березы и миндаля, посаженных на платформу мониторинга в горах на 2011-2018 годы.

Ключевые слова: мониторинговая площадка, метеорологическая станция, количество осадков, аридный климат, максимальное и минимальное количества осадков.

Analysis of the development of trees and shusters landed on the monitoring platform of the gobdintow ridge

Abstract. The article analyzes the amount of precipitation from weather stations near Mount Gobdin, the temperature and growth of spruce, birch and almond planted on a monitoring platform in the mountains for 2011-2018.

Key words: monitoring platform, meteorological station, rainfall, arid climate, maximum and minimum rainfall.

Kirish

Bu hududda ancha boy o‘simliklar rivojlanishi, daraxt va butalar tog‘ oldi tekisliklariga qadar keng tarqalgan bo‘lishi kerak edi. Lekin G‘o‘bdin tog‘idagi, ayniqsa uning qishloqlarga yaqin qismlaridagi ko‘rinishi bunday emas. Tog‘ yonbag‘irlarida daraxt va butalarning ayovsiz qirqilishi, chorva mollarning yaylov sig‘imiga nisbatan katta miqdorda boqilishi tog‘ tabiatining turli darajadagi qashshoqlanishga olib keldi. Tog‘ hududiga tushadigan yillik yog‘in miqdori, havo harorati hozirgi holatiga nisbatan boy o‘simliklar rivojlanishiga imkoniyat yaratadi.

Tadqiqot natijalari

Quyida G‘o‘bdin tog‘iga yaqin meteorologik stansiyalarning o‘rtacha ko‘p yillik yog‘in bo‘yicha ma’lumotlarini keltiramiz, stansiyalarda ko‘p yillik, o‘rtacha, maksimal, minimal yog‘in miqdorlari berilgan. (1-jadval)

1-jadval

G‘o‘bdin tog‘iga yaqin meteorologik stansiyalardagi yog‘in miqdori ko‘rsatkichlari

Stansiyalar	O‘rtacha ko‘p yillik, mm	Maksimal, mm	Minimal, mm
Lalmikor	327	501	161
G‘allarol	347	550	204
Payariq	312	508	236
Samarqand	328	527	210

Bu ma’lumotlar Ye.N.Balashova va boshq. [1] ma’lumotlari asosida berildi. Samarqand gidrometeorologiya boshqarmasining 1981-2018 yillardagi ma’lumotlari quyidagi ko‘rinishga ega (2-jadval).

2-jadval

G‘allaorol va Lalmikor meteorologik stansiyalarda yog‘in miqdori va havo harorati

Yog‘in va harorat ko‘rsatkichlari	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Yil
	G‘allaorol												
O‘rtacha oylik havo harorati	-0,8	1,2	7,0	13,5	18,7	24,4	16,5	24,8	18,7	11,8	5,8	0,5	12,7
O‘rtacha oylik yog‘inli kunlar soni	12	13	13	10	8	3	2	1	2	5	8	11	88
O‘rtacha oylik yog‘in miqdori mm	39,7	48,2	65,7	58,2	36,7	8,1	3,9	1,8	4,4	18,0	38,3	54,2	376,7
Sutkalik maksimal yog‘in miqdori,mm	28,6	34	50,7	45,7	50,2	29,1	20,2	18,8	18,5	40,2	42,5	48,8	50,7

Lalmikor

Yog‘in va harorat ko‘rsatkichlari	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Yil
O‘rtacha oylik havo harorati	-0,3	1,9	7,1	13,7	18,8	24,7	27,1	25,7	20,1	13,2	7,2	2,1	13,5
O‘rtacha oylik yog‘inli kunlar soni	14	15	15	12	9	5	2	1	1	6	10	13	104
O‘rtacha oylik yog‘in miqdori mm	44,1	54,0	75,0	61,0	35,8	10,0	4,2	1,0	5,0	17,2	40,4	58,4	406,1
Sutkalik maksimal yog‘in miqdori	16,7	39,4	40,7	43	42,1	31,8	20,8	11,7	24,3	46,3	41,7	45,3	46,3

Yuqoridagi 1-2 - jadvallar ma’lumotlaridan o‘rtacha ko‘p yillik yog‘in miqdori G‘o‘bdin tog‘ining tog‘ oldi tekisliklariga 350-400 mm tushishligi ko‘rinib turibdi. Samarqand gidrometeorologiya boshqarmasining ma’lumoti bo‘yicha Bulung‘ur meteorologik stansiyasida yog‘in miqdori 2016 yili 483,5 mm, 2017 yili 519,2 mm 2018 yilda 354,0 mm ni tashkil qilgan. Yog‘in ko‘p yoqqan yillari 550 mm ga yetgan, yog‘in eng kam yillari 161-236 mm gacha kamayganligi qayd qilingan. Ushbu miqdordagi yog‘in sharoitida, ya’ni yillik o‘rtacha yog‘in miqdori 312-347 mm bo‘lganda, tabiiy holda (sug‘orilmasdan) qurg‘oqchilikga chidamli mahalliy manzarali daraxtlar o‘sishi mumkin. Nurota tog‘lari tizimining eng g‘arbiy qismida Oqtog‘ tizmasining g‘arbida va unga parallel joylashgan Qoratog‘ning g‘arbida Qoraqarg‘a dovoni atroflarida qalin bodomzorlar uchraydi. Bu tog‘ tizmalarining dengiz sathidan balandligi 780-850 metr bo‘lib o‘rtacha ko‘p yillik yog‘in miqdori 177 mm (Navoiy), 206 mm (Nurota) ni tashkil qiladi. Shunday qurg‘oqchil sharoitda bodomning qalin o‘sib turishi G‘o‘bdin tog‘ida yog‘in miqdori Navoiy va Nurotaga qaraganda qariyb ikki barobar ortiq bo‘lgan sharoitda qalin daraxtzor va butazorlar bo‘lishi tabiiy holdir. G‘o‘bdin tog‘ida daraxtlar va yirik butalarning yo‘qligi – inson xo‘jalik faoliyatining oqibati hisoblanadi.

Biz, sug‘orilmaydigan tabiiy sharoitda mahalliy, qurg‘oqchilikga chidamli daraxtlarning toshloq substratli muhitda o‘sish-o‘smasligini sinab ko‘rish maqsadida, G‘o‘bdin tog‘ining tog‘ oldi tekisligida qurg‘oqchilikka chidamli daraxtlardan qayrag‘och (Ulmas Pumila), archa (Juniperus Seravshanica), va yirik butalardan bodom (Amudalus Spinosissima) larning niholchalarini birinchi monitoring uchastka ichiga 2011 yil ekdik. Ushbu monitoring maydoncha G‘o‘bdin tog‘ining eng sharqiy chekkasida Eshmonto‘p qishlog‘idan 500 metr sharq tomonida qirlikning g‘arbiy yonbag‘rida joylashgan. Yonbag‘irlar qiyaligi 4-6^o bo‘lib yupqa toshloq tipik bo‘z tuproqlar bilan qoplangan. Yonbag‘irda efemer va efemeroidlardan tashqari ko‘p yillik o‘simliklardan qo‘ziquloq (Phlomis thopsoides), avpalak (vasilek) (Centaurea montana) mingbosh (Convolvulus subhirutus) va sachratqi (Cichorium intybus L) uchraydi. Tuproq tagi kristallshagan slanes toshlar bilan qoplangan. Ushbu toshning nuragan bo‘laklari va ularning maydalangan, qumsimon toshchalari yonbag‘ir bo‘ylab sochilib yotibdi. Daraxt va butalarni ekish uchun slanes toshlar 10-15 sm chuqurlikda kovlandi va biz archa, qayrag‘och va bodomcha tashqari uchqat, akatsiya, do‘lana ko‘chatlarini ekdik. Shulardan archa, qayrag‘och va bodomcha ko‘kardi, qolganlari bahorda barg chiqardi, yozda qurib qoldi. Buning sababini keyin tushundik. Biz kovlagan 10-15 sm li chuqurchalar sayoz edi, ularning chuqurligi 40-45 sm bo‘lganda boshqa daraxtlar ham ko‘kargan bo‘lar edi. Ko‘chatlar ekilgan daraxtlar qatori bo‘ylama zinasimon ariqchalar tortildi. Ariqchalarga yonbag‘irning yuqorisidan keladigan suv va namlik to‘planadi, bu namlik uzoq turadi va o‘simliklar tomiriga ma’lum vaqt namlik berib turadi. Quyidagi 3-jadvalda 2011-2018 yillar davomida daraxtlarning rivojlanishi haqida ma’lumotlarni keltiramiz.

3-jadval

G‘o‘bdin tog‘ining sharqiy qismida Eshmonto‘p qishlog‘ida ekilgan daraxt va butalarning rivojalanish ko‘rsatkichlari (sm)

№	Daraxt va buta turi	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
1	Archa	50,8	75,3	93,0	94,1	95,7	97,0	99,0	103.2
2	Qayrag‘och	51,6	77,3	62,0	1 m 08 sm	1,31	1,52	1,70	1.87
3	Bodom	90,1	1,05	1 m 30 sm	1,48	1,62	1,85	2,10	2.38

Jadval ma’lumotlaridan ko‘rinib turibdiki, ushbu ekilgan daraxt va butalardan bodomcha va qayrag‘och yaxshi rivojlangan. Sakkiz yil davomida bodomcha 2, qayrag‘och 3,5 barobar o‘sgan. Archa ham ekilgan balandligiga nisbatan qariyb ikki barobar bo‘y cho‘zgan. Har uchala daraxtlar qurg‘oqchilikka chidamli turlar bo‘lib O‘zbekistonda 650-700 metr balandlikdan tog‘larning 3000 metr balandliklari orasida keng tarqalgan. Archa sovuqqa ham chidamli bo‘lib 4000 metr balandliklarda ham yaxshi rivojalanadi.

Har uchala daraxtlar tog‘larda toshloq, qoyali toshlar tarqalgan va yumshoq delyuvial nurash materiallari bilan qoplangan yonbag‘irlarda keng tarqalgan. Ularning tomirlari tosh yoriqlari orasiga chuqur kirib boradi va namlikni tosh yoriqlaridan oladi. Qayrog‘och tosh aralash sozlov tuproqli muhitni xush ko‘radi. Shu tufayli u O‘zbekiston sharoitida katta yo‘l chetlariga qor va qumlarni to‘xtatish uchun ximoya sifatida ekiladi. Samarqand viloyatining Samarqand-Toshkent katta avtomobil yo‘lining chetlariga ixota daraxtlarining asosiy qismini qayrag‘och tashkil qiladi. Qayrag‘och qurg‘oqchilikka, issiq va sovuqqa o‘ta chidamliligi uchun ham monitoring maydonchada yaxshi rivojlanmoqda.

1-rasm. Monitoring maydonchaga ekilgan archa, qayrag‘och va bodomchalarning o‘sish holati

Qayrag'och tabiiy sharoitda 300-400 yil serqatnov yo'llar atroflarida 100-120 yil yashashligi aniqlangan. Uning bo'yi O'zbekiston sharoitida 18 metr, tanasining diametri 65 sm ga yetadi. Archa O'zbekistonning tog'li hududlarida 1200-1300 metr balandliklarida o'sadi. Nurota tog'lar tizimida archaning tarqalgan eng g'arbiy hududi Oqtog'ning g'arbiy qismida Langar qo'rg'onidan g'arbda Takaboysoy havzasida 1200-1300 metr balandlikda 300 donadan ortiq archaning o'sib turgani aniqlangan. [3]. Ushbu joyda archalarning saqlanib qolganligining sababi kishilar borishi qiyin bo'lganligi hisoblanadi.

Bodomning O'zbekistonda 40 dan ortiq turlari bor. Bo'yi 7-8 metrga yetadi, ildizi toshlar orasiga chuqur kirib boradi. Bodom va uning boshqa turlari qurg'oqchilikka o'ta chidamli, kserofit bo'lganligi tufayli 200-300 mm yog'in yog'adigan tog'li, tog' oldi tekisliklarida bodomzorlarni tashkil qiladi. Bodom oilasidagi bodomcha (tikanli, achchiq bodom beruvchi) turi eng issiq va sovuqqa chidamli turlardan hisoblanadi. Bodomcha 3-4 yoshdan hosilga kiradi, 12 yoshidan 40 yoshgacha yaxshi hosil beradi, yaxshi parvarishlansa 100 yilgacha hosil beradi. Bir tup daraxtning hosildorligi 3-4 kg dan 10-12 kg gacha yetadi. Achchiq bodom mevasi yog' olishda ishlatiladi. Bodomning mag'zida amigdalin moddasi bo'lib, u tibbiyotda foydalaniladi (4)

Sakkiz yil davomida ushbu daraxt va butalarning hozirga qadar yaxshi rivojlanib turishining ilmiy va amaliy ahamiyati juda katta. Ilmiy ahamiyati shundaki G'o'bdin tog'ining qishloqlarga yaqin qismlarida daraxt va butalarning yo'qligi yalong'och ko'rinishi, ushbu quruq va issiq iqlim sharoitda tog' yonbag'irlarda tabiiy holda daraxtlar o'smaydi degan tushuncha noto'g'ri ekanligini isboti hisoblanadi.

Xulosa.

Demak, G'o'bdin tog'ida yaylovdan to'g'ri foydalanish tizimi yo'lga qo'yilsa va daraxt va butalar qirqilmasa ushbu tog'ning hamma qismida monitoring maydonlarga ekilgan archa, qayrag'och, bodomchalardan tashqari ushbu tog'da tabiiy holda o'sib turgan boshqa daraxt va butalar, jumladan do'lana, uchqat, yovvoyi murt, yovvoyi olcha, itburun va boshqalar ham o'sishi mumkin.

Monitoring maydonchada daraxt va butalarning ekilishi va ularni kuzatish ishlarining amaliy ahamiyati shundaki, bu tajriba eksperiment ishlar yaylovni yaxshilash bo'yicha olib boradigan fitomeliorativ ishlar uchun ilmiy asos bo'lib xizmat qiladi. Tog' yonbag'irlardagi saqlanib qolgan daraxt va butalarni saqlash, qirqib yuborilgan joylarda ularni ko'kartirib tiklash tog' va tabiatni yaxshilashga katta ijobiy ta'sir ko'rsatadi. Biz ekib ko'kartirgan uchta daraxtlar G'o'bdin tog'ining barcha landshaftlari doirasida mahalliy, qurg'oqchilikga chidamli daraxtlar va butalar ekilsa, ular 100% ko'karishini isbotlovchi ashyoviy dalillar hisoblanadi.

Adabiyotlar

1. Балашева Е.Н., Житомирская О.М., Караульщикова Н.Н., Собинина И.Г. Климатическое описание Зеравшанского района. – Л., 1963, -119 с
2. Рахматуллаев А., Адилова О. Тоғларда чўлланиш жараёнини таянч-тажриба участкалар ёрдамида ўрганиш методикаси. Ўзбекистон география жамияти ахборотномаси. 43-жилд. –Т., 2014. -3-5 б.
3. Рахматуллаев А., Жумабоев Т. Находка арчи на хребта Актау// Ботанический журнал, 1972, Т.57 – С. 820-821
4. Ҳайдаров Қ.Ҳ., Хожиматов Қ.Ҳ. Ўзбекистон ўсимликлари. – Тошкент, 1992. -241 б
5. Щербаков А.Б. Изученность водных флоры Средней России на современном этапе, её динамика и перспективы дальнейшего изучение // Гидроботаника 2015. Материалы VII Всероссийской конференции с международным участием по водным макрофитам**.** Борок, 2015 С. 60-62.
6. Chytrý M. 2011. Vegetace České republiky. 3. Vodní a mokřadní vegetace. Praha.828 s.
7. Gopal B. 2009. Biodiversity in Wetlands // Maltby E., Barker T. (eds.) The Wetlands Handbook, 2 Volume Set. Chichester, UK, Hoboken, NJ; Wiley-Blackwell. P. 65–95
8. Gopal B., Kvet J. etc (eds.) Wetlands and Continental Shallow Waterbodies, V. 1. Natural and human relationships. SPB Academic Publishing, Amsterdam. P. 9–15
9. Hails A.J. (ed.) 1996. Wetlands, Biodiversity and the Ramsar Convention.The Role of the Convention on Wetlands in the Conservation and Wise Use of Biodiversity.Ramsar Convention Bureau, Gland, New Delhi, 196 p.
10. Kirilyuk V.E., Obyazov V.A., Tkachuk T.E. Kirilyuk O.K. 2012. Influence of Climate Change on Vegetation and Wildlife in the Daurian Eco-region // Eurasian Steppes. Ecological Problems and Livelihoods in a Changing World. Springer. P. 397–424.

11. Kadlec R.H. Wallace S.D. (eds.) 2009. Threatment wetlands.2nd ed. Boca Raton; London; New York, CRC Press Taylor & Francis Group.1000 p.

12. Keddy P.A. 2000. Wetland Ecology: Principles and Conservation. Cambridge University Press, Cambridge. 614 p.

UDK: 612.1

ODAM QON ZARDOBI TARKIBIDAGI TRANSFERRIN MIQDORIY TAHLILI

Yu.S.Ruziyev
Samarqand davlat universiteti
E-mail: r-yunus@samdu.uz

Annotatsiya. Transferrin organizmda temir mikroelementini tashuvchi maxsus qon oqsili hisoblanadi. Shuning uchun transferrin qon zardobi tarkibidagi temirni aniqlashda ishonchli nishon sifatida ishlatiladi va uning qon oqimida koʻpayib ketishi temir zahirasining kamayishidan darak beradi. Transferrining har xil molekulyar izoshakllarini miqdoriy koʻrsatkichini aniqlashga asoslangan usullarni ishlab chiqish va ushbu usullar latent temir tanqisligi yuzaga kelganligini ya’ni, temirning yashirin tanqisligini koʻrsatib turadi.

Kalit soʻzlar: latent temir tanqisligi (LTT), temir tanqisligi anemiyasi (TTA), temir (Fe), transferrin (Tf), diferritransferrin, monoferritransferrin, apotransferrin, ferritin.

Количественный анализ трансферрина в составе сыворотки крови человека

Резюме. Трансферрин считается особым белком крови, который переносит микроэлементы железа в организме. Поэтому трансферрин используется в качестве надежного маркера при определении железа в сыворотке крови, а его увеличение в кровотоке свидетельствует о снижении запасов железа. Разработка методов, основанных на определении количественного показтеля различных молекулярных изомеров трансферринов, и эти методы указывают на выявление латентного дефицита железа, то есть на наличие скрытого дефицита железа.

Ключевые слова: латентный дефицит железа (ЛДЖ), железодефицитная анемия (ЖДА), железо (Fe), трансферрин (Tf), диферритрансферрин, моноферритрансферрин, апотрансферрин, ферритин.

Quantitative analysis of transferasin in human blood serum

Summary. Transferrin is considered a special blood protein that carries microelements of iron in the body. Therefore, transferrin is used as a reliable marker in the determination of iron in serum, and its increase in the bloodstream indicates a decrease in iron stores. The development of methods based on the quantification of various molecular isomers of transferrins, and these methods indicate the detection of latent iron deficiency, that is, the presence of latent iron deficiency.

Key words: latent iron deficiency (LID), iron deficiency anemia (IDA), iron (Fe), transferrin (Tf), diferritransferrin, monoferritransferrin, apotransferrin, ferritin.

Mavzuning dolzarbligi

Odam organizmidagi plazmada temirning miqdoriy jihatdan eng koʻp sutkalik almashinishi, eritron bilan fagotsitlovchi makrofaglar sistemasi orasida amalga oshadi. Transferrin (Tf) temir uchun yuqori spetsifik transport oqsili boʻlib hisoblanib, ushbu biometalning absorbsiya sayti bilan eritropoez temirga muxtoj va temir tarkibli oqsil hamda ferment zahirasi hisoblanadi [1, 5].

Transferrin sintezi jigarda amalga oshadi va jigarning funksional faoliyatiga bogʻliq boʻladi. Temir konsentratsiyasining kamayib ketishi gepatotsitda transferrin sintezini tezlashtiradi va u markaziy ferrokinetika aqidasiga asosan temir almashinish patologiyasiga asoslanadi [5]. Oziq-ovqat mahsulotlaridan yoki medikamentoz preparatlaridan organizmga tushadigan temir ingichka ichak shilliq qavatining epitelial xujayralarida soʻriladi va undan soʻng transferrin qayta taqsimlanishga duchor boʻlib, absorbsiyalangan joyidan ishlatiladigan va zahira saqlanadigan (suyak koʻmigi, jigar, taloq) joyga qayta taqsimlanadi. Taloqda, jigarda va suyak koʻmigida eritrotsitlar parchalangach, temir gemdan ozod boʻlib, transferrin bilan qayta bogʻlanadi va suyak koʻmigida gemoglobin sintezi uchun ishlatiladi, temirning bir qismi esa ferritin va gemosiderin tarkibida toʻplanadi [2, 3].

Nazariy jihatdan transferrinning izoshakllari to‘rt xil: temir bilan to‘liq to‘yingan Tf-diferritransferrin, qisman to‘yingan Tf-monoferritransferrin bo‘lib, u esa o‘z navbatida yana ikki xil, birida – temir oqsilning N-uchida joylashgan va ikkinchisida esa C-uchida joylashgan bo‘lishi mumkin. Ikkalasi ham apotransferrin oqsili temir bilan to‘yinmagan bo‘ladi [3, 4].

Oxirgi yillarda transferrini aniqlash uchun tashxis vositalar sifatida patalogiyaning informatik nishon sifatida zardob transferrinning umumiy miqdori va molekulyar izoshakllarini aniqlashda ham ishlatilmoqda. Ayrim manbalarda ko‘rsatilishicha, qon zardobidagi izotransferrin spektrining miqdoriy tahlili, ya’ni zardobdagi izotransferrin spektrining to‘yinmagan temir izoshakllari transferrin-apotransferrin fonida ko‘payish tomoniga siljishi, organizmdagi nisbiy stabil umumiy transferrin tarkibida latent temir tanqisligi rivojlanib borayotganligidan darak beradi. Uning erta aniqlanishi amaliy tibbiyot uchun favqulodda muhim hisoblanadi [7].

Shunday qilib, temir bog‘lovchi yoki tashuvchi transferrin oqsillarining ferrokinetika jarayonidagi fiziologik roli to‘g‘risida hozirgi zamon ma’lumotlari hisobga olinadigan bo‘lsa, ushbu metalloproteid tashxis xizmati bo‘yicha ham, farmindustriyadagi kelajagi porloq preparat sifatida ham, shuningdek ishlab chiqarishda har xil tashxis test-sistemalarning ingredienti sifatida ham va hatto temir almashinish test-tizimlarning patologiyasini aniqlashda ham muhim ahamiyat kasb etadi [7, 8].

Materiallar va usullar

Transferrinning yig‘indi pulini ajratib olish uchun zamonaviy fizik-kimyoviy va biologik usullardan anionalmashinuvchi A-50 DEAE-sefadeksida o‘tkazilgan ion almashinuvchi xromotografiya; G-200 sefadeksida o‘tkazilgan gel xromatografiya; transferrinni temir bilan to‘yinishini nazorat qilish uchun spektroskopiyadan foydalanildi.

Natija va muhokama

Transferrin miqdorini tahlil qilish uchun tekshirilayotgan shaxslarni 3 guruhga bo‘lib olindi (n-20): 1-nazorat guruhi normal gemoglobinli sog‘lom shaxslar, 2-tashxis guruhi qilib, latent temir tanqisligi (LTT) aniqlangan shaxslar, 3-tashxis guruhi qilib, temir tanqisligi anemiyali (TTA) shaxslar olindi. Ko‘rsatib o‘tilgan barcha shaxslar zardobining tarkibidagi temir miqdori, zardob tarkibidagi transferrinning temir bilan to‘yinganligi, qon zardobi tarkibidagi ferritin hamda diferritransferrin, monoferritransferrin va apotransferrinlarini har xil molekulyar izoshakllarining ko‘rsatkichlari tahlil qilindi, olingan natijalar 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval

Tahlil qilinayotgan guruhlarning ferrokinetik ko‘rsatkichlari

Ko‘rsatkichlar	Tajriba guruhlari		
	Nazorat	LTT	TTA
Temir, mkmol/l	14,8±0,28	11,5±0,32*	8,2 ± 0,49*
Transferrin, g/l	3,40±0,02	3,65±0,03	4,30±0,08
Diferritransferrin, g/l	1,65± 0,02	0,97±0,02	0,20 ±0,03
Monoferritransferrin, g/l	1,03 ± 0,05	1,63 ± 0,04	0,56 ±0,05
Apotransferrin, g/l	0,72±0,05	1,10±0,02	3,54 ±0,08
Transferrinning temir bilan to‘yinish koeffitsienti, %	17,4±0,4	16,1±0,47	7,9±0,59*
Ferritin, ng/ml	34,4±0,9	16,6±0,52*	9,3 ±0,59*

Izoh: * - P<0,001; n=20

1-jadvalda nazorat guruhidagi sog‘lom shaxslarning normal gemoglobinli qon zardobi izotransferrin spektrini differensial tahlilining ko‘rsatishicha, zardob transferrinining umumiy miqdoridagi funksional faol temir bilan to‘yingan transferrinni o‘rtacha miqdori 1,65±0,02 g/l ni, uning dispersiya ko‘rsatkichi esa, 1,45 g/l (min) va 1,85 g/l (max) ga ega ekanligi aniqlandi. Miqdor jihatidan ushbu ko‘rsatkich qon zardobi tarkibidagi transferrin 48,5% ni tashkil etdi. Temir bilan qisman to‘yingan transferrinning (monoferri Tf) umumiy miqdori, 1,03±0,05 g/l ni tashkil etadi. Dispersion ko‘rsatkichi esa, 0,90 g/l (min) dan 2,00 g/l (max) gacha bo‘lib, miqdoriy jihatidan umumiy zardob transferrini ko‘lamining 30,3% ni egallaydi.

Tekshirilgan latent temir tanqislikli guruhidagi shaxslar qon zardobidagi izotransferrin spektri quyidagi ko‘rinishga ega bo‘ldi: zardob tarkibidagi diferritransferrinning miqdori o‘rtacha 0,97±0,02 g/l ni, uning tarqalish dispersiyasi 0,70 g/l (min) dan 1,00 g/l (max) gacha bo‘lib, transferrinning umumiy miqdoriga nisbati 26,6% ni tashkil etadi. Temir bilan qisman to‘yingan transferrin miqdori LTT guruhidagi shaxslarda o‘rtacha 1,63±0,04 g/l, dispersion ko‘rsatkichi esa, 1,50 g/l (min) dan 1,90 g/l (max) gacha bo‘lishi kuzatildi. O‘z navbatida ushbu ko‘rsatkich zardob tarkibidagi umumiy transferrinni 44,7% ga to‘g‘ri keladi. Nofaol apotransferrining o‘rtacha miqdori esa, 1,10±0,02 g/l bo‘lib, dispersiya ko‘rsatkichi 1,00 g/l (min) dan 1,35 g/l (max) gacha bo‘lishi aniqlandi.

Keltirilgan tadqiqot natijalaridan ko‘rinib turibdiki, izotransferrin spektri qisman to‘yingan va to‘yinmagan transferrin yoki apotransferringa qarab ko‘payib borishi aniqlandi. Funksional faol diferitransferrinning zardobdagi transferrini umumiy ko‘lamida tahlil qilinganda, temir tanqisligi anemiyasi majud shaxslarda (TTA) bu ko‘rsatkich o‘rtacha 0,20±0,03 g/l ni, ushbu ko‘rsatkich dispersiya bo‘yicha esa 0,10 g/l (min) dan 0,40 g/l (max) gacha etib boradi. Bu miqdoriy jihatidan qon zardobidagi transferrinning jami 5% ni tashkil etadi. Temir bilan qisman to‘yingan monoferritransferrinning umumiy miqdori TTAga chalingan odamlarda o‘rtacha 0,56±0,05 g/l ni, uning dispersiyasi esa, 0,30 g/l (min) dan 1,20 g/l gacha bo‘lishini kuzatdik. Uning bu miqdori zardobdagi umumiy transferrin ulushini 13% ni tashkil etadi. Temir bilan to‘yinmagan apotransferrinning o‘rtacha miqdori 3,54±0,08 g/l ni va uning dispersion ko‘rsatkichi 2,90 g/l (min) dan 4,00 g/l gacha bo‘lishi kuzatildi. Miqdoriy jihatidan bu ko‘rsatkich zardob transferrinining umumiy miqdori bo‘yicha 82,3% ni tashkil etdi. SHunday qilib, qon zardobining izotransferrin spektri TTAga chalingan odamlarda temir bilan to‘yinmagan apoferritransferrinning umumiy transferrin ko‘lamida sezilarli ko‘payishi tomoniga siljishi bilan xarakterlanadi.

Xulosa

Transferrinning molekulyar izoshakllarini miqdorini aniqlash informativ usullardan biri hisoblanib, uning yordamida organizmdagi latent temir tanqisligini erta aniqlash mumkin. Barcha tekshirilgan guruhdagi shaxslarning ferrokinetik ko‘rsatkichlari bo‘yicha korrelyasion tahlil ham o‘tkazildi. Nazorat guruhdagi shaxslarning ferrokinetik ko‘rsatkichlari orasidagi korrelyasiyasini boshqa guruhdagi shaxslar bilan solishtirib ko‘rildi (2-jadvallarga qarang).

2-jadval

Nazorat guruhidagi shaxslarning ferrokinetik ko‘rsatkichlari orasidagi korrelyasion koeffitsenti

	Fe	Tf	TTK	Ferritin
Fe	–	–0,759	+0,801	–0,139
Tf	–0,759	–	–0,869	+0,102
TTK	+0,801	–0,868	–	–0,379
Ferritin	–0,139	+0,102	–0,379	–

Yuqori manfiy korrelyasiya nazorat guruhdagi shaxslarning zardobi tarkibidagi temir va zardobdagi transferrin miqdori orasida kuzatildi (r =-0,759). Musbat korrelyasiya esa zardob tarkibidagi temir va transferrinning temir bilan to‘yinish koeffitsenti orasida bo‘lishi aniqlandi (TTK) (r=+0,801). Tekshirilgan sog‘lom shaxslarning organizmidagi zahirada to‘plangan ferritin bilan transferrin ko‘rsatkichlari orasida kuchsiz musbat korrelyasiya yuzaga keladi (r=+0,102). Katta bo‘lmagan manfiy korrelyasiya esa zardob tarkibidagi ferritin miqdori bilan zardob tarkibidagi temir orasida (r=-0,139) kuzatildi va nisbatan yuqori manfiy korrelyasiya zardob tarkibidagi ferritin ko‘rsatkichi va TTK orasida bo‘lishi aniqlandi (r=-0,379).

Shuningdek, organizmdagi umumiy qon zardobida harakatlanib aylanuvchi temir transport oqsili transferrin bilan uning molekulyar izoshakllari, ya’ni diferritransferrin, monoferritransferrin va apotransferrinlari orasidagi korrelyasiyalari ham aniqlandi. Ushbu tahlillarning ko‘rsatishicha transferrin va diferritransferrin umumiy yig‘indisi orasida ham musbat korrelyasiya bo‘lishi kuzatilgan (r=+0,139). Ayniqsa, eng yuqori musbat korrelyasiya umumiy zardob tarkibidagi transferrin yig‘indisi bilan temir bilan qisman to‘yingan izoshakli o‘rtasida ekanligi aniqlandi (r=+0,998). Qon zardobi tarkibidagi transferrinining umumiy yig‘indisi bilan uning temir bilan to‘yinmagan apotransferrin orasida sezilarli darajada musbat korrelyasiya aniqlanmadi (r=+0,014).

3-jadvalda LTT guruhida tajribalar natijalarini ferrokinetik korrelyasiya koeffitsentining tashxis ko‘rsatkichlari keltirilgan. Jadvaldagi ma’lumotlardan ko‘rinib turibdiki, LTT rivojlanishida zardob tarkibidagi temir ko‘rsatkichlari va transferrinning temir bilan to‘yinish koeffitsenti orasida yuqori musbat korrelyasiya yuzaga keladi (r=+0,716). Bu o‘z navbatida organizmdagi temirning latent tanqislik holatida, ya’ni organizmdagi deponirlangan latent temirning tugallanish jarayonining boshlang‘ich davrida ushbu ko‘rsatkichlarning bir xil dinamik tavsifga ega ekanligidan darak beradi. Qon zardobida temir miqdorining kamayishi bilan uning oqimidagi temir tashuvchi transferrinning umumiy to‘yinganlik ko‘lami ham pasayib boradi va natijada ular orasidagi ferrokinetik ko‘rsatkichlarning yuqori musbat korrelyasiyasi yuzaga keladi. Shuningdek, zardob tarkibidagi temir bilan transferrinning orasida hamda zardob ferritini va transferrin orasida ham nisbatan katta bo‘lmagan musbat korrelyasiya hosil bo‘lishi kuzatildi (tegishlicha r=+0,299 va r=+0,206).

3 -jadval

LTT ga chalingan shaxslarning ferrokinetik ko‘rsatkichlari orasida korrelyasiya koeffitsenti

	Fe	Tf	TTK	Ferritin
Fe	–	+0,299	+0,716	+0,0008
Tf	+0,299	–	+0,260	+0,206
TTK	+0,716	+0,260	–	+0,296
Ferritin	+0,0008	+0,206	+0,296	–

Qon zardobdagi transferrinning umumiy ko‘lami va uning izoshakllari orasida esa, o‘ziga xos korrelyasiya vujudga keladi, ya’ni, transferrinning umumiy ko‘lami hamda diferritransferrinning funksional faol miqdori orasida yuqori musbat korrelyasiya (r=+0,622) kuzatildi. Xuddi shunday yuqori musbat korrelyasiya zardob transferrini va monoferritransferrin miqdori orasida ham kuzatilishi mumkin (r=+0,625). Musbat korrelyasiya zardob transferrini va uning funqsional nofaol izoshakllari bo‘lgan apotransferrinning umumiy miqdori orasida ham vujudga keladi (r=+0,461).

4-jadvalda biz o‘rgangan ferrokinetik ko‘rsatkichlar orasida aniqlangan koeffitsentlar korrelyasiyasi keltirilgan. Jadvaldan ko‘rinib turibdiki, temir tanqisligi shakllangan, ya’ni temir tanqislik anemiyali shaxslarda o‘ziga xos korrelyasiya kuzatildi.

4-jadval

TTAga chalingan shaxslarning ferrokinetik ko‘rsatkichlari orasidagi korrelyasion koeffitsienti

	Fe	Tf	TTK	Ferritin
Fe	–	–0,880	+0,940	+0,352
Tf	–0,880	–	–0,810	–0,302
TTK	+0,940	–0,810	–	+0,296
Ferritin	+0,352	–0,302	+0,296	–

Ularda yuqori manfiy korrelyasiya zardob tarkibidagi transferrini miqdori bilan qon zardobi tarkibidagi temir orasida yuzaga keladi (r=-0,880), ya’ni kompleks tabiatga ega bo‘lgan gipoferrimiya TTA gipertransferrinemiyasining rivojlanishida paydo bo‘ladi. Yuqori musbat korrelyasiya qon zardobidagi temir bilan transferrinning temir bilan to‘yinish koeffitsenti orasida yuzaga keladi (r=+0,940). Yuqori manfiy korrelyasiya transferrin ko‘lami bilan transferrinning temir bilan to‘yinishi koeffitsenti orasida kuzatiladi (r=-0,810).

Manfiy korrelyasiya zardob transferrini bilan ferritin orasida (r=-0,302), ya’ni gipoferritinemiya gipertransferrinemiya bilan birga yuzaga kelishi kuzatiladi. Musbat korrelyasiyalar zardob ferritini bilan zardob temirining miqdori orasida kuzatildi (tegishlicha r=+0,352). Bu o‘z navbatida TTA rivojlanishidagi ko‘rsatkichlarning yagona xarakterida bo‘lishidan darak beradi.

Adabiyotlar

1. Steere AN, Byrne SL, Chasteen ND, Mason AB. Kinetics of iron release from transferrin bound to the transferrin receptor at endosomal pH. Biochim. Biophys. Acta. 2012 Mar; 1820(3):326-33.
2. Wally J, Buchanan SK. A structural comparison of human serum transferrin and human lactoferrin. Biometals. 2007 Jun; 20(3-4):249-62.
3. Dautry-Varsat A. Receptor-mediated endocytosis: the intracellular journey of transferrin and its receptor. Biochimie. 1986 Mar; 68(3):375-81.
4. Luck AN, Mason AB. Transferrin-mediated cellular iron delivery. Curr Top Membr. 2012; 69:3-35.
5. Hall DR, Hadden JM, Leonard GA, Bailey S, Neu M, Winn M, Lindley PF. The crystal and molecular structures of diferric porcine and rabbit serum transferrins at resolutions of 2.15 and 2.60 A, respectively. Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr. 2002 Jan; 58(Pt 1):70-80.
6. Tandara L, Salamunic I. Iron metabolism: current facts and future directions. Biochem Med (Zagreb). 2012; 22(3):311-28.
7. Калменов Г.Т., Бугланов А.А. Трансферрин в системе белков плазмы крови, некоторыеклинико-диагностические и фармацевтические аспекты//Инфекция Иммунитет и Фармакология.-2009.-№ 1.- С.15-21.
8. Шереметьев Н.Н., Мангуш Х.А., Бугланов А.А. Гетерогенность сывороточ-ного трансферрина и значение этого феномена для чувствительности тест-систем для диагностики железодефицитных состояний// Медицина и качество жизни.-2011.-№ 3.-С.49.

УДКЖ: 902 (575.1)

ЛАНДШАФТЫ ЗАРАФШАНСКИХ ГОР И ПРИЛЕГАЮЩИХ РАВНИН И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ РАЗВИТИЯ

Х.Журакулов, Д.Журакулова
Самаркандский государственный университет

Аннотация. На основе многолетних маршрутных ландшафтных съёмок и наблюдений за состоянием ландшафтов в различные сезоны года нами составлена крупно-масштабная ландшафтная карта Зарафшанских гор и прилегающих равнин. Кроме того, нами была составлена геоморфологическая карта междуречья Зарафшана и Кашкадарьи. Эти карты, основанные на материалах полевых работ и результатах анализа и обобщения литературных данных, послужили основой составления среднемасштабной ландшафтно-типологической карты. Характерной особенностью ландшафтов Зарафшашанских гор и прилегающих равнин является то, что развитие их подчинено географической зональности. По зональным особенностям ландшафты изучаемого района находятся в пустынной зоне. Междуречье Зарафшана и Кашкадарьи, как и остальные территории Юго-Западного Узбекистана, находится в южных широтах, отдельно на большом расстоянии от океанов и находится в обширном бессточном Арало-Каспийском бассейне.

Ключевые слова: ландшафт, зональность, орография, высотная контрастность рельеф, пространственная дифференциация, аридные ландшафты, антропогенная нагрузка, эрозионно-денудационной.

Zarafshon tog‘lari va oralig‘i tekisliklari landshaftlari va uning rivojlanish qonuniyatlari

Annotasiya. Ko‘p yillik landshaftlarni tasvirlash marshrutlari va kuzatishlar orqali asosida yilning turli davrlarida landshaftlarning holati bo‘yicha Zarafshon tog‘lari va tog‘ oralig‘i tekisliklarida katta masshtabli landshaft xaritasi tuzildi. Bundan tashqari biz tomondan Zarafshon va Qashqadaryo havzasining geomorfologik xaritasi yaratildi. Mazkur xaritalar dala tadqiqotlari, hamda maxsus adabiyotlar tahlili va umumlashtirish asosida o‘rta masshtabli landshaft tipologik xarita yaratishga asos bo‘ldi. Zarafshon tog‘lari va tog‘oldi tekisliklarida landshaftlarning shakllanishida va taraqqiy etish jarayonlari geografik zonallik qonuniyati asosida tarkib topgan. Zonallik xususiyatiga ko‘ra o‘rganilayotgan hudud cho‘l (arid) zonasiga kiradi. Zarafshon va Qashqadaryo havzasi, umuman Janubiy – G‘arbiy O‘zbekistonning Janubiy kengligida joylashgan bo‘lib u okeandan uzoq masofada bo‘lib, berk suvsiz Orol –Kasbiy havzasida joylashgan.

Kalit so‘zlar: landshaft, zonallik, oragrafiya, balandlik xilma-xilligi, relef, hududiy differenzasiya, arid landshaftlar, antropogen yuk, eroziya-denudasiya.

Landscape of Zrafshan mountains and adjacent plains and regularities of their development

Abstract. Based on long-term route landscape surveys and observations of the state of the landscape in different seasons of the year, we compiled a large-scale landscape map of the Zarafshan mountains and adjacent plains. In addition, we compiled a geomorphological map of the interfluves of Zarafshan and Kashkadarya. These maps, based on the materials of field work and the results of the analysis and synthesis of literature data, served as the basis for the compilation of a medium-scale landscape-typological map.

A characteristic feature of the landscape of the Zarafshashan mountains and adjacent plains is that their development is closely connected to geographical position. According to zonal features, the landscape of the studied area is in the desert zone. The interfluves of Zarafshan and Kashkadarya, like the rest territory of southwestern Uzbekistan, is located in the southern latitudes, separately at a great distance from the oceans, and is located in the vast drainage of Aral-Caspian basin.

Keywords: landscape, zoning, orography, altitudinal contrast of the relief, spatial differentiation, arid landscapes, anthropogenic load, erosion-denudation.

Введение

Ландшафты описываемого района с юго-востока замкнуты высокими горами, которые препятствуют проникновению тёплых и влажных воздушных масс. Вместе с тем территория данного района, как и остальная часть Юго-Западного Узбекистана, открыта с севера. Это способствует проникновению холодных воздушных масс. В результате этого в пределах исследуемого района формируется засушливый, резко континентальный климат с жарким летом и холодной зимой. Количество атмосферных осадков колеблется от 100 до 475 мм, из которых только 3-10% выпадает в летний период. Суточные и годовые амплитуды колебания температуры воздуха и почвы очень высокие. В тёплое полугодие, вследствие исключительной ясности неба, приток солнечной радиации настолько велик, что циркуляция атмосферы всецело подчинена этому фактору. Такие климатические условия способствуют широкому развитию аридных (пустынных и полупустынных) ландшафтов.

Сложность орографии и высотная контрастность рельефа, которые создают условия формирования местного климата, обусловливают видовую и пространственную дифференциацию ландшафтов. Изучение их позволяет более объективно реконструировать историю развития этих ландшафтов, без знания которой нельзя прогнозировать развитие ландшафтов в будущем. Изучение аридных ландшафтов имеет важное значение для естественных смежных наук (ботаники, почвоведения, зоологии и др.). Результаты, полученные при исследовании пустынных ландшафтов, могут быть успешно использованы при решении некоторых вопросов экологии, почвообразования, а также формирования отдельных экзогенных полезных ископаемых, генетически связанных с аридными условиями климата.

Цель и задачи

Практическое значение изучения пустынных ландшафтов связанно с тем, что аридные области являются единственными районами, производящими тонковолокнистые сорта хлопчатника, шелковичный кокон, субтропические косточковые и плодовые культуры, а также каракулевые смушки и так далее. В аридных районах имеются большие потенциальные возможности для расширения ареалов этих ценнейших культур. Кроме того, за последние годы антропогенная нагрузка на ландшафты аридных областей всё больше и больше увеличивается. Поэтому за последние годы интерес к изучению ландшафтов аридных областей резко возрастает. Именно изучая закономерности развития пустынных ландшафтов, мы можем давать научно обоснованные рекомендации по рациональному использованию этих ландшафтов. Для решения выше отмеченной задачи, необходимо в первую очередь картографирование ландшафтных комплексов, которое даёт нам возможность рассмотреть пространственное и временное размещение, развитие этих ландшафтов и на основе этого дать научно обоснованные рекомендации по рациональному использованию их.

Изучение Зарафшанских гор и прилегающих равнин показало, что ландшафты описываемого района подчинены зоне вертикальной поясности. Это связано, прежде всего, с тектоникой и рельефом данного района. Как показало изучение истории развитие рельефа междуречье Зарафшана и Кашкадарьи, здесь благодаря дифференцированным тектоническим движениям в неоген-четвертичное время горные массивы приобрели ярусное строение рельефа. В результате неотектонических движений в пределах описываемого района широкое развитие получили эрозионно-денудационные и эрозионно-аккумулятивные комплексы рельефа. В эрозионно-денудационном комплексе рельефа значительное место занимают глубоко расчленённые среднегорья и расчленённые низкогорья. В эрозионно-аккумулятивном комплексе выделяются предгорные, предгорно-равнинные и аллювиально-террасированные равнины. Всем этим комплексам свойственны специфические условия, почвы, растительность и животный мир. Так, например, в предгорье выпадает всего 125-177 мм осадков, здесь развиты светлые серозёмы с аридной растительностью. Коэффициент увлажнения равен 0,11-0,18 (табл. 1). В предгорно-наклонной равнине и аллювиально-террасированной равнине количество атмосферных осадков составляет 250-400 мм. Здесь развиты типичные и тёмные серозёмы. Коэффициент увлажнения - 0,15-0,20. В низкогорье атмосферные осадки достигают 400-500 мм. Почвы типичные и тёмные серозёмы, щебнистые. Развиты полынно-эфемеровая растительность и кустарники. В среднегорном поясе выпадает значительно больше атмосферных осадков, чем в низкогорном поясе. Здесь развита степная растительность, состоящая из пырея и типчака. На склонах гор растут арчёвые леса, развиты коричневые почвы. Коэффициент увлажнения - 0,28-0,35.

Таблица 1

Некоторые климатические показатели по характерным пунктам междуречья Зарафшана и Кашкадарьи

№	Метеостанции	Высота н.у.м. в м.	Сумма температур выше 10 ^{0}	Среднегодовое Количество осадков в мм	Коэффициент увлажнения
1	Каган	222	5000	125	0,11
2	Кармана	347	4906	177	0,18
3	Каттакурган	485	4606	262	0,21
4	Китаб	658	5006	545	0,54
5	Самарканд	695	4900	328	0,35
6	Ургут	995	4106	459	0,40
7	Аманкутан	1213	3820	900	0,84
8	Хазратбашир	1108	3850	600	0,70

Таким образом, очевидно, что вертикальная дифференциация рельефа, обусловленная тектоникой, привела к изменению климатических условий,почвенного покрова и растительности. Из этого вытекает закономерность о том, что ландшафтные комплексы изучаемого района подчинены законам вертикальной поясности рельефа.

Исследования показали, что в пределах бассейна Зарафшана и Кашкадарьи вертикальная дифференциация ландшафтов происходила в результате длительной истории развития. Исследованиями доказано, что в конце палеозоя и в начале мезозоя для Средней Азии был характерен тёплый субтропический климат, и он сохранился также во время палеогеновой трансгрессии [8]

В конце палеогена, в связи с общим поднятием территории Средней Азии, началось отступление эпиконтинентальных морей. По мере сокращения площади моря климат становился всё суше и континентальнее. В результате этого в палеогене и начале неогена северная часть Средней Азии (севернее 43° с. ш.) была покрыта тургайской флорой, а южная, куда входит междуречье Зарафшана и Кашкадарьи, низкорослыми субтропическими лесами с ксерофильными кустарниками-подлесками, напоминающими жестколистные леса современного Средиземноморья [6].

Довольно резкое изменение природных условий вновь происходило в неогене, в связи с возобновлением интенсивных горообразовательных процессов. В неогене установлены две крупные фазы тектонических движений. Первая началась в середине плиоцена. Во время неё хребты Чакылкалян и Каратепе поднимались над окружающей средой значительно - более 1000 м. С этого времени начал происходить процесс дифференциации природных условий, в результате чего начали формироваться различные ландшафты. Одновременно в предгорьях продолжалось накопление пролювиально-аллювиальных отложений. Таким образом, зарождение современных горных ландшафтов среднегорных хребтов Чакылкалян и Каратепе мы относим к середине плиоцена.

В плиоцене территория Средней Азии окончательно освободилась от морских вод, благодаря чему здесь начал формироваться континентальный климат с жарким летом и холодной зимой [8]. Такие климатические условия благоприятствовали усилению физического выветривания. В горах интенсивно шла денудация, в результате чего на выходах различных горных пород сформировался свой набор скульптурных форм рельефа. Во второй фазе тектонических движений, протекавшей в середине плиоцена, вместе с хребтом в поднятие частично были вовлечены и предгорья. Это даёт основание считать, что формирование предгорных ландшафтов местами началось с плиоцена. В результате усиливавшихся тектонических движений в начале четвертичного периода развивались, как области максимального поднятия Зирабулак-Зиадинских гор. Поэтому начало формирования низкогорных ландшафтов можно отнести к нижнечетвертичному времени. В средне-четвертичное время на предгорной равнине и верхних (3-4) террасах рек Зарафшан и Кашкадарья образовалась мощная толща лессовых пород. Начало формирование ландшафтов этих равнин можно отнести также к среднечетвертичному времени.

В современную (голоценовую) эпоху формировались нижние (1-2) террасы и поймы рек Зарафшан и Кашкадарья с тугайной растительностью. Надо отметить, что эпоха оледенения в горах Тянь-Шаня вообще и связанные с ней изменения климатических условий в частности отражались на компонентах ландшафтов. По мнению Е.П.Коровина [6] по окончании каждой эпохи оледенения в областях аккумуляции развивались растительные сообщества, напоминающие саванну. Следовательно, надо полагать, что в то время растительность междуречья Зарафшана и Кашкадарьи была гораздо богаче, чем теперь. Изменение климата в сторону аридизации привело к исчезновению представителей мезофильной флоры и распространению ксерофитов. С этого времени в пределах горного хребта начала формироваться степная, сухостепная, а в предгорных зонах полупустынная растительность.

Е.П.Коровин (1962) отмечает, что в связи с изменением климата в четвертичное время происходило экологическое расселение в составе лесной растительности[6]. При этом он устанавливает два ряда экологического расселения. В первый входят деревья и кустарники, требующие оптимально-влажных условий существования. К ним относятся некоторые широколиственные виды - клён (Acer), ясень (Fraxinus), тополь (Populus), яблоко (Malus), груша (Pyrus), берёза (Betula), а также грецкий орех (Juglans). Во второй ряд входят гораздо более ксерофитизированные формы кустарников и деревьев, как, например, некоторые мелколиственные виды клёна (Acer semenavii, A. turcomanicum), дикая вишня (Cerrasus verrucosa), кизильник (Cotoneaster racemiflora), миндаль (Amygdalus sninosema, A. bucharen) и другие.

Междуречье Зарафшана и Кашкадарьи с древнейших времён было заселено человеком. Следы первобытного человека найдены в районе парка-озера в центре города Самарканда и в районе пещеры Аманкутан. Этих древних людей Д. Л. Лев (1960) относит к палеолиту [9]. Конечно, в те далёкие времена численность населения была небольшой и не могла оказать сколько-нибудь заметного влияния на окружающую природу. Естественно, что испокон веков местное население вырубало деревья и кустар-ники для своих хозяйственных нужд, а также выпасало скот на пастбищах. Несмотря на примитивные формы хозяйства, численность населения постоянно росла, в результате чего роль антропогенного фактора в развитии ландшафтов в западной части Зарафшанского хребта становилась всё более ощутимой. Судя по отдельным фактам, ещё сравнительно недавно, горная и предгорная части Узбекистана были покрыты довольно богатой древесно-кустарниковой растительностью. По описанию П.Скварского, в 30-50-х годах прошлого столетия в северном предгорье Туркестанского хребта ещё имелись значительные заросли миндаля, фисташки и др.

На основании изучения растительности бассейна реки Зарафшан геоботаник К.З.Закиров (1958) также пришёл к заключению, что естественные мелкие насаждения ещё были широко распространены не только в горах, но и в предгорных районах Средней Азии [5]. Из сказанного выше можно сделать вывод, что ещё не так давно предгорье междуречья Зарафшана и Кашкадарьи также было покрыто зарослями кустарников и деревьев. По словам очевидцев, ещё в 30-е годы склоны Чупанаты были покрыты кустарниковой растительностью больше, чем в настоящее время.

Наиболее сильное хозяйственное воздействие человек оказывает на ландшафты в последние годы. В предгорьях и долинах описываемого района в результате орошения полей возникли целые орошаемые поля. Часть предгорных равнин используется под богарное земледелие. В низкогорьях, в результате вырубки кустарников, они остались лишь на небольших участках. Однако и они беспощадно продолжают вырубаться. Кроме вырубки, бессистемный выпас скота также оказывает большое влияние на изменение естественной растительности. В настоящее время около 70% площади горных систем изучаемого района, а также значительная часть предгорных равнин находится под выпасом. На этих участках естественная растительность в различной степени деградирована.

Вырубка древесных и кустарниковых пород, бессистемный выпас и распашка привели к тому, что сейчас около 90 % земель района подвергается почвенному смыву. Последствием этого явилось уменьшение воды в саях и полное высыхание родников, а также водотоков, действующих ранее. Такое явление особенно хорошо видно в низкогорных ландшафтах Зирабулак-Зиадинских гор.

Таким образом, современный облик как горных, так и предгорных ландшафтов междуречья Зарафшана и Кашкадарьи в значительной мере является продуктом исторического периода, с которым связано формирование таких черт, как малая лесистость, деградация естественной травянистой растительности, усиленное развитие плоскостной и линейной эрозии, уменьшение сточных вод в саях, высыхание отдельных родников, саев и так далее.

Надо отметить, что в междуречье бассейнов Зарафшана и Кашкадарьи в результате тектонических движений началась высотная дифференциация рельефа и вслед за ним остальных компонентов ландшафта (климата, почв, растительности и животного мира). В результате формировалась вертикальная дифференциация ландшафтов. Большое влияние на дифференциацию горных ландшафтов описываемого района оказывает экспозиция склонов. Благодаря широтному простиранию, главные склоны хребтов междуречья Зарафшана и Кашкадарьи ориентированы на север и юг. По совокупности природных условий наибольшие различия наблюдаются на главных склонах хребта - на южном и северном. Огромное влияние экспозиции на дифференциацию ландшафтов отмечено многими исследователями, работавшими в горных районах Средней Азии Степанов 1967 [7].

Сведения по стационарному изучению почв северного и южного склонов имеются только в работе И.Н.Степанова (1967) [7]. По его данным, природные различия северного и южного склонов очень велики. Так, например, содержание гумуса в 0-10 см слоя на склоне северной экспозиции (на высоте 1800 м н.у.м.) составляет 10%, на той же высоте, но на противоположном склоне - 4,5%. Разница влажности почв этих склонов на абсолютной высоте 800-1700 м составляет 3-5%, а ещё выше 8-27%. Различия температур на поверхности почв северного и южного склонов в среднегорье составляет 8-11°, в высокогорье ещё выше. Среднее проективное покрытие на склонах северной экспозиции составляет 70-90%, на противоположном -30-60%.

В горных массивах западной части Зарафшанского хребта такое стационарное наблюдение не проводилось. Но мы можем отметить, что ландшафты в среднегорной зоне на южных склонах расположены выше, чем на северных. Ландшафты на южных склонах имеют более засушливый характер. Растительность имеет разреженный характер.

Кроме того, в междуречье Зарафшана и Кашкадарьи в формировании и развитии отдельных ландшафтов барьерная роль горных ландшафтов, огромна. О роли барьерных склонов в формировании ландшафтов на примере Урала и Алтая было показано Ф.Н. Мильковым (1967) [10]. В условиях Средней Азии А.А. Абдулкасимовым (1983, 1990) [2]. В пределах междуречья Зарафшана и Кашкадарьи роль барьерного рельефа в формировании ландшафтов мы можем увидеть на примере Кашкадарьинской долины. Эта долина с севера ограждена Каратепинским и Чакылкалянским хребтами. Эти горные массивы, ограждая с севера долины, препятствуют проникновению холодных воздушных масс. В результате этого Кашкадарьинская долина является теплей, чем Зарафшанская. Так, например, если среднегодовая температура в средней части Зарафшанской долины составляет 13,4° (Самарканд), то в Кашкадарьинской долине она равна 14,8° (Китаб). Сумма положительных температур выше 10° в Самарканде составляет 4300°, а в Китабе значительно больше - 4700° . Дата перехода среднесуточных температур выше 10° в Самарканде соответствует 27 марта, тогда как в Китабе она соответствует 14 марта. В связи с высокими термическими ресурсами в Кашкадарьинской долине выращивают тонковолокнистые сорта хлопка, в Самарканде - средневолокнистые.

Выводы

Исходя из этого, можно отметить, что территориальная и высотная дифференциация ландшафтов междуречья Зарафшана и Кашкадарьи - продукт воздействия на них рельефа, на основе чего развивались различные экономические условия, то есть местный гидротермический режим, литогенез и почвообразование. Развитие рельефа и процессов морфогенеза зависело от характера геологического строения, новейших тектонических движений и литологии пород.

Высотные зоны рельефа, которые формировались на фоне аридной обстановки с раннего плиоцена, способствовали образованию вертикальных ландшафтных зон с чётко выраженными и закономерно обусловленными границами (верхними и нижними). В связи с экспозицией, крутизной и расчленённостью склонов границы отдельных ландшафтных зон меняются, и одна структура ландшафта сменяется другой. Но всё это не вносило коренных изменений в структуру и строение закономерно обусловленных вертикальных ландшафтных зон.

Приведённое выше подтверждает правильность точки зрения Н.А.Гвоздецкого (1963) что "зональность климатическая, биографическая и почвенная, вызванная изменением по высоте соотношения тепла и влаги, должна быть совмещена с зональностью геоморфологической" [4]. Под высотными ландшафтными зонами в данном случае мы подразумеваем часть горных склонов, различающихся возрастом рельефа, его высотой и строением, гидротермическим режимом, характером растительности, почв. Такая же трактовка высотных ландшафтных зон приведена в последующих работах Н.А.Гвоздецкого по горным областям Средней Азии и Кавказа.

Литература

1. Абдужаббаров М. А. Карст Южного Узбекистана. – Ташкент: Фан. 1990. -112с.
2. Абдулкасимов А.А. Проблемы изучения межгорно-котловинных ландшафтов Средней Азии . - Ташкент: Фан, 1983. - 130с
3. Алибеков Л.А. Ландшафты и типы земель Зарафшанских гор и прилегающих равнин. – Ташкент: Фан. 1983. - 145с
4. Гвоздецкий Н.А. О высотной зональности как основной закономерности ландшафтной дифференциации горных стран. // Вопросы ландшафтоведения. - Алма-Ата, 1963.-45с.
5. Закиров К.З. Материалы о флоре бассейна реки Зарафшан, распределение видов растений по биогеоценозам. //Труды УзГУ, нов. Сер., вып. 89. Ботаника. - Самарканд, 1958.-207с
6. Коровин Е.П. Растительность Средней Азии и Казахстана. т. 2. -Ташкент, 1962. -547с.
7. Степанов И.И. Об асимметричном развитии почв на склонах северной и южной экспозиции в Западном Тянь-Шане. // Почвоведение. 1967. № 2.-96с
8. Фёдорович Б.А. Вопросы палеогеографии равнин Средней Азии. // Проблемы палеогеографии четвертичного периода, труды ИГ АН СССР, вып. 37, М. - Л., 1946.-135с
9. Лев Д.Н. Стоянки древнего человека. // Природа, 1960, № 8.-15с
10. Мильков Ф.Н. Основные проблемы физической географии. – М.: Высшая школа, 1967.-251с
11. Преображенский В.С. Ландшафтные исследования. - М.: Наука, 1966. - 127с

UDK: 551,2 (575,1)

O‘RTA OSIYO CHO‘L LANDSHAFTLARI VA ULARNING BARQAROR RIVOJLANISHI

A.A.Abdulqosimov, E.B.Ulug‘murodov
Samarqand davlat universiteti
E-mail: elsamo8999@mail.ru

Annotatsiya. Maqolada O‘rta Osiyo cho‘l landshaftlarining geografik tarqalishi, Turon pasttekisligida o‘zining tabiiy chegarasiga ega bo‘lgan geografik o‘rni, Orol dengizining akvatoriyasini yillar davomida qisqarib borishi, ikki qismga bo‘linish jarayoni e’tirof etilgan.

Kalit so‘zlar: cho‘l landshaftlari, barqaror rivojlanish, Orol dengizi suvining qurib borishi, taqir yerlarning paydo bo‘lishi.

Пустынные ландшафты средней азии и их устойчивое развитие

Аннотация. В статье излагается географическое распространение пустинных ландшафтов в Средней Азии, географическое расположение Туранской низменности, которая имеет свою природную границу.

Ключевые слова: устойчивое развитие пустынных ландшафтов, высыхание воды Аральского моря, устойчивое развитие такырных земель.

Desert landscapes of central asia and theirsustainable development.

Abstract. The article outlines the geographical distribution of desert landscapes in Central Asia, the geographical location of the Turan lowland, which has its own natural border.

Keywords: sustainable desert landscapes, drying of the Aral Sea water sustainable development of takir lands.

Krish

Yevrosiyo materigini tabiiy geografik rayonlantirishda Turon pasttekisligi alohida mustaqil oʻzining chegarasiga ega boʻlgan tabiiy geografik oʻlkani tashkil etadi. Uning tarkibida mavjud boʻlgan Orol dengizining akvatoriyasi 1960 yilga qadar 66,1 ming kv.km ni, orollari bilan birga 68321 kv. km ni, uzunligi 414 km ni, eng keng joyi 292 km ni tashkil etgan. Suv sathi 53,4 m, suvning oʻrtacha shoʻrligi 11-12 %o , suv hajmi 1062 km^3 boʻlgan. 1974 yilga kelib suv sathi 51 m gacha pasaygan. 2000 yilda suv sathi 20 m gacha pasayib, maydoni 23,3 ming kv. km ga qisqargan. Buning oqibatida Orol dengizining suv hajmi 162 km^3 gacha kamayib, suvining shoʻrligi 77 % ga koʻtarilgan.

Asosiy qism

Keyingi yillarda Orol dengizining suv hajmi va maydoni dinamik ravishda qisqarib borib, arid iqlim sharoitida ikki qismga boʻlinib ketadi. Natijada Turon pasttekisligi choʻl landshaftlari doirasida ikkita Orol koʻli vujudga keladi. Bular Katta Orol koʻli va Kichik Orol koʻli deb ataladi. Orol dengizining qurib borishi natijasida uning oʻrnini Orolboʻyi shoʻrxok va qumoq choʻl landshaftlari egallay boshladi. 1960-yilgacha Orol dengizi akvatoriyasi egallab yotgan suvli landshaft komplekslarining maydoni asta-sekin qisqarib, ularning oʻrnida shoʻrxok, qumoq, taqir yerlar, qumli barxanlar va boshqa rang-barang landshaft komplekslari barqaror rivojlanib boradi. Bunday vaziyatning barqaror dinamik rivojlanib borishiga qurgʻoqchil arid iqlim sharoiti bilan bir qatorda antropogen omillarning ham ijobiy ta’siri nihoyat darajada katta boʻlgan.

Oʻrta Osiyo tabiiy geografik oʻlkasining eng yirik daryolari boʻlgan Amudaryo bilan Sirdaryoning joʻshqin suvlari agrolandshaftlarni, shahar va qishloqlarni, Akay Sitilarni, baliq oʻrchitadigan minglab havzalarni, sholikor massivlarni suv bilan ta’minlashda keng foydalaniladi. Hayotga tatbiq etilayotgan jarayonlar oqibatida Orol dengizini suv bilan ta’minlashga imkon boʻlmay qoldi. Bunday holat Orol dengizining suv balansiga katta salbiy darajadagi ta’sir koʻrsata boshladi. Mazkur regionning arid iqlimli sharoitida atmosferadan tushadigan yogʻin miqdori 100 mm atrofida boʻlib, sobiq Orol dengizini suv bilan ta’minlashga imkoni boʻlmay qoldi.

Turon pasttekisligi choʻl landshaftlarining dinamik oʻzgarishi shundan iboratki, 1960-yillarga qadar uning maydonini 66,1 ming kvadrat kilometri Orol dengizining suv landshaftlari bilan band boʻlgan. 2000-yilga kelib Orolning suv sathi 20 m gacha pasayib, maydoni 23,3 ming kvadrat kilometrga qisqargan. Natijada uning maydoni dinamik oʻzgarish jarayonidan keyin 42,8 ming kvadrat kilometrga teng boʻlgan. Keyinchalik 23,3 ming kvadrat kilometrni egallab yotgan suvlik landshaftlar oʻrnini rang-barang choʻl landshaftlari - qumli massivlar, shoʻrxok yerlar, pastqam botiq joylarni orollar shaklidagi toʻqay landshaftlar va qisman taqirlar egallab olgan.

Orol dengizi suvining qurib qolishi oqibatida mazkur regionning dastlabki tabiiy geografik sharoiti dinamik ravishda oʻzgarib borib, arid kontinental iqlim sharoitiga moslashgan choʻl landshaft komplekslarini rivojlantirib, mahalliy bioekologik va geoekologik vaziyatlarni shakllantiradi. 1961 yildan 1992-yilgacha, ya’ni 31 yil davomida Orol dengizining 759 km^3 suvi parlanib ketishi oqibatida uning qirgʻoqlari 50-100 km masofagacha chekinib, suvdan ozod boʻlgan yerlarda qumoq, shoʻrxok va qisman taqir landshaft komplekslari barqaror rivojlanish faoliyatini davom ettirdi.

Oʻrta Osiyo choʻl landshaftlarining barqaror rivojlanishiga Orol dengizi suvining qurib qolishi va uning oʻrnida choʻl landshaftlarining tarkib topishini misol qilib koʻrsatish mumkin. Orol dengizining akvatoriyasi uzoq yillar davomida 66,2 ming kvadrat kilometrni tashkil etib kelgan boʻlsa, soʻnggi paytlarda tabiiy va antropogen omillar ta’sirida suv balansida salbiy oʻzgarishlar sodir boʻla boshlaydi. Sirdaryoning suvi Chordara suv omboriga va Aydarkoʻl koʻliga quyilishi oqibatida Orol dengizini suv bilan ta’minlab ololmaydi. Shuning uchun Orol dengizidan parlanayotgan suv miqdori unga quyilayotgan suv miqdoridan bir necha marotaba kam bo‘ladi. Bunday davom etayotgan jarayonlar Orol dengizining qurib qolishiga asosiy sabablardan biri bo‘lgan. Mazkur jarayonlarning faolligi cho‘l landshaftlarining barqaror rivojlanishiga bioekologik va geoekologik muhitlar yaratib bergan.

Arid iqlim sharoitida vujudga kelgan dinamik ravishda barqaror rivojlanayotgan cho‘l landshaftlari materiklarning ichki qismlarida, okean va dengiz sohillarida, yirik tog‘oralig‘i botiqlarida, orografik to‘siqlarda, baland tog‘ va platolarda keng tarqalgan. Cho‘l landshaftlarining asosiy qismi subtropik, tropik va mo‘‘tadil mintaqalarga to‘g‘ri keladi. Cho‘l landshaftlari muayyan zonal, regional va paradinamik xususiyatlari bilan ajralib turuvchi. O‘zining alohida shakllangan ekologik sharoiti bilan yashovchi qonuniyatlariga, rivojlanish va degradatsiyalanish jarayonlarida o‘ziga xos xususiyatlariga, dinamik o‘zgarish shakllariga ega bo‘lgan tabiiy geografik hosiladir.

Cho‘l landshaftlarining vujudga kelishi, shakllanishi va barqaror rivojlanishida, ularning makon va zamonda geografik tarqalishida bir necha omillar yetakchi rol o‘ynaydi. Bular landshaft sferasining zonalligi, issiqlik va namlikning notekis taqsimlanishi, orografik to‘siqlar, subtropik kengliklarda yil davomida atmosfera bosimining hukmronligi, sovuq dengiz oqimlarining materik sohillariga ta’siri va boshqalardir.

Shuni e’tirof etish joizki, Yevrosiyo va boshqa materiklarning ichki tekislik qismlarida vujudga kelgan cho‘l landshaftlarining aksariyati geografik zonallik qonuniyatining mahsulidir. Tog‘ sistemalari va tog‘oralig‘i botiqlaridagi cho‘l landshaftlari (Saydam, Issiqko‘l, Farg‘ona, Surxondaryo botiqlaridagi cho‘llar, Tibet tog‘ligi va Pomir tog‘idagi cho‘llar) orografik to‘siqlar tufayli vujudga kelgan cho‘l landshaftlaridir.

Materiklarda landshaft zonalarining dengiz va kontinental spektrlari mavjud bo‘lganidek, cho‘l landshaftlarining ham o‘ziga xos dengiz va kontinental spektrlari mavjud. Materiklarining tekislik qismlaridagi mo‘‘tadil cho‘l, subtropik cho‘l va tropik cho‘l landshaftlari kontinental spektrni tashkil etsa, materik sohillarida sovuq dengiz oqimlari ta’sirida vujudga kelgan cho‘l mintaqalari dengiz spektrini tashkil etadi. Sovuq dengiz oqimlari ta’sirida hosil bo‘lgan cho‘llarga Atakama va Namib cho‘llari kiradi. Atakama cho‘li Janubiy Amerikaning g‘arbida Tinch okean sohili bo‘ylab 22^0-27^0 j.k. oralig‘ida qariyb 1000 km masofaga cho‘zilgan. U qirg‘oq cho‘llari tipiga kirib, subtropik antitsiklon ta’sirida vujudga kelgan. Iqlimi tropik passatli, sovuq Peru oqimi tufayli nisbatan salqinroq, cho‘lning sohil qismida yanvarning o‘rtacha harorati $+19^0$, $+20^0$ S, iyulniki $+13^0$, $+14^0$ S. O‘rtacha yillik yog‘in miqdori 50 mm dan 80 mm gacha, biroq yog‘in har yili ham kuzatilavermaydi. Lekin havoning nisbiy namligi qish va bahor oylarida 78-82 % gacha, bulutlilik 85% gacha yetadi. Cho‘l hududi uchun tumanlar va mayda namlik tomchilari xarakterli. Atakamaning katta qismi harakatdagi qumli cho‘l va sho‘rxok cho‘l landshaftlari bilan band, ammo o‘simliklar nihoyatda kam uchraydi. Shuning uchun Atakama cho‘li dunyodagi eng quruq cho‘llardan biri hisoblanadi [3].

Shuni ta’kidlab o‘tish maqsadga muvofiqki, olimlar o‘rtasida hozirga qadar “cho‘l” atamasi bilan “arid” atamasini tushunishda mutanosiblik yo‘q. Ma’lumki, cho‘l landshaftlarining aridlik (qurg‘ochilik) darajasi hamma yerda bir xil emas. Shuni e’tiborga olib A.G.Boboev va boshqalar (1986) arid yerlarni aridlik (qurg‘oqchilik) darajasiga qarab ekstraarid (o‘ta qurg‘ochil, doimiy qurg‘oqchilik ehtimoli 75-100%), arid (qurg‘oqchil, 50-75%) va chalaarid (chala qurg‘oqchil, 20-40%) yerlarga bo‘lishadi. Cho‘l atamasining mazmuni esa cho‘l landshaftlarining asosiy mohiyatini, ularning zonal va tipologik xususiyatlarini belgilaydi. Masalan, O‘rta Osiyoning cho‘l landshaft zonasi ichki zonal farqlariga ko‘ra shimoliy cho‘l, o‘rta yoki tipik cho‘l va janubiy cho‘lga bo‘linadi. Cho‘l landshaftlari tipologik xususiyatlariga ko‘ra qumli cho‘l, toshloq cho‘l, lyossli cho‘l, gilli cho‘l, sho‘rxok cho‘l, taqirli cho‘l kabilarga bo‘linadi. SHunday ekan, O‘rta Osiyoning eng katta cho‘llaridan hisoblangan, Turon pasttekisligining asosiy qismini egallab yotgan Qizilqum va Qoraqum cho‘llari ham arid landshaftlar guruhiga kiradi [1].

Qizilqum cho‘li O‘rta Osiyoning arid iqlimli ichki berk havzasida, Amudaryo bilan Sirdaryoning oralig‘ida joylashgan. Uning eng keng joyi shimoldan janubga qarab Jusali-Farob meridianida 650 km masofaga, g‘arbdan sharqqa qarab 600 km masofaga cho‘zilgan. Maydoni 300 ming kv. km ni tashkil etadi. Bu ko‘rsatkich Markaziy Osiyodagi Gobi cho‘lidan 3 marta, Afrikaning shimoliy qismida joylashgan Sahroi Kabir cho‘lidan 20 marta kichikroqdir.

Qizilqumning hozirgi arid landshaftlarining vujudga kelishi, shakllanishi va rivojlanishida hududning geologik tuzilishi, litologik tarkibi, tektonik strukturasi va relef shakllari asosiy indikatorlar vazifasini bajaradi. Turon plitasi va cho‘l landshaftlari poydevorini tarkib topishida paleozoy, mezozoy va kaynozoyning kristall va cho‘kindi jinslari faol ishtirok etadi. Qizilqumning katta qismida kaynozoy yotqiziqlari va ularning litologik tuzilishi asosida vujudga kelgan arid landshaft komplekslari hukmronlik qiladi. Paleogen davrida Qizilqumning aksariyat maydoni suv landshaftlari bilan band boʻlgan. Neogenda suv havzasi yangi tektonik harakatlar natijasida kontinental rejim bilan almashinadi. Neogenning kontinental sharoitida vujudga kelgan choʻkindi jinslari orasida qumoq-alevrolitlar koʻpchilikni tashkil etadi. Shunday qilib paleogen va neogen davrlarining barcha turdagi yotqiziqlari Qizilqumning rang-barang arid geosistemalarini shakllanishida landshaft hosil qiluvchi litologik indikator rolini oʻynagan.

Qizilqum choʻlining hozirgi landshaftlarini shakllanishiga toʻrtlamchi (antropogen) davr yotqiziqlarining ta'siri nihoyatda katta. Bu yotqiziqlar keng tarqalgan boʻlib, ular oldingi davr yotqiziqlarini yupqa qatlam hosil qilib qoplab olgan. Qizilqumning yer yuzasini tuzilishi, kontinental iqlim sharoiti bilan bogʻliq ravishda uzoq davom etgan tabiiy geografik jarayonlar natijasida yotqiziqlarning delyuvial, elyuvial, prolyuvial, allyuvial va genetik tiplari shakllangan. Ular ham arid landshaftlarning paydo boʻlishida tabiiy omil sifatida ishtirok etadi. Choʻl landshaftlarining shaklllanib, dinamik rivojlanib borishida hozirga qadar ham davom etib kelayotgan yangi tektonik harakatlar alohida oʻrin egallaydi. Mazkur regionning faqat hozirgi relef shakllarigina emas, balki eol qumli tekislik, past togʻ, berk botiq shoʻrxok, prolyuvial tekislik, allyuvial va boshqa turdagi arid landshaftlar ham yangi tektonik harakatlar ta'sirida rivojlanib, oʻzining hozirgi qiyofasiga va strukturasiga ega boʻlgan.

Xulosa

Shunday qilib, Qizilqum choʻlining allyuvial qum qatlamlari arid iqlim sharoitida tez-tez takrorlanib turadigan shamollar yordamida qayta ishlanib, dastlab gryadali, gryadali-doʻng va barxan eol qum relef shakllari paydo boʻlgan, keyinchalik arid iqlim va ekologik sharoitga moslashgan biokomponentlar vujudga kelib eol qumli choʻl landshaftlari shakllangan. Paleozoy togʻ etaklaridagi prolyuvial, allyuvial-prolyuvial yotqiziqlardan tashkil topgan qiya tekisliklarda togʻoldi prolyuvial tekislik choʻl landshaftlari rivoj topdi. Markaziy Qizilqumda keng tarqalgan past togʻlardan litogen arid landshaftlarni shakllanishi bilan birga balandligi 800-900 m dan yuqori koʻtarilgan togʻ tepalari arid landshaftlarning vertikal zonal differensiatsiyalanishi ham sodir boʻladi. Sirdaryoning qadimgi tarmoqlari boʻlgan Quvondaryo va Janadaryolarning quruq oʻzanlari atrofidagi gilli allyuvial tekisliklarda gilli choʻl landshaftlari yaxshi rivojlangan. Qizilqumda keng tarqalgan Mingbuloq, Oyoqogʻitma, Qoraxotin, Mullali va boshqa berk botiqlarning litologik poydevori tuzga boy boʻlgan yotqiziqlardan tashkil topganligi sababli bu yerda shoʻrxok (xemogen) choʻl landshaftlari hukmronlik qiladi.

Oʻrta Osiyo tabiiy geografik oʻlkasida choʻl landshaftlarining barqaror rivojlanishiga Orol dengizi suvining qurib qolishi va uning oʻrnida choʻl landshaftlarining tarkib topishini misol qilib koʻrsatish maqsadga muvofiqdir.

Adabiyotlar

1. Abdulqosimov A.A., Abbosov S.B. Choʻllarning vujudga kelishi, shakllanishi va geografik tarqalishi. // Oʻzbekiston Geografiya jamiyati axboroti. 28-jild. – Toshkent, 2007. –B. 6-10.
2. Бабаев А.Г. и др. Пустыни. Природа мира. – М.: Мысль, 1986. -318 с.
3. Лукашова Е.Н. Южная Америка. – М.: Учпедгиз, 1958. -467 с.
4. Олейников И.Н. Краткая географическая энциклопедия. Т.3. –М., 1962.
5. Петров М.П. Пустыни земного шара. –Л.: Наука, 1973. -435 с.

УДК: 91(575.141)

РЕГИОНАЛЬНЫЕ ТИПЫ И РАЙОНИРОВАНИЕ РАССЕЛЕНИЯ САМАРКАНДСКОЙ ОБЛАСТИ

М.А.Кадиров
Самаркандский государственный университет
E-mail: kadirovmurodillo1965@gmail.com

Аннотация. В статье рассматриваются региональные типы и районирование расселения Самаркандской области. Территория области выделяется на оазисный, горный, пустынный и пригородный типы расселения. Эти типы расселения анализируется и приводится выводы.

Ключевые слова: региональные типы, расселения, оазисный, горный, пустынный, пригородный, городская агломерация, гидрографическая сеть, транспортная сеть, плотность населения.

Samarqand viloyatida aholi joylashuvining hududiy tiplari va rayonlashtirilishi

Annotatsiya. Maqolada Samarqand viloyati aholi joylashuvining hududiy tiplari va rayonlashtirilishi koʻrib chiqilgan. Viloyat hududi aholi joylashuvi voha, togʻ, choʻl va shahar atrofi tiplariga ajratilgan. Aholi joylashuvining bu tiplari oʻrganilib, tahlil qilingan va xulosalar keltirilgan.

Kalit soʻzlar: hududiy tiplar, aholi joylashuvi, voha, togʻ, choʻl, shahar atrofi, shahar aglomeratsiyasi, gidrografik toʻr, transport toʻri, aholi zichligi.

Regional types and zoning of resettlement of samarkand region

Abstract. The article discusses the regional types and zoning of the settlement of the Samarkand region. The territory of the region is allocated to oasis, mountain, desert and suburban types of settlement. These types of settlement are analyzed and conclusions are drawn.

Keywords: regional types, settlements, oasis, mountain, desert, suburban, urban agglomeration, hydrographic network, transport network, population density.

Введение

В географической науке концепция районирования занимает центральное положение. Это по существу является важным атрибутом /свойством/ и специфической особенностью любого географического исследования. Немаловажное научное значение и практическое оно имеет и в географическом изучении населения [1].

Городские агломерации и другие групповые формы расселения также являются своеобразными районами размещения населения. Но в данном случае районирование основывается на характере расселения и, поэтому выделенные групповые формы представляют собой реальные/конкретные/ районы расселения, которые, однако, образуют дискретную систему, т.е. не охватывают всю территорию.

В принципе имеются и другие подходы к районированию расселения. Это определяется базовыми принципами районирования. Так, если исходит из определяющей роли размещения производства, то основываясь на природно-хозяйственную специализацию различных частей территории, можно выделить региональные типы расселения. Такие типы или районы являются “сплошными и будут включать всю территорию, независимо от того, имеются ли там населенные пункты, или их нет. Что же касается городских агломераций и других каркасно-узловых элементов или систем расселения, то они образуют материальную основу-костяк региональных, типов [2].

Основная часть

С учетом вышесказанного, на территории Самаркандской области можно выделить следующие основные региональные типы расселения:

Расселение в оазисах поливного земледелия. В оазисных районах на базе поливного земледелия и обрабатывающей промышленности сложилась сравнительно развитые формы расселения. Размещение поселений в оазисном типе расселения в основным связано не только с наличием поливных земель, но и с построением ирригационно-мелиоративной сети. Именно поэтому наиболее крупные населенные пункты этого типа локализуются и привязаны к относительно крупным каналам. Здесь природно-географические условия благоприятны для размещения населения и производства. Оазисная система расселения характерна для многих районов области, однако, особенно четко выражена она в Акдарьинском, Самаркандском, Тайлякском, Джамбайском, Иштыханском, Каттакурганском и Пастдаргомском районах.

В аридных условиях в формировании и развитии оазисной системы расселения и производства важную роль играют реки и ирригационные каналы. Оазисы считаются главными ареалами территориальной организации производства и населения Самаркандской области, где на базе земельно-водных ресурсов развиты трудоемкие отрасли хозяйства, сложилась высокая плотность населения и людность населенных пунктов [8].

В Самаркандской области на начало 2015 г. было 252,7 тыс.га поливных земель. Среди районов этот показатель наиболее высок в Джамбайском, Каттакурганском, Иштыханском районах.

Оазисы, как правило, характеризуются высокой плотностью населенных мест. Так, например, в выделенных районах в среднем на 100 кв.км приходится 29,6 СНП, средняя людность которых составляет 1000 чел. Как видно, здесь имеются предпосылки для формирования локальных систем расселения.

Важным компонентом оазисов являются не только поливные земли, но и источники орошения. В рассматриваемых районах построена сеть ирригационных сооружений: водохранилища - Каттакурганское, Хишравское, каналы – Даргом, Янгиарык, Булунгур, Сиаб и т.д. Наиболее крупными из них считаются Каттакурганское водохранилище и канал Даргом. Именно вдоль них или в зоне их непосредственного влияния находятся такие крупные пункты, как Каттакурганское водохранилище, городской поселок Хишрав, кишлак Даштсухта на канале Даргом и др. В последние годы на базе освоения и заселения новых территорий расширяется оазисное расселение, что особенно заметно в Самаркандском районе, в зоне влияния Даргомского и Янгиарыкского каналов.

Таблица 1

Региональные типы расселения Самаркандской области /2019г/

№	Типы расселения	Площадь, кв.км	Население, тыс. чел.	Плотность населения на 1 кв.км, чел.
1	оазисный	5867,5	2424,4	413,1
2	горный	4730,8	629,5	133,0
3	пустынный	6381,2	500,1	78,4
4	пригородный	2662,4	1148,8	431,5

Как показывает таблица 1 оазисный тип расселения занимает 36% территории области, где проживает 63 % всего населения и плотность населения составляет более 413,1 чел. на 1 кв.км. В формировании системы расселения большое влияние оказывают влияние прежде всего природно-территориальная общность, единая гидрографическая и транспортная сеть, взаимосвязанная экономика и высокая плотность населенных пунктов. В этом же районе расселения в связи с благоприятными социально-экономическими условиями сложилась и развивается Самаркандская агломерация и Каттакурганская локальная группа поселений.

Оазисная система расселения Самаркандской области, хотя имеет много общего с аналогичными районами /или ареалами/ расселения населения Средней Азии, по своему масштабу и конфигурации несколько отличается от последних. Так, например, в классическом районе - Ферганской долине или в Туркменистане оазисы представляют собой узколокальные системы поливного земледелия и размещения населения в основном на конусе выноса мелких реки саев, которые зачастую полностью забираются на орошение. У нас же притоки Зарафшана доходят до главной реки и, оазисы сложились как в бассейне этих притоков, так и по берегам самой реки Зарафшан /напомним, что е Ферганской долине, непосредственно поблизости Сырдарьи, плотность населения очень низкая [6].

Таким образом, оазисные участки в Самаркандской области формировались не только в предгорной части, у выхода рек /саев/ из горных хребтов, но и равнинных районах. Например, Каттакурганский, Иштыханский, Нарпайский, Пахтачийский районы расположены в основном в низменной части , а Самаркандский, Тайляксий, Пастдаргомский, Джамбайский и Булунгурский - занимают предгорные территории. Общими, для них является возделывание трудоемких и водоемких сельскохозяйственных культур. Так, Акдарьинский, Пайарыкский, Иштыханский и некоторые другие районы специализируются на хлопководстве, Самаркандский, Тайлякский - на предгорном хозяйстве овощеводство и картофелеводство/., Булунгурский -садоводстве и виноградарстве.

К типу расселения в горных районах входят Ургутский и : Кошрабадский районы. Расселение в Кошрабадском; районе в связи с отсутствием условий для больших массивов земледелия и расселения населения, а также сложного рельефа и малоразвитой сети транспорта характеризуется низкой плотностью размещения населения и населенных пунктов. Правда, Ургутский район, хотя и географически входит в состав горных территорий /он занимает часть Зарафшанского хребта, но он несколько отличается по степени хозяйственной особенности. Именно поэтому здесь уровень заселенности территории высокий: средняя плотность населения составляет 446,3 чел. на 1 кв км.

Кошрабадский район, который занимает часть территории Нуратинского и Бетактауского хребтов, отличается типичными редкоочаговым типом размещения производства и расселения населения, В районе развивается в основном животноводство /мясо-шерстное направление/, а размеры поливных земель здесь не очень велики - 890 га или 2,7% от всех сельскохозяйственных угодий. Все это обусловливает сравнительно низкий уровень хозяйственной освоенности территории и плотности размещения населения.

В целом же в этих двух районах, входящих в состав горных территорий, проживает 629,5 тыс. чел. Уровень урбанизированности очень низкий - 12,5 %. Городская форма расселения представлена только в г. Ургуте, районный центр Кошрабад пока не имеет такого статуса. Однако Кошрабадский район несравненно больше, чем Ургутский, хотя хозяйственный и демографический потенциал этого района невелик. В этом отношении Ургутский район является более развитым, на что определенное влияние оказывает его близкое расположение к областному центру. Немаловажным является также наличие здесь сравнительно большого количества саев и притоков р. Зарафшан, природных условий для рекреационного освоения территорий [7].

Редкозаселенной является и пустынная территория. В этот тип расселения нами включены территория Нурабадского, а также сопредельные земли Нарпайского и Пахтачийского районов. Географически названная территория частично входит в Карнабчульскую степь, где традиционно развивается овцеводство.

В целом этот район занимает 39,2% территории; здесь проживает более 500,1 тыс. чел., что составляет около 4,8% всего населения Самаркандской области. Уровень урбанизированности также невысок - 18,9 тыс. чел., населения проживает в г. Нурабаде /бывший Советабад/ и в ресурсном поселке Ингичка. Город Нурабад развивается на базе Джамского карьера, а г.п. Ингичка – добывающей промышленности без плотного сельскохозяйственного окружения.

Средняя плотность населения составляет 78,4 чел. Здесь находятся более 100 СНП, густота их размещения 2 на 100 кв.км. При этом в отличие от густозаселенных оазисов и горно-долинных районов / например, Ургутского района/, сельские поселения небольшие. Однако в этом плане заметно выделяются сопредельные территории Нарпайского и Пахтачийского районов, где показатели размещения населения и населенных пунктов сравнительно выше.

Можно сказать, что эта часть территории является как бы переходным между пустынным и оазисным типами регионального расселения.

Своеобразный тип расселения сложился в зоне непосредственного влияния относительно крупных городов - Самарканда и Каттакургана. Пригородное расселение складывается внутри оазисных систем и, поэтому их не следует рассматривать в иерархии или на уровне вышерассмотренных региональных типов расселения: основой данного типа, расселения служит структура и специализация сельскохозяйственного производства, в частности выращивание продовольственных культур для повседневного и массового потребления горожан. Причем тенденция такова, что границы данной зоны постоянно расширяются за счет непосредственных культур и, прежде всего площади хлопчатника. Иными словами, хлопковые поля по мере роста потребности горожан будут все больше “уходить” из зоны влияния крупных городов.

На территории изучаемой области нами выделяются два пригородных района расселения. Это, в первую очередь Самаркандская, а также Каттакурганская системы. Вместе с тем указанные районы расселения не охватывают всю территорию Самаркандской агломерации и Катгакурганской локальной системы населенных мест; они составляют ядро указанных систем, но сравнительно уже, чем в системе расселения.

Самаркандская пригородная зона расселения включает территории Самаркандского и Тайлякского районов, а также часть Джамбайского, Булунгурского и Пастдаргомского районов. В пределах этой системы, кроме городских поселений /Джамбай, Булунгур,. Суперфосфатный и др./, имеются крупные сельские поселения, выполняющие сельскохозяйственные, рекреакционные, дачные и другие функции. К ним относятся, например, кишлак Багизаган, Багибаланд, Багимайдан и др. При этом по мере удаления от областного центра величина и функция сельских поселений изменяются, они становятся более мелкими и специализируются в основном на сельскохозяйственное производство. В пригородной зоне имеются также специализированные хозяйства как: Мароканд, Навруз, Самарканд и др [9].

Каттакурганская пригородная зона сравнительно небольшая, она включает городские и сельские поселения, непосредственно лежащие поблизости “второго” города области. Наиболее крупными из них являются населенные пункты - Каттакурганское водохранилище и Пайшанба, а также кишлаки Кадан, Майбулак и др. Здесь находятся такие крупные хозяйства, как Карадарья, которые специализируются на выращивании овощей, картофеля и на молочном животноводстве.

Население пригородных районов активно участвует в| маятниковой миграции и в развитии промышленности города. Как показывает таблица 1, площадь пригородного типа расселения составляет примерно 2,7 тыс.кв. км., где проживает 1148,8 тыс.чел. населения /или 26 % всего населения области.

Выводы

Таким образом, самым развитым и густонаселенным типом расселения считается оазисная система расселения, в состав которой входит и пригородное расселение Самарканда и Каттакургана. Остальные региональные типы расселения и, прежде всего пустынные и типичные горные районы Нурабадский и Кошрабадский, характеризуются низкими показателями расселения населения.

Научно-практические выводы и предложения, вытекающие из содержания данной работы, могут быть сведены следующим.

1. Совершенствование территориальной организации населения области предполагает прежде всего дальнейшее укрепление города Самарканда как организующего центра региональной системы расселения.

2. Исследование показало, что второй по величине город области-Каттакурган несколько отстает в своем развитии. С появлением быстрорастущего индустриального и областного центра г. Навои более древний Каттакурган потерял посредническое значение между Самаркандом и Бухарой, в области системы расселения Зарафшанской долины. Теперь сфера его влияния ограничивается лишь западными районами Самаркандской области и сопредельной части Навоийской области.

3. Совершенствование территориальной организации населения области неразрывно связано и с задачами всестороннего развития других значительных городов, таких как Ургут, Булунгур, Иштыхан, Джума и Акташ. Развитие этих городов должно рассматривается в двух качественно разнородных системах -в рамках интегральных групповых форм расселения. Самаркандской и Каттакурганской и в составе низовых районных систем, где они сами выступают в роли главного системообразующего центра.

4. В решении социальных проблем, в улучшении жизни сельского населения велико значение районных центров. В настоящее время правительство Республике Узбекистана предусматривает значительное расширение прав районных властей хокимиятов по организации социальной и экономической жизни на местах. Поэтому сельские районные центры их здесь 16 должны взять на себя функции по всестороннему обслуживанию хозяйств населения и его социальной нужды. Для этого необходимо укрепления организующих и обслуживающих функций районных центров и прежде всего, таких как Кошрабад, Нурабад, Гузалкент и т.д.

5. Территориальная организация населения опирается и на и проектные переработки, на научные основы управления этой сложной системы. Поэтому обновлены схемы районной планировки области и районов [12].

6. Настоящее исследование по проблемам взаимосвязанного развития городских и сельских населенных мест в рамках региональной системы расселения позволяет сделать вывод о том, что аналогичные работы желательно проводить и по другим областям республики. А это является научно-методической основой разработки региональной политики Республики Узбекистан по регулированию и управлению территориального социально-экономического развития составляющих ее частей.

Литература

1. Alaka Malwade Basu Peter Aaby. The Methods and Uses of Anthropological Demography. Oxford University Press, First published 1998. 270 с.

2. David Yaukey, Douglas L. Anderton, Jennifer Hickes Lundquist. Demography: The Study of Human.Population. Waveland Press, 2007. 280 p.
3. David Yaukey. Demography, the Study of Human Population. Waveland Press, 1990. 352 c.
4. Dudley L., Poston Jr. Demography. – Cambridge University. Press, 2010. 442 p.
5. Moazzam Ali. Principles of Population & Demography. Department of Reproductive Health and Research World Health Organization October 10, 2011. 180 p.
6. Кадиров М.А. Самарқанд вилояти аҳоли географияси. –Самарқанд, 2017. – 142 б.
7. Кадиров М.А. География населения и демография. – Ташкент, 2019. -240 с.
8. Кадиров М.А. Демография. – Самарканд, 2019. -370 с.
9. Кадиров М.А. Самарқанд вилояти географияси. – Тошкент, 2019. -240 с.
10. Кадиров М.А. География городов. – Тошкент, 2019. -230 с.
11. Сегида Е. Ю. География населения с основами демографии. - Харьков, 2013. -80 с.
12. Солиев А.С., Кадиров М.А. География населения и населенных пунктов Самаркандской области. –Самарканд, 1998. - 162 с.

UDK 911.3

NAMANGAN VILOYATI TOG‘OLDI YER RESURSLARIDAN FOYDALANISHNING GEOEKOLOGIK XUSUSIYATLARI

Yu.I.Axmadaliev[1], A.K.Amanov[2].
[1]Farg‘ona Davlat Universiteti, [2]Namangan muhandislik-texnologiya instituti

Annotatsiya. Mazkur maqolada Namangan viloyatining tog‘oldi yer zaxirasi va undan foydalanishda mavjud geoekologik muammolari, ularning geografik-ekologik jihatlari va yerlardan foydalanishda tog‘ va tog‘oldi hududlarining o‘ziga xos bo‘lgan xususiyatlari hamda bu hududlarda ilmiy tadqiqot ishlarini olib borish dolzarbligi bayon etilgan.

Kalit so‘zlar: tog‘ va tog‘oldi geokomplekslar, tog‘ va tog‘oldi geoekologik funksiyasi, adirlar, adirorti tekisliklari, yer zaxirasi, sug‘oriladigan yerlar, tuproq sho‘rlanishi, lalmikor yerlar.

Геоэкологические особенности использование земельные ресурсы предгорных территорий Наманганской области

Аннотация. В этой статье изучены геоэкологические проблемы при использования земельных ресурсов предгорных территорий Наманганской области. Также изложены актуальности научных исследований географически-экологических аспектов и особенности при использования земельных ресурсов предгорных территорий.

Ключевые слова: горные и предгорные геокомплексы, горные и предгорные геоэкологическая функция, холмы, равнины за холмы, земельный запас, орошаемые земли, засоливание земли, богарные земли.

Geoecological features the use of land resources of the foothill territories of the Namangan region

Abstract. In this paper studied the geoecological problems in the use of land resources of the foothill territories of the Namangan region. The relevance of scientific research on the geographic and environmental aspects and features when using land resources of foothill territories is also outlined.

Keywords: mountain and foothill geocomplexes, mountain and foothill geoecological function, hills, plains beyond the hills, land stock, irrigated lnds, salinization of the earth, rainfed lands.

Kirish

Namangan viloyatining 2000 gektardan ortiq hududlarini tog‘ va tog‘oldi yerlari egallaydi. Bu hududlar tabiiy landshaft formalari: o‘rmon, yaylov, o‘tloq. Sug‘oriladigan yerlar, lalmikor va o‘nga yaqin tog‘lardan boshlanuvchi soylar va ular ta’sirida hosil bo‘lgan soy vodiysi o‘zan, ostonalar, jarliklar, suv omborlari, nasos kabi gidrografik elementlari shakllangan. Bu hududlar viloyat iqtisodiyotida va qishloq xo‘jaligida katta ahamiyatga ega.

Namangan viloyati adirlari Farg‘ona vodiysining g‘arbdan sharqqa 118 km, shimoldan janubga 23,3 km masofaga (eng uzun joyi 42 km, eng qisqasi 12 km) cho‘zilgan [3,4].

Hududiy jihatdan Namanganning Uychi, Chortoq, Yangiqo‘rg‘on, Kosonsoy, To‘raqo‘rg‘on, Chust va Pop tumanlari tog‘oldi hududlarida joylashib, ular viloyatning shimoli-sharqiy, shimoliy va shimoli-g‘arbiy qismlarida joylashgan. Viloyat tog‘oldi hududlari shimol va shimoli-g‘arbda Qurama va Chotqol tog‘lari bilan, sharqda Qirg‘izistonning Moylisoy tog‘oldi hududlari bilan, g‘arbda Tojikistonning Asht tog‘oldi hududlari bilan, janubda Sirdaryo bilan chegaralanadi[4].

Ishning maqsad va vazifalari

Namangan viloyatining tog‘ va tog‘oldi yerlarining hozirgi holatini ilmiy va amaliy jihatdan o‘rganish va tahlil qilish, bu yerlardan qishloq xo‘jaligi va o‘rmonchilikda foydalanish xususiyatlarini aniqlash, yerlarning tabiiy va antropogen omillar ta’sirida o‘zgarishini o‘rganish, geoekologik baholash va rayonlashtirish, yerlardan foydalanishda xususiylik, kompleks tamoillarni ishlab chiqish, yerlarning tavsiflash, innovatsion texnologiyalar qo‘llash ilmiy tadqiqot ishlarining asosiy vazifalari hisoblonadi.

Asosiy qisim(natija va ularning muhokamasi)

Adirlarning geoekologik jihatdan quyidagi omillar asosida rayonlashtirildi: geoekologik holatning o‘zgarish darajasi, eroziyalanish, yer osti suvlarining sathi, sho‘rlanish darajasi, yerlarning antropogen o‘zlashtirilishi umumiy maydondagi ulushi, qishloq xo‘jaligi ishlab chiqarishi turlari.

Chuqur tahlil qilish asosida adirlar quyidagi geoekologik rayonlarga ajratildi: kuchsiz o‘zgargan, o‘zgargan, o‘rtacha o‘zgargan, kuchli o‘zgargan, o‘ta kuchli o‘zgargan rayonlar.

Yuqoridagi geoekologik rayonlarning har qanday sharoitini qulay deb bo‘lmaydi. Ular shartli hisoblanadi. Masalan, adirlarning baland yoki qiya tekisliklarida sizot suvlar chuqurda joylashsada, tuproqlarning eroziyaga moyilligi bo‘lishi mumkin. Pastqam hududlari esa sug‘orish natijasida botqoqlanib ketishi mumkin. Shuning uchun viloyat adirlarini landshaft-ekologik rayonlashtirishda landshaftlarning asosiy komponentlari iqlim, relef va ichki suvlar asos qilib olindi[1,4,8,10].

1. Kuchli o‘zgargan (Chust-Pop) geoekologik rayoni vodiyning shimoliy-g‘arbiy qismida, ya’ni Qo‘qon-Bekobod shamoli yo‘nalishida joylashgan hududlarni egallagan. Bu rayon jami tog‘oldi hududlarining 35%ini o‘z ichiga olib, janubi-g‘arbdan shimoli-sharqqa cho‘zilgan. yerlarni antropogen o‘zlashtirilgan maydoni 10-20%ni tashkil qiladi, qumtosh, shag‘al va qumloq yotqiziqlardan iborat. Relyef tuzilishi jihatidan Chust-Pop adirlari Namangan viloyati tog‘oldi hududlari ichida eng past hududlardir. Qiyalik darajasi 1-2^0. Ularning dengiz sathidan balandligi 450-650 m dan 800 m gacha bo‘ladi. Yog‘in miqdori 200 mm[6,7,8,9]. Oqar suvlar tog‘oldi hududlarini kesib o‘tishi natijasida ular bir-biridan ajralib ketgan va o‘rtacha parchalanishga uchragan. Chust-Pop tog‘oldi hududlari Chodaksoy, G‘ovasoy, Rezaksoy, Chustsoy kabi daryolar suvlari bilan sug‘oriladi, shuningdek sun’iy sug‘orish inshootlaridan suv oladi. Yer osti suvlari 2-3 m chuqurlikda joylashgan. Biroq, Chust adirlarining katta qismida sizot suvlarining yer yuzasiga yaqin joylashganligi va sathining ko‘tarilib borayotganligi sho‘rxoklar va sho‘rtoblar ko‘lamini kengaytirib bormoqda. Kam uzlashtirilishiga qaramay geoekologik muammolar eng ko‘p uchraydigan hudud hisoblanadi.

2. O‘zgargan (tog‘oldi tekisliklari) geoekologik rayoni vodiyning shimoliy tog‘ etaklarini, ya’ni g‘arbdan sharqqa tomon cho‘zilgan hududlarni o‘z ichiga oladi. Bu rayon hissasiga jami tog‘oldi hududlarining 12% qismi to‘g‘ri keladi; u Chust-Pop, Kosonsoy-To‘raqo‘rg‘on va Uychi-Chortoq tog‘oldi hududlari yer maydonlarida tarqalgan. O‘zgargan geoekologik rayonga tog‘oldi tekisliklari kiradi, mazkur rayonda yerlarni antropogen o‘zlashtirilgan maydoni 40-50% ni tashkil qiladi.[5,6,7,8,9]

Relyef tuzilishi jihatidan tog‘oldi tekisliklari Namangan viloyati tog‘oldi hududlari ichida o‘rtacha balandlikdagi hududlardir. Ularning dengiz sathidan balandligi 800-1200 m gacha boradi. Qiyalik darajasi 1-2^0. Yog‘in miqdori 300-450 mm. Oqar suvlar faoliyati natijasida ular bir-biridan ajralib ketgan. Kuchsiz parchalanishga uchragan. Tog‘oldi tekisliklari Chodak, G‘ovasoy, Kosonsoy, Podshootasoy va Chortoqsoy kabi soylar oqib o‘tganligi uchun bo‘linib ketgan. Yer osti suvlari 0,5-2 m chuqurlikda joylashgan, biroq Chust tog‘oldi hududlarini katta qismida sizot suvlari er yuziga yaqin joylashganligi botqoqlashgan maydonlarning kengayishiga, shu bilan birga sho‘rxok va sho‘rtoblar ko‘lamini kengaytirmoqda. Tuproq qatlamlari gipslashgan qum-tosh, yirik va mayda shag‘alli jinslar va qumloq jinslardan tarkib topgan. O‘zlashtirib dehqonchilik qilinadigan yerlarda esa och tusli, tipik bo‘z va to‘q tusli bo‘z tuproqlar tarqalgan. Sho‘rlangan va botqoqlangan tuproqlar kattagina maydonlarni egallagan. Grunt qatlamining er yuziga yaqinligi tuproq unumdorligiga o‘zining salbiy ta'sirini ko'rsatadi. Antropogen landshaftlari o'rtacha va kuchsiz madaniylashgan, kuchli parchalangan va kuchsiz sho'rlashgan[6,7,8,9].

Geoekologik sharoitni vujudga keltiruvchi omillar asosan ichki suvlar, relyef va insonlarning xo'jalik faoliyati hisoblanadi. Bu omillarning barchasi tog'oldi tekisliklarida sho'rxoklanish, sho'rlanish, botqoqlanish jarayonlari va eroziyaning barcha turlarini keltirib chiqargan.

3. O'rtacha o'zgargan (Kosonsoy-To'raqo'rg'on) geoekologik rayoni tog'oldi hududlari vodiyning shimoliy qismida, viloyat tog'oldi hududlarining markaziy hududlarini o'z ichiga oladi. Mazkur rayon jami tog'oldi hududining 15%ini egallab, ushbu rayonda yerlani antropogen o'zlashtirilgan maydoni 60-70%ni tashkil qiladi, janubdan shimolga cho'zilgan; uning Chotqol tog'lariga shimoliy qismi tutashganligi relyef tuzilishi jihatidan Kosonsoy-To'raqo'rg'on tog'oldi hududlari mintaqa tog'oldi hududlari ichida o'rtacha balandlikdagi hududlar bo'lib, qiyalik darajasi o'rtacha $3\text{-}7^0$ ga teng. Bu esa Kosonsoy tog'oldi hududlari sug'orma dehqonchilik maydonlarida eroziyalanish jarayonini tezlashtirmoqda. Ularning dengiz sathidan balandligi 500-600 m dan 1100 m gacha boradi[6,7,8,9]. Yog'in miqdori 200-250 mm. Daryo va soylar tog'oldi hududlarni bir-biridan ajratib yuborgan va ular kuchli parchalanishga uchragan. Kosonsoy-To'raqo'rg'on tog'oldi hududlari Kosonsoy soyi va Qo'qumboy sun'iy sug'orish inshootlari suvlari bilan sug'oriladi. Yer osti suvlari 2-5 m chuqurlikda joylashgan. Tuproq qatlamlari qum-tosh aralash lyossimon jinslardan tarkib topgan. O'zlashtirib dehqonchilik qilinadigan yerlarda esa och tusli va tipik bo'z tuproqlar tarqalgan. Sho'rxok va sho'rtoblar ham uchraydi. Grunt qatlamining yer yuziga yaqinligi tuproqlar unumdorligi sezilarli darajada salbiy ta'sir ko'rsatadi. Antropogen o'zlashtirishi o'rtacha va kuchsiz madaniylashgan, kuchsiz yuvilgan. geoekologik sharoitni vujudga keltiruvchi omillar asosan ichki suvlar, relyef va antropogen ta'sir hisoblanadi.

4. Kuchsiz o'zgargan (Uychi-Chortoq) geoekologik rayoni Namangan viloyatining shimoli-sharqiy qismida Namangan viloyati tog'oldi hududlarining sharqiy hududlarini egalagan. Mazkur rayon jami tog'oldi hududlarining 20% ini o'z ichiga olib, mazkur rayonda yerlarni antropogen o'zlashtirilgan maydoni 70-80% ga bo'lib, janubdan shimolga cho'zilgan. Geomorfologik tuzilishi jihatidan Uychi-Chortoq tog'oldi hududlari Farg'ona vodiysi tog'oldi hududlari ichida eng baland hududlardir.Ularning dengiz sathidan balandligi 750 m dan 1100 m gacha boradi. Qiyalik darajasi 7^0 dan ortiq[6,7,8,9]. Yog'in miqdori 200-300 mm. Oqar suvlar faoliyati natijasida ular bir-biridan ajralib ketgan va kuchli parchalanishga uchragan. Uychi-Chortoq tog'oldi hududlari Chortoqsoy, Podshoota, Namangansoy kabi soylar suvlari bilan sug'oriladi, shuningdek kanal va suv omborlari ham qishloq xo'jaligi yerlarini sug'orishda muhim o'rin egallaydi. Sug'orma dehqonchilik kuchli rivojlanganligi va suv o'tkazmaydigan qatlamning yuzada joylashuvi Uychi-Chortoq tog'oldi hududlari geologik yoriqlar, jarlar, varonkalar, surilmalar, suffozion o'ralarni vujudga keltirgan. Tuproq qatlamlari qum-tosh aralash lyossimon jinslardan tarkib topgan. O'zlashtirib dehqonchilik qilinadigan yerlarda esa och tusli va tipik bo'z tuproqlar tarqalgan. Sho'rxok va sho'rtob tuproqlar ham kattagina maydonalarni egallagan. Grunt qatlamining yer yuziga yaqinligi tuproq unumdorligiga salbiy ta'sir ko'rsatadi. Antropogen o'zlashtirish o'rtacha va kuchsiz madaniylashgan, kuchsiz yuvilgan va sho'rlashgan. Geoekologik sharoitni vujudga keltiruvchi omillar asosan ichki suvlar, relyef va antropogen ta'sir hisoblanadi. Bu omillarning barchasi Uychi-Cyortoq tog'oldi hududlarida jarlanish,yoriqlar, surilmalar va sho'rlanish jarayonlarini keltirib chiqargan.

5. O'ta kuchli o'zgargan (tog'oldi tekisliklari) geoekologik rayoni Sirdaryo va Katta Namangan kanalining shimoliy qismini, mintaqa tog'oldi hududlarining janubini egallagan bo'lib, janubi-g'arbdan shimoli-sharqqa yo'nalgan tog'oldi hududlarini o'z ichiga oladi. Mazkur rayon hissasiga jami tog'oldi hududlarining 12% qismi kirib, u barcha tog oldi yer maydonlarida tarqalgan. Ularda yerlarni antropogen o'zlashtirilgan maydoni 80-90%ni tashkil qiladi. Relyef tuzilishi jihatidan tog'oldi tekisliklari Namangan viloyati tog'oldi hududlari ichida eng past qismidir. Dengiz sathidan balandligi 450-550 m gacha boradi. Qiyalik darajasi $0{,}3\text{-}1^0$[6,7,8,9].YOg'in miqdori 100-200 mm. Oqar suvlar faoliyati natijasidi ular bir-biridan ajralib ketgan va kuchsiz parchalanishga uchragan. Tog'oldi tekisliklari Chodaksoy, G'ovasoy, Sumsarsoy, Kosonsoy, Namangansoy, Chortoqsoy yoyilmalari va Katta Namangan kanali, Namangan viloyati kanallari suvlari bilan sug'oriladi. Yer osti suvlari 0,5-1 m chuqurlikda joylashgan, biroq To'raqo'rg'on, Chust tog'oldi tekisliklarining katta maydonlarida sizot suvlari yer yuzasiga yaqin joylashganligi va sathining ko'tarilib borayotganligi sho'rxok va sho'rtoblar ko'lamini kengaytirib bormoqda. Tuproq qatlamlari qum-tosh aralash lyossimon jinslardan tarkib topgan. Mintaqa to'la o'zlashtirilib, inson xo'jalik faoliyatiga kuchli tortilgan. Sho'rlangan tuproqlar

katta hududlarni egallagan. Grunt qatlamining yer yuziga yaqinligi tuproq unumdorligiga ham salbiy ta'sirini ko'rsatadi.

Tog'oldi hududi tabiatiga, ayniqsa so'nggi 50-60 yil ichida antropogen ta'sir kuchli bo'ldi. Tog' va tog'oldilarni kesib o'tuvchi soylarning deyarli barcha suvlari sug'orish ishlariga sarflanishi bir qator ekologik muammolarni vujudga keltirmoqda.

Namangan viloyati tog'oldi hududlarida paydo bo'lgan va bo'layotgan jarlar, o'ralar va eroziyalar natijasida o'simlik qoplamining yo'qolib ketayotganligi, sho'rlanishning kuchayib borishi, sho'rxoklar paydo bo'lishi kabi murakkab ekologik holat kuzatilmoqda.

Xulosa

Namangan viloyati tog'oldi hududlari tabiiy muhitining saqlab qolish ham tabiatni muhofaza qilishdagi eng katta muammolardan hisoblanadi. Chunki bu mintaqadagi daraxt va buta o'simliklarining yo'qolib ketganligi, dehqonchilikning ko'p yillar davomida rivojlanib kelayotganligi, chorva hayvonlarini boqishda yaylovlar ma'lum massivlarga bo'lib olib borilmasligi, ushbu hududda sel va eroziya hodisalarining kuchli rivojlanishiga olib kelgan. Bu hodisalar tog' va tog'oldilar tuproq qatlamining qalin bo'lmay, ba'zan butunlay yuvilib ketishiga, lyossimon yotqiziqlarning allaqachon eroziyaga uchrashiga sabab bo'lgan. Tog'oldi hududlarni qadimgidek tanlab emas, yoppasiga o'zlashtirish noxush ekologik hodisalarni keltirib chiqardi va chiqarmoqda.

Xulosa sifatida shuni aytish keraki, tog'oldi hududlari tabiatining tabiiyligini saqlab qolish, ekologik muammolarni hal qilish faqat o'rmonlar bunyod etishga emas, balki turli amaliy, tashkiliy ishlar, agrotexnik va agromeliorativ hamda gidrotexnik ishlarni amalga oshirishga ko'p jihatdan bog'liqdir.

Bu kabi salbiy holatlarning oldini olish uchun yaylovdan foydalanishda chorva hayvonlari soni me'yorida bo'lishini ta'minlash, shamol eroziyasining oldini olishda ihota o'rmonzorlarini tashkil etish, sug'orma dehqonchilik ekinlarini ilmiy asoslangan gidromeliorativ rejalar asosida tashkil etish, sug'orma dehqonchilikda yerlarning nishablik darajalarini va grunt qatlamini hisobga olish hamda egat suv oqimi tezligini kamaytirish, botqoqlanish bo'yicha zovur va drenajlar qazish, ildizi uzun butasimonlar, ko'p yillik daraxtzorlar tashkil etish, yangi yerlar ochish o'rniga mavjud yerlardan unumli foydalanish, ko'p suv talab qiluvchi ekin turlarini tashkil etishda yerlarni tanlab joylashtirish, tomchilab sug'orishni tashkil etish, sug'orish manbalarining doimiy texnik holatini nazorat qilish kabi tadbirlarga e'tibor berish lozim

Bu noxush jarayonlarning oldini olish uchun, birinchidan, tog'oldi hududlarda oqar suvlarning bo'lishiga chek qo'yish, ikkinchidan, suv faqat yopiq holatda olib yurilishini hamda tomchilab sug'orishni amalga oshirish, ko'p suv talab qiladigan ekinlar o'rniga uzumchilik va bog'dorchilikni rivojlantirish, lalmikor dehqonchilikni kengaytirish lozim.

Adabiyotlar

1. Axmadaliyev Yu.I. Yer resurslaridan foydalanish geoekologiyasi – T.: Fan va texnologiyalar nashriyoti, 2014 - 210 b
2. Axmadaliyev Yu.I. O'zbekiston geografiya jamiyati axborotnomasi – T.:, 2005.-26-jild.
3. A.Qozoqov. Namangan viloyatida eroziyaga uchragan tuproqlar unumdorligini oshirish yo'llari. Toshkent, 1990.
4. Abdulkosimov A.A. // Tabiiy geografiyaning regional muammolari. Ilmiy konferensiya tezislari. -Samarqand, 2002. -B. 6-10.
5. Боймирзаев К.М. Мирзамахмудов О.Т., Максудова М. Труды международной науч. конф. 17-18 июня 2002. Ош, 2002. -С. 156-158.
6. Boymirzayev K.M. Mirzamaxmudov O.T. // O'zbekiston geografiya jamiyati axboroti - Toshkent, 2005. -№ 25. -B. 30-32.
7. Boymirzayev K.M. Mirzamaxmudov O.T. Respublika konferensiya materiallari. - Toshkent, 2002. -B. 43-45.
8. Vahobov H. Mirzamahmudov O.T., Ilmiy-amaliy konferensiya materiallari. -Namangan, 2005. -B. 28-30.
9. Максудов А. Изменение рельефа Ферганской долины под антропогенным воздействием // Известия ВГО, Ленинград. -Т. 120. Вып. 3. 1988. -С. 260-265.
10. Mirzamahmudov O.T., Maqsudova M. Ilmiy konferensiya tezislari. -Samarqand, 2002. -B. 80-81.

MUALLIFLAR DIQQATIGA!

Hurmatli mualliflar, maqola muallif tomonidan qog‘ozda chop etilgan va elektron shaklda taqdim qilinishi shart. **Maqolada quyidagi bandlar**: UDK, ishning nomi (o‘zbek, rus va ingliz tillarida), maqola hammualliflarining ro‘yxati (to‘liq familiya, ismi, otasining ismi –o‘zbek, rus va ingliz tillarida), muallif haqida ma'lumotlar: ish joyi, lavozimi, pochta va elektron pochta manzili; maqola annotatsiyasi (300 belgigacha, o‘zbek, rus va ingliz tillarida), kalit so‘zlar (5-7, o‘zbek, rus va ingliz tillarida) bo‘lishi lozim.

MAQOLALARGA QO‘YILADIGAN TALABLAR!

Maqolalarning nashr etilishi uchun shartlar nashr etilishi mo‘ljallangan maqolalar dolzarb mavzuga bag‘ishlangan, ilmiy yangilikka ega, muammoning qo‘yilishi, muallif tomonidan olingan asosiy ilmiy natijalar, xulosalar kabi bandlardan iborat bo‘lishi lozim; ilmiy maqolaning mavzusi informativ bo‘lib, mumkin qadar qisqa so‘zlar bilan ifodalangan bo‘lishi kerak va unda umumiy qabul qilingan qisqartirishlardan foydalanish mumkin; “Ilmiy axborotnoma” jurnali mustaqil (ichki) taqrizlashni amalga oshiradi.

MAQOLALARNI YOZISH VA RASMIYLASHTIRISHDA QUYIDAGI QOIDALARGA RIOYA QILISH LOZIM:

Maqolalarning tarkibiy qismlariga: kirish (qisqacha), tadqiqot maqsadi, tadqiqotning usuli va obyekti, tadqiqot natijalari va ularning muhokamasi, xulosalar yoki xotima, bibliografik ro‘yxat. Maqola kompyuterda Microsoft Office Word dasturida yagona fayl ko‘rinishida terilgan bo‘lishi zarur. Maqolaning hajmi jadvallar, sxemalar, rasmlar va adabiyotlar ro‘yxati bilan birgalikda doktorantlar uchun 0,25 b.t. dan kam bo‘lmasligi kerak. Sahifaning yuqori va pastki tomonidan, chap va o‘ng tomonlaridan - 2,5 sm; oriyentatsiyasi - kitob shaklida. Shrift - Times New Roman, o‘lchami - 11 kegl, qatorlar orasi intervali - 1,0; bo‘g‘in ko‘chirish - avtomatik. Grafiklar va diagrammalar qurishda Microsoft Office Excel dasturidan foydalanish lozim. Matndagi bibliografik havolalar (ssilka) kvadrat qavsda ro‘yxatda keltirilgan tartibda qayd qilish lozim. Maqolada foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxati keltirilishi lozim. Bibliografik ro‘yxat alfavit tartibida - GOST R 7.0.5 2008 talablariga mos tuziladi.

- Ikki oyda bir marta chiqadi.
- “Samarqand davlat universiteti ilmiy axborotnomasi”dan ko‘chirib bosish faqat tahririyatning yozma roziligi bilan amalga oshiriladi.
- Mualliflar maqolalardagi fakt va raqamlarning haqqoniyligiga shaxsan mas’ul.

MAQOLAGA QUYIDAGILAR ILOVA QILINADI:

- Yo‘llanma xati;
- Ekspert xulosasi.

E- mail:axborotnoma@samdu.uz

SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI ILMIY AXBOROTNOMASI

НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК **SCIENTIFIC REPORTS**

Muassis: Samarqand davlat universiteti
Manzil: 140104, Samarqand shahri, Universitet hiyoboni, 15.
Telefon: (0 366) 239-14-07, Faks: (0 366) 239-13-87
e-mail: axborotnoma@samdu.uz

SamDU «Ilmiy axborotnoma» jurnali tahririyati kompyuterida terildi.
Bosishga 20.03.2020 yilda ruxsat etildi. Qog'oz o'lchami A-4. Nashriyot hisob tabog'i 10,00.
Buyurtma raqami 20/03.

Manzil: 140104, Samarqand shahri, Universitet xiyoboni, 15.
SamDU bosmaxonasida chop etildi.