

## WASTE UTILIZATION IN KOREAN CEMENT PLANTS

Geun-Seong LEE

*Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan, geunslee@gmail.com*

Zebo Abdullaevna Babakhanova

*Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan, zebo.babakhanova@gmail.com*

Mastura Khikmatovna Aripova

*Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan, aripova1957@yandex.ru*

Follow this and additional works at: <https://cce.researchcommons.org/journal>

 Part of the [Materials Science and Engineering Commons](#)

---

### Recommended Citation

LEE, Geun-Seong; Babakhanova, Zebo Abdullaevna; and Aripova, Mastura Khikmatovna () "WASTE UTILIZATION IN KOREAN CEMENT PLANTS," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2024: No. 1, Article 1.

DOI: 10.34920/cce202411

Available at: <https://cce.researchcommons.org/journal/vol2024/iss1/1>

This Article is brought to you for free and open access by Chemistry and Chemical Engineering. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of Chemistry and Chemical Engineering. For more information, please contact [zuchra\\_kadirova@yahoo.com](mailto:zuchra_kadirova@yahoo.com).

# Химия и химическая технология научно-технический журнал

Издается 4 раза в год с 2003 года

## 1/2024

Главный редактор –  
Кадирова Зухра Чингизовна  
Заместитель главного редактора –  
Арипова Мастура Хикматовна

Редакционная коллегия  
Абдуллаев У.К. (Узбекистан)  
Адиллов Р.И. (Узбекистан)  
Бобаев И.Д. (Узбекистан)  
Даминова Ш.Ш. (Узбекистан)  
Джалилов А.Т. (Узбекистан)  
Додаев К.О. (Узбекистан)  
Икрамов А. (Узбекистан)  
Кедельбаев Б.Ш. (Казахстан)  
Мирзакулов Х.Ч. (Узбекистан)  
Муталов Ш.А. (Узбекистан)  
Нурмухамедов Х.С. (Узбекистан)  
Потапова Е.Н. (Россия)  
Пулатов Х.Л. (Узбекистан)  
Рау Д.В. (Италия)  
Рахманбердиев Г. (Узбекистан)  
Серкаев К.П. (Узбекистан)  
Трусова Е.Е. (Беларусь)  
Тултабаев М.Ч. (Казахстан)  
Турабджанов С.М. (Узбекистан)  
Усмонов Б.Ш. (Узбекистан)  
Хамидов Х. (Узбекистан)  
Шахильдян Г.Ю. (Россия)

Редакционный совет  
Абдуразакова С.Х. (ТХТИ)  
Гулямов Ш.М. (ТГТУ)  
Юнусов М.П. (УзКФТИ)  
Мухамедов Г.И. (ЧГПИ)  
Рашидова С.Ш. (ИФХП АН РУз)  
Сагдуллаев Ш.Ш. (ИХРВ АН РУз)  
Тураев А.С. (АН РУз)  
Таджиходжаев З.А. (ВАК РУз)  
Тураев Х.Х. (Термезский ГУ)  
Юсупбеков Н.Р. (ТГТУ)

Учредитель – Ташкентский  
химико-технологический институт

Журнал включен в перечень  
рецензируемых научных журналов,  
рекомендованных ВАК РУз для  
публикации научных результатов  
диссертаций на соискание ученой  
степени

Ответственный секретарь –  
Мкртчян Р.В.

Адрес редакции:  
100011, Ташкент, ул. Навои, 36  
e-mail: journal\_tcti@mail.ru  
[https://cce.researchcommons.org/  
journal/](https://cce.researchcommons.org/journal/)  
Тел.: (998 71) 244-92-48

## СОДЕРЖАНИЕ

### МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

- Ли Г.-С., Бабаханова З.А., Арипова М.Х. 3  
Утилизация отходов на корейских цементных заводах
- Гуламова Д.Дж., Бобокулов С.Х., Эшонкулов Э.Б., Мамнишвили Г.И., Ли В.Р.,  
Гуламов Т.И. 9  
Аномалии сопротивления и магнитной восприимчивости при 280-310 К и  
атмосферном давлении висмутовых купратах, синтезированных солнечной энергией
- Подденежный Е.Н., Трусова Е.Е., Бойко А.А., Кравцова Е.Р., Давыдова О.В. 15  
Формирование люминесцентных покрытий с использованием легкоплавких стекол
- Наимов Ш.Б., Арипова М.Х. 21  
Исследование влияния оксида В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на физико-технические свойства грунтованной  
эмали, полученной на основе местных сырьевых материалов

### ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИЗА И РЕАКЦИЙ

- Отамухамедова Г.К., Зиядуллаев О.Э., Икрамов А., Тиркашева С.И. 27  
Синтез интернальных ацетиленовых спиртов на основе реакции соногаширы  
терминальных ацетиленовых спиртов и бензолхлорида
- Парманов А.Б., Нурманов С.Э., Абдурухманова С.С., Тиркашева С.И.,  
Адашев Б.Ф. 35  
Технология синтеза виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот на основе  
винилацетата
- Сайитов Б., Жуманов Л., Алимухамедов М.Г., Умаров Ш., Магрупов Ф.А. 44  
Синтез высокомолекулярных олигомеров на основе фурфуролилового спирта
- Салиева М.К., Зиядуллаев О.Э., Отамухамедова Г.К., Галипов Р.Ф.,  
Аблакулов Л.К. 51  
Синтез ацетилен диолов с участием каталитической системы Вu<sub>4</sub>NOH/DMSO/H<sub>2</sub>O

### ПИЩЕВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Эргашева Ш.А., Маматханова М.А., Хажибаев Т.А., Халилов Р.М.,  
Маматханов А.У. 58  
Подбор оптимальных условий процесса сушки водного экстракта из надземной части  
Scutellaria adenostegia
- Каюмов Б.С., Хакимова С.Ш., Хасанов Х.Т. 63  
Влияние липолитических ферментов на фракционный состав зернового спирта
- Бойжанов Н., Бойжанов И., Йулчиев А. Серкаев К. 68  
Влияние активированных щелочноземельных бентонитов на качество растительных  
масел

## MUNDARIJA

### MATERIALSHUNOSLIK VA TEXNOLOGIYA

- Lee G.-S., Babaxanova Z.A., Aripova M.X.  
Koreya tsement zavodlarida chiqindilarni utilizatsiya qilish 3
- Gulamova D.Dj., Bobokulov S.Kh., Eshonkulov E.B., LI V.R.,  
Mamniashvili G.I., Gulamov T.I.  
Quyosh energiyasi bilan sintezlangan vismut kupratlarda 280-310 K dagi  
qarshilik va magnit singdiruvchanlik anomaliyasi 9
- Poddenezhny E.N., Trusova E.E., Boiko A.A., Kravtsova E.R.,  
Davydova O.V.  
Cham sergan ko'raklar foydalanishda luminescent qoplamalarni hazirlash 15
- Naimov Sh.B., Aripova M.X.  
Maxalliy xomashyolar asosida olingan, gruntli emalning fiziksiy-texnik  
xususiyatlariga B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksidning ta'sirini o'rganish 21

### KATALIZ VA REAKSIYA TEXNOLOGIYASI

- Otamuxamedova G.Q., Ziyadullaev O.E., Ikromov A.,  
Tirkasheva S.I.  
Terminal atsetilen spirtlari va benzolxloridning sonogashira reaksiyasi  
asosida internal atsetilen spirtlari sintezi 27
- Parmanov A.B., Nurmanov S.E., Abduruchmanova S.S.,  
Tirkasheva S.I., Adashev B.F.  
Vinilatsetat asosida aromatik karbon kislota vinil efirlari sintezini  
texnologiyasi 35
- Sayitov B., Jumanov L., Alimuxamedov M.G., Umarov Sh.,  
Magrupov F.A.  
Furfuril spirti asosida yuqori molekular massali oligomerlar sintezi 44
- Salieva M.K., Ziyadullaev O.E., Otamuxamedova G.K., Talipov R.F.,  
Ablakulov L.K.  
Bu<sub>4</sub>NOH/DMSO/H<sub>2</sub>O katalitik sistemasi ishtirokida atsetilen diollari  
sintezi 51

### OZIQ-OVQAT TEXNOLOGIYASI

- Ergasheva Sh.A., Mamatxanova M.A., Xajiboev T.A., Xalilov R.M.,  
Mamatxanov A.U.  
Scutellaria adenostegia o'simligining yer ustki qismidan olingan suvli  
ekstraktini quritishning maqbul sharoitlarini tanlash 58
- Kayumov B.S., Xakimova S.Sh., Xasanov Kh.T.  
Lipolitik fermentlarning dondan olinadigan sirtlarni fraktsion tarkibiga  
ta'siri 63
- Boyjanov N., Boyjanov I., Yulchiev A., Serkayev Q.  
Faollashtirilgan ishqoriy yer bentonitlarini o'simlik moylari sifatiga  
ta'siri 68

## CONTENTS

### MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

- Lee G.-S., Babaxanova Z.A., Aripova M.Kh.  
Waste utilization in korean cement plants 3
- Gulamova D.Dj., Bobokulov S.Kh., Eshonkulov E.B., LI V.R.,  
Mamniashvili G.I., Gulamov T.I.  
Anomalous of resistance and magnetic susceptibility at 280-310 K and  
ambient pressure in bismuth cuprates synthesized by solar energy 9
- Poddenezhny E.N., Trusova E.E., Boiko A.A., Kravtsova E.R.,  
Davydova O.V.  
Formation of luminescent coatings with the use of low melting glass 15
- Naimov Sh.B., Aripova M.Kh.  
Study of the influence of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide on the physical and technical  
properties of ground enamel obtained from local raw materials 21

### CATALYSIS AND REACTION ENGINEERING

- Otamukhamedova G.K., Ziyadullaev O.E., Ikromov A.,  
Tirkasheva S.I.  
Synthesis of internal acetylene alcohols based on the sonogashira reaction  
of terminal acetylene alcohols and benzolchloride 27
- Parmanov A.B., Nurmanov S.E., Abdurukhmanova S.S., Tirkasheva  
S.I., Adashev B.F.  
Synthesis and technology of vinyl esters of aromatic carboxylic acids  
based on vinyl acetate 35
- Sayitov B., Jumanov L., Alimukhamedov M.G., Umarov Sh.,  
Magrupov F.A.  
Synthesis of high molecular mass resins based on furfuryl alcohol 44
- Salieva M.K., Ziyadullaev O.E., Otamukhamedova G.K., Talipov R.F.,  
Ablakulov L.K.  
Synthesis of acetylene diols with the participation of the  
Bu<sub>4</sub>NOH/DMSO/H<sub>2</sub>O catalytic systems 51

### FOOD PROCESSING

- Ergasheva Sh.A., Mamatkhanova M.A., Hajibaev T.A., Khalilov R.M.,  
Mamatkhanov A.U.  
Selection of optimal conditions for the drying process of an aqueous extract  
from the aboveground part of scutellaria adenostegia 58
- Kayumov B.S., Khakimova S.Sh., Khasanov Kh.T.  
Influence of lipolytic enzymes on the fractional composition  
of grain alcohol 63
- Boyjanov N., Boyjanov I., Yulchiev A., Serkayev K.  
The effect of activated alkaline earth bentonite on the quality  
of vegetable oils 68

## WASTE UTILIZATION IN KOREAN CEMENT PLANTS

Geun-Seong LEE (geunslee@gmail.com)  
Zebo A. BABAKHANOVA (zebo.babakhanova@gmail.com)  
Mastura Kh. ARIPOVA (aripova1957@yandex.ru)  
Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan

The kiln process in cement plant has the advantage of completely and effectively destroying and burning all organic substances due to high temperature and long residence time, oxygen atmosphere and excellent mixing effect, alkaline conditions of raw materials, and incorporation of trace metals into clinker, and plays a role as a pollutant emission barrier during waste utilization. Waste utilization technology is now proven and successful in cement plants. The waste utilization in Korean cement plants are greatly expanding in the view of energy and material recoveries, and economics as well as environmental preservation. Research on waste utilization in the Korean cement process, which began in 1992, has now been over 30 years and it has been completely commercialized in all cement plants. During the year 2022, 30% of argillaceous-siliceous materials were being replaced through waste utilization as alternative raw materials, and wastes such as waste tires, waste plastic, etc., utilized as alternative fuel and replaced coal used as main fuel by 36%. Also, waste utilization with effectively continuous and reliable availability in cement plants is needed to effective waste management including the preparation procedure for stable and homogeneous supplies, which will furthermore contribute the overall carbon reduction in the country. Uzbekistan cement factories also need to actively review and to apply waste utilization, and accordingly, the Uzbekistan government should contribute that it actively establish a related support system to develop waste utilization technology in cement plants.

**Keywords:** cement plant, waste utilization, alternative materials and fuel

## УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ НА КОРЕЙСКИХ ЦЕМЕНТНЫХ ЗАВОДАХ

Геун-Сеонг ЛИ (geunslee@gmail.com)  
Зебо А. БАБАХАНОВА (zebo.babakhanova@gmail.com)  
Мастура Х. АРИПОВА (aripova1957@yandex.ru)  
Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

Преимущество печи на цементном заводе заключается в полном и эффективном разрушении и сжигании всех органических веществ благодаря высокой температуре и длительному времени пребывания, кислородной атмосфере и превосходному эффекту смешивания, щелочным условиям сырья и включению следов металлов в клинкер, а также играет роль барьера для выбросов загрязняющих веществ при утилизации отходов. Технология утилизации отходов в настоящее время апробирована и успешна на цементных заводах. Использование отходов на корейских цементных заводах значительно расширяется с точки зрения восстановления энергии и материалов, а также экономики, а также охраны окружающей среды. Исследования по использованию отходов в производстве цемента в Корее, начавшиеся в 1992 году, проводятся уже более 30 лет и полностью коммерциализированы на всех цементных заводах. В течение 2022 года 30% глинисто-кремнистых материалов было заменено за счет использования отходов в качестве альтернативного сырья, а такие отходы, как использованные шины, отходы пластика и т. д., использовались в качестве альтернативного топлива и на 36% заменили уголь, используемый в качестве основного топлива. Кроме того, для эффективного управления отходами, включая процедуру подготовки стабильных и однородных поставок, что, кроме того, будет способствовать общему сокращению выбросов углерода в стране, необходимо эффективное, непрерывное и надежное использование отходов на цементных заводах. В Узбекистане также необходимо активно пересматривать и применять методы утилизации отходов, и, соответственно, правительство Узбекистана должно способствовать активному созданию соответствующей системы поддержки для разработки технологий утилизации отходов на цементных заводах.

**Ключевые слова:** цементный завод, утилизация отходов, альтернативные материалы и топливо

## KOREYA TSEMENT ZAVODLARIDA CHIQUINDILARNI UTILIZATSIYA QILISH

Geun-Seong LEE (geunslee@gmail.com)  
Zebo A. BABAXANOVA (zebo.babakhanova@gmail.com)  
Mastura X. ARIPOVA (aripova1957@yandex.ru)  
Toshkent kimyo-texnologiya instituti, Toshkent, O'zbekiston

Tsement zavodidagi pechning afzalligi shundaki, yuqori harorat va uzoq vaqt qolish muddati, kislorod atmosferasi va mukammal aralashtirish effekti, xom ashyoning ishqoriy sharoilari va iz metallarning tarkibiga kirishi tufayli barcha organik moddalarni to'liq va samarali yo'q qilish va yoqish. klinker, shuningdek, chiqindilarni qayta ishlashda ifloslantiruvchi moddalar emissiyasi uchun to'siq bo'lib xizmat qiladi. Chiqindilarni qayta ishlash texnologiyasi endi tsement zavodlarida sinovdan o'tkazildi va muvaffaqiyatli bo'ldi. Koreya tsement zavodlarida chiqindilardan foydalanish energiya va materiallarni qayta tiklash, iqtisodiyot va atrof-muhitni muhofaza qilish nuqtai nazaridan sezilarli darajada kengaymoqda. Koreyada 1992 yilda boshlangan sement ishlab chiqarishda chiqindilardan foydalanish bo'yicha tadqiqotlar 30 yildan ortiq vaqt davomida olib borilib, barcha sement zavodlarida to'liq tijoratlashirildi. 2022 yil davomida loy-kremniyli materiallarning 30 foizi muqobil xom ashyo sifatida chiqindilardan foydalanish bilan almashtirildi va ishlatilgan shinalar, chiqindi plastmassa va boshqalar muqobil yoqilg'i sifatida ishlatilgan va asosiy yoqilg'i sifatida ishlatiladigan ko'mirning 36 foizi almashtirilgan. Bundan tashqari, chiqindilarni samarali boshqarish uchun, shu jumladan barqaror va yagona ta'minotni tayyorlash tartibi, bu esa mamlakatda uglerod chiqindilarini umumiy kamaytirishga yordam beradi, sement zavodlarida chiqindilardan samarali, uzluksiz va ishonchli foydalanish zarur. O'zbekistondagi sement zavodlari ham chiqindilarni boshqarish amaliyotini faol qayta ko'rib chiqishlari va joriy etishlari kerak va shunga muvofiq O'zbekiston hukumati sement zavodlarida chiqindilarni boshqarish texnologiyalarini rivojlantirish uchun tegishli qo'llab-quvvatlash tizimini yaratishga faol ko'maklashishi kerak.

**Kalit so'zlar:** tsement zavodi, chiqindilarni utilizatsiya qilish, muqobil materiallar va yoqilg'i

DOI: 10.34920/cce202411

### Introduction

Cement production is a very material and energy-intensive process. Cement production is similar all over the world. After the natural raw materials such as limestone, silica sand, clay, and iron ore, are mined, they undergo various steps of mechanical treatment such as crushing, grinding, and homogenization to produce the so-called raw

meal in the raw mill. The raw meal enters the cement kiln system where the thermal processes (drying, preheating, burning and cooling) and chemical reactions (calcination, clinkerization) take place to produce the intermediate product, clinker. Finally the clinker is ground together with gypsum and other constituents to produce a fine and homogeneous powder of the so-called Portland



cement. Figure 1 illustrates the schematic cement manufacturing process starting with the mining of the raw materials in the quarry via the clinker burning process in the cement kiln until the finished product, cement, leaving the plant, as bag or bulk, by truck, tank lorry, train and ship.

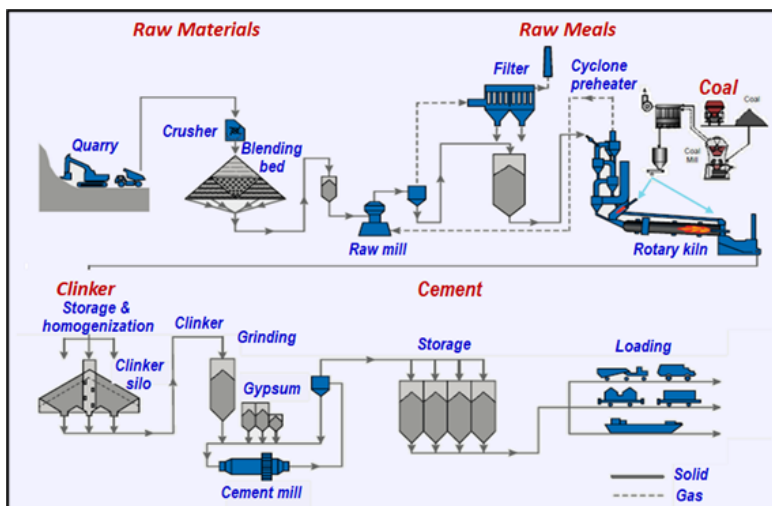


Figure 1. Schematic cement manufacturing process.

Producing one ton of clinker requires on average 1.5~1.6 tons of raw materials. Most of the weight loss occurs from the calcination, the reaction of calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) to lime ( $\text{CaO}$ ), which takes place once the raw meal is heated up to 800 ~ 900 °C. As the temperature in the rotary

kiln is increased up to 1450 °C, the clinkerization process takes place as lime, silica, alumina, and iron react together and combine to form clinker, where the chemical components in raw materials such as  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  change to the mineralogical components,  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  (alite,  $\text{C}_3\text{S}$ ),  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  (belite,  $\text{C}_2\text{S}$ ),  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (aluminate,  $\text{C}_3\text{A}$ ) and  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ferrite,  $\text{C}_4\text{AF}$ ). The thermal energy required for raw material drying, calcination and sintering reactions has traditionally been provided by fossil fuels such as oil, natural gas, coal and petroleum coke.

Currently, the innovative issues of most interest to the global cement industry are as (i) increased energy efficiency, (ii) increased  $\text{NO}_x$  efficiency, (iii) increased substitution of clinker by mineral additives, (iv) increased waste utilization, and (v) reduced  $\text{CO}_2$  emission. Among the various issues above, the increase in waste utilization in cement plants will be discussed.

### Special features in cement plants

The temperatures, and the residence times of gas and solids materials which normally remain in the rotary kiln, precalciner and preheater are shown in Figures 2 and 3. The material temperature in cement kiln can be higher than 1,450°C and

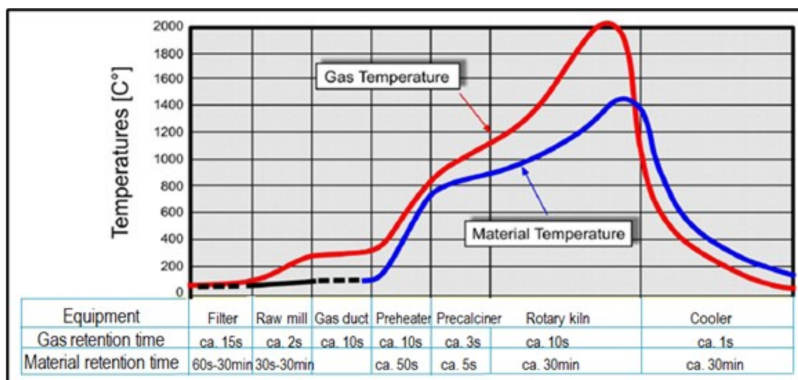


Figure 2. Gas and material temperature in kiln process.

Characteristics	Temperature and time
Residence time at precalciner	> 2~6 sec at > 800°C
Temperature at precalciner	> 850°C: material > 1,000°C: gas
Residence time at main burner	> 12~15 sec at > 1,200°C > 5~6 sec at 1,800°C
Temperature at main burner	> 1,450°C: material > 1,800°C: gas

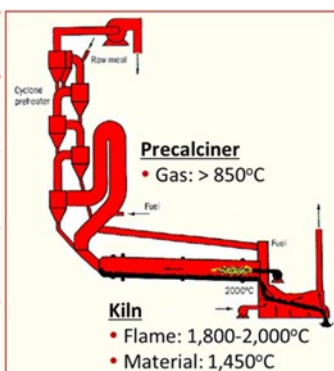


Figure 3. Temperatures and residence time during pyroprocessing.

the residence time in the kiln itself can be more than 30 min. The gas temperature can be even higher than 2000 °C, the residence time of gas in high temperature zone which no less the 1300 °C is more than 10 seconds. Therefore, because of the fundamentally high temperature of long residence time in cement kilns, all organic compounds, even the most resistant chlorinated hydrocarbons are completely and efficiently destroyed. Even the most stable organic compound cannot survive at temperatures exceeding slightly more than 800 °C [1].

Combustible toxic compounds found in some hazardous waste, such as halogenated organic substances, need to be destroyed through proper temperature and residence time. Hazardous and other wastes fed through the main burner in the rotary kiln, where conditions will always be favorable, decompose under oxidizing conditions at a flame temperature of >1800 °C [2]. Cement processes are basically oxygen rich atmosphere and good

mixing conditions, assuring good combustion and avoiding the generation of carbon monoxide (CO) and other deleterious compounds. The thermally consistent conditions in a kiln guarantee the complete destruction, and simultaneously complete combustion with higher efficiency of the organic components in the waste. Basic raw materials in cement processes are alkaline components. Waste materials in the kiln are in contact with a large flow of alkaline (basic) materials that neutralized potential acid off-gases from combustion. Therefore, the components of sulfur and chloride gases released during the waste utilization are easily absorbed by the raw meal [3].

Furthermore, cement plants have intrinsically played a role as emission barriers from the point of view in the environmental aspect, in which barriers prevent toxic substances from being emitted or becoming harmful to the environment (Fig. 4) by the function such as: (i) High incineration temperature: In the sintering zone flame temperatures of some 2000 °C are required for the clinkerization, where even very stable organic compounds (e.g. PCB) are completely destroyed. (ii) Intensive contact with the raw meal: Intensive contact of gas and raw meal is required for heat transfer. Preheater system acts as ‘scrubbing station’ in series, working at different temperatures (900~300°C). This produces gas purification through absorption of toxic compounds while contact occurs in counter-current pattern. Also, raw grinding mill is particularly effective for absorption due to the newly generated active surface of raw meals during grinding. Acid gases (e.g. HCl, SO<sub>2</sub>) and also most of the heavy metals are captured in preheaters and raw mills. The key is the contact of gas with fine suspended particles. (iii) Low temperature: Condensation or absorption on surface active raw meal reduces the concentrations of toxic elements according to the physical/chemical equilibrium. This effect strongly depends on the gas tempera-

ture. The lower stack temperature the lower will be the equilibrium concentrations of the vapors of toxic compounds. It is therefore possible to keep emission levels low, while the gases are passing the raw mill. (iv) Efficient dedusting equipment: The higher absorption capacity of the kiln system avoids emissions. An efficient dedusting equipment prevents enriched dust from getting into the atmosphere. (v) Incorporation of trace elements in clinker: Any inorganic mineral residues from combustion - including most heavy metals - are trapped in the complex matrix of the clinker and cement. These trace elements are immobilized and fixed practically insoluble form in the clinker mineral components which is not leachable in cement mortar or concrete [3].

Therefore, a cement kiln is a proven technology for recycling by beneficial reuse for liquid and hazardous wastes. The use of wastes as raw materials and fuels in the cement plants has numerous benefits such as: (i) Maximization of the recovery of energy from wastes in a safe and effective way. All the energy is used directly in the kiln for clinker production; (ii) Conservation of natural resources by reducing raw materials; (iii) Economics to be cost competitive nationally as well as internationally by reduced cost of raw materials & fuels; (iv) Contribution towards a lowering of emission such as greenhouse gases by replacing the use of fossil fuels with wastes that would otherwise have to be incinerated with corresponding emissions and final residues.

### Wastes for cement plants

“Waste” means materials, that are not products or by-products, for which they have no further use for the purpose of production, transformation or consumption. The waste utilization in cement plants reduces the use of non-renewable raw materials and fossil fuels as alternative raw materials and alternative fuels as well as the environmental impacts associated with CO<sub>2</sub> emission. The waste utilization in cement plants maximizes

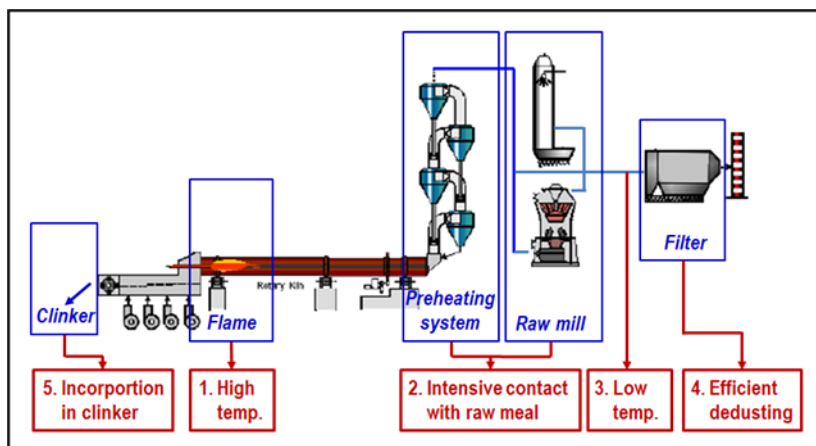


Figure 4. Emission barriers in cement kilns.

the recovery of energy from waste. All the energy is used directly in the kiln for clinker production, so that various types of waste can be used to replace traditional fuels.

The range of wastes is extremely wide. Materials like waste oil, waste plastics, waste tires and sewage sludge are widely used as alternative fuels for the cement industry. Also, wastes such as fly ashes from the power plants and incinerators, waste foundry sand, slags, chemical gypsum from desulfurization units, etc. can be used as alternative raw mate-

rials in cement plants. Table 1 shows the group classification of alternative raw materials and fuels widely used in cement plants.

It is reported that four basic principles for

**Table 1**  
**Group classification of alternative raw**

Source	Waste material
Raw materials	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <ul style="list-style-type: none"> <li>Coating residue</li> <li>Contaminated soil</li> <li>Foundry sand</li> <li>Recycling sludge</li> </ul>
	CaCO <sub>3</sub> <ul style="list-style-type: none"> <li>Industrial lime</li> <li>Lime sludge</li> </ul>
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <ul style="list-style-type: none"> <li>Roasted pyrites</li> <li>Red sludge</li> <li>Mechanical sludge</li> </ul>
	Si-Al-Ca-Fe <ul style="list-style-type: none"> <li>Fly ashes</li> <li>Crushed sand</li> </ul>
	Sulfur <ul style="list-style-type: none"> <li>Gypsum from gas desulfurization</li> <li>Chemical gypsum</li> </ul>
Fuels	Solid <ul style="list-style-type: none"> <li>Waste tires</li> <li>Papers</li> <li>Waste plastics</li> <li>Organic materials</li> </ul>
	Liquid <ul style="list-style-type: none"> <li>Waste paints</li> <li>Oil waste</li> <li>Waste solvents</li> <li>Waste grease</li> </ul>
	Gas <ul style="list-style-type: none"> <li>Pyrolysis gas</li> <li>Landfill gas</li> </ul>

the use of alternative fuels in cement production are as [4]: (i) The chemical quality of the fuel has to meet regularly standards to ensure environmental protection. (ii) The calorific quantity of the fuel must be stable enough to allow a controlled supply of energy to the kiln to produce homogeneous clinker. (iii) The physical form of the fuel has to permit easy handling for transportation and controlled flow into the kiln. (iv) The fuels must not introduce any chemical compounds into the clinker that might be deleterious to the stability of the production process or the performance of the product.

Wastes occur in different forms and qualities, so wastes present a large variety in terms of physical and chemical properties, which means that preparation of an appropriate waste as alternative raw materials and fuels, in accordance with requirements of cement plants, is a complex process, requiring control by both a waste supplier and a customer (cement plant). All materials (in the form of alternative fuels) introduced into a cement production should ideally resemble the homogeneity, particle size distribution, heat and water content, as normal fossil fuels used in cement manufacturing. Therefore, alternative fuels should be prepared as homogeneously physical and chemical properties into cement kilns by prohibition of foreign bodies and substances, so that pretreatment and pre-processing are often necessary for heterogeneous alternative fuels.

The transformation of waste to alternative raw materials and fuels requires certain standards. Some types of waste cannot be used directly as raw materials and/or fuels, but must undergo a

preparation process. Preparation plants for waste utilization usually store incoming materials and contain screening, size reduction, homogenizing and mixing processes. Screening is to separate foreign and oversized material, and size reduction is to fit the fuel to the foreseen firing point (e.g. preheater, main burner), as well as to allow a proper dosing and to ensure a good combustion, and finally homogenizing and mixing is to feed to the kiln process a fuel of constant quality.

The supply from waste collection to the cement plant probably requires the preparation procedures as: (i) waste collection → (ii) transport → (iii) pre-processing → (iv) transport → (v) cement plant. This step produces a waste product with defined characteristics that complies with the technical specifications of cement production and guarantees that environmental standards are met. In particular, preparation of the alternative fuel of specific physical and chemical properties often requires mixing of several types of waste, depending on the type of waste and the method of fuel preparation. The experience of countries associated in CEMBUREAU (European Association of Cement Producers) shows that alternative fuels in a clinker burning process must be characterized as Table 2 [1], in which PCBs and PCTs are polychlorinated biphenyls and polychlorinated terphenyls, respectively.

Table 3 shows the background history for

**Table 2**  
**Characterization of alternative fuel**

Parameters	Values
Average thermal value	> 3,000 kcal/kg
Humidity	< 30%
Chloride (Cl)	< 0.3%
Heavy metals	< 2,500 ppm
PCBs + PCTs	< 50 ppm
Hg	< 10 ppm
Cd + Tl + Hg	< 100 ppm

waste utilization in Korean cement plants. In 1992, with supporting of the government research fund from the Ministry of Environment, a R&D project on the feasibility of waste tires as alternative fuel in cement plants began and its application had reviewed. In 1996, waste sludge from a zinc smelting plant, began to be used as an alternative material for the substitution of iron ore, and in 1997, cutting coarse-grained waste plastics were tried to be used as alternative fuel. In 2000, the scope of alternative fuel was expanded to include waste vinyl, waste plastic, and waste oil, and well



### Background history for waste utilization

- 1992: Beginning of a review on the fuel utilization of waste tires in cement plants under research funding from the Ministry of Environment
- 1994: Trial of a pilot plant of shredded waste tires into kiln inlet.
- 1996: Application of industrial wastes as cement raw materials.
- 1997: Trial of waste plastics as alternative fuel.
- 2000: Application of waste vinyl, plastics, oil as alternative fuel.
- 2002: Established waste tires' collection and supply system.
- 2003: Operation of waste tire injection as alternative fuel.

applied in cement plants. In 2002, a waste tire collection and supply system began to be operated under the support of the government's Ministry of Environment, and as a stable supply of waste tires was achieved, their use as alternative fuel began to be stably applied in cement plants in 2003. Until now, the waste utilization is expanding and successively well operating in Korean cement plants.

Different feed points that can be used to feed the alternative fuels into the cement production process are given as: the main burner at the kiln outlet end, the kiln inlet end, riser duct and the precalciner as shown in Fig. 5. Appropriate feed points amongst the above will have to be selected for the environmentally sound co-processing of the alternative fuel. Injection or feeding of alternative fuels through the main burner at the kiln outlet end is the only way in which the flue gases from the fuels pass the highest temperature zone of the kiln and are completely decomposed in the primary burning zone at temperatures up to 2,000°C. Generally, alternative fuel such as the plastics injected into the precalciner or riser duct may need to be shredded or cut to less than 50mm size for coarse materials. The

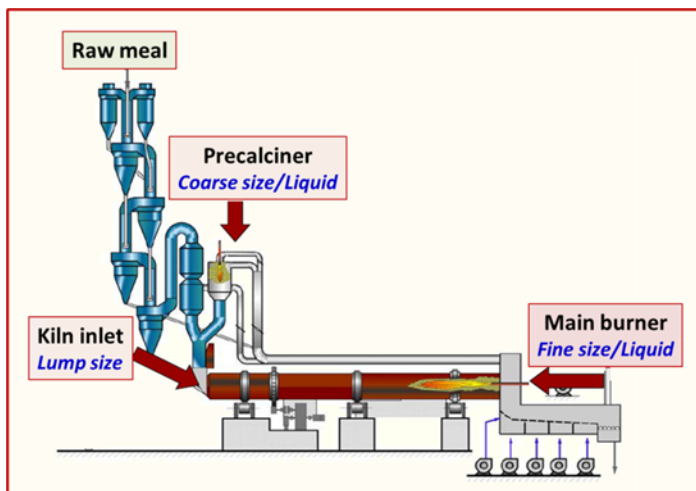


Figure 5. Feed points of alternative fuels.

**Table 3** lumped wastes can be fed at the other feed points such as kiln inlet end. lump-sized waste is fed into the kiln inlet, and fine-sized or liquid wastes is supplied to the main burner along with the existing fuel.

Fig. 6 shows graphically schematic view between conventional and integrated approach for CO<sub>2</sub> emission between incineration of waste and cement kiln, in which co-processing of waste in cement kiln outperforms incineration. In the conventional approach, CO<sub>2</sub> is separately generated from the waste incineration process

and the cement process. In the integrated approach in the case of co-processing with waste materials, the using of alternative fuel can substitute the traditional fossil fuels with the results for natural source saving, and in addition to CO<sub>2</sub> emissions reduction benefits, co-processing of waste reduces the amount of CO<sub>2</sub> emission of incineration.

Table 4 shows the annual waste utilization

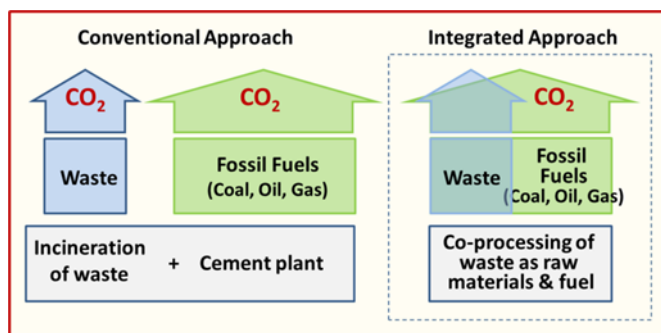


Figure 6. Schematic view between conventional and integrated approach for CO<sub>2</sub> emission.

tion as alternative raw materials and fuels in Korean cement plants from 2017 to 2022. Although the annual clinker production is somewhat decreasing, the quantities for waste utilization in cement plants continues to gradually increase. In 2022, alternative materials as argillaceous-siliceous raw materials were used about 7.2 million tons. In addition, including 199,000 tons of waste tires, 2.4 million tons of waste plastics, and 140,000 tons of waste rubbers, a total of 2.76 million tons of wastes as alternative fuel was applied. A total of about 10 million tons of wastes as raw materials and fuel were used in 2022, which is equivalent to 30% of the total argillaceous-siliceous raw materials and 36% of the total fuel consumption in Korean cement plants. And also in next steps too, waste utilization is sustainably expected to increase for the reduction of non

-renewal natural resources as well as decreased CO<sub>2</sub> emission in Korean cement plants.

### Annual waste utilization

Items		2017	2018	2019	2020	2021	2022	
<b>Clinker production</b>		48,657	45,391	45,932	41,894	42,890	43,430	
<b>Raw mat'l</b>	<b>Argillaceous</b>	<b>Fly ash</b>	2,804	3,151	3,179	2,792	2,856	3,116
		<b>Sludge</b>	2,083	2,051	2,315	2,957	2,762	2,804
		<b>Tailings</b>	190	308	591	330	476	503
	<b>Siliceous</b>	<b>Foundry sand</b>	654	563	606	610	708	811
	<b>Sub-total</b>		<b>5,731</b>	<b>6,073</b>	<b>6,691</b>	<b>6,359</b>	<b>6,802</b>	<b>7,234*</b>
<b>Fuel</b>	<b>Waste tires</b>	263	291	275	186	165	199	
	<b>Waste plastics</b>	858	915	1,016	1,407	1,952	2,402	
	<b>Waste rubbers</b>	115	70	76	88	112	140	
	<b>Waste woods, etc.</b>	30	50	35	40	16	22	
	<b>Sub-total</b>		<b>1,266</b>	<b>1,326</b>	<b>1,402</b>	<b>1,720</b>	<b>2,245</b>	<b>2,763**</b>
<b>Total</b>		<b>6,997</b>	<b>7,339</b>	<b>8,093</b>	<b>8,079</b>	<b>9,047</b>	<b>9,997</b>	

\*: 30% substitution of argillaceous-siliceous raw materials.  
 \*\*: 36% substitution of total fuels.

Table 4

destruction for wastes by the high temperature, long residence time, and oxidizing conditions, and the insoluble form binding of trace elements with the mineral components of clinker. Therefore, wastes can be replaced to the conventional raw materials and fuels. Intrinsic characteristics of cement process act as emission barriers and have no effect on clinker quality during the waste utilization.

For the waste utilization with effectively continuous and reliable availability, it is needed to the effective waste management. Wastes using in cement plants should be as an environmentally sound supply by proper sorting and pretreatment of waste, clearly ensuring quality of wastes.

Local cement plants in Uzbekistan need to review the implementation for waste utilization to obtain the energy saving as well as CO<sub>2</sub> reduction in cement plants. In addition the systematic establishment of a

### Conclusions

Waste utilization in cement plants is a proven technology due to the complete and safe

supply chain of wastes with legal support by UZ government should be done on the realization of waste utilization in cement plants.

### REFERENCES

1. Bibianna, Z. Alternative fuels: The economic and ecological aspects of their use in the cement clinker firing process. *Economic and Environmental Studies*, 2018, 18, 457-470. DOI: 10.25167/ees.2018.45.26
2. Hinkel, M., Blume, S., Hinchliffe, D., Mutz, D., Hengevoss, D. Guidelines on pre- and co-processing of waste in cement production - Use of waste as alternative fuel and raw material. Holcim Technology Ltd and GLZ, 2019. Available at [https://www.holcim.com/sites/holcim/files/images/guidelines\\_pre-coprocem\\_2019\\_web.pdf](https://www.holcim.com/sites/holcim/files/images/guidelines_pre-coprocem_2019_web.pdf) (accessed 12.02.2024)
3. Holderbank Cement Seminar. Alternative fuels. *Process Technology II*, 2000. Available at [https://archive.org/details/HolderbankCementEngineeringBook/Pg\\_2358-2401\\_useOfAlternativeFuels/page/374/mode/2up](https://archive.org/details/HolderbankCementEngineeringBook/Pg_2358-2401_useOfAlternativeFuels/page/374/mode/2up) (accessed 12.02.2024)
4. Lechtenberg, D. The use of alternative fuels in the cement industry of developing countries – an opportunity to reduce production costs?. *Cement International*, 2009, 7(2), 66-70. Available at [https://www.brainguide.de/upload/publication/2d/rq16/cc91fd7993fcd345fb4bc90af50aae\\_1311535530.pdf](https://www.brainguide.de/upload/publication/2d/rq16/cc91fd7993fcd345fb4bc90af50aae_1311535530.pdf) (accessed 12.02.2024)

## ANOMALOUS OF RESISTANCE AND MAGNETIC SUSCEPTIBILITY AT 280-310 K AND AMBIENT PRESSURE IN BISMUTH CUPRATES SYNTHESIZED BY SOLAR ENERGY

Dilbara Dj. GULAMOVA<sup>1</sup> (gulamova@uzsci.net)  
Sirojiddin Kh. BOBOKULOV<sup>1</sup> (siroj-1705@mail.ru)  
Valeriya R. LF<sup>2</sup> (vli@misis.uz)  
Grigor I. MAMNIASHVILI<sup>3</sup> (mgrigor@rocketmail.com)  
Timur I. GULAMOV<sup>2</sup> (Gulamovtimur@gmail.com)  
<sup>1</sup>Materials Science Institute, Tashkent, Uzbekistan  
<sup>2</sup>Moscow Institute of Steel and Alloys branch, Almalik, Uzbekistan  
<sup>3</sup>Tbilisi State University, Tbilisi, Georgia

In order to obtain the full content of high-temperature superconducting phases using the "Super Fast Alloys Quenching" technology in the Large Solar Furnace (Parkent), precursors of bismuth cuprates of the series  $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ ,  $n=3-30$  were synthesized. Methods for study the properties of precursors are presented. The oriented nano-sized microstructure and layered structure of nanocrystalline nuclei are shown. The phase composition of the precursors at the beginning of the series ( $n=3-5$ ) is represented by X-ray amorphous and crystalline phases. An increase in the content of CaO and CuO destabilizes the amorphous phase. The crystalline basis of all precursors is identical. Graphs of the resistance and magnetic susceptibility of  $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ , ( $n=5, 12, 30$ ) precursors show abnormally sharp effects in the temperature range 275-310 K at atmospheric pressure, daylight. The manifestation of the Meissner effect, anomalies in resistance and magnetic susceptibility below 270 K suggest superconductivity of the precursors of the series  $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ ,  $n=5, 12, 30$  at room temperature.

Keywords: Bi/Pb cuprates, solar technology, microstructure, phase composition, resistance, magnetic susceptibility, room-temperature superconducting phases

## АНОМАЛИИ СОПРОТИВЛЕНИЯ И МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ПРИ 280-310 К И АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ ВИСМУТОВЫХ КУПРАТАХ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИЕЙ

Дильбара Дж. ГУЛАМОВА<sup>1</sup> (gulamova@uzsci.net)  
Сирожиддин Х. БОБОКУЛОВ<sup>1</sup> (siroj-1705@mail.ru)  
Валерия Р. ЛИ<sup>2</sup> (vli@misis.uz)  
Григор И. МАМНИАШВИЛИ<sup>3</sup> (mgrigor@rocketmail.com)  
Тимур И. ГУЛАМОВ<sup>2</sup> (Gulamovtimur@gmail.com)  
<sup>1</sup>Институт материаловедения, Ташкент, Узбекистан  
<sup>2</sup>Филиал Московского института стали и сплавов, Алмалык, Узбекистан  
<sup>3</sup>Тбилисский государственный университет, Тбилиси, Грузия

С целью получения полнообъемного содержания высокотемпературных сверхпроводящих фаз технологией "Super Fast Alloys Quenching" в Большой солнечной печи (Паркент) синтезированы прекурсоры висмутовых купратов ряда  $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ ,  $n=3-30$ . Представлены методы исследования свойств прекурсоров. Показана ориентированная нано размерная микро-структура и слоистое строение нано кристаллитов-зародышей. Фазовый состав прекурсоров начала ряда ( $n=3-5$ ) представлен рентгеноаморфной и кристаллическими фазами. Возрастание содержания CaO и CuO дестабилизирует аморфную фазу. Кристаллическая основа всех прекурсоров идентична. Графики зависимости сопротивления и магнитной восприимчивости прекурсоров  $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ , ( $n=5, 12, 30$ ) показывают аномально резкие эффекты в температурном интервале 275-310 К при атмосферном давлении, дневном освещении. Проявление эффекта Мейсснера, аномалии сопротивления и магнитной восприимчивости выше 270 К предполагают сверхпроводимость прекурсоров ряда  $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ ,  $n=5, 12, 30$  при комнатной температуре.

Ключевые слова: клинкер, Bi/Pb купраты, солнечная технология, микроструктура, фазовый состав, сопротивление, магнитная восприимчивость, комнатно-температурные сверхпроводящие фазы

## QUYOSH ENERGIYASI BILAN SINTEZLANGAN VISMUT KUPRATLARDA 280-310 K DAGI QARSHILIK VA MAGNIT SINGDIRUVCHANLIK ANOMALIYASI

Dilbara Dj. GULAMOVA<sup>1</sup> (gulamova@uzsci.net)  
Sirojiddin Kh. BOBOKULOV<sup>1</sup> (siroj-1705@mail.ru)  
Valeriya R. LF<sup>2</sup> (vli@misis.uz)  
Grigor I. MAMNIASHVILI<sup>3</sup> (mgrigor@rocketmail.com)  
Timur I. GULAMOV<sup>2</sup> (Gulamovtimur@gmail.com)  
<sup>1</sup>Materialshunoslik instituti, Toshkent, O'zbekiston  
<sup>2</sup>Moskva po'lat va qotishmalar institutining filiali, Olmalik, O'zbekiston  
<sup>3</sup>Tbilisi Davlat Universiteti, Tbilisi, Gruziya

Yuqori haroratli o'ta o'tkazuvchi fazalarning to'liq hajmi tarkibini olish uchun maqsadida Katta quyosh pechida (Parkent) "Super Fast Alloys Quenching" texnologiyasidan foydalanib  $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ ,  $n=3-30$  seriyali vismut kupratlarining prekursorlari olindi. Prekursorlarning xossalari o'rganish usullari keltirilgan. Nano kristalli yadrolarning yo'naltirilgan nano o'lchamdagi mikro tuzilishi va qatlamli tuzilishi ko'rsatilgan. Prekursorlarning fazaviy tarkibi ( $n=3-5$ ) qator boshlanishida renigen amorf va kristall fazalar bilan ifodalanadi. CaO va CuO ning oshishi amorf fazani beqarorlashtiradi. Barcha prekursorlarning kristalli asosi bir xil.  $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ , ( $n=5, 12, 30$ ) prekursorlarining qarshilik va magnit sezuvchanlik grafiklari, atmosfera bosimida, kunduzgi yorug'likda 275-310 K harorat oralig'ida anomal ravishda keskin ta'sirlarni ko'rsatadi. Meissner effektining namoyon bo'lishi, qarshilik va magnit sezuvchanlikdagi anomaliyalar xona haroratida  $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ ,  $n=5, 12, 30$  seriyasining prekursorlarining o'ta o'tkazuvchanligini ko'rsatadi.

Kalit so'zlar: Bi/Pb kupratlari, quyosh texnologiyasi, mikrotuzilish, fazaviy tarkib, qarshilik, magnit sezuvchanlik, xona haroratli o'ta o'tkazuvchan fazalar

DOI: 10.34920/cce202412

**Введение**  
Состав и технология являются основными факторами, определяющими свойства

целевого материала. При постоянном составе, который в настоящее время достаточно надежно определяется высокоточными приборами и

аналитическим оборудованием, тонкие особенности технологии синтеза представляют главный секрет *know-how*, который необходимо реализовать для создания требуемых свойств у материала и изделий на его основе. Для синтеза оксидных сверхпроводящих материалов [1-22] традиционно широко используют технологии на основе принципа твердофазных реакций. Такие процессы долговременны, связаны с промежуточными переделами помола, разделения на фракции, компактирования, обжига и другими индивидуальными особенностями. Термообработка представляет энергозатратный процесс с периодическим поэтапным изменением термического режима, что требует применения высокоточной аппаратуры и дорогостоящих нагревателей. В результате создаются материалы и изделия с разориентированной объемной микроструктурой, приемлемой, с некоторыми ограничениями, для изделий с изотропными свойствами, но не удовлетворяющей жесткие требования к параметрам анизотропных материалов, существенно зависящим от особенностей морфологии. Некоторое улучшение текстуры, позволяющее достигать требуемых свойств в производстве сверхпроводящих материалов заданного состава с ориентированной микроструктурой, достигается расплавными методами. Однако, высокая энергоемкость расплавных технологий, сложность длительного поддержания требуемого температурно-временного режима часто не позволяют конкурировать с промышленными процессами на основе твердофазного принципа. В то же время, в тех случаях, когда возможность реализации требуемых свойств целевого материала расплавными методами превалирует над экономическими аргументами, используются расплавные технологии. Например, разработанный Р. McJinn расплавный метод [23] текстурирования для повышения критической температуры сверхпроводящего перехода купратов иттрия, висмута и других сверхпроводящих материалов, заслуживает внимания, т.к. создает свойства, не достигнутые твердофазным методом к моменту разработки им технологии направленного текстурирования, аналогичной методу выращивания монокристаллов.

Для производства материалов с изотропной структурой требования не столь строги, как

к технологиям получения целевых продуктов, свойства которых определяющим образом зависят от особенностей морфологии, к которым относятся материалы и изделия с особыми электрофизическими свойствами: сегнетоэлектрики, полупроводники, сверхпроводники. Твердофазные технологии производства сегнетоэлектриков и оксидных полупроводников развиты достаточно надежно, однако в области сверхпроводящих купратов сложно добиться воспроизводимых результатов традиционными технологиями и до настоящего времени остается проблема получения сверхпроводящей керамики с критической температурой сверхпроводящего перехода выше 137 К. Предполагается, что нетривиальные технологии позволят приблизиться к получению комнатно-температурных сверхпроводящих купратов. Подтверждением этого предположения являются результаты получения солнечной технологией "SFAQ" сверхпроводящих висмутовых фаз с  $T_c=295$  К [27] и выше [24-27]. Комнатно-температурные фазы получены в ограниченном объеме в количестве в многофазных купратах висмута. Для выполнения требования широкого промышленного использования массивных низкоомных керамик целью работы явилось получение полнообъемного содержания высокотемпературных сверхпроводящих фаз.

#### Объекты и методы исследования

Висмутовые купраты, состав которых описывается формулой  $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ ,  $n=3-30$ , синтезированы в Большой солнечной печи (Паркент) "SFAQ" технологией [28]. Принцип метода заключается в плавлении шихты заданного состава концентрированной солнечной энергией и последующей закалке расплава. На фронтальную поверхность расплава воздействует солнечное излучение, представляющее спектр энергий 0,3-4,0 eV. Противоположная сторона расплава находится на водоохлаждаемой подложке с температурой 10-12 °С. Такие условия создают высокий температурный градиент в ванне расплава = 200-340 град/см<sup>2</sup>. Расплав закаливается в диспергаторе. Закаленные частицы, прекурсоры, - представляют собой пластинки, сферолиты, иглы [29] и используются для изготовления балочек размером 30x5x5мм путем помола, сухого прессования, что исключает влияние примесей,



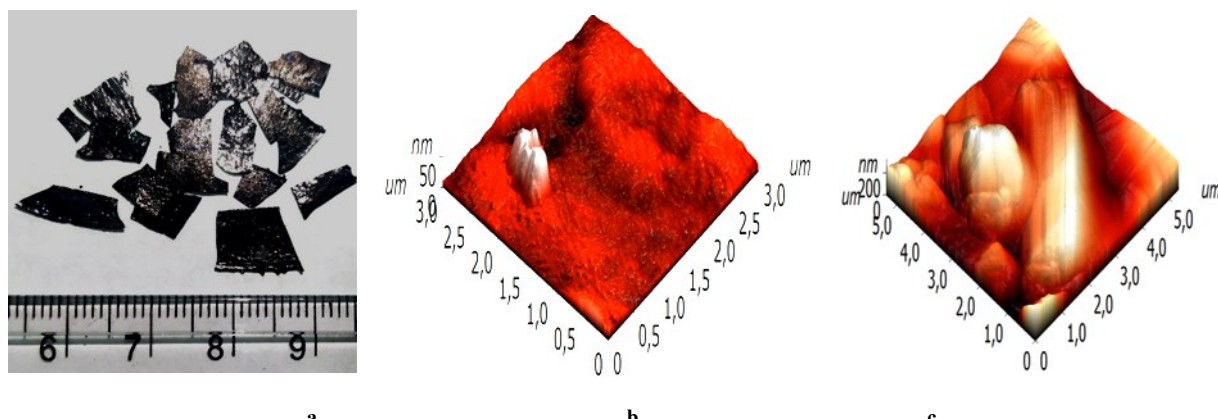


Рисунок 1. Прекурсоры-пластинки (а) и SEM микроструктура (b, c) прекурсоров номинальных составов  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ , ( $n=3-30$ ), полученных “SFAQ” технологией в Большой солнечной печи (Паркент).

при давлении 392 МПа.

Микроструктура исследована на сканирующем зондовом микроскопе “SOLVER NEX30T (NT-MDT)” и электронном микроскопе «ZEISS». Фазовый состав определен рентгеновским методом на дифрактометрах: «ДРОН-УМ-1»,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр; “X 6100”.

Электрофизические свойства исследованы резистивным 4-х контактным [30], магнитной индуктивности [31] методами. В этих методах напряжение, ток, сопротивление определяются мультиметром «Rigol DM3058E».

Температура определяется термопарами хромель-капель, хромель-алюмель, градуированными в кипящей воде и льду.

### Результаты и обсуждение

Микроструктура прекурсоров - пластинок неправильной формы, толщиной менее 0,2 мм (рис. 1а) и балочек показана на рисунке 1b, c. Прозрачные включения, видимые на рисунке 1а, показывают стеклофазу, образовавшуюся в результате закалки эвтектики. Микроструктура прекурсоров представляет собой ориентированные в одном

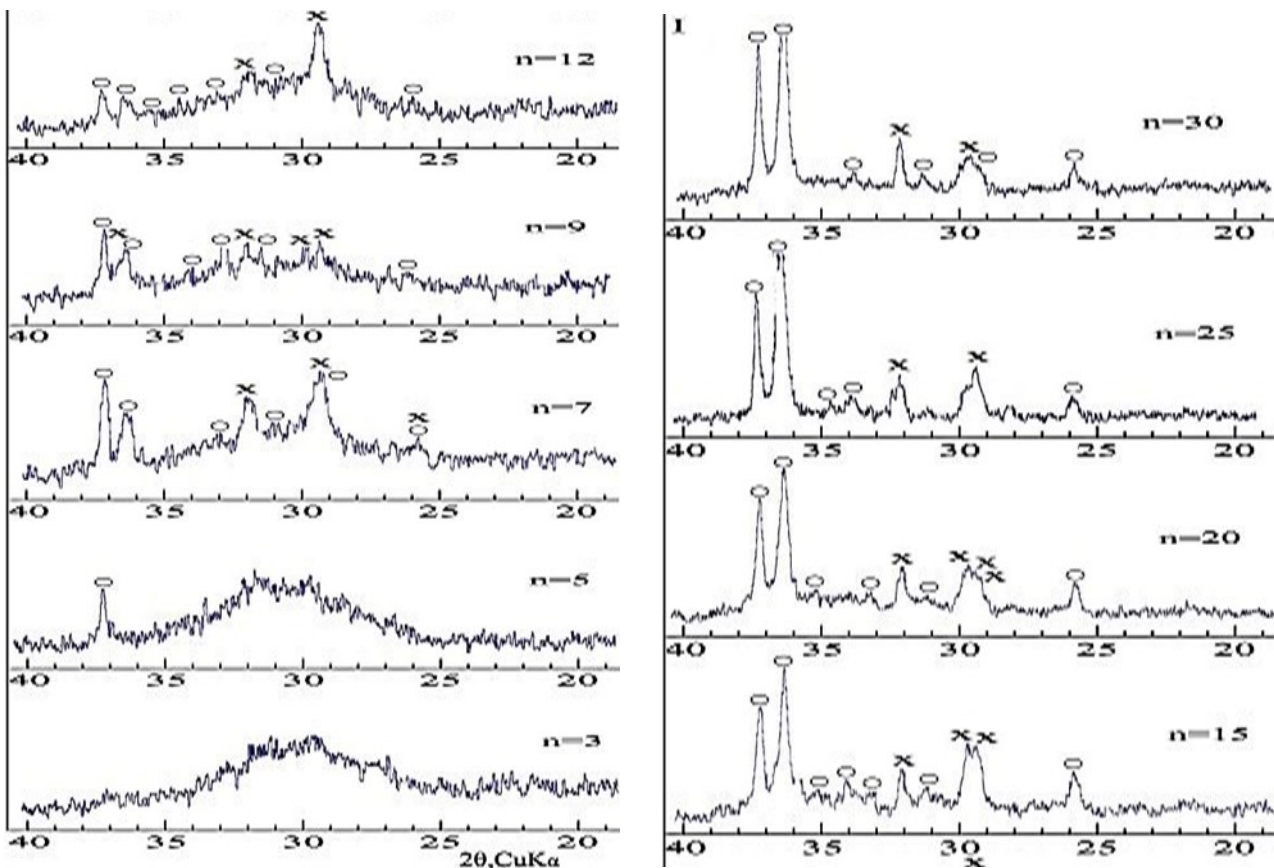


Рисунок 2. Дифрактограммы прекурсоров номинальных составов  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ , ( $n=3-30$ ), x, o-сверхпроводящие фазы.



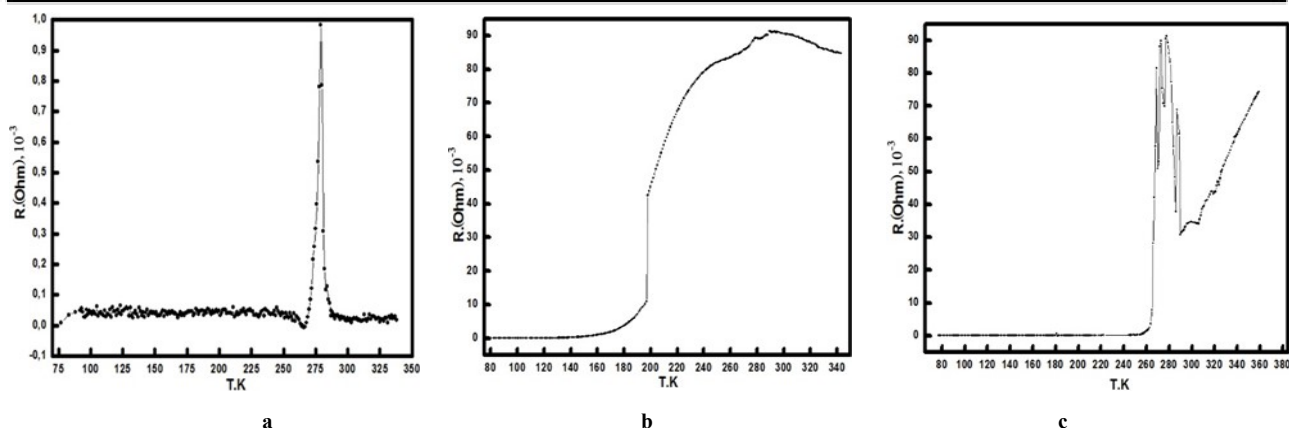


Рисунок 3. Аномальные эффекты сопротивления прекурсоров номинальных составов  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ,  $n=5,12,30$ : а - ( $n=5$ ); б - ( $n=12$ ); с - ( $n=30$ ).

направлении блоки нано кристаллитов (рис. 1б). Блоки состоят из плотно упакованных пластин, показанных на рисунке 1с.

Результаты рентгенофазового анализа прекурсоров коррелируют с данными микроструктурного анализа. Дифрактограммы прекурсоров номинальных составов  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ , ( $n=3-5$ ) показывают рентгеноаморфную фазу (гало в интервале  $2\theta=27-34^\circ$ ) и рефлексы, определяющие кристаллические фазы (рис. 2). Рефлексы ( $2\theta \cong 26; 29,8; 33,3; 34,2; 36,5; 37,4; 42,44,9$ ) входят в системы  $[\text{hkl}]$   $\text{Bi}/\text{Pb}$  сверхпроводящих фаз 2212, 2223, 2234 [32]. Рентгеноаморфная фаза дестабилизируется с увеличением содержания  $\text{CaO}$  и  $\text{CuO}$  ( $n \geq 15$ ).

Результаты исследования сопротивления и магнитной восприимчивости прекурсоров представлены на графиках (рис. 3а, б, с; 4а, б, с). Аномальные эффекты зависят от номинального состава прекурсоров. В образце номинального состава  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ , ( $n=5$ ) резкое возрастание сопротивления при 275 К и спад до почти нулевого значения, а

также возрастание и начало спада сопротивления в образце номинала  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ , ( $n=12$ ) при 290 К, аналогичное повторение эффектов возрастания и спада сопротивления в образце номинала  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ , ( $n=30$ ) указывают на возможность связи этих аномалий со сверхпроводящими фазами. Начало перехода в образце ( $n=5$ ) происходит при 276 К. С увеличением ( $n=12,30$ ), т. е. увеличением содержания  $\text{CaO}$  и  $\text{CuO}$ , температура аномального изменения сопротивления “ $T_c$ ” повышается до  $T_c=300$  К у образца номинала ( $n=12$ ) и до  $T_c=278-312$  К у образца номинала ( $n=30$ ) соответственно. Эти зависимости соответствуют предположению авторов [6] о возрастании  $T_c$  сверхпроводящих фаз с увеличением объема элементарной ячейки, что и происходит по ряду  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$  ( $n=5-30$ ).

На графиках магнитной восприимчивости, измеренной на тех же образцах, аномальные эффекты повторяются в аналогичных температурных интервалах 280-300 К. (рис. 4а, б, с).

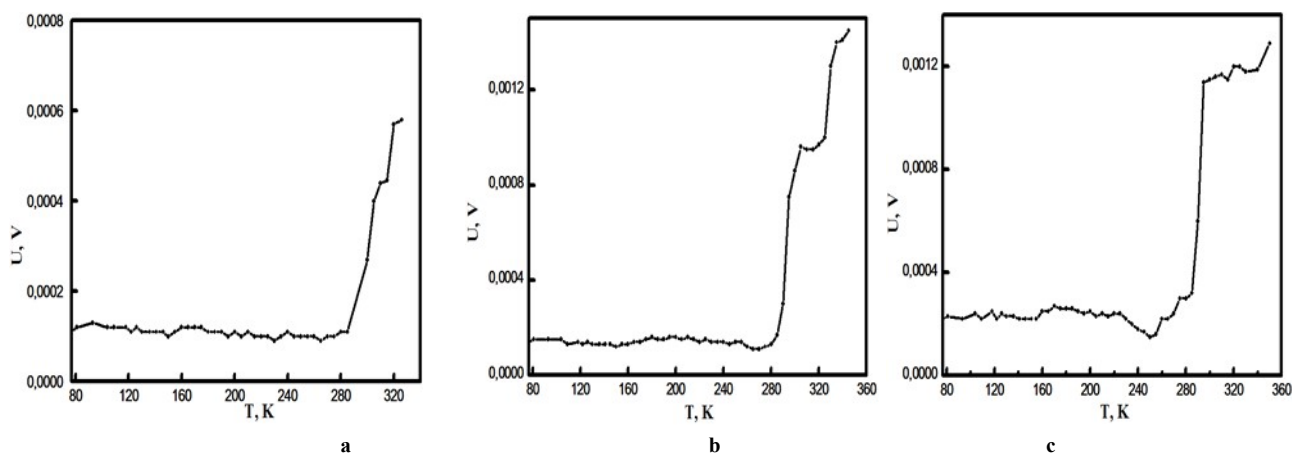


Рисунок 4. Изменение напряжения в прекурсорах-пластинках номинальных составов  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ , ( $n=5,12,30$ ): а - ( $n=5$ ); б - ( $n=12$ ); с - ( $n=30$ ).

Аномальные эффекты на зависимостях сопротивления и магнитной восприимчивости в температурном интервале 275- 310 К в сопоставлении с проявлениями эффекта выталкивания магнита (эффекта Мейсснера) от образцов прекурсоров и керамик ряда  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ , ( $n=5,12,30$ ) при комнатных температурах, нормальном атмосферном давлении, при дневном свете и под воздействием белого света [33] позволяют сделать предположение о проявлении сверхпроводящих свойств висмутовых купратов, синтезированных “SFAQ” технологией.

Предположения о сверхпроводящих переходах при комнатных температурах в прекурсорах и керамиках висмутовых купратов ряда  $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{29}\text{Cu}_{30}\text{O}_y$ , ( $n=5,12,30$ ), синтезированных “SFAQ” технологией, сделаны на основании впервые полученных аномальных эффектов изменения сопротивления и магнитной восприимчивости в температурном интервале 78-320 К при нормальном атмосферном давлении, дневном освещении и под воздействием источника света. Представленные экспериментальные результаты получены впервые. Ранее синтезированные в температурном интервале 840-850°C керамики на основе этих прекурсоров содержали лишь ограниченное количество комнатно-температурных сверхпроводящих фаз  $T_c=295$  К, о которых сообщалось в работе [27].

### Заключение

Сопоставление условий получения прекурсоров с экспериментальными результатами исследования свойств позволяет сделать следующие предположения.

1. Синтез в расплаве определяет повышенную взаимную растворимость компонентов (по сравнению с твердофазными процессами) и возможность образования фаз с большими

ми объемами элементарной ячейки, что прямо связано с температурой сверхпроводящего перехода.

2. Условия получения прекурсоров, определяемые резким температурным градиентом, “надстехиометричным кислородом”, определяют повышение плотности дефектов и соответственное усиление пиннинга. “Надстехиометричный” кислород может стабилизировать высоковалентные состояния катионов, в том числе  $\text{Cu}^{2+}$ .

3. Снижение критической температуры  $T_c$  после длительного обжига керамики приводит к аннигиляции дефектов и, соответственно, разрушению сверхпроводящих фаз. Результаты повышения критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$  после длительной выдержки керамик в жидком азоте и снижение  $T_c$  в этих образцах, обожженных длительное время (40-50 часов), указывают на положительное влияние дефектов, образовавшихся при выдержке в жидком азоте, т.к. обжиг приводит к аннигиляции дефектов и, соответственно, наблюдаемому снижению  $T_c$  из-за уменьшения силы пиннинга, т.е. дегградации сверхпроводящих фаз при длительной термообработке.

4. Экспериментальные графики изменения сопротивления и магнитной восприимчивости, представляют характерные для сверхпроводящих переходов зависимости.

5. Эффект Мейсснера проявляется при комнатной температуре, обычном атмосферном давлении, под и без воздействия источника света.

Сопоставление экспериментальных результатов и объяснение влияния особенностей “солнечной” технологии позволяют нам сделать предположение о возможности получения сверхпроводящих комнатно-температурных висмутовых купратов солнечной энергией.

### REFERENCES

1. Tretyakov Yu.D., Goodilin E.A., Himicheskie principy polucheniya metallooksidnykh sverhprovodnikov [Chemical principles of preparation of metal-oxide superconductors]. *Vsnexu khimii*, 2000, 69/1, 3–40. DOI: 10.1070/RC2000v069n01ABEH000526
2. Chu C.W., Deng L.Z., Lv B. Hole-doped cuprate high temperature superconductors. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 2015, 514, 290-313. DOI:10.1016/j.physc.2015.02.047
3. Yu.E. Grigorashvili, Manufacturing Technology of the  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  high temperature Superconductors (Properties. *Superconductors - Properties, Technology, and Applications*, 2012, 242. DOI: 10.5772/38203
4. Pozigun S. A., Pan V. M., Alekseev V. A., Strunnikov V. M., Kaul' A. R., Gorbenko O. YU. Vysokotemperaturnye sverhprovodyashie materialy s vysokimi tokonesushchimi harakteristikami i metody ih polucheniya [High-Temperature Superconducting Materials with High Current-Carrying Characteristics and Methods of Their Fabrication]. *Uspekhi fiziki metallov*, 2004, 5, 167-218.
5. Yoshihiro Abe. [Superconducting glass-ceramics in  $\text{BiSrCaCuO}$ . Fabrication and its Applications]. Available at: [https://play.google.com/store/books/details?id=uxHtCgAAQBAJ&rdid=bookuxHtCgAAQBAJ&rdot=1&source=gbs\\_atb&pcampaignid=books\\_booksearch\\_atb](https://play.google.com/store/books/details?id=uxHtCgAAQBAJ&rdid=bookuxHtCgAAQBAJ&rdot=1&source=gbs_atb&pcampaignid=books_booksearch_atb).
6. Tarascon J.M., McKinnon W.R., Barbour P., Hwang D.M., Bagley B.G., Greene L.H., Hull G.W. Preparation, structure and properties of the superconducting compound series  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$  with  $n = 1, 2$  and 3. *Phys. Rev. B. – Melville*, 1989, 38, 8885-8892.

7. Rabinovich K.S., Samojlenko L.L., SHnejder A.G. *Sposob polucheniya sverhprovodyashchego materiala na osnove Bi-2223 s kriticheskoj temperaturaj perekhoda 197K* [Method for producing superconducting material based on Bi-2223 with a critical transition temperature of 197K], Patent RU, 2014147556/03
8. Zhang, YR., Qiu, LP., Gao, SL. et al. Synthesis of 2223-Phase BSCCO Based on Liquid-Phase Method and Its Magnetic Properties. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2023, 36, 493–501. DOI:10.1007/s10948-023-06496-6
9. Zhang, YR., Qiu, LP., Gao, SL. et al. Synthesis of 2223-Phase BSCCO Based on Liquid-Phase Method and Its Magnetic Properties. *J Supercond Nov Magn*, 2023, 36, 493–501. DOI:10.1007/s10948-023-06496-6
10. El Makdah M.H., El Ghouch N., El-Dakdouki M.H., Awad R., Matar M. Synthesis, characterization, and Vickers microhardness for (YIG) x/(Bi,Pb)-2223 superconducting phase. *Ceramics International*, 2023, 49/13. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.04.070
11. Verma I., Kumar R., Ganesan V., Banerjee A., Das B. Synthesis and magnetic properties of (Bi,Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+δ</sub> superconductor. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2012, 25/4, DOI: 10.1007/s10948-011-1339-6
12. Torsoni G.B., Cena C.R., de Freitas G.Q., Carvalho C.L. Synthesis of (Bi,Pb)-2223 superconductor powder by Pechini method. *Revista Brasileira de Fisica Tecnológica Aplicada*, 2018, 5, 1, DOI: 10.3895/rbfta.v5n1.7550
13. Lima R.G., Rodrigues V.D., Carvalho C.L., Teixeira S.R., Souza A.E., Zadorosny R. Synthesis of Bi-based superconductor by microwave-assisted hydrothermal method. *Journal of Physics: Conference Series*, 2014, 507, PART 1, DOI: 10.1088/1742-6596/507/1/012053
14. Cena C.R., Torsoni G.B., Zadorosny L., Malmonge L.F., Carvalho C.L., Malmonge J.A. BSCCO superconductor micro/nanofibers produced by solution blow-spinning technique. *Ceramics International*, 2017, 43/10, 7663–7667. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.03.065
15. Ermiza S.N., Hashim A., Kasim A., Norazila I., Siti F.S. Synthesis and characterization of low density Bi-2223 cuprates superconductor doped Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Solid State Phenomena*, 2021, 317, 131-137. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.317.131
16. Balasan B.A., Hashim A., Mazwir M.H., Zulkifli F.H. Electrospinning Synthesis of Bi-2223 Superconducting Nanowires. *Solid State Phenomena*, 2020, 307, 93–97. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.307.93
17. El Ghouch N., Al-Oweini R., Awad R. Synthesis, characterization and electrical properties of hybrid mono-iron-substituted undeca-tungstosilicate/(Bi,Pb)-2223 phase superconductors. *Materials Research Express*, 2019, 6/11, 116001-116101. DOI: 10.1088/2053-1591/ab46e2
18. Gokhfeld D.M., Koblishka M.R., Koblishka-Veneva A. Highly Porous Superconductors: Synthesis, Research, and Prospects. *Physics of Metals and Metallography*, 2020, 121/10, 936-948. DOI: 10.1134/S0031918X20100051
19. Loudhaief N., Labiadh H., Hannachi E., Zouaoui M., Ben Salem M. Synthesis of CdS nanoparticles by hydrothermal method and their effects on the electrical properties of Bi-based superconductors. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2018, 31/8, 2305-2312. DOI: 10.1007/s10948-017-4496-4
20. Astuti F., Baqiyah M.A., Darminto. Magnetic properties of superconductors Bi-2212 and (Bi,Pb)-2212 nanoparticles synthesized by dissolved method. *AIP Conference Proceedings*, 2013, 1554/1, 97-100. DOI: 10.1063/1.4820293
21. Yamaki K., Fusegi R., Oikawa D., Irie A. Synthesis of BSCCO single crystal whiskers for terahertz em wave oscillators. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2013, 23/3, Article sequence number: 7200504. DOI: 10.1109/TASC.2012.2230295
22. Kannan T., Predeep P. Effect of sintering temperature on the glassy precursor synthesis of superconducting Bi<sub>1.6</sub>Pb<sub>0.4</sub>Sr<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>Ca<sub>3</sub>O<sub>12+δ</sub>. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2013, 26/1, 53-58. DOI: 10.1007/s10948-012-1703-1
23. McGinn P. Progress in the melt texturing of RE-123 superconductors, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 1994, 46/12, 31–33. DOI:10.1007/BF03222660
24. Chigvinadze J.G., Acrivos J.V., Ashimov S.M., Gulamova D.D., Donadze G.J. Superconductivity at T<sub>c</sub>≈200K in bismuth cuprates synthesized using solar energy. *Archive*. 2017, 1710.10430
25. Gulamova D.D., Jalilov D.Y., Bobokulov S.N., Eshonkulov E.B., Gulamova K.Z., Ahmadkulov O.B., Rusinov A.V. Vozmozhnosti i osobennosti solnechnoj tekhnologii v proizvodstve keramicheskikh materialov [Solar technology possibilities and features in ceramic materials production]. *Novye ognepupory*, 2022, 7, 42-47.
26. Mamniashvili G.I., Donadze G., Tavkhelidze V., Gulamova D.D. Superconducting precursors in Bi/Pb multiphase cuprates fabricated by the solar technology and their comparative study by torque magnetometry methods. *Engineering, Technology and Applied Science Research*, 2023, 13/6, 12390-12395, DOI:10.48084/etasr.6487
27. CHigvinadze D.G., Gulamova D.D., Ashimov S.M. Bi/Pb komnotno-temperaturnye sverhprovodyashchie fazy Ts=291K, 295 K, poluchennye solnechnoj energij [Bi/Pb room temperature superconducting phases of T<sub>c</sub>=291 K, 295 K obtained by solar energy]. *Himiya i himicheskaya tekhnologiya*, 2019, 2, 3-8.
28. Chigvinadze J.G., Ashimov S.M., Acrivos J.V., Gulamova D.D. Critical temperature of the superconducting transition of individual phases of multiphase bismuth cuprates after cooling in a magnetic field to a temperature of 77 K. *Low temperature Physics*, 2019, 45/4, 386-394. DOI:10.1063/1.5093517
29. Gulamova, D.D., Jalilov, D., Eshonkulov, E.B., Bobokulov S.Kh, Gulamov T.I., Saidov R.M., Bakhronov H.N. Nanostructured low-resistance ceramics based on the Bi–Pb–Sr–Ca–Cu–O system produced by solar technology. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2022, 63, 60–65. DOI:10.1007/s11148-022-00681-1
30. Singh Y. Electrical resistivity measurements: a review. *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, 2013, 22, 745–756. DOI:10.1142/S2010194513010970
31. Nikolo M. Superconductivity: A guide to alternating current susceptibility measurements and alternating current susceptometer design. *American Journal of Physics*, 1995, 63/1, 57-65. DOI:10.1119/1.17770
32. Jian C., Zuyao C., Yitai Q., Jiansheng X., Zhenghui H., Shifong S., Minhu F., Qirui Z. Superconductivity and phases of leaded Bi-Ca-Sr-Cu-O system. *Solid State Communications*, October 1988, 68/3, 327-330. DOI:10.1016/0038-1098(88)90769-7
33. Gulamova D.D., Eshonkulov E.B., ZHalilov D.YU., Bobokulov S.H. Vliyanie sveta na soprotivleniya Bi/Pb sverhprovodnikov, sintezirovannyh solnechnoj energiej [Effect of light on the resistance of Bi/Pb superconductors synthesized by solar energy]. *Himiya i himicheskaya tekhnologiya*, 2020, 4, 8-11.

## FORMATION OF LUMINESCENT COATINGS WITH THE USE OF LOW MELTING GLASS

Evgeniy N. PODDENEZHNY<sup>1</sup> (podd-evgen@yandex.ru)

Ekaterina E. TRUSOVA<sup>2</sup> (trusova@belstu.by)

Andrei A. BOIKO<sup>1</sup> (boiko@gstu.by)

Ekaterina R. KRAVCOVA<sup>2</sup> (katak1623@gmail.com)

Olga V. DAVYDOVA<sup>1</sup> (olga\_davidova-uretskaya@mail.ru)

<sup>1</sup>Sukhoi State Technical University of Gomel, Gomel, Republic of Belarus

<sup>2</sup>Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

The aim of the present research is to develop compounds and technologies for applying the luminous vitrocrySTALLINE compounds to smooth and ribbed glass substrates in LED lamp structure with a remote photoconverter that contains oxide low melting glass as the base and nanostructured cerium-doped yttrium-aluminum garnet powder as the luminophore. The luminescent coatings based on nanostructured cerium doped yttrium-aluminum garnet powder and low melting glass of composition  $BaO-Bi_2O_3-B_2O_3-K_2O-SiO_2$  were prepared. YAG:Ce<sup>3+</sup> powder was synthesized by the method of thermochemical reaction. Silica glass powder was introduced into the composition as diffuse scattering component, improving the lighting characteristics. Spectral-luminescent characteristics of coatings were studied.

Keywords: light converter, LED, luminophor, coatings, low melting glass, silica glass, yttrium-aluminum garnet

## ФОРМИРОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЕКОЛ

Евгений Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ<sup>1</sup> (podd-evgen@yandex.ru)

Екатерина Е. ТРУСОВА<sup>2</sup> (trusova@belstu.by)

Андрей А. БОЙКО<sup>1</sup> (boiko@gstu.by)

Екатерина Р. КРАВЦОВА<sup>2</sup> (katak1623@gmail.com)

Ольга В. ДАВЫДОВА<sup>1</sup> (olga\_davidova-uretskaya@mail.ru)

<sup>1</sup>Гомельский государственный технический университет, Гомель, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

Целью настоящего исследования является разработка составов и процесса нанесения люминофорной стеклокристаллической композиции на стеклянные подложки в конструкции светодиодного светильника с удаленным фотопреобразователем, содержащей в качестве основы оксидное легкоплавкое стекло, а в качестве люминофора – наноструктурированный порошок иттрий-алюминиевого граната, активированный ионами церия. Изготовлены люминесцентные покрытия на основе наноструктурированного порошка иттрий-алюминиевого граната, допированного ионами церия и легкоплавкого стекла на основе смеси  $BaO-Bi_2O_3-B_2O_3-K_2O-SiO_2$ . Порошок YAG:Ce<sup>3+</sup> синтезирован методом термохимической реакции. Для улучшения световых и спектрально-люминесцентных характеристик покрытий в состав вводили диффузно-рассеивающий компонент – порошок кварцевого стекла. Изучены спектрально-люминесцентные характеристики покрытий.

Ключевые слова: светопреобразователь, светодиод, люминофор, покрытия, легкоплавкое стекло, кварцевое стекло, иттрий-алюминиевый гранат

## SHAM SERGAN KO'RAKLAR FOYDALANISHDA LUMINESCENT QOPLAMALARNI HAZIRLASH

Evgeniy N. PODDENEJNY<sup>1</sup> (podd-evgen@yandex.ru)

Ekaterina E. TRUSOVA<sup>2</sup> (trusova@belstu.by)

Andrey A. BOIKO<sup>1</sup> (boiko@gstu.by)

Ekaterina R. KRAVTSOVA<sup>2</sup> (katak1623@gmail.com)

Olga V. DAVYDOVA<sup>1</sup> (olga\_davidova-uretskaya@mail.ru)

<sup>1</sup>Gomel davlat texnika universiteti, Gomel, Belarus Respublikasi

<sup>2</sup>Belarus davlat texnologiya universiteti, Minsk, Belarus Respublikasi

Ushbu tadqiqotning maqsadi yorug'likli vitrokristalli birikmalarni asos sifatida oksidi past eriydigan shisha va nanostrukturali seriy qo'shilgan itriy-alyuminiy granatani o'z ichiga olgan masofaviy fotokonvertorli LED chiroq strukturasiidagi silliq va qovurg'ali shisha substratlarga qo'llash uchun birikmalar va texnologiyalarni ishlab chiqishdan iborat. luminozor sifatida kukun. Nanostrukturali seriy qo'shilgan itriy-alyuminiy granat kukuni va kam eriydigan  $BaO-Bi_2O_3-B_2O_3-K_2O-SiO_2$  kompozitsiyasiga asoslangan lyuminescent qoplamalar tayyorlanadi. YAG:Ce<sup>3+</sup> kukuni termokimyoviy reaksiya usuli bilan sintez qilindi. Kremniyli shisha kukuni yorug'lik xususiyatlarini yaxshilaydigan diffuz sochuvchi komponent sifatida kompozitsiyaga kiritildi. Qoplamalarning spektral-lyuminescent xarakteristikalari o'rganildi.

Kalit so'zlar: yorug'lik konvertori, LED, fosfor, qoplamalar, erituvchi shisha, kvarts shishasi, itriy alyuminiy granatasi

DOI: 10.34920/ccc202413

### Introduction

LED lamps are widely used due to their cost-effectiveness, energy efficiency as compared to incandescent lamps, and have a long service life [1–3]. Such lighting devices are based on white light-emitting diodes (LEDs) of various shades – from pure white (cold light) to pinkish yellow (warm light). The most common method of producing white LEDs is the use of microcrystalline luminophores that convert light emitted by blue

chips into a wide spectrum corresponding to solar spectrum with the use of microcrystalline luminophores manufactured based on cerium-doped yttrium-aluminum garnet (YAG:Ce<sup>3+</sup>) [4–6]. The technology for creating white LEDs involves applying a ready compound consisting of a luminophore, an organic binder and stabilizing additives to the surface of the crystal, after which the structure is heat treated. With this approach due to LED heating during its operation, conversion efficiency and

brightness of LED decrease over time; spectral composition of light emission also changes over time. There are several publications that suggest that the luminophore should be put away at some distance from the chip, which would reduce the thermal degradation of the light converting layer, increase the lifespan of LED device, increase homogeneity of light emission and improve the lamp light emission pattern [10–12]. Such converter can be manufactured in form of semi-translucent composite or ceramic plate, and luminescent coating on transparent substrate [13, 14]. Besides, this approach can also offer a structural variety of forms of the remote converter – flat, hemispherical, spherical, and at the same time allows the increase of lighting device efficiency due to the structural features by 25–30% [15].

The aim of the present research is to develop compounds and technologies for applying the luminous vitrocryalline compounds to smooth and ribbed glass substrates in LED lamp structure with a remote photoconverter that contains oxide low melting glass as the base and nanostructured cerium-doped yttrium-aluminum garnet powder as the luminophore.

### Research methods

The following requirements are applied to low melting glass as the matrix for introduction of ultradispersed luminophore powder for transparent glass substrates coating:

- i) glass-softening point is 450–530 °C;
- ii) the temperature of complete spreading over the glass substrate during heat treatment is not higher than 600–650 °C;
- iii) thermal expansion coefficient is  $(80-100) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ;
- iv) chemical resistance is not lower than III class.
- v) refractive index is not less than 1.6.

The low melting glass compositions offered in the scientific literature in most cases are multi-lead or boron-zinc systems that do not ensure achieving required properties in terms of thermal linear expansion coefficient values or refractive index. Therefore, accordingly, a compound is proposed as low melting glass with a melting point below 600 °C, wt. %: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15.65–19.30; ZnO 0.2–1.0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05–4.13; Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 23.18–53.38; CdO 0.1–1.5; CuO 0.01–1.5; NiO 0.01–0.5; PbF<sub>2</sub> 29.27–58.01 [16]. The disadvantages of this glass are the

use of toxic and volatile PbF<sub>2</sub> and relatively low refractive index (less than 1.6). The following compositions can be given as example of lead-free boron-zinc glass [17]. The latter are developed in ZnO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system, which are main components, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, BaO introduced as optimizing additive. The content of the primary components is 85 wt.% and more. The limit of the primary components content (wt.%) is ZnO 45–80; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5–45; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.0–35; optimizing: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0–10; MgO 0–15; CaO 0–10; BaO 0–5 (total 15 or less). The disadvantage of this glass is the introduction of significant amounts of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> which is a highly volatile component, and the low refractive index values. There is also bismuth-containing low melting glass [18], wt. %: Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50–65; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25–40; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.5; ZnO 5.0; Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.5; BaO 5–15 used for pastes in microelectronics. Their disadvantages are the significant content of bismuth oxide that causes active colouring of original glass, which significantly increases absorption of the passing light.

It has been established that the introduction of BaO and CaO into the glass composition increases thermal linear expansion coefficient values of borate glass and contributes to the increase of the original glass meltability in general due to their ability to form meltable calcium-barium borates of compositions Ca(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–3BaO(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Ca(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–Ba(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> и 2Ca(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–Ba(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> with melting temperatures of 1056, 1088 and 1074 °C, respectively [19].

Low melting glass based on bismuth-borate system for light converting coatings that complies with specified requirements, with thermal expansion coefficient values within the range of  $(85-100) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  and the refractive index of at least 1.7 corresponding to the refractive index of luminophore – yttrium aluminum garnet – and provides for spreading on glass substrate at temperature not exceeding 600 °C [20]. The glass compositions are, wt. %: Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25–35; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30–40; ZnO 6–10; BaO 13–16; CaO 2–4; K<sub>2</sub>O 7–10.

The raw materials (99.99 % purity) were weighted and homogenized in 50 cm<sup>3</sup> aluminum oxide ceramic crucible. The synthesis was performed at maximum temperature 1100 °C in the electric furnace for 1 h. Obtained samples were annealed at 400 °C for 4 h in the muffle furnace. The developed glass compositions have thermal expansion coefficient values consistent with the

thermal expansion coefficient values of the glass substrate and the increased refractive index close to the refractive index of luminophore.

The 2–3 mm-thick transparent glass plates, both smooth and ribbed, were used as the substrates for coating.

As the luminescent powder forming part of the light converter coating, nanostructured cerium doped yttrium-aluminum garnet powder was used that had been obtained by the thermochemical reaction of oxidation of relevant nitric acid salts in reducing agents (sucrose, citric acid and acetic acid) [21–23]. Method of synthesis of luminescent ultradispersed powder with  $Y_{2,95}Ce_{0,05}Al_5O_{12}$  chemical composition, used as active filling agent, is described in the research papers [24–26].

In order to improve light and luminescent spectroscopic parameters of the coatings, a diffuse-dispersing component – silica glass powder with various granulometric composition – was introduced into the composition of the slurry (average particle size from 12 to 400 microns). Silica glass is introduced into the coating as a component that is transparent for blue light emission of the LED chip, and white light is formed by blue passing light being combined with light emission generated by cerium-doped yttrium-aluminum garnet particles. Thick film coating was also applied to the ribbed glass. In this case there is no need to introduce a light diffusion component, because emission of blue LED partially passes through the areas of ribbed surface of the substrates that are not covered by the slurry (Fig. 1, b).

The thickness and the composition of the luminescent compound layer are selected in such a way that blue light emission of LED ( $\lambda_{\text{emission}} = 455 \text{ nm}$ ) excites broadband radiation in the phosphor with a maximum at a wavelength of 570 nm (yellow glow). Total emission of blue LED and yellow luminophore is perceived by the eye as white light or “warm” white light depending on ratio of amount to size of the silica glass that is transparent to light emission and luminophore composition.

Design of the converter that is made on the ribbed substrate with a layer of luminophore compound applied to the recesses, requires lower consumption of expensive luminescent powder and maintains uniformity of light emission. Uniform distribution of the compound containing lu-

minophore particles based on yttrium-aluminum garnet in recesses of the glass plate ensures stability and uniformity of the luminous flux with its transformation into the broadband light emission with a longer wavelength. Light flux of blue colour uniformly passes through transparent areas of the substrate. Total emission of the blue LED and the yellow luminophore is perceived by the eye as the white or “warm” white light depending on the ratio of transparent areas to recesses filled with luminophore.

Introduction of the luminophore compound only into the recesses of the light transformer significantly reduces the consumption of luminophore while maintaining the uniformity of the luminous flux of the lamp and the uniformity of light emission.

Ground silica glass powder used as diffuse reflection filling agent, was pre-washed and etched in ultrasonic bath UZU-025 at a frequency of 50 Hz, ultrasonic power– 250 W, in 10%  $NH_4HF_2$  aqueous solution for 30 minutes. After the powder is washed, its transparency increases, dust and defects are removed from the grain surface, and the refractive and reflective capacities increases.

Luminophore composition was prepared and applied to the glass substrate. In order to obtain light converting coating, ground frit of low melting glass containing 25 wt.%  $Bi_2O_3$  was mixed in isopropyl alcohol medium with nanostructured cerium-doped yttrium-aluminum garnet powder and the silica glass powder with a ratio of 44,5:11,0: 44,5 wt.%.

The resulting suspension was sprinkled on the glass substrate and dried in the air at 50°C in the dryer for 20 minutes. The coated substrate was then placed in a muffle furnace on a ceramic stand and gradually heated to a temperature of 650 °C with a temperature rise rate of 10 °C/min. The substrate was held at 650°C for 30 minutes, then slowly cooled down with the furnace to the room temperature [24].

Scanning electron microscope TESCAN (Czech Republic) was used to study morphology of the coating.

Luminescence of the  $YAG:Ce^{3+}$  based coating with the introduction of silica glass powders was excited in  $Ce^{3+}$  ion absorption band area within the blue area, by LED–003W–07C–020–030LM–EL–P with a wavelength in 440–460 nm spectrum, which corresponds to transitions from



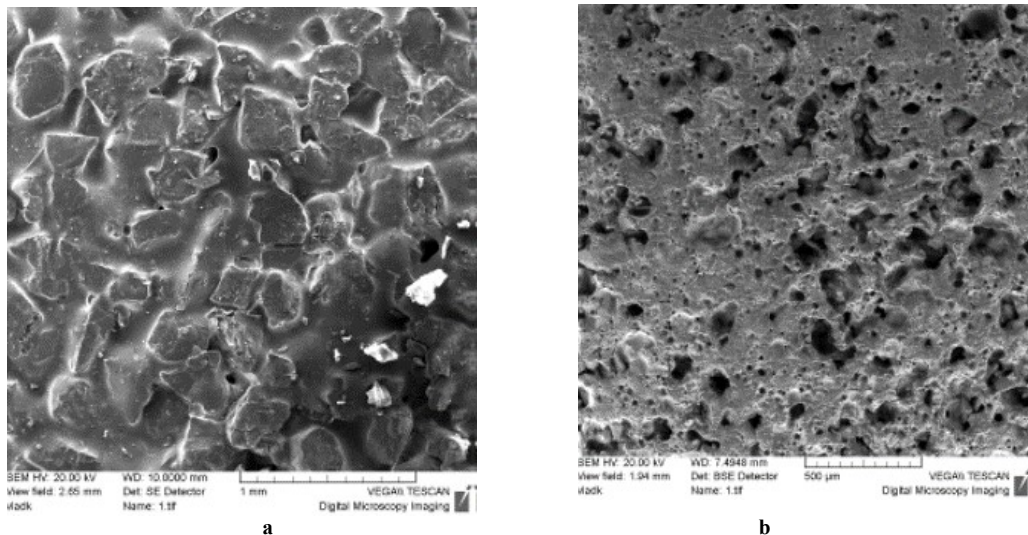


Figure 1. SEM image of phosphor coating containing quartz powder with an average particle size of 400 (a) and 12 microns (b).

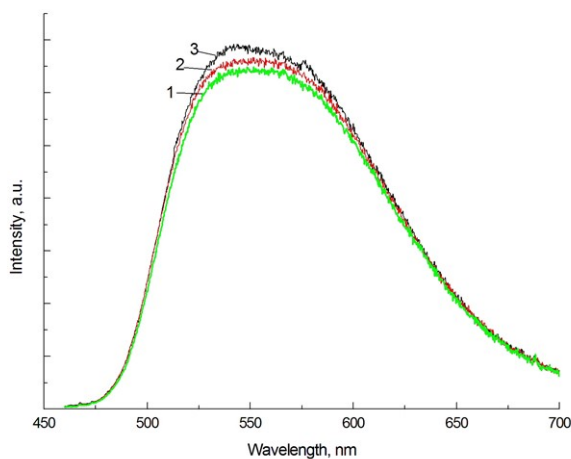
$4f^6F_{5/2}$  to  $5d$  split levels.

Luminescence spectra were recalculated using the reference cold-white LED spectrum.

### Results and Discussion

SEM image of phosphor coating filled with silica glass powder (average particle size from 12 (a) to 400 microns (b)) in a low melting glass matrix with submicron YAG:Ce powder is shown in Fig.1. Silica glass is introduced into the coating as a component that is transparent to the blue light emission of the LED chip, and white light is generated by mixing blue emission and yellow radiation generated by activated yttrium aluminum garnet particles.

Analysis of the luminescence (Fig. 2) of coatings containing transparent silica particles has proved that highest luminescence intensity has been shown by the luminophore coatings produced



(1 – 0.15 mm, 2 – 0.25 mm, 3 – 0.4 mm)

Figure 2. Luminescence spectra of coatings depending on the size of silica glass particles.

with the use of cerium-doped yttrium-aluminum garnet produced by being burnt in citric acid, calcified in the argon atmosphere at a temperature of 1100 °C silica glass powder with an average particle size of 150–400  $\mu\text{m}$  being added as diffuse-dispersing component.

The measured luminophore emission spectra had a wide band within 500–700 nm, which corresponds to transitions of  $\text{Ce}^{3+}$  ion from  $5d$  to  $4f$ -shell levels, with the maximum being approximately 550 nm [27]. Luminescence spectra of the samples depending on the particle size of diffuse-dispersing component of silica powder № 1 – 150  $\mu\text{m}$ , № 2 – 252  $\mu\text{m}$ , № 3 – 400  $\mu\text{m}$  is present in Fig. 2. As the size of diffuse-dispersing powder increases, the luminescence intensity increases, too, because total amount of blue LED quanta passing through the composite and excited in yellow luminophore particles increases.

In order to create remote light transducers emitting light in a wide range of colour temperatures (from cold-white to pink), they were formed by combination of two types of luminophores emitting, respectively, yellow-green and red parts of the spectrum. For example, introduction into glass matrices of the red luminophores  $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ , which were obtained by the thermochemical reactions, together with YAG: $\text{Ce}^{3+}$  based yellow luminophore, allows us to move light emission band to red, thus obtaining “warm” white color light from the device. In order to achieve this, a combination of two luminophores was prepared with a ratio of 80/20 wt. % (yellow / red). When such a composite is irradiated by LEDs with  $\lambda = 455$  nm, a combined light emission spectrum with a wide band of 400–700 nm and

an intensive narrow band of 612 nm is obtained, which with the use of the blue light allows to adjust the “warm” white light emission (Fig. 3).

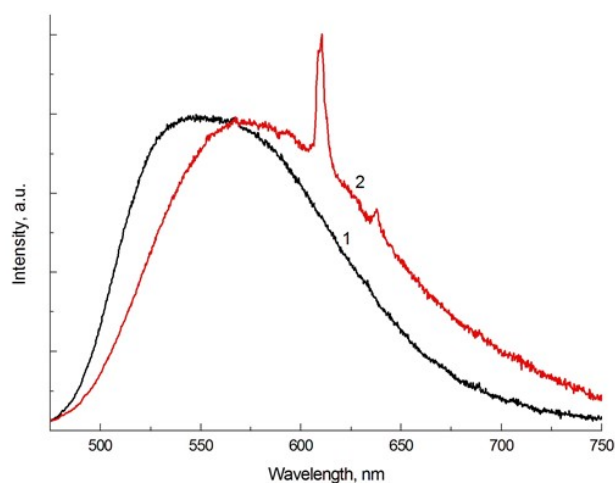


Figure 3. Emission spectrum of a phosphor coatings when irradiated with LED with  $\lambda = 455$  nm: 1 – with  $\text{YAG:Ce}^{3+}$  luminophore and 2 – combination of two luminophores  $\text{YAG:Ce}^{3+} / \text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  with a ratio of 80/20 wt. % (yellow /red).

The obtained samples of the luminescent coatings consisting of low melting glass with 25 wt.% of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , nanostructured cerium-doped yttrium-aluminum garnet powder, and silica glass powder taken in ratio of 44.5 : 11.0 : 44.5 wt. % enabled to achieve white light from blue and UV-LEDs, the total light emission spectrum of which is shown in Fig. 4 with corresponding chromaticity coordinates  $X=0.29-0.36$  and  $Y=0.25-0.38$  (Fig. 5).

### Conclusion

The composition of luminophore coating on the glass substrates for converter that transforms light emission of blue LEDs or chips into white light has been developed based on application and firing of composite slurry using low melting bismuth-containing glass and obtained

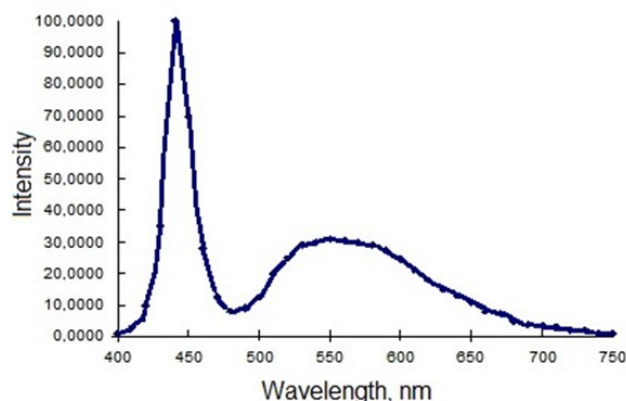


Figure 4. Total spectrum of a blue LED and a composite thick-film light converter.

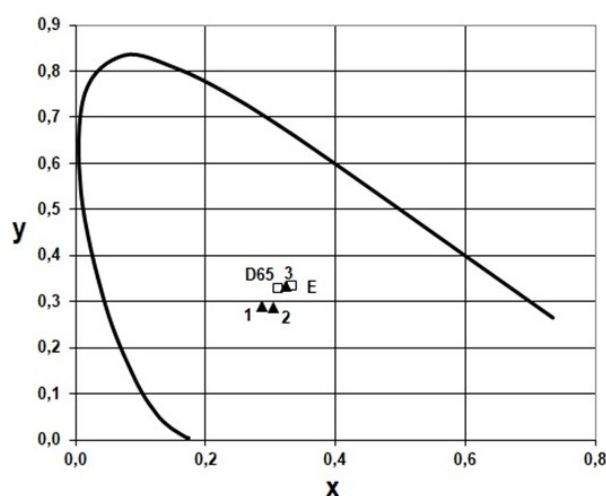


Figure 5. Color diagram for a light converter when irradiated with light from a blue LED with  $\lambda = 455$  nm.

by burning cerium-doped  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  yttrium-aluminum garnet ultradispersed powder; with additional introduction of light-diffusing silica powder. Highest luminescence intensity at excitation at wavelength  $\lambda=460$  nm has been achieved by the luminophore coatings obtained with the use of diffuse-dispersing component of silica glass powder with the medium particle size of 400  $\mu\text{m}$ .

### REFERENCES

1. Lenk R., Lenk C. *Practical Lighting Design with LEDs*, 2nd ed. Wiley, 2017. 304p.
2. Liu X., Guo L., Wei X. Indoor visible light applications for communication, positioning, and security. *Wireless Communications and Mobile Computing*, 2021, 1730655. DOI: 10.1155/2021/1730655
3. Pattison M., Hansen M., Thomson G., Gordon K., Wilkerson A., Lee K., Nubbe V., Donnelly S. *Solid-State Lighting R&D Opportunities*, 2022. DOI: 10.13140/RG.2.2.16101.47844
4. Farooq M., Rafiq H., Shah A.I., Rasool M. H. Review — on the development of phosphors for luminescent materials: synthesis, characterization, applications and evolution of phosphors as white-light-emitting diodes. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2023, 12/12. DOI: 10.1149/2162-8777/ad1062
5. Cho J., Park J. H., Kim J. K., Schubert E.F. White light-emitting diodes: History, progress, and future. *Laser & Photonics Reviews*, 2017, 11 /2, 1600147. DOI:10.1002/lpor.201600147
6. Kwon S.B., Choi S.H., Yoo J.H., Jeong S.G., Song Y.-H., Yoon D.H. Synthesis design of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  phosphor for fabrication of ceramic converter in automotive application. *Optical Materials (Amsterdam)*, 2018, 80, 265-270. DOI.ORG/10.1016/J.OPTMAT.2018.04.03
7. Zhang R., Lin H., Yu Y., Chen D., Xu J., Wang Y. A new-generation color converter for highpower white LED: transparent  $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$  phosphor-in-glass. *Laser Photonics*, 2014, 8/1, 158-164. DOI: 10.1002/LPOR.201300140
8. Kistankina M.A., Aseev V.A., Tuzova J.V., Mynbaev K.D., Bougrov V.E., Nikonov N.V., and Romanov A.E. luminescent phosphor-in-glass composite for white light-emitting diodes. *Journal of Optoelectronics Engineering*, 2017, 5/1, 7-9. DOI: 10.12691/JOE-5-1-2.



9. Zheng P., Li S., Wang L., Zhou T.-L., You S., Takeda T., Hirosaki N., Xie R.-J., Unique color converter architecture enabling phosphor-in-glass (PiG) films suitable for high-power and highluminance laser-driven white lighting. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10/17, 14930-14940. DOI: 10.1021/ACSAMI.8B03168
10. Yao Q., Zhang L., Zhang J., Jiang Zh., Sun B., Shao C., Ma Y., Zhou T., Wang K., Zhang L., Chen H., Wang Y. Simple mass-preparation and enhanced thermal performance of Ce: YAG transparent ceramics for high power white LEDs. *Ceramics International*, 2019, 45/5, 6356-6362. DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2018.12.121
11. Lin H., Hu T., Cheng Y., Chen M., Wang Y. Glass ceramic phosphors: towards long-lifetime high-power white light-emitting-diode applications. *A Laser & Photonics Review*, 2018, 12/6, 1700344. DOI: 10.1002/LPOR.201700344
12. Chen D., Xiang W., Liang X., Zhong J., Yu H., Ding M., Lu H., Ji Z. Advances in transparent glass-ceramic phosphors for white light-emitting diodes-A review. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015, 35/3, 859-869. DOI: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2014.10.002
13. Liu X., Qian X., Zheng P., Chen X., Feng Y., Shi Y., Zou J., Xie R., Li J. Composition and structure design of three-layered composite phosphors for high color rendering chip-on-board lightemitting diode devices. *J. Adv. Ceram.*, 2021,10/4, 729-740. DOI: 10.1007/S40145-021-0467-0
14. Bobkova N.M., Trusova E.E. Steklokompozicionnye materialy dlya svetodiodnyh preobrazovatelej optoelektronnyh ustrojstv. [Glass composite materials for LED converters of optoelectronic devices]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2018, 25/2, 56-59.
15. Xu J., Yang Y., Wang J., Du B., Santamaria A.A., Hu B., Liu B., Ji H., Dam-Hansen C., Jensen O.B. Industry-friendly synthesis and high saturation threshold of a LuAG:Ce/glass composite film realizing high-brightness laser lighting. *J. Eur. Ceram.*, 2020, 40/15, 6031-6036. DOI: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2020.06.074
16. Shvaleva M.A., Tuzova J.V., Aseev V.A., Mynbaev K.D., Romanov A.E., Nikonorov N.V., and Bougrov V.E. Optical and thermal properties of phosphors based on lead-silicate glass for high-power white LEDs. *Technical Physics Letters*, 2015, 41/11,1041-1043.
17. Bobkova N.M., Trusova E.E., Zakharevich G.B. Phase, glass formation and the properties of BaO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. *Glass and ceramics*, 2013, 69/11-12, 366-369.
18. Maeder Th. Review of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Based Glasses for Electronics and Related Applications, *International Materials Reviews*, 2013, 58/1, 1-118. DOI:10.1179/1743280412Y.0000000010
19. Bajaj A., Khann A., Chen B., Longtaffe J. G., Zwanziger U.W., Zwanziger J., Gomez Y., Gonzales F. Structure investigation of bismuth borate glasses and crystalline phases. *J. Non-Cryst. Solids*, 2009, 355/1, 45-54.
20. Bobkova N.M., Trusova E.E. Structure of bismuth- borate glasses with RO group oxides according to IR spectroscopy. *Glass and ceramics*, 2015, 72/3, 79-82.
21. Dobrodej A.O., Sobolev E.V., Poddenezhnyj E.N., Bojko A.A. Nanostrukturirovannyye lyuminofory na osnove itriy-alyuminiyevogo granata dlya diskretnykh fotolyuminescentnykh preobrazovateley svetodiodnykh osvetitel'nykh priborov [Nanostructured phosphors based on yttrium-aluminum garnet for discrete photoluminescent converters of LED lighting devices]. *Perspektivnye materialy*, 2013, 1, 9-22.
22. Zhang L., Lu Zh., Zhu J., Yang H., Han P., Chen Y., Zhang Q. Citrate sol-gel combustion preparation and photoluminescence properties of YAG : Ce phosphors. *Journal of Rare Earths*, 2012, 30/4, 289-296. DOI.ORG/10.1016/ S1002-0721(12) 60040-4
23. Tucureanu V., Matei A., Avram A.M. Synthesis and characterization of YAG:Ce phosphors for white LEDs. *Opto-Electronics Review*, 2015, 23/4, 239-251. DOI: 10.1515/OERE-2015-0038
24. Poddenezhnyj E.N., Dobrodej A.O., Bojko A.A., Zdravkov A.V., Grishkova E.I., Himich N.N. Formirovaniye nanostrukturirovannykh chastits itriy-alyuminiyevogo granata, aktivirovannogo tseriyem, metodom goreniya [Formation of nanostructured particles of cerium-activated yttrium-aluminum garnet by combustion method]. *Fizika i khimiya stekla*, 2011, 37/5, 63-67.
25. Poddenezhnyj E.N., Bojko A.A., Dobrodej A.O., Grishkova E.I., Zdravkov A.V., Himich N.N. Polucheniye nanodispersnykh chastits legirovannogo itriy-alyuminiyevogo granata s ispol'zovaniyem zol'-gel' processa [Preparation of nanodispersed particles of doped yttrium aluminum garnet using the sol-gel process]. *Zhurnal prikladnoj himii*, 2011, 84/ 9, 1450-1453.
26. Davydova O.V., Drobyshevskaya N.E., Poddenezhnyj E.N. Sintez itriy-alyuminiyevogo granata, aktivirovannogo ionami tseriya, termokhimicheskim metodom [Synthesis of yttrium-aluminum garnet activated by cerium ions by thermochemical method]. *Trudy BGTU. Ser. 2. Himicheskie tekhnologii, biotekhnologii, geoekologiya*, 2018, 2/211, 106-112
27. Fujita S., Sakamoto A., Tanabe S. Luminescence characteristics of YAG glass-ceramic phosphor for white LED. *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.* 2008, 14, 1387-1391. DOI:10.1109/JSTQE.2008.920285
28. Li S., Wang L., Hirosaki N., Xie R.J. Color conversion materials for high-brightness laser-driven solid-state lighting. *Laser Photonics*, 2018,12/12,1800173. DOI.ORG/10.1002/LPOR.201800173
29. Chung D.N., Hieu D.N., Thao T.T., Truong V.-V., Dinh N.N. Synthesis and characterization of Ce-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG:Ce) nanopowders used for solid-state lighting. *Journal of nanomaterials*, 2014. DOI:10.1155/2014/571920
30. Davydova O.V., Drobyshevskaya N.E., Poddenezhnyj E.N., Boiko A.A., Zdravkov A.V. and Khimich N.N. Thermochemical Synthesis of luminescent materials in the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO system doped with Eu<sup>3+</sup> ions. *Journal of Applied Chemistry*, 2016, 89 (10), 1601-1606.

## STUDY OF THE INFLUENCE OF $B_2O_3$ OXIDE ON THE PHYSICAL AND TECHNICAL PROPERTIES OF GROUND ENAMEL OBTAINED BASED ON LOCAL RAW MATERIALS

Shokhrukh B. NAIMOV (shoxruxnaimov820@gmail.com)  
Mastura Kh. ARIPOVA (aripova1957@yandex.com)  
Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan

The purpose of the study was to obtain ground enamel based on local raw materials and to study the effect of boron oxide. The selection of local raw materials for producing ground enamel showed that the resulting glass compositions are in the  $SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-K_2O-CaO-B_2O_3$  system. To adjust the properties, additives of nickel oxide and cobalt oxide were used. The properties of the developed compositions of primer enamels meet the requirements of GOST 24405-80. It has been determined that the addition of boron and an increase in its amount in the glass composition increases spreadability and reduces surface tension. The study of the structural features of the synthesized glasses using IR spectroscopy made it possible to establish the presence of 4-fold coordinated boron and the appearance of 6-fold coordinated boron compounds with increasing its content.

Keywords: ground enamel, glass, spreadability, surface tension, IR spectra

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДА $B_2O_3$ НА ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРУНТОВАННОЙ ЭМАЛИ, ПОЛУЧЕННОЙ НА ОСНОВЕ МЕСТНЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Шохрух Б. НАИМОВ (shoxruxnaimov820@gmail.com)  
Мастура Х. АРИПОВА (aripova1957@yandex.com)  
Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

Целью исследования являлось получение грунтовой эмали на основе местных сырьевых компонентов и исследование влияния оксида бора. Выбор местных сырьевых компонентов для получения грунтовой эмали показал, что получаемые составы стекол находятся в системе  $SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-K_2O-CaO-B_2O_3$ . Для корректировки свойств использовали добавки оксида никеля и оксида кобальта. Свойства разработанных составов грунтовых эмалей соответствуют требованиям ГОСТ 24405-80. Определено, что добавка бора и увеличение ее количества в составе стекла увеличивает растекаемость и снижает поверхностное натяжение. Исследование структурных особенностей синтезированных стекол методом ИК спектроскопии позволило установить присутствие 4-кратно координированного бора и появление 6-кратно координированных соединений бора при увеличении его содержания.

Ключевые слова: грунтовая эмаль, стекло, растекаемость, поверхностное натяжение, ИК спектры

## MAXALLIY XOMASHYOLAR ASOSIDA OLINGAN, GRUNTLI EMALNING FIZIKSIY-TEHNIK XUSUSIYATLARIGA $B_2O_3$ OKSIDNING TA'SIRINI O'RGANISH

Shohruh B. NAIMOV (shoxruxnaimov820@gmail.com)  
Mastura X. ARIPOVA (aripova1957@yandex.com)  
Toshkent kimyo-texnologiya instituti, Toshkent, O'zbekiston

Tadqiqotdan maqsad mahalliy xomashyolar asosida gruntli emal olish va unga bor oksidi ta'sirini o'rganish. Gruntli emal ishlab chiqarish uchun mahalliy xom ashyolarni tanlash natijasida olingan shisha kompozitsiyalar  $SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-K_2O-CaO-B_2O_3$  tizimida ekanligi aniqlandi. Kerakli xususiyatlarni ta'minlash uchun nikel oksidi va kobalt oksidi qo'shimchalari ishlatildi. Gruntli emallar uchun ishlab chiqilgan kompozitsiyalarning xususiyatlari GOST 24405-80 talablariga muvofiq kelishi aniqlandi. Shisha tarkibiga bor qo'shilishi va uning miqdorini oshirish emalning yoyilish qobiliyatining ortishi va sirt tarangligining kamayishiga ta'sir etishi aniqlandi. Sintezlangan shishalar strukturaviy xususiyatlarini IQ spektroskopiyasi yordamida o'rganish 4 karra koordinatsiyalangan bor mavjudligini va uning tarkibini ko'paytirish bilan 6 karra koordinatsiyalangan bor birikmalarining paydo bo'lishini aniqlashga imkon berdi.

Kalit so'zlar: gruntli emal, shisha, yoyiluvchanlik, sirt tarangligi, IQ spektrlari

DOI: 10.34920/cee202344

### Введение

Эмалевые покрытия отличаются твердостью, износостойкостью, абразивостойкостью, коррозионной стойкостью, термо- и жаростойкостью и высокими декоративными качествами. Они гигиеничны, нетоксичны, повышают срок службы изделий, экономичны. Так как позволяют применять взамен нержавеющей стали и драгоценных металлов более дешевые материалы. Технические эмали наносятся на изделия из чугуна, стали, алюминия и сплавов легких металлов и предназначаются для защи-

ты изделий от кислот, щелочей и для снижения коэффициента абсорбции нейтронов. Хозяйственные эмали наносят на посуду, стиральные машины, санитарно-техническое оборудование, электроосветительную аппаратуру и др. [1].

В зависимости от фазового состава и технологии формования различают покрытия: стеклоэмалевые, состоящие практически полностью из стеклофазы: стеклокристаллические, содержащие до 50% высокодисперсной (5-7 мкм) кристаллической фазы; композиционные - стеклокерамические, стеклометаллические [2].

Эмали делят на грунтовые и покровные. Грунтовые эмали наносят на изделия первым слоем (грунтом), который хорошо сцепляется с металлом. Грунтовые эмали содержат, мас. %: 50—60 SiO<sub>2</sub>; 2—8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4—10 CaO; 12—30 Na<sub>2</sub>O; 0—30 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и незначительные количества других оксидов, а также 7-9 % фтора. Покровные эмали, которыми покрывают грунтовый слой, подразделяются на глухие (белые и окрашенные) и прозрачные (бесцветные или окрашенные). Покровные эмали различают декоративные, защитно-декоративные, химически стойкие, самоочищающиеся, погодостойкие, электролюминесцентные, жаростойкие, электроизолирующие [3].

Для приготовления эмалей используют те же виды сырья, что и при производстве стекла служат: для введения кислотных оксидов – кремнезем, фосфорный ангидрид, борная кислота: для введения основных оксидов - сода, поташ, карбонат кальция, соединения магния, свинцовый сурик; для одновременного введения кислотных и щелочных оксидов - бура, полевой шпат, каолин. Как вспомогательное сырье используются окислители - селитра, нитраты бария и натрия, сцепляющие оксиды (обеспечивающие сцепление эмали с металлом) - оксиды кобальта, никеля, марганца в др. глушители - фосфаты, фторсодержащие соединения, оксиды олова, титана, соединения сурьмы и мышьяка. Для получения цветных эмалей используют красители (оксиды кобальта, марганца, меди, хрома, железа) и пигменты, изготовленные из смесей оксидов железа, хрома, кобальта, алюминия, цинка и др. [4].

Одним из основных свойств грунтовой эмали является то, что она плавится под воздействием температуры и покрывает поверхность металла. Оксид бора входит в состав большинства грунтовых эмалей [5, 6] и является основным фактором распределения грунта по поверхности металла. Чем больше оксида бора добавлено в состав, тем ниже температура плавления, тем легче растекается грунтовка по поверхности металла и образуется равномерная однородная система [7-11].

Добавка оксида бора снижает температуру плавления, подавляет растрескивание. Контроль за содержанием оксида бора в технологическом процессе позволяет достигать одинаковых коэффициентов теплового расширения

глазури и покрываемого ею материала, что обеспечивает механическую прочность, износоустойчивость, водонепроницаемость, стойкость к агрессивным средам конечного изделия [12]. Оксид бора влияет на свойства конечного продукта, выполняя одновременно роль флюса и связующего. При введении оксида бора посредством буры, она также служит источником натрия [13].

Для синтеза покровных стекломалевок покрытий выбрана алюмоборосиликатная система R<sub>2</sub>O-RO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-F, как наиболее приемлемая в технологии двухслойного эмалирования, которое должно обеспечивать не только высокую стойкость эмали, но и бездефектное формирование покрытия, что возможно при определенных значениях физико-химических свойств. С целью увеличения ТКЛР, улучшения блеска и снижения тугоплавкости эмалевого покрытия в состав шихт вводили фтор сверх 100 %, который в присутствии B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> заметно повышает химическую стойкость покрытия, что объясняется способностью фтора связывать в соединения малостойкие оксиды щелочных и щелочноземельных металлов [14].

Обзор известных составов промышленных эмалевых покрытий показал, что основой для их получения по технологии суспензионного обжига являются боросиликатные стекла, в которых суммарное содержание базовых оксидов, таких как SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>O, находится в пределах 70-90 мол.%. Поэтому эти компоненты оказывают большое влияние на значения вязкости, поверхностного натяжения, температурного коэффициента линейного расширения и водостойкости стеклянной фритты; Эти свойства учитываются при разработке новых составов эмалей [15-19].

Отмечая важность структурного фактора в эмалях, авторы [20-24] считают, что в боросиликатных стеклах особого внимания заслуживает не только вопрос о доле четырех- и трехкоординированного бора, но также связь тетраэдрических и тригональных боратных групп друг с другом и с силикатом.

Технологию нанесения эмалевого покрытия и влияние различных параметров является задачей многих исследователей [25-28].

Одним из решающих факторов, влияющих на свойства эмали, являются использован-

ные сырьевые компоненты, наличие в них примесных элементов. Отсюда необходимость разработки состава эмали в каждом конкретном случае.

Целью исследования являлось получение грунтовой эмали на основе местных сырьевых компонентов и исследование влияния оксида бора. Выбор местных сырьевых компонентов для получения грунтовой эмали показал, что получаемые составы стекол находятся в системе  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3$ . Для корректировки свойств использовали добавки оксида никеля и оксида кобальта.

### Методы исследования

Для обжига стеклянной шихты использовалась лабораторная печь с подогревом на основе природного газа. Плавку стекольной шихты осуществляли в шамотных тиглях емкостью 200-250 мл при температуре 1320-1350 °С с выдержкой в течение 20 – 30 минут. Расплав сливали в воду и получали гранулы фритты.

Состав грунтового покрытия получали из тонкоизмельченной фритты, добавляя компоненты в соответствии с требованиями [29].

Процесс получения грунтового покрытия на поверхности металла (холоднокатанный листовой прокат для эмалирования марки DC04ЕК) [27-30] осуществлялся в электропечи СНОЛ. Точность определения температуры составляла  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

Химический анализ сырьевых компонентов и синтезированных стекол определен на энергодисперсионном рентгенфлуоресцентном

спектрометре Rigaku CG EDXRF (США).

Поверхностное натяжение рассчитано по методу Аппена [30].

Инфракрасный спектр образцов анализировали на спектрофотометре IRAffinity-1 (SHIMADZU, Япония).

Растекаемость фритты полученных образцов при нанесении на поверхность металла определяли в соответствии с требованиями [29].

### Результаты и обсуждение

В лабораторных условиях в системе  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-NiO-Co}_2\text{O}_3$  синтезированы стекла. Для синтеза стекол послужили следующие сырьевые компоненты: кварцевый песок, глинистый сланец, борная кислота, известняк, кальцинированная сода, оксид никеля и оксид кобальта. Химический состав сырьевых компонентов представлен в таблице 1, а синтезированных стекол – в таблице 2.

В результате резкого закала стекол получены фритты соответствующих составов. Для приготовления покрытия осуществляли тонкий совместный помол кварцевого песка, глинистого сланца и фритты до остатка на сите 0063 0,02%.

Результаты некоторых физико-технических свойств опытных грунтовых покрытий приведены в таблице 3. Добавка бора и увеличение ее количества в состав стекла отразилась на свойствах грунтового покрытия – увеличилась растекаемость и снизилось поверхностное натяжение.

**Таблица 1**

**Химический состав сырьевых материалов**

Сырье	Массовое содержание оксидов, %										
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	п.п.п
Кварцевый песок	92,50	–	1,03	0,27	3,51	–	0,04	0,08	–	–	–
Глинистый сланец	49,60	–	5,03	0,17	37,20	–	–	0,39	–	–	7,62
Борная кислота	–	–	–	–	–	55,0	–	–	–	–	45,0
Известняк	0,31	–	0,03	53,40	0,23	–	5,03	0,06	–	–	40,94
Сода кальцинированная	–	57,20	–	–	–	–	–	–	–	–	42,80
Окись кобальта	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100	–
Окись никеля	–	–	–	–	–	–	–	–	100	–	–

Таблица 2

Химический состав синтезированного стекла

№ состава	Массовое содержание оксидов, %											
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	NiO	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	59,50	4,10	25,20	1,28	6,09	0,12	–	–	0,74	–	0,11	–
2	48,40	5,05	30,50	1,23	9,89	0,14	–	0,17	0,64	–	0,14	–
3	54,0	4,89	23,90	0,79	7,84	0,14	0,67	0,12	0,70	0,21	0,13	6,80
4	53,80	4,75	26,50	0,83	5,55	0,13	0,61	–	0,65	0,19	0,13	7,05
5	47,90	4,14	23,30	0,85	7,82	0,14	1,31	0,13	0,71	0,17	0,11	13,58
6	42,30	5,53	25,70	0,62	5,64	0,06	0,68	–	0,66	0,20	0,11	18,50

Таблица 3  
Физико-технические свойства грунто-  
товых эмалей

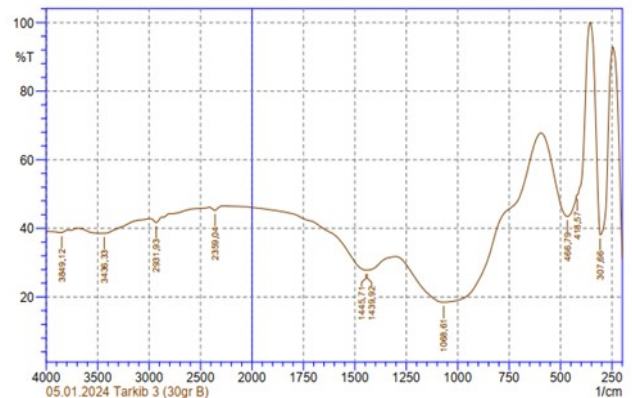
Номер состава	Растекаемость, мм	Поверхностное натяжение, Н/м
1	22,0	0,315
2	14,5	0,308
3	37,1	0,289
4	37,5	0,275
5	45,0	0,257
6	57,0	0,264

Значения величин по растекаемости соответствуют маркам фритт от тугоплавкой до относительно легкоплавкой по стандарту [29].

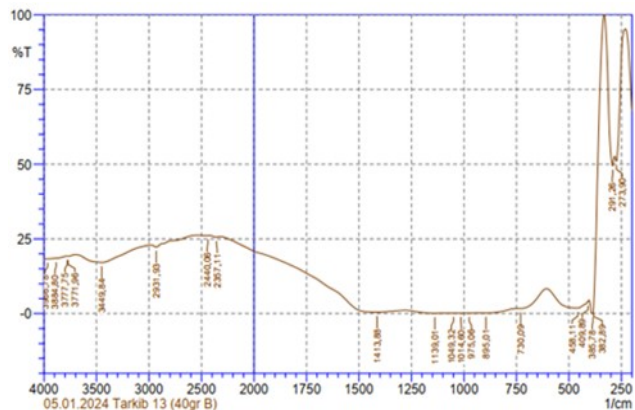
Структурные компоненты в полученных стеклах исследованы ИК спектроскопией. Результаты представлены на рисунке.

Во всех спектрах грунтово присутствуют четыре основные группы полос поглощения, расположенные в области 250-500, 700-1250, 1250-1600 см<sup>-1</sup> и 2000-4000 см<sup>-1</sup>. Различия в спектрах являются следствием различия в составах материалов. Наиболее существенное влияние оказывает изменение количества бора.

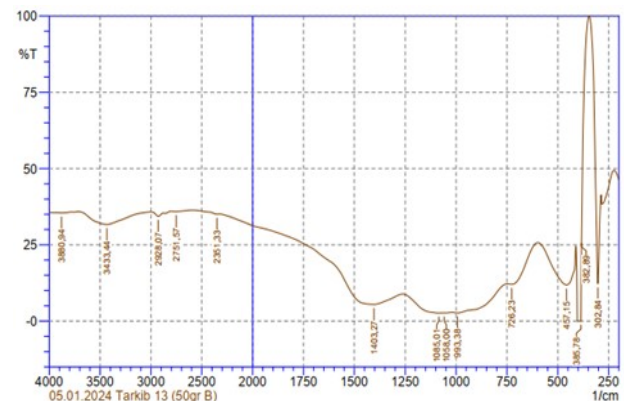
Широкая полоса 800-1250 см<sup>-1</sup> свидетельствует о присутствии структурных группировок кремния, таких как Si-O-Si и островных групп SiO<sub>4</sub>. В эту же область попадают колебания четырехкоординированного бора. Полоса в области 1400-1500 см<sup>-1</sup> отнесена к наличию кальциевого силиката. Колебания BO<sub>3</sub> накладываются в этой области, что отражается в расширении этой полосы с увеличением количества бора в составе стекол. Полосы в области



а



б



в

ИК спектры стекол составов № 3 (а), № 5 (б), № 6 (в).



500-400 см<sup>-1</sup> свидетельствуют о наличии связанных группировок кремния и фосфора. Интенсивность полосы резко возрастает с увеличением содержания фосфора для состава 5. В области 400-280 см<sup>-1</sup> обнаруживаются полосы ХО<sub>6</sub> (X = Mg, Ca, Ni, Co) [31, 32].

При малом содержании бора (состав 3) присутствуют только 4-кратно координированные соединения бора, которым отнесена полоса 307 см<sup>-1</sup>. С увеличением содержания бора (составы 5, 6) появляется интенсивная полоса поглощения 385 см<sup>-1</sup>, отнесенная 6-кратно координированным соединениям бора [33-35].

Полоса в области 725 см<sup>-1</sup> отнесена к деформационным колебаниям тригональных боратных образований, интенсивность которой резко возрастает с увеличением количества фосфора в грунте состава 5, и является отражением образования немостикового кислорода на тригональных боратных узлах [36, 37].

Область 2300-3600 см<sup>-1</sup>, ответственная за присутствие ОН групп реагирует изменени-

ем интенсивности с увеличением содержания бора в грунте, что можно предположить связано с взаимодействием глинистого сланца с элементами стекол.

### Закключение

Синтезированы стекла в системе SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на основе местных сырьевых материалов с добавлением оксида никеля и оксида кобальта. С использованием фритты из стекла получены грунтовые эмали. Свойства разработанных составов грунтовых эмалей соответствуют требованиям ГОСТ 24405-80. Определено, что добавка бора и увеличение ее количества в составе стекла увеличивает растекаемость и снижает поверхностное натяжение. Исследование структурных особенностей синтезированных стекол методом ИК спектроскопии позволило установить присутствие 4-кратно координированного бора и появление 6-кратно координированных соединений бора при увеличении его содержания.

### REFERENCES

1. Pavlenko Z.V., Bondarenko N.I. Izucheniye vozmozhnosti ispol'zovaniya kolemanita dlya polucheniya emaley po stali [Studying the possibility of using colemanite to produce enamels for steel]. *Vestnik BGTU*, 2020, 10. DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-10-57-62
2. Belyy Ya.I., Goleus V I., Pavlova Ye.V., Kislichnaya R.I. Vliyaniye oksidov shchelochnozemel'nykh metallov na svoystva besfloristykh bezbornykh emaley [Influence of alkaline earth metal oxides on the properties of fluoride-free boron-free enamels]. *Tekhnologicheskii audit i rezervy proizvodstva*, 2013, 4/2(12), 28-31.
3. Dorofeyeva A.V., Semin M.A. Zashchitnye steklovidnyye pokrytiya dlya stali [Protective glass coatings for steel]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2014, XXVIII/8, 43-46
4. Pashchenko A.A. *Obshchaya tekhnologiya silikatov* [General silicate technology]. Kiyev, Visha shkola Publ., 1983. 407.
5. Bachar A., Mabrouk A., Meneses D.D.S., Veron E., Sadallah Y., Echegut P., Bentiss F. Effect of thermal treatment on the property of enamel coating on steel substrate. *JMES*, 2017, 8/11, 3884-3891.
6. Gode G.K. *Boraty narodnomu khozyaystvu* [Borates for the national economy]. Riga, LGU Publ., 1982. 135.
7. Du L.S., Stebbins, J.F. Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, 315/3, 239-255. DOI: 10.1016/S0022-3093(02)01604-6
8. Du L.S., Stebbins, J.F. Nature of silicon-boron mixing in sodium borosilicate glasses: a high-resolution 11B and 17O NMR study. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107/37, 10063-76. DOI: 10.1021/jp0340481
9. Abe T. Borosilicate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1952, 35/11, 284-299. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1952.tb13051.x
10. Wright A.C. Borate structures: crystalline and vitreous. *Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 2010, 51/1, 1-39.
11. Dell W.J., Bray P.J. 11B NMR studies and structural modeling of Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses of high soda content. *J. Non-Cryst. Solids*, 1983, 58, 1-16. DOI:10.1111/j.1151-2916.1952.tb13051.x
12. Hannon A.C., Grimley D.L., Hulme R.A., Wright A.C., Sinclair R.N. Boroxol groups in vitreous boron oxide: new evidence from neutron diffraction and inelastic neutron scattering studies. *J. Non-Cryst. Solids*, 1994, 177, 299-316. DOI: 10.1016/0022-3093(94)90544-4
13. Averjanov V.J., Mazurin, O.W., Porai-Koshits, J.A., Reiß, H., Roskova, G.P., Vogel W., Ehrh D. Influence of temperature on the conodes in phase separated glass melts of the system BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Fiz. Chim. Stekla*, 1979, 5/6, 637-50.
14. Ryabova A.V., Tkachenko V.D., Fanda A.Yu. Svetnie stekloemalevie pokritiya dlya stalnix arhitekturno-stroitel'nykh paneley [Light glass enamel coatings for steel architectural and construction panels]. *Izvestiya vuzov. Severo-kavkazskiy region. texnicheskije nauki*, 2023, 1, 80-90. DOI: 10.17213/1560-3644-2023-1-80-90.
15. Goleus V.I. Svoystva borosilikatnykh steklofritt kak osnovy dl'ya polucheniya stekloemalevykh pokrytii [Properties of borosilicate glass frit as a basis for obtaining glass-enamel coatings]. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 2017, 3, 47-52.
16. Brungs M.P., Cartney E.R. Structure of sodium borosilicate glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 1975, 16, 48-52.
17. Möncke D., Tricot G., Winterstein-Beckmann A., Wondraczek L., Kamitsos E.I. On the connectivity of borate tetrahedra in borate and borosilicate glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 2015, 56/5, 203-211.
18. Petrovskaya T.S. Properties of lead borosilicate glasses: The effect of the structure. *Glass Ceram.*, 1997, 54/11-12, 347-350.
19. Wu J.M., Huang H.L. Microwave properties of zinc, barium and lead borosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, 260, 116-124.
20. Doris M., Gregory T., Lothar W. On the connectivity of borate tetrahedra in borate and borosilicate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 2015, 56, 203-211. DOI:10.13036/17533562.56.5.203.
21. Wright A.C. Borate structures: crystalline and vitreous. *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*. 2010. V. 51. № 1. P. 1-39.
22. Morin E., Wu J., Stebbins J. Modifier cation (Ba, Ca, La, Y) field strength effects on aluminum and boron coordination in aluminoborosilicate glasses: the roles of fictive temperature and boron content. *Appl. Phys. A*, 2014, 116/2, 479-490. DOI:10.1007/s00339-014-8369-4
23. Winterstein-Beckmann A., Möncke D., Palles D., Kamitsos E.I., Wondraczek L. Structure and properties of orthoborate glasses in the Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Sr,Eu)O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quaternary. *J. Phys. Chem. B*, 2015, 119/7, 3259-72. DOI:10.1021/jp5120465
24. Reibstein S., Wondraczek L., de Ligny D., Krolikowski S., Sirotkin S., Simon J. P., Martinez V., Champagnon, B. Structural heterogeneity

- and pressure-relaxation in compressed borosilicate glasses by in situ small angle x-ray scattering. *J. Chem. Phys.*, 2011, 134/20. DOI:10.1063/1.3593399
25. Soshina T.O., Mukhamadyarova V.R. Vliyaniye temperatury i vremeni termicheskoy obrabotki na strukturu emalevogo pokrytiya [The influence of temperature and time of heat treatment on the structure of the enamel coating]. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta*, 2019, 21/2, 82–87. DOI: 10.15593/2224-9877/2019.2.10
  26. Yatsenko E.A. Izucheniye vliyaniya predvaritel'noy podgotovki raznorodnykh metallov na kachestvo emalevogo pokrytiya [Study of the influence of preliminary preparation of dissimilar metals on the quality of the enamel coating]. *Praktika protivokorroziionnoy zashchity*, 2010, 1, 5 – 12.
  27. Yatsenko E.A., Dzyuba E.B., Veropakha N.V. Izucheniye vliyaniya sposoba obrabotki poverkhnosti stali, kak faktora obrazovaniya kontaktного sloya, na prochnost' stsepleniya sistemy metall pokrytie [Study of the influence of the steel surface treatment method, as a factor in the formation of a contact layer, on the adhesion strength of the metal coating system]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta)*, 2012, 16, 119 – 128.
  28. Ryabova A.V., Yatsenko E.A., Kerimova V.V., Klimova L.V., Fanda A.Yu., Smolii V.A. Glass Enamel Monolayer Coating for the Protection of Steel Articles Against Corrosion. *Glass Physics and Chemistry*, 2019, 45/1, 82–84.
  29. GOST 52569-2018. Fritty. Tekhnicheskiye usloviya. Moscow Standartionform Publ., 2018. 31. (In Russ.)
  30. Appen A.A. *Khimiya stekla* [Chemistry of glass]. Leningrad, Khimiya Publ., 1974. 352.
  31. Plyusnina I.I. *Infrakrasnyye spektry mineralov* [Infrared spectra of minerals]. Moskva, Mosk un-t Publ., 1977. 175.
  32. Morin E., Wu J., Stebbins J. Modifier cation (Ba, Ca, La, Y) field strength effects on aluminum and boron coordination in aluminoborosilicate glasses: the roles of fictive temperature and boron content. *Appl. Phys. A*, 2014, 116/2, 479–490. DOI:10.1007/s00339-014-8369-4
  33. Ehrhart D. Zinc and Manganese Borate Glasses - Phase Separation, Crystallisation, Photoluminescence, and Structure. *European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 2013, 54/2, 65-75
  34. Topper B., Möncke D., Youngman R.E., Valvi Ch., Kamitsos E.I., Christos P.E. Varsamis Ch.E.I. Zinc borate glasses: properties, structure and modelling of the composition-dependence of borate speciation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023, 2/4, 1-51. DOI: 10.1039/D2CP05517A
  35. Kamitsos E.I., Karakassides M.A., Chryssikos G.D. A vibrational study of lithium-sulfate based fast ionic conducting borate glasses. *J. Phys. Chem.*, 1986, 90/19, 4528–4533. doi:10.1021/j100410a010
  36. Kamitsos E.I., Chryssikos G.D. Borate glass structure by Raman and infrared spectroscopies. *J. Mol. Struct.*, 1991, 247, 1–16. doi:10.1016/0022-2860(91)87058-p
  37. Kamitsos E.I., Patsis A.P., Karakassides M.A., Chryssikos G.D., Infrared Reflectance Spectra of Lithium Borate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1990. 126/1-2, 52-67

## SYNTHESIS OF INTERNAL ACETYLENE ALCOHOLS BASED ON THE SONOGASHIRA REACTION OF TERMINAL ACETYLENE ALCOHOLS AND BENZOLCHLORIDE

Guzal K. OTAMUKHAMEDOVA<sup>1</sup> (guzal020003@yandex.ru)

Odiljon E. ZIYADULLAEV<sup>1,2</sup> (bulak2000@yandex.ru)

Abdulahab IKRAMOV<sup>3</sup> (ikromov2003@list.ru)

Sarvinoz I. TIRKASHEVA<sup>4</sup> (sarvinozisoqovna@mail.ru)

<sup>1</sup>Chirchik State Pedagogical University, Chirchik, Uzbekistan

<sup>2</sup>Academy of the Ministry of Emergency Situations, Tashkent, Uzbekistan

<sup>3</sup>Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan

<sup>4</sup>Jizzakh State Pedagogical University, Jizzakh, Uzbekistan

The purpose of the study is to develop a new catalytic system for the synthesis of internal acetylene alcohols from the Sonogashira coupling reaction of terminal acetylene alcohols and benzolchloride. For the first time in this work, internal acetylene alcohols have been synthesized based on reactions of some terminal acetylene alcohols – 3,4-dimethylpentin-1-ol-3, 3,4,4-trimethylpentin-1-ol-3, 1-ethynylcyclohexanol-1, 2-ethynyladamantanol-2, 2-phenylbutin-3-ol-2, 2-(naphthyl-2)butin-3-ol-2, 2-(furanil-2)butin-3-ol-2 and 2-(pyridinil-4)butin-3-ol-2 with chloridebenzene. In order to achieve high product productivity in the Sonogashira reaction, alternative conditions have been identified by studying the molar ratios, spatial structure, induction effects of substituents, solvent and catalyst nature, as well as temperature, reaction duration effects, and the reaction mechanism has been proposed on the basis of literature sources.

Keywords: catalytic system, chloridebenzene, copper(I)-salt, Pd(II)-salt, triethylamine, product yield, solvents

## СИНТЕЗ ИНТЕРНАЛЬНЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ СОНОГАШИРЫ ТЕРМИНАЛЬНЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ И БЕНЗОЛХЛОРИДА

Гузал К. ОТАМУХАМЕДОВА<sup>1</sup> (guzal020003@yandex.ru)

Одилжон Э. ЗИЯДУЛЛАЕВ<sup>1,2</sup> (bulak2000@yandex.ru)

Абдувахаб ИКРАМОВ<sup>3</sup> (ikromov2003@list.ru)

Сарвиноз И. ТИРКАШЕВА<sup>4</sup> (sarvinozisoqovna@mail.ru)

<sup>1</sup>Чирчикский государственный педагогический университет, Чирчик, Узбекистан

<sup>2</sup>Академия министерства чрезвычайных ситуаций, Ташкент, Узбекистан

<sup>3</sup>Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

<sup>4</sup>Джизакский государственный педагогический университет, Джизак, Узбекистан

Целью исследования является разработка новой каталитической системы для синтеза концевых ацетиленовых спиртов и внутренних ацетиленовых спиртов из реакции присоединения хлоридабензол реакции Соногаширы. В этой работе впервые были использованы некоторые концевые ацетиленовые спирты с использованием каталитической системы Pd(OAc)<sub>2</sub>/CuCl/Et<sub>3</sub>N/MeCN/H<sub>2</sub>O – 3,4-диметилпентин-1-ол-3, 3,4,4-триметилпентин-1-ол-3, 1-этинилциклогексанол-1, 2-этинилладмантанол-2, 2-фенилбутин-3-ол-2, 2-(нафтил-2)бутин-3-ол-2, 2-(фуранил-2)бутин-3-ол-2 и 2-(пиридинил-4)бутин-3-ол-2 на основе реакции с бензолхлоридом синтезированы внутренние ацетиленовые спирты. Альтернативные условия были определены путем изучения мольных соотношений исходных веществ, пространственной структуры, индукционных эффектов заместителей, природы растворителя и катализатора, а также влияния температуры, продолжительности реакции для достижения более высокого выходного эффекта в реакции Соногаширы, а механизм реакции был предложен на основе литературных источников.

Ключевые слова: каталитическая система, хлоридбензол, медь(I)-соль, Pd(II)-соль, триэтиламин, выход продукта, растворители

## TERMINAL ATSETILEN SPIRTLARI VA BENZOLXKLORIDNING SONOGASHIRA REAKSIYASI ASOSIDA INTERNAL ATSETILEN SPIRTLARI SINTEZI

Go'zal Q. OTAMUXAMEDOVA<sup>1</sup> (guzal020003@yandex.ru)

Odiljon E. ZIYADULLAYEV<sup>1,2</sup> (bulak2000@yandex.ru)

Abdulahab IKRAMOV<sup>3</sup> (ikromov2003@list.ru)

Sarvinoz I. TIRKASHEVA<sup>4</sup> (sarvinozisoqovna@mail.ru)

<sup>1</sup>Chirchiq davlat pedagogika universiteti, Chirchiq, O'zbekiston

<sup>2</sup>Favqulodda vaziyatlar vazirligi Akademiyasi, Toshkent, O'zbekiston

<sup>3</sup>Toshkent kimyo-texnologiya instituti, Toshkent, O'zbekiston

<sup>4</sup>Jizzax davlat pedagogika universiteti, Jizzax, O'zbekiston

Tadqiqotning maqsadi terminal atsetilen spirtlari va benzolxloridning Sonogashira birikish reaksiyasidan internal atsetilen spirtlari sintez qilish uchun yangi katalitik sistemasi ishlab chiqishdan iborat. Ushbu ishda ilk bor Pd(OAc)<sub>2</sub>/CuCl/Et<sub>3</sub>N/MeCN/H<sub>2</sub>O katalitik sistemasi yordamida ayrim terminal atsetilen spirtlari – 3,4-dimetilpentin-1-ol-3, 3,4,4-trimetilpentin-1-ol-3, 1-etinilsiklogeksanol-1, 2-etiniladamantanol-2, 2-fenilbutin-3-ol-2, 2-(naftil-2)butin-3-ol-2, 2-(furanil-2)butin-3-ol-2 va 2-(pиридинил-4)butin-3-ol-2 ning xlorbenzol bilan reaksiyalari asosida internal atsetilen spirtlari sintez qilingan. Sonogashira reaksiyasida yuqori mahsulot unumiga erishish uchun boshlang'ich moddalar mol nisbatlari, fazoviy tuzilishi, o'rinbosarlarning induksion ta'siri, erituvchi va katalizator tabiati, shuningdek, harorat, reaksiya davomiyligi ta'sirini o'rganish orqali muqobil sharoit aniqlangan va reaksiya mexanizmi adabiyot manbaalari asosida taklif etilgan.

Kalit so'zlar: katalitik sistema, xlorbenzol, mis(I)-tuzi, Pd(II)-tuzi, trietilamin, mahsulot unumi, erituvchilar

DOI: 10.34920/ccc202415

### Kirish

Yangi C–C bog' hosil qilishning universal, regiosektiv va stereosektiv usulining asosida metalorganik birikmalarning

galogen-alkanlar, galogenalkanlar, galogenarillar va boshqalar bilan oraliq metallarning kompleks katalizatorlari ishtirokida boradigan kors-birikish reaksiyalari yotadi [1-6].



Ilk bor Chow va uning ilmiy jamoasi tomonidan 2001-yil  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{CuI}$  katalitik sistema yordamida aromatik atsetilen spirtlarini brombenzol bilan Sonogashira reaksiyasi asosida diaril atsetilenlar sintezi amalga oshirilgan [7]. Keyinchalik ushbu reaksiyani Hua va uning hamkasblari xlorbenzol bilan  $\text{PdCl}_2(\text{PCy}_3)_2$  katalitik sistemada [8], Tsai esa yodbenzol bilan  $\text{FeCl}_3$  katalizatori yordamida amalga oshirgan [9]. Sonogashira reaksiyasi asosida internal aromatik atsetilen spirtlarining xlorbenzol bilan birikish reaksiyasi Palladacycle/Xphos/ $\text{K}_2\text{CO}_3$  katalitik sistema yordamida azot atmosferasida, atsetonitril eritmasida  $110^\circ\text{C}$  haroratda olib borilgan va 99% unumgacha 31 xil turdagi diarillar sintez qilingan [10]. Mis (I) kompleks tuzlari ishtirokida o-yodanilin bilan terminal alkinlarning Sonogashira kross-birikish reaksiyalari havo atmosferasida amalga oshirilgan 56-99% unum bilan biologik, farmakologik faol etinilanilin hosilalari olingan [11]. Terminal alkinlar asosida kross-birikish reaksiyasidan silikonorganik birikmalarning muhim sinfi, allenil birikmalarning boshlang'ich reagenti hisoblangan aromatik propargilsilanlar sintezi toluol eritmasida  $80^\circ\text{C}$  haroratda 4 soat davomida  $\text{Pd}_2\text{dba}_3\cdot\text{CHCl}_3$  katalitik sistemada amalga oshirilgan. [12]. Rossiya olimlari Y.Kotovshchikov uchlamchi propargil spirtlari va aril(getaril)galogenidlardan mis tuzlari ishtirokida 34 turdagi internal diarillar maksimum 94% unumgacha sintez qilingan [13].  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{CuI}$  katalitik sistema yordamida terminal atsetilen spirtlari va 3-yodalken-2-ol-1 ning Sonogashira birikish reaksiyasi asosida yendiollar sintez qilingan va olingan birikmalarning sikloizomerizatsiya, degidrotsiklizatsiya reaksiyalari natijasida 2-(1-alkenil)furanlar sintezi tadqiq qilingan [14].  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{MeCN}$  katalitik sistemada  $24^\circ\text{C}$  haroratda 17 soat davomida fenilatsetilenning birlamchi atsetilen spirtlariga birikish reaksiyalari olib borilgan, alkinning selektiv dimerlanishi natijasida turli yeninol, yendiol, yendiaryl birikmalar olingan [15]. 3-bromanilin va 2-metil-3-butin-2-oldan Sonogashira reaksiyasi asosida o'pka, oshqozon, buyrak, jigar va ko'krak saratonida o'simtani epidemial o'sish omili retseptorlariga qarshi ingibitor xisoblangan farmakologik faol birikma Erlotinib sintezi amalga oshirilgan [16].

### Tadqiqot usuli

#### $\text{CuCl}/\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Et}_3\text{N}/\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$

**katalitik sistemasida 1-(feniletinil) siklogeksanol-1 sintezi.** Terminal atsetilen spirtlaridan internal aromatik atsetilen spirtlari sintez qilish jarayoni hajmi 500 ml bo'lgan besh og'izli kolbada amalga oshirildi. Ushbu kolbaga tomizgich voronka, mexanik aralashtirgich, termometr va qaytarma sovutgich o'rnatildi. Dastlab kolbaga 18,6 g (0,15 mol) 1-etinilsiklogeksanol-1 va 0,10 g (0,01 mol)  $\text{CuCl}$  solindi. Keyin 2,24 g (0,01 mol) palladiy(II)-atsetat ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ )ning 15 ml  $\text{MeCN}$  va 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  (3:1 nisbatda) erituvchilar yordamida tayyorlangan suspensiyasi aralashtirilgan holatda qo'shildi. Bunda kolbadagi harorat  $30-40^\circ\text{C}$  da bo'lishi kerak. Hosil bo'lgan aralashmaga 11,25 g (0,10 mol) xlorbenzol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ) va 20 g (0,2 mol, 15 ml) trietilamin bilan tayyorlangan suspensiyasi 30 minut davomida tomchilatib qo'shildi. So'ngra aralashma  $40^\circ\text{C}$  haroratda 7,5 soat davomida bir meyorda aralashtirildi. Hosil bo'lgan reaksiya mahsuloti 30 minutga tindirishga qo'yildi. So'ngra 75 ml ( $3\times 25$ ) sovuq suv yordamida gidroliz qilinib, katalitik qism ajratib olinadi va qolgan organik qismi esa yordamida dixlorometan 60 ml ( $3\times 20$ ) yordamida qayta-qayta ekstraksiya qilindi. Organik qismi  $\text{CaCl}_2$  yordamida bir sutka davomida quritilib, filtrlab olindi va erituvchi oddiy haydab olindi va qolgan qism vakuumda haydaldi. Reaksiya mahsulotlari Silikagel 60 kolonkali xromatografiya yordamida  $\text{AcOEt}$ /geksan (1:4) eluentlar o'tkazilib,  $R_f$  qiymati aniqlandi va mahsulot toza holatda ajratib olindi. Natijada 26,1 g rangsiz suyuq modda 1-(feniletinil)siklogeksanol-1 (87%) unum bilan sintez qilindi.

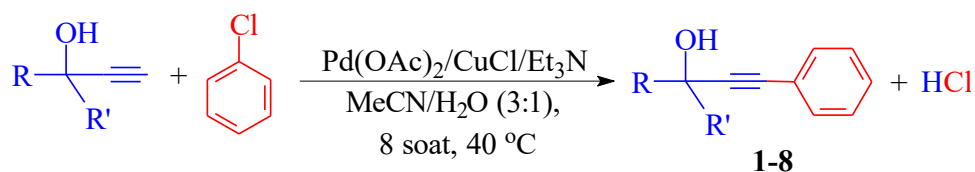
Ushbu usul bo'yicha 3,4-dimetilpentin-1-ol-3, 3,4,4-trimetilpentin-1-ol-3; 2-etiniladamantanol-2, 2-fenilbutin-3-ol-2, 2-(naftil-2)butin-3-ol-2, 2-(furanil-2)butin-3-ol-2 va 2-(piridinil-4)butin-3-ol-2 kabi terminal atsetilen spirtlarining Sonogashira birikish reaksiyasi asosida mos ravishdagi internal aromatik atsetilen spirtlari, jumladan 84% unum bilan 3,4-dimetil-1-fenilpentin-1-ol-3, 82% unum bilan 3,4,4-trimetil-1-fenilpentin-1-ol-3, 79% unum bilan 2-(1-feniletinil)adamantanol-2, 77% unum bilan 2,4-difenilbutin-3-ol-2, 67% unum bilan 2-(naftil-2)-4-fenilbutin-3-ol-2, 75% unum bilan 2-(furanil-2)-4-fenilbutin-3-ol-2 va 71% unum bilan

4-fenil-2-(piridinil-4)butin-3-ol-2 sintez qilindi.

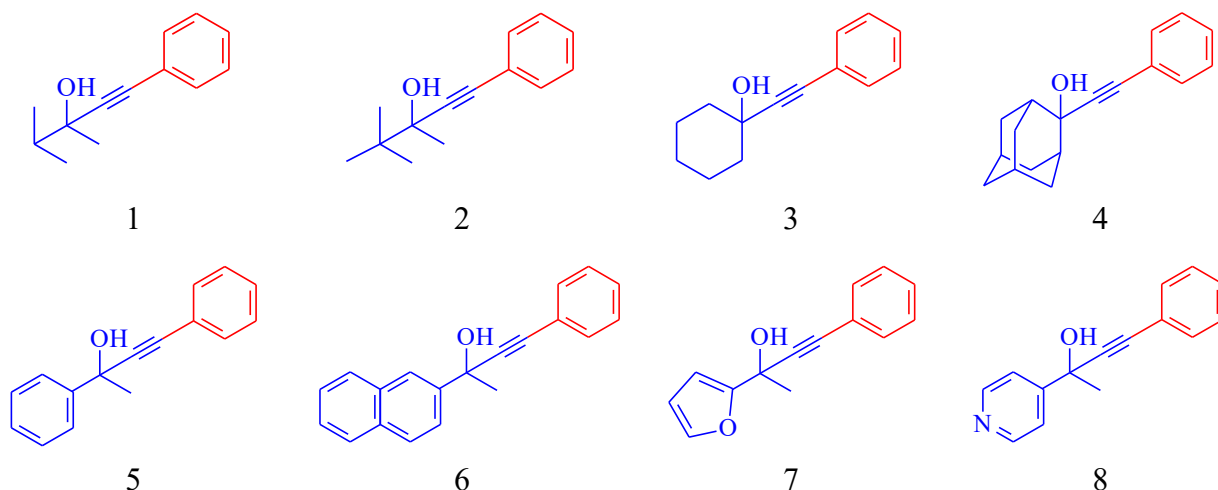
### Natijalar va muhokama

Olib borilgan ilmiy tadqiqotlar asosida katalizator sifatida Pd(OAc)<sub>2</sub> va yordamchi katalizator sifatida CuCl, ham promotor, ham erituvchi vazifasini bajaruvchi Et<sub>3</sub>N va MeCN/H<sub>2</sub>O (3:1) erituvchi aralashmasidan tayyorlangan katalitik sistema yordamida terminal atsetilen spirtlar - 3,4-dimetilpentin-1-ol-3, 3,4,4-trimetilpentin-1-ol-3, 1-etinilsiklogeksanol, 2-etiniladamantanol-2, 2-fenilbutin-3-ol-2, 2-(naftil-2)butin-3-ol-2, 2-(furanil-2)butin-3-ol-2 va

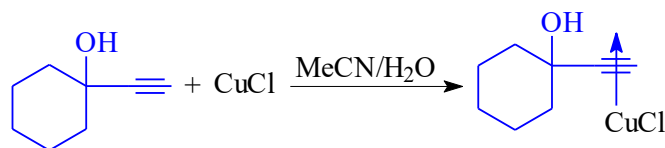
2-(piridinil-4)butin-3-ol-2 ning asosli muhitda xlorbenzol bilan olib borilgan reaksiyalari natijasida quyidagi internal aromatik atsetilen spirtlari – 3,4-dimetil-1-fenilpentin-1-ol-3 (1), 3,4,4-trimetil-1-fenilpentin-1-ol-3 (2), 1-(2-feniletinil)siklogeksanol (3), 2-(1-feniletinil)adamantanol-2 (4), 2,4-difenilbutin-3-ol-2 (5), 2-(naftil-2)-4-fenilbutin-3-ol-2 (6), 2-(furanil-2)-4-fenilbutin-3-ol-2 (7) va 4-fenil-2-(piridinil-4)butin-3-ol-2 (8) sintez qilingan. Reaksiya sxemasi quyidagicha taklif etildi [17].



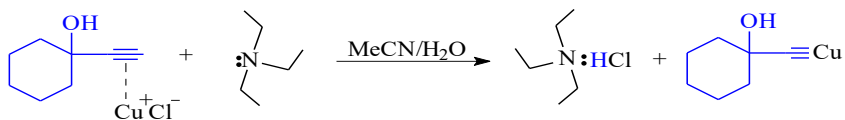
Bu yerda: R= Me, R'= <sup>i</sup>Pr (1); R= Me, R'= <sup>t</sup>Bu (2); RR'= <sup>c</sup>Hx (3); RR'= Ad (4); R= Me, R'= Ph (5); R= Me, R'= <sup>β</sup>Nh (6); R= Me, R'= Fr (7); R= Me, R'= Py (8)



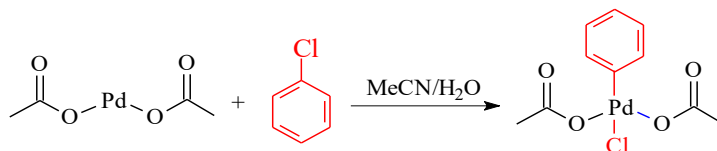
**Reaksiya mexanizmi:** (Namuna sifatida 3 sintezi keltirilgan) Sonogashira birikish reaksiyasini amalga oshirish uchun qo'sh katalizatorlar CuCl/Pd(OAc)<sub>2</sub> ta'sirida bir paytda ikkita katalitik sikl amalga oshadi. Bunda birinchi katalitik siklda 1-etinilsiklogeksanolning mis (I)-xlorid bilan ta'sirlashuvidan π-kompleksni hosil qiladi. Jarayonda nukleofil erituvchi sifatida MeCN va suv ishtirokida olib borilgan.



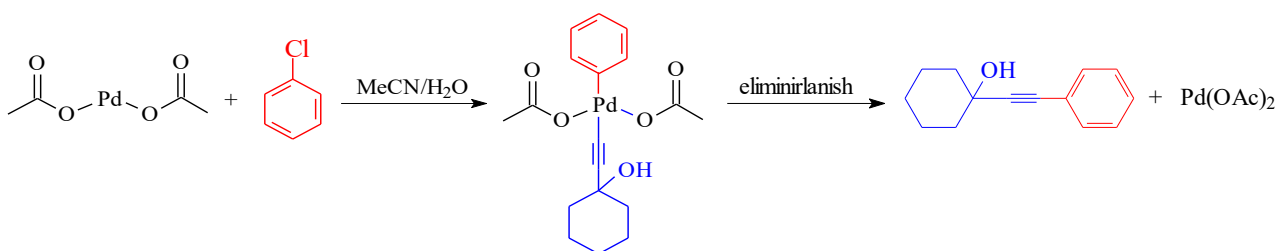
Sistemaga qo'shilgan trietilamin tarkibidagi azot atomining bog' hosil qilishda ishtirok etmagan juft elektronlari hisobiga π-kompleksning vodorod va xlor atomlari bilan donor akseptor bog'lanish asosida biriktirishi natijasida mis (I)-atsetilenid tuzi olinadi.



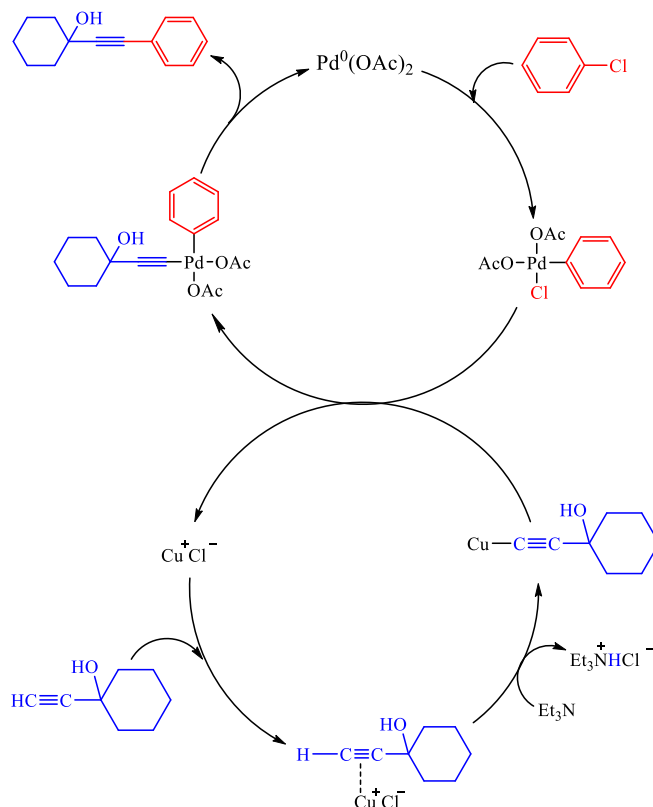
Jarayonda ikkinchi katalitik siklda aril guruh ta'sirida  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  ning oksidlanishidan Pd atomining +2 oksidlanish darajadan +4 oksidlanish darajaga o'tadi va natijada aril va xlorni o'ziga biriktiradi.



Keyingi bosqichda mis(I)-atsetilenid ta'sirida palladiyning valentligi  $\text{Pd}^0$  gacha qaytarilib, so'ngra eliminirlanishidan internal aromatik atsetilen spirti - 1-(feniletinil)siklogeksanol-1 ajralib chiqadi va katalitik sikl yana qayta davom etadi.



Sonogashira kross-birikish reaksiyasi mexanizmini katalitik sikl ko'rinishida tasvirlash taklif etildi.



Internal aromatik atsetilen spirtlarining unumiga harorat, reaksiya davomiyligi, erituvchi, katalizator tabiati hamda boshlang'ich moddalar mol nisbatlari ta'siri tizimli tahlil qilindi. Bunda

dastlab terminal atsetilen spirtlarning xlorbenzol bilan reaksiyasi uchun  $\text{CuI}/\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{CuCl}/\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{CuCl}/\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuI}/\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  katalizatorlari ishtirokida ilmiy tadqiqot jarayoni

olib borildi (1-rasm).

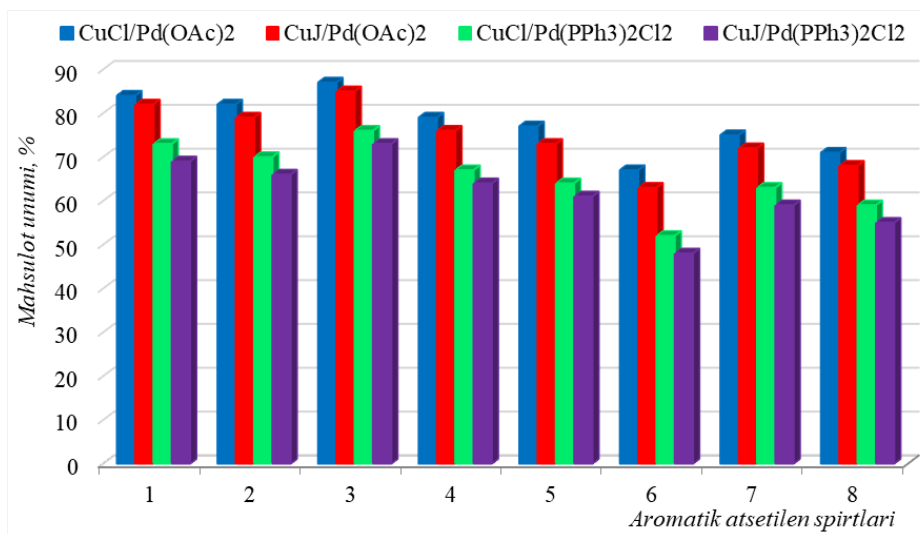
Rasmdan ko'rinib turibdiki, tanlangan katalizatorlar ichida mahsulot unumi eng yuqori, qo'shimcha mahsulotlar miqdori eng kam hosil bo'lishi reaksiya  $\text{CuCl/Pd(OAc)}_2$  katalitik sistemada olib borilganda kuzatildi. Bizga ma'lumki, nukleofil birikish reaksiyalarida karbanionni nukleofillini oshirish orqali yuqori unumni ta'minlash uchun ishqoriy muhit talab etiladi. Tadqiqotda nisbatan kuchli kislotaga hisoblangan  $\text{CuI}$  dan foydalanilganda muhitning ishqoriyligi pasayishi, oraliq (alkogolyatlar) va qo'shimcha (kompleks birikmalar) birikmalarining miqdori ortishi hisobiga aromatik atsetilen spirtlari unumi selektivligi pasayishi aniqlandi. Kross-birikish reaksiyasi  $\text{CuCl/Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  katalitik sistemada olib borilganida mahsulot unumi keskin pasayishi (1 – 84 dan 73% ga, 2 – 82 dan 70% ga, 3 – 87 dan 76% ga, 4 – 79 dan 67% ga, 5 – 77 dan 64% ga, 6 – 67 dan 52% ga, 7 – 75 dan 63% ga, 8 – 71 dan 59% ga) kuzatildi. Bunga sabab molekuladagi Pd ga birikkan trifenilfosfin hamda xlor radikalini hisobiga unga

substratni birikishi uchun fazoviy to'silganligini keltirishimiz mumkin.

Kross-birikish jarayoni uchun erituvchilar ta'siri tahlil qilindi. Qutbli aproton erituvchilar – atsetonitril ( $\text{MeCN}$ ), dixlorometan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), atseton ( $\text{ASE}$ ) hamda tetragidrofuran ( $\text{TGF}$ ) ishtirokida olib borildi va mahsulot unumi samaradorligiga ta'siri o'rganildi va olingan natijalar 1-jadvalda keltirildi.

Foydalanilgan qutbli aproton erituvchilar  $\text{S}_{\text{N}}2$  reaksiyalari uchun qulay sharoitni namoyon qilsada, ammo nisbatan mahsulot unumining  $\text{MeCN/H}_2\text{O}$  da yuqori ekanligi tahlil natijalari asosida aniqlandi. Sistemada erituvchi sifatida suvdan ham foydalanishga sabab katalizatorning erishi va dissotsiyalanish darajasini oshirishga qaratilgan. Natijada katalizator faolligining ortishi, jarayonning borishi uchun yuqori haroratni talab etmasligiga olib keldi. Adabiyot manbaalaridan ma'lumki, Sonogashira reaksiyalari 80-140 °C harorat oralig'ida amalga oshirilgan. Ushbu jarayon quyidagicha izohlanadi:

- $\text{MeCN}$  va  $\text{TGF}$  bipolyar aproton eritu-



1-Rasm. Internal aromatik atsetilen spirtlari unumiga katalizator tabiati ta'siri (reaksiya davomiyligi 8 soat, harorat 40 °C, erituvchi MeCN).

1-Jadval

Internal aromatik atsetilen spirtlari unumiga erituvchilar tabiatining ta'siri (reaksiya davomiyligi 8 soat, harorat 40 °C, katalizator  $\text{CuCl/Pd(OAc)}_2$ )

Internal atsetilen spirtlari	Mahsulot unumi, %							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{MeCN/H}_2\text{O}$	84	82	87	79	77	67	75	71
$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$	67	65	70	57	55	49	54	51
$\text{ASE/H}_2\text{O}$	61	59	54	51	49	42	49	45
$\text{TGF/H}_2\text{O}$	72	70	75	67	63	53	63	59

vchilar Sonogashira reaksiyalarining borishini osonlashtirdi. Buning boisi o'rganilganda, har ikkala erituvchilar suv bilan juda yaxshi aralashishi, shuningdek, ham qutbli, ham qutbsiz moddalarni yaxshi erita olishi, sistemadagi protonni o'ziga biriktirishi orqali, muhitning ishqoriyligi yanada oshirishi natijasida reaksiyaning borishini tezlashtirdi. Ammo MeCN ga nisbatan TGF da qutblilik nisbatan quyi ko'rsatkich namoyon qilganligi bois mahsulot unumida pasayish kuzatildi.

-Dixlorometan va atsetonda ham MeCN ga nisbatan past mahsulot unumini namoyon qildi. Chunki, ularning mos ravishda trietilamin va terminal atsetilen spirt bilan qo'shimcha reaksiya borishi aniqlandi.

-MeCN ning boshqa erituvchilarga qaraganda palladiy (II)-tuzlarini juda yaxshi eritib, suspensiya hosil qilishi aniqlandi hamda uning dielektrik konstantasi ( $\epsilon=37$ ) va dipol momenti (3,92 D) yuqori bo'lganligi sababli, internal aromatik atsetilen spirtlar sintez qilishda eng yuqori mahsulot unumini (1 – 84%, 2 – 82%, 3 – 87%, 4 – 79%, 5 – 77%, 6 – 67%, 7 – 75% va 8 – 71%) berdi.

-Atsetonning ko'pgina ketonlar singari keto va enol tautomeriyasi mavjud bo'lishi, uning eritmadagi ionlarning fazoviy to'qnashuvlar sonining kam bo'lganligi, shuningdek, dipol momenti miqdori ham kichikligi sababli reaksiyada mahsulot unumining pasayishiga olib keladi.

-TGF dielektrik o'tkazuvchanlik konstanta-

si past bo'lganligi ( $\epsilon=7,6$ ), alkin ionlarning ketonlar bilan fazoviy to'qnashuvlar sonining yetarlicha bo'lmasligi oqibatida unumning pasayishiga sabab bo'ladi.

Sonogashira reaksiyasi mahsulot unumdorligiga haroratning ta'siri 20÷60 °C interval oralig'ida o'rganildi. (2-jadval).

Reaksiya  $\text{CuCl/Pd(OAc)}_2/\text{Et}_3\text{N}$  katalitik sistemasida 40 °C da 8 soat davomida olib borilganda internal aromatik atsetilen spirtlari yuqori unumda chiqishi kuzatildi. Kuzatilgan reaksiya jarayonlaridan ma'lum bo'ldiki, jarayon 20 °C harorat oralig'ida olib borilganda reaksiyaga kirishmasdan qolgan boshlang'ich mahsulotlarni yupqa qatlamli xromatografiyada aniqlandi, bu esa molekularning to'liq ionlarga dissotsiyalanishi amalga oshmaganligi mahsulot unumining yuqori bo'lmasligiga sabab bo'lgan.

Jarayon 60 °C gacha oshirilganda sistemada tanlangan palladiy (II) atsetatning boshlang'ich reagentlar bilan qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'lishi, aromatik atsetilen spirtlari o'zaro birikib yendiollar hosil qilishi, polimerlanishi natijasida smolasimon mahsulotlarning paydo bo'lishi mahsulot unumining keskin pasayishiga olib keldi.

Aromatik atsetilen spirtlarining unumiga reaksiya davomiyligining ta'siri 6-10 soat oralig'ida tahlili amalga oshirildi (2-jadvalda keltirilgan). Bunda harorat 40 °C, erituvchi atsetonitrl muhitida 6 soat davomida olib borilganda, boshlang'ich reagent (1-etinilsiklogeksanol) va substrat (xlorbenzol) o'zaro

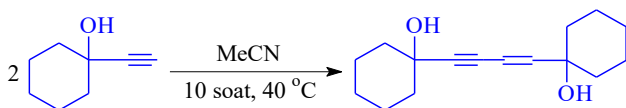
## 2-Jadval

**Internal aromatik atsetilen spirtlari unumiga harorat ta'siri (reaksiya davomiyligi 8 soat, katalizator  $\text{CuCl/Pd(OAc)}_2$ , erituvchi MeCN)**

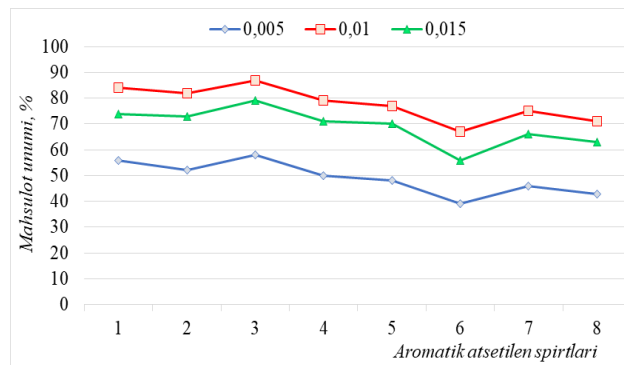
Reaksiya davomiyligi, soat	Harorat, °C	Mahsulot unumi, %							
		1	2	3	4	5	6	7	8
6	20	61	58	66	56	54	45	54	49
	40	69	66	73	64	62	52	61	57
	60	56	51	59	51	48	38	48	43
8	20	77	74	80	71	69	58	67	63
	40	84	82	87	79	77	67	75	71
	60	71	68	75	66	63	52	62	59
10	20	69	66	72	63	61	52	60	56
	40	76	74	80	71	70	59	68	64
	60	62	61	67	56	54	43	56	51

to'liq reaksiyaga kirishmasdan qolganligini yupqa qatlamli xromatografiya analizi orqali aniqlandi, shu sababli ham samarali mahsulot unumiga erishilmagan. Reaksiya 8 soat davomida olib borilganida to'liqroq ohirigacha borganligini fizik-kimyoviy tahlil natijalari ko'rsatdi, bu esa boshlang'ich moddalar MeCN da to'liq erib, yuqori darajada dissotsiyanishni namoyon qilganligi, xlorbenzol ta'sirida Pd(OAc)<sub>2</sub> ning oksidlanishidan Pd atomining +2 oksidlanish darajadan +4 oksidlanish darajaga o'tishi va natijada aril va xlorini o'ziga biriktirishi ya'ni "oksidlab birikish" bosqichi uchun hamda chiqib ketuvchi xlor molekulasini mis (I) atsetilenidning karbanion qismiga almashinishi natijasida palladiyning valentligi Pd<sup>0</sup> gacha qaytarilib, so'ngra eliminirlanishi uchun optimal davr bo'lganligi, internal aromatik atsetilen spirtlarining unumini ya'ni, 1- 69 dan 84% ga, 2- 66 dan 82% ga, 3- 73 dan 87% ga, 4- 64 dan 79% ga, 5- 62 dan 77% ga, 6- 52 dan 67% ga, 7- 61 dan 75% ga, 8- 57 dan 71% ga o'shishiga olib kelgan.

Reaksiya davomiyligini 10 soatga oshirganimizda murakkab alkogolyatlar, poliatsetilen spirtlar, enindiollar, smolasimon va polimer mahsulotlar hosil bo'lishi natijasida aromatik atsetilen spirtlari unumida pasayish kuzatildi. Masalan, sistemadagi 1- etinilsiklogeksanolning o'zaro birikishi asosida qo'shimcha mahsulot sifatida 1,1'-(1-buten-3-diil) disiklogeksanol-1) hosil bo'lishi natijasida asosiy mahsulot unumining pasayishiga olib keladi.



Unga ko'ra katalizator miqdori 0,005 mol olinganda aromatik atsetilen spirtlari hosil bo'lish unumining pastligi, bunga katalitik faol markazlarning kam hosil bo'lishi hamda reaksiyaning faollanish energiyasining yuqoriligi sabab sifatida keltirish mumkin. Katalizator miqdori 0,01 mol olinganda esa eng yuqori unum ko'rsatkichini hosil qildi, ammo katalizatorning yanada oshirish reaksiya selektivligini pasayishiga sabab bo'ldi. Ta'kidlab o'tish joizki, miqdorning oshirilishi sistemada qo'shimcha reaksiyalarning borishi, ya'ni sintez bo'lgan internal atsetilen spirtlarining ortiqcha katalizatorlar bilan ta'sirlashib alkogolyatlar hosil qilishi shuningdek, polimer



2-Rasm. Atsetilen diollari unumiga katalizator miqdori ta'siri (harorat 40 °C, erituvchi MeCN, reaksiya davomiyligi 8 soat, terminal atsetilen spirt: xlorbenzol 1,5:1 mol nisbatda).

mahsulotlarga aylanishi tahlil natijalari orqali aniqlangan.

Olib borilgan tadqiqot natijalariga ko'ra, tanlangan terminal atsetilen spirtlarini xlorbenzol bilan Sonogashira birikish reaksiyasi CuCl/Pd(OAc)<sub>2</sub>/Et<sub>3</sub>N katalitik sistema yordamida (CuCl: Pd(OAc)<sub>2</sub>:Et<sub>3</sub>N o'zaro ekvimolyar nisbatda) MeCN eritmasida, 8 soat davomida, 40 °C haroratda olib borilganda internal aromatik atsetilen spirtlari eng yuqori unum (1- 84%, 2- 82%, 3- 87%, 4- 79%, 5- 77%, 6- 67%, 7- 75%, 8- 71%) bilan sintez qilindi va jarayon uchun muqobil sharoit qilib tanlandi.

Sintez qilingan atsetilen diollarining tozaligi, tarkibi, tuzilishi va xususiy xossalari zamonaviy IQ-, <sup>1</sup>H-YAMR, <sup>13</sup>C-YAMR spektroskopiya, mass spektrometriya, xromatografik (YUQX, KX), kvant-kimyoviy, biologik va boshqa fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida tahlil qilindi. Xususiy konstantalari aniqlandi, energetik va kvant-kimyoviy kattalıkları hisoblandi, molekuladagi atomlar zaryadlari, elektronlar zichligi va optik taqsimlanishi kabi xossalari maxsus dasturlar asosida tadqiq qilindi.

## Xulosa

Ilk bor turli xil tabiatga ega bo'lgan terminal atsetilen spirtlarining xlorbenzol bilan Sonogashira birikish reaksiyasi asosida internal aromatik atsetilen spirtlari- 3,4-dimetil-1-fenilpentin-1-ol-3, 3,4,4-trimetil-1-fenilpentin-1-ol-3, 1-(2-feniletinil) siklogeksanol, 2-(1-feniletinil)adamantanol-2, 2,4-difenilbutin-3-ol-2, 2-(naftil-2)-4-fenilbutin-3-ol-2, 2-(furanil-2)-4-fenilbutin-3-ol-2 va 4-fenil-2-(piridinil-4)butin-3-ol-2 sintezi qilingan.

Mahsulot unumiga harorat, reaksiya davomiyligi, erituvchilar, katalizator, reagent va substratlarning tabiati va miqdorlari ta'siri

o'rganilgan. Tadqiqotlar tahlili natijasida jarayon uchun muqobil sharoit topilgan va reaksiya jarayonining mexanizmi ishlab chiqilgan. Sintez qilingan internal aromatik atsetilen spirtlarining tarkibi, tozaligi va tuzilishi zamonaviy fizik-kimyoviy usullarda isbotlangan.

Terminal atsetilen spirtlar molekulasidagi o'rinbosarlarning tabiati va ularning fazoviy ta'sir

etish xossasiga ko'ra reaksiya borishi va mahsulot unumiga ta'sir etish qonuniyati topildi, unga ko'ra  $2\text{-}(\text{naftil-2})\text{butin-3-ol-2} < 2\text{-}(\text{piridinil-4})\text{butin-3-ol-2} < 2\text{-}(\text{furanil-2})\text{butin-3-ol-2} < 2\text{-fenilbutin-3-ol-2} < 2\text{-etiniladamantanol-2} < 3,4,4\text{-trimetilpentin-1-ol-3} < 3,4\text{-dimetilpentin-1-ol-3} < 1\text{-etinilsiklogeksanol}$  bo'yicha etinillash reaksiyasini samaradorligi oshib borishi aniqlangan.

#### REFERENCES

1. Kanwal, I., Mujahid, A., Rasool, N., Rizwan, K., Malik, A., Ahmad, G., Nasir, N.M. Palladium and Copper Catalyzed Sonogashira cross Coupling an Excellent Methodology for C-C Bond Formation over 17 Years: A Review. *Catalysts*, 2020, 10, 4, 443. DOI: 10.3390/catal10040443.
2. Kumar, G. R., Rajesh, M., Lin, S., & Liu, S. Propargylic Alcohols as Coupling Partners in Transition-Metal-Catalyzed Arene C-H Activation. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2020, 362, 23, 5238-5256. DOI: 10.1002/adsc.200600498
3. Mohjer, F., Mofatehnia, P., Rangraz, Y., & Heravi, M. M. Pd-free, Sonogashira cross-coupling reaction. An update. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2021, 936, 15, 121712. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121712
4. Yang, Y., Chew, X., Johannes, C. W., Robins, E. G., Jong, H., & Lim, Y. H. A Versatile and Efficient Palladium-meta-Terarylphosphine Catalyst for the Copper-Free Sonogashira Coupling of (Hetero-)Aryl Chlorides and Alkynes. *European Journal of Organic Chemistry*, 2014, 32, 7184-7192. DOI: 10.1002/ejoc.201402699
5. Sun, S., Wang, B., Gu, N., Yu, J.-T., Cheng, J. Palladium-Catalyzed Arylcarboxylation of Propargylic Alcohols with CO<sub>2</sub> and Aryl Halides: Access to Functionalized  $\alpha$ -Alkylidene Cyclic Carbonates. *Organic Letters*, 2017, 19/5, 1088-1091. DOI: 10.1021/acs.orglett.7b00111.
6. Murashkina A.V., Mitrofanov A.YU., Beletskaya I.P. Med' v reaktsiyakh kross-sochetaniya: I. Reaktsiya sonogashiry-khagikhara [Copper in cross-coupling reactions: I. Sonogashira-hagihara reaction]. *Zhurnal organicheskoy khimii*, 2019, 55/10, 1483-1497. DOI: 10.1134/S051474921910001X
7. Chow, H.-F., Wan, C.-W., Low, K.-H., & Yeung, A. Highly Selective Synthesis of Diarylethynes and Their Oligomers by a Palladium-Catalyzed Sonogashira Coupling Reaction under Phase Transfer Conditions. *The Journal of Organic Chemistry*, 2001, 66/5, 1910-1913. DOI:10.1021/jo001538q
8. Yi, C.Y.; Hua, R. M.; Zeng, H.X.; Huang, Q.F. Palladium-Catalyzed Efficient and One-Pot Synthesis of Diarylacetylenes from the Reaction of Aryl Chlorides with 2-Methyl-3-butyn-2-ol. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 2007, 349, 10, 1738-1742. DOI: 10.1002/adsc.200600498.
9. Hung, T.-T., Huang, C.-M., & Tsai, F.-Y. Sonogashira-Hagihara Coupling towards Diaryl Alkynes Catalyzed by FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O/Cationic 2,2'-Bipyridyl. *ChemCatChem*, 2012, 4/4, 540-545. DOI: 10.1002/cctc.201100358
10. Hu, H., Yang, F., & Wu, Y. Palladacycle-Catalyzed Deacetonative Sonogashira Coupling of Aryl Propargyl Alcohols with Aryl Chlorides. *The Journal of Organic Chemistry*, 2013, 78/20, 10506-10511. DOI: 10.1021/jo4014657
11. Chen, Xia, Zhou, Xiao-Yu. A Convenient, Efficient, and Inexpensive Copper (I) Complex Catalyzed Sonogashira Cross-Coupling of *o*-Iodoanilines with Terminal Alkynes. *Synthesis-Stuttgart*, 2023, 55, 08, 1213-1220. DOI: 10.1055/a-1988-5863.
12. Mikus Puriņš, Lucas Eichenberger, Jérôme Waser. Synthesis of propargyl silanes from terminal alkynes via a migratory Sonogashira reaction. *Chemical Communications*, 2023, 59, 51, 7931-7934. DOI: 10.1039/D3CC01847D
13. Yury N. Kotovshchikov, Artem A. Binyakovsky, Gennadij V. Latyshev, Nikolay V. Lukashev and Irina P. Beletskaya Copper-catalyzed deacetonative Sonogashira coupling. *Organic Biomolecular Chemistry*, 2022, 20, 7650-7657. DOI: 10.1021/jo100146p
14. Xiaobing Zhang, Zhan Lu, Chunling Fu, Shengming Ma. Synthesis of polysubstituted furans based on a stepwise Sonogashira coupling of (Z)-3-iodoalk-2-en-1-ols with terminal propargylic alcohols and subsequent Au(I)- or Pd(II)-catalyzed cyclization-aromatization via elimination of H<sub>2</sub>O. *Journal of Organic Chemistry*, 2010, 75, 8, 2589-2598. DOI: 10.1021/jo100146p
15. Lauer, M. G., Headford, B. R., Gobble, O. M., Weyhaupt, M. B., Gerlach, D. L., Zeller, M., & Shaughnessy, K.H. A Trialkylphosphine-Derived Palladacycle as a Catalyst in the Selective Cross-Dimerization of Terminal Arylacetylenes with Terminal Propargyl Alcohols and Amides. *ACS Catalysis*, 2016, 6, 93, 5834-5842. DOI: 10.1021/acscatal.6b01541
16. Ferrazzano, L., Martelli, G., Fantoni, T., Daka, A., Corbisiero, D., Viola, A., Tolomelli, A. Fast Heck-Cassar-Sonogashira (HCS) Reactions in Green Solvents. *Organic Letters*, 2020, 22, 10, 3969-3973 DOI: 10.1021/acs.orglett.0c01269
17. Fath, R. H., & Hoseini, S. J. Copper(I) complex covalently anchored on graphene oxide as an efficient and recyclable catalyst for Sonogashira reaction. *Applied Organometallic Chemistry*, 2017, 32, 1-9. DOI: 10.1002/aoc.3964
18. Liu, Y., Blanchard, V., Danoun, G., Zhang, Z., Tlili, A., Zhang, W., Taillefer, M. Copper-Catalyzed Sonogashira Reaction in Water. *Chemistry Select*, 2017, 35/2, 11599-11602. DOI: 10.1002/slct.201702854



## SYNTHESIS AND TECHNOLOGY OF VINYL ESTERS OF AROMATIC CARBOXYLIC ACIDS BASED ON VINYL ACETATE

Askar B. PARMANOV<sup>1</sup> (asqar.parmanov@mail.ru)  
Suvankul E. NURMANOV<sup>1</sup> (nurmonov\_se@mail.ru)  
Saida S. ABDURAKHMANOVA<sup>1</sup> (saidaoilgas@mail.ru)  
Sarvinoz I. TIRKASHEVA<sup>2</sup> (sarvinozisoqovna@mail.ru)  
Begzod F. ADASHEV<sup>1</sup> (begzodadashev9@gmail.com)

<sup>1</sup>National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan

<sup>2</sup>Jizzakh State Pedagogical University, Jizzakh, Uzbekistan

In this work the vinylation reactions of aromatic carboxylic acids with vinyl acetate, which contain various substituents, in the presence of 2-chloro-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine were studied for the first time. The influence of the nature of the starting materials, temperature, reaction duration, solvent and reagents - zinc triflate ( $Zn(OTf)_2$ ), 3,3-diphenylbinaphthol (3,3'-Ph<sub>2</sub>BINOL-2Li), tertiary potassium butylate ( $KO^tBu$ ), butyllithium (BuLi) for the synthesis of vinyl esters. The synthesis of vinyl esters of aromatic carboxylic acids was carried out: benzoic, 2-phenylacetic, 4-methylbenzoic, 4-methoxybenzoic, 3,4-dimethoxybenzoic, 2-bromobenzoic, 4-bromobenzoic, 4-fluorobenzoic, 3-nitrobenzoic, 4-nitrobenzoic, 4-tertiary butylbenzoic, 2-chlorobenzoic, 4-chlorobenzoic, 3-hydroxybenzoic and 4-hydroxybenzoic acids has been studied. The structure of synthesized vinyl esters has been determined by modern physical methods and a technological scheme for their production has been elaborated.

**Keywords:** vinylacetate, aromatic carboxylic acid, vinyl substitution reaction, vinyl ester, 2-chloro-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine

## ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ ВНИЛАЦЕТАТА

Аскар Б. ПАРМАНОВ<sup>1</sup> (asqar.parmanov@mail.ru)  
Суванкул Э. НУРМАНОВ<sup>1</sup> (nurmonov\_se@mail.ru)  
Саида С. АБДУРАХМАНОВА<sup>1</sup> (saidaoilgas@mail.ru)  
Сарвinoз И. ТИРКАШЕВА<sup>2</sup> (sarvinozisoqovna@mail.ru)  
Бегзод Ф. АДАШЕВ<sup>1</sup> (begzodadashev9@gmail.com)

<sup>1</sup>Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан

<sup>2</sup>Джизакский государственный педагогический университет, Джизак, Узбекистан

В работе впервые были изучены реакции винилирования винилацетатом ароматических карбоновых кислот, которые содержат различные заместители, в присутствии 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазина. Исследовано влияние природы исходных веществ, температуры, продолжительности реакции, растворителя и реагентов - трифлат цинка ( $Zn(OTf)_2$ ), 3,3-дифенилбинафтол (3,3'-Ph<sub>2</sub>BINOL-2Li), третичный бутилат калия ( $KO^tBu$ ), бутиллитий (BuLi) на синтез виниловых эфиров. Осуществлен синтез виниловых эфиров ароматических карбоновых кислот: бензойной, 2-фенилуксусной, 4-метилбензойной, 4-метоксibenзойной, 3,4-диметоксibenзойной, 2-бромбензойной, 4-бромбензойной, 4-фторбензойной, 3-нитробензойной, 4-нитробензойной, 4-третичный бутилбензойной, 2-хлорбензойной, 4-хлорбензойной, 3-гидроксibenзойной и 4-гидроксibenзойной кислот. Современными физическими методами была определена структура синтезированных виниловых эфиров и разработана технологическая схема их получения.

**Ключевые слова:** винилацетат, ароматических карбоновых кислот, реакция винилового замещения, виниловый эфир, 2-хлор-4,6-диметокси-1,3,5-триазин

## VINILATSETAT ASOSIDA AROMATIK KARBON KISLOTA VINIL EFIRLARI SINTEZINI TEXNOLOGIYASI

Askar B. PARMANOV<sup>1</sup> (asqar.parmanov@mail.ru)  
Suvankul E. NURMANOV<sup>1</sup> (nurmonov\_se@mail.ru)  
Saida S. ABDURAXMANOVA<sup>1</sup> (saidaoilgas@mail.ru)  
Sarvinoz I. TIRKASHEVA<sup>2</sup> (sarvinozisoqovna@mail.ru)  
Begzod F. ADASHEV<sup>1</sup> (begzodadashev9@gmail.com)

<sup>1</sup>O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston

<sup>2</sup>Jizzax davlat pedagogika universiteti, Jizzax, O'zbekiston

Ishda ilk bor ayrim turli o'rinbosar tutgan aromatik karbon kislotalarni vinilatsetat bilan vinilalmashinish reaksiyalari 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin ishtirokida o'rganilgan. Sintez qilingan vinil efirlar unumiga boshlang'ich moddalar tabiati, harorat, reaksiya davomiyligi, erituvchi va reagentlar- rux triflat ( $Zn(OTf)_2$ ), 3,3-difenil binaftol dilitiy (3,3'-Ph<sub>2</sub>BINOL-2Li), kaliy uchlamchi butilat ( $KO^tBu$ ), butillitiy (BuLi) tabiati ta'siri o'rganilgan. Aromatik karbon kislotalar: benzoic, 2-fenilsirka, 4-metilbenzoic, 4-metoksibenzoic, 3,4-dimetoksibenzoic, 2-brombenzoic, 4-brombenzoic, 4-florbenzoic, 3-nitrobenzoic, 4-uchlamchi butilbenzoic, 2-xlorbenzoic, 4-xlorbenzoic, 3-gidroksibenzoic va 4-gidroksibenzoic kislotalarning vinil efirlari sintez qilingan. Olingan vinil efirlarning tuzilishi zamonoviy fizik-tadqiqot usullarida aniqlangan va ularni olishni texnologik sxemasi ishlab chiqilgan.

**Kalit so'zlar:** vinilatsetat, aromatik karbon kislota, vinilalmashinish reaksiyasi, vinil efir, 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin

DOI: 10.34920/ece202346

### Kirish

Karbon kislotalar asosida turli xossalarga ega birikmalar olinadi. Karbon kislotalarning vinil efirlari keng tarqalgan birikmalar bo'lib, yengil sanoat materiallari, terini qayta ishlash, qog'oz va yog'och materiallari uchun bo'yoqlar sifatida ishlatiladi [1]. Karbon kislota efirlari odatda

karbon kislota va spirtlardan eterifikatsiya reaksiyasi orqali sintez qilinadi. Bundan tashqari epoksid, kislota galogenidi yoki kislota angidridlaridan ham mos ravishdagi efirlar sintez qilinadi. Ammo bu usullarni karbon kislota vinil efirlari uchun qo'llab bo'lmaydi. Chunki reaksiya sharoitida vinil efirlarning barqarorligi past bo'lib,



ular aldegidlarga izomerlanadi. Shunga qaramay, baʼzi dastlabki vinil efirlar vinil spirtiga mos keladigan aldegid- atsetaldegidan foydalanib sintez qilingan. Ilk bor 1958 yilda atsetaldegid va sirka angidridning benzolsulfon kislotasi katalizatori ishtirokida 80-90% unum bilan vinilatsetat ishlab chiqarish yoʻliga qoʻyilgan [2]. Hozirgi vaqtda vinilatsetat asosan sirka kislotasi va etilenning kislorod ishtirokida bugʻ fazada reaksiyasi orqali ishlab chiqariladi. Dunyo boʻyicha vinilatsetat monomeri ishlab chiqarilishi 2020 yilning maʼlumotlariga koʻra 8.47 mln. tonnani tashkil qiladi. Buning deyarli yarmi poli(vinilatsetat) ishlab chiqarish uchun sarflanadi. Bundan tashqari vinilatsetat monomeridan sanoat miqyosida vinilatsetat va poli(vinil spirt) sopolimerlari ishlab chiqarishda foydalaniladi [3]. Aromatik karbon kislotalarining vinil efirlari xususan, vinil benzoat biomateriallar, qoplama materiallar, yelimlar, tibbiy mahsulotlar, qogʻoz qoplamalar, qurilish materiallari, organik sintez va farmatsevtik kimyo sanoatida amalda keng qoʻllaniladi. Vinil efirlarning ishlatilishi keng imkoniyatlarga ega boʻlsada, sintez qilishdagi yuzaga keladigan qiyinchiliklar ularni qoʻllash sohasidagi imkoniyatlarni cheklaydi [4, 5].

Hozirgi vaqtda vinil efirlarni sanoat miqyosida sintezi karbon kislotalarini atsetilen bilan vinillash reaksiyasi orqali amalga oshiriladi. Ammo atsetilenning portlovchanlik xususiyati, reaksiya sharoitlarining murakkabligi va kislotali muhitda olib borilishi natijasida metall uskunalarning korroziyasiga sabab boʻlishi vinil efirlarni sintez qilishda qiyinchilik tugʻdiradi [6-8]. Vinil efirlar olishda qoʻllaniladigan usullaridan yana biri katalizator sifatida reniy, palladiy, ruteniy va simob atsetat ishtirokida karbon kislotasi va vinil atsetat oʻrtasidagi vinil almashinish reaksiyasi hisoblanadi [9-12]. Barcha sintetik usullar orasida vinil efirlarni karbon kislotasi va vinilatsetatdan vinilalmashinish reaksiyasi orqali sintez qilish iqtisodiy samarador yoʻl hisoblanadi va soʻnggi yillarda ushbu tadqiqot sohasiga katta eʼtibor berilmoqda. Vinilalmashinish reaksiyalarida  $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  [13, 14],  $\text{AuClPPH}_3$  [15] va  $\text{PdX}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) [16] kabi bir qancha katalizatorlar qoʻllanilgan. Biroq,  $\text{AuClPPH}_3$  katalizatorlari va  $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  katalizatorlari qattiq reaksiya sharoitlarini talab qiladi va tor substrat doirasi bilan cheklangan. Bundan tashqari,  $\text{PdX}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$

katalizatorlarining samaradorligi qoniqarli emas. Katalitik miqdordagi  $\text{PdX}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  bilan vinil almashinish reaksiyalari orqali 51% gacha unum bilan vinil efirlar sintez qilishga erishilgan. Yuqorida aytib oʻtilgan katalizatorlar ishtirokida yuqori unum bilan vinil efirlarni olish uchun katalizatorning faolligi va selektivligini oshirish uchun turli qoʻshimcha ligand va erituvchilardan (toluol yoki TGF) foydalaniladi. Qoʻshimcha ligand qoʻllamasdan vinilatsetatdan vinil almashinish reaksiyasi orqali selektivlik bilan vinil benzoatlar barqaror va zaharsiz Rh (III) katalizatorlari ishtirokida sintez qilingan [17-20].

Vinilatsetatning vinil guruhini alifatik, aromatik va geteroaromatik kislotalarga kiritilishi vinil efirlarni xavfsiz va samarali usulda sintez qilishni taʼminlaydi [21-23]. Ushbu tadqiqot ishining maqsadi turli oʻrinbosar tutgan aromatik karbon kislotalar bilan vinilatsetat orasidagi vinilalmashinish reaksiyasi orqali karbon kislotalarining vinil efirlarini sintez qilish va mahsulot unumiga turli omillar taʼsirini oʻrganish hisoblanadi [24].

### Tadqiqot usuli

Turli oʻrinbosar tutgan aromatik karbon kislotaning 0,01 moli bilan 0,01 mol (1,76 g) 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin 20 ml tetragidrofuranda (TGF) eritildi. Eritma 0-5 °C gacha sovutildi, soʻngra N-metilmorfolinning 1,1 ml miqdori (0,01 mol) qoʻshildi va eritma 1 soat davomida mexanik aralashtirgichda aralashtirildi. Ikkinchi idishga ekvivalent miqdorda reagent (0,005 mol (1,82 g)  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ , 0,005 mol (2,25 g) 3,3ʼ- $\text{Ph}_2\text{BINOL-2Li}$ , 0,01 mol (1,12 g)  $\text{KO}^t\text{Bu}$ , 4 ml (0,01 mol) BuLi ning geksandagi 2,5 M eritmasi bilan TGF ning 10 ml suspenziyasi -30 °C gacha sovutildi. Aralashmaga 0,92 ml (0,01 mol) vinilatsetatning 2 ml TGF dagi eritmasi 10-20 min. davomida tomizish yoʻli bilan qoʻshildi. Vinilatsetat berilishida harorat -30 °C dan yuqoriga koʻtarilib ketmasligi nazorat qilib borildi va 30 min. aralashtirildi. Shundan soʻng aralashmaga karbon kislotaning faol trizin efiri qoʻshildi, reaksiya -30 °S haroratda 2 soat davom ettirildi. Soʻngra  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ning 5% li 20 ml eritmasi bilan ishlov berildi. Bunda haroratning -10 °S dan yuqoriga koʻtarilib ketmasligi nazorat qilindi. Aralashma dietil efiri bilan (3 marta 15 ml) ekstraksiya qilindi va sovutilgan  $\text{NaHCO}_3$  ning 0,5 M eritmasi,  $\text{NaHSO}_4$  ning 1 M eritmasi,

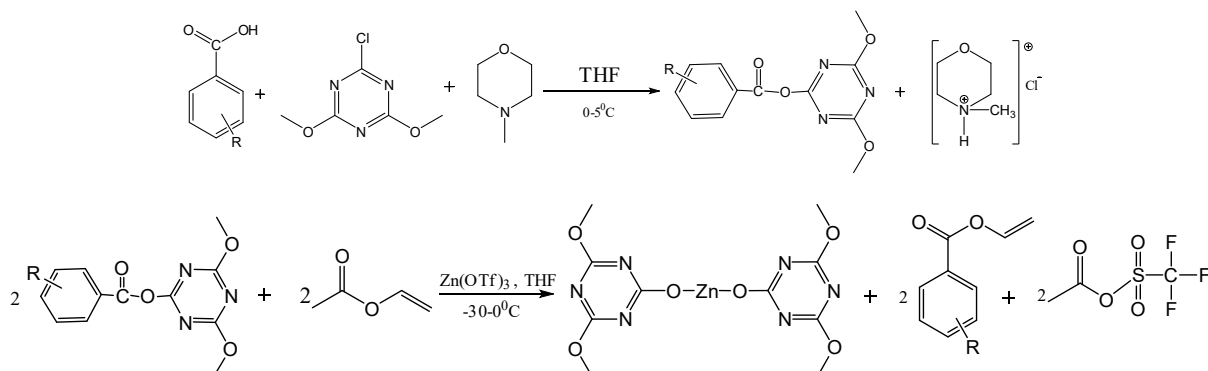
distillangan suv, kaliy xloridning to'yingan eritmasi va distillangan suv bilan ketma ketlikda yuvildi. Ekstrakt 5 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yordamida 12 soat davomida quritildi va filtrlandi. Erituvchi vakuum sharoitida haydaldi, qoldiq massasi o'zgarmay qolguncha vakuumli eksikatorida quritildi va 5:1 nisbatdagi geksan:etil atsetat sistemasi orqali xromotografiya kolonkasida ajratib olindi. Olingan vinil efirlar IQ-, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-YAMR va Xromato-mass spektr analizlari orqali tahlil qilindi.

### Natijalar va muhokama

Ushbu ishda ilk bor ayrim turli o'rinbosar tutgan aromatik karbon kislotalarni vinilasetat bilan vinilalmashinish reaksiyalari 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin ishtirokida o'rganildi. Sintez qilingan vinil efirlar unumiga boshlang'ich

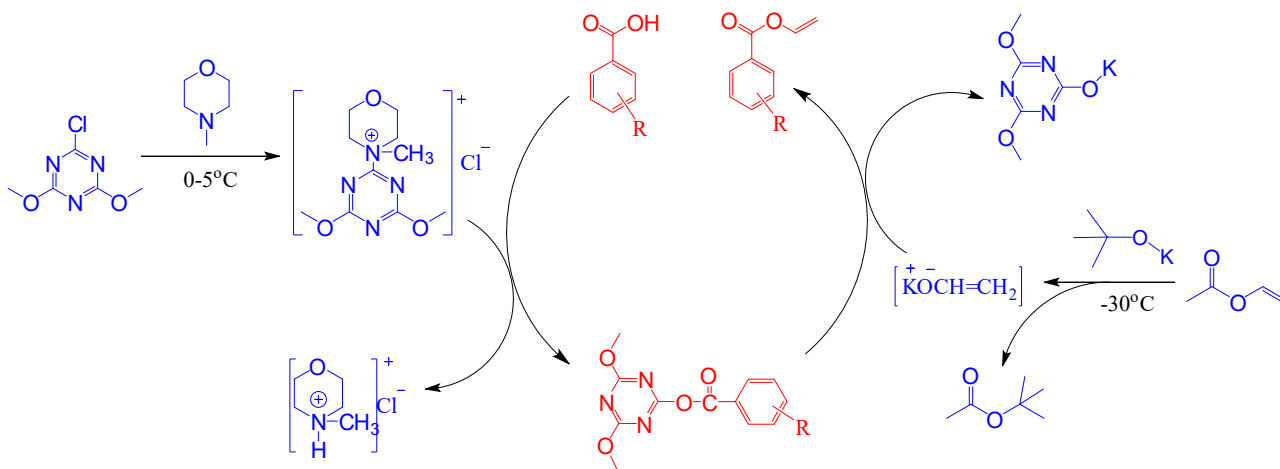
moddalar tabiati, harorat, reaksiya davomiyligi, erituvchi va reagentlar- rux triflat (Zn(OTf)<sub>2</sub>), 3,3-difenilbinaftol (3,3'-Ph<sub>2</sub>BINOL-2Li), kaliy uchlamchi butilat (KO<sup>t</sup>Bu), butillitiy (BuLi) tabiati o'rganildi. Aromatik karbon kislotalardan: benzoy, fenilsirka, 4-metilbenzoy, 4-metoksibenzo, 3,4-dimetoksibenzo, 2-brombenzo, 4-brombenzo, 4-ftorbenzo, 3-nitrobenzo, 4-nitrobenzo, 4-uchlamchi butilbenzo, 2-xlorbenzo, 4-xlorbenzo, 3-gidroksibenzo va 4-gidroksibenzo kislotalarning vinil efirlari sintez qilindi. Olingan vinil efirlarning tuzilishi zamonoviy fizik-tadqiqot usullarida aniqlandi va ularni ishlab chiqish texnologik sxemasi yaratildi.

Reaksiyaning umumiy sxemasi quyida keltirilgan.



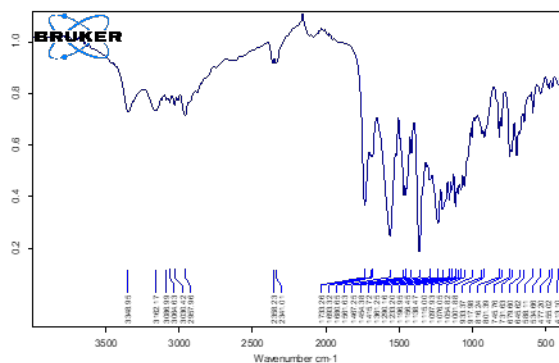
**Bunda:** 1=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH; 2=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>COOH; 3= 4-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH; 4=4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH; 5=3,4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>COOH; 6=2-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH; 7=4-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH; 8=4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH; 9=3-O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH; 10=4-O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH; 11=4-(CH<sub>3</sub>)C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH; 12=2-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH; 13=4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH; 14=3-OH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH; 15= 4-OH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH.

Umumiy holda jarayon mexanizmini quyidagicha taklif etish mumkin:

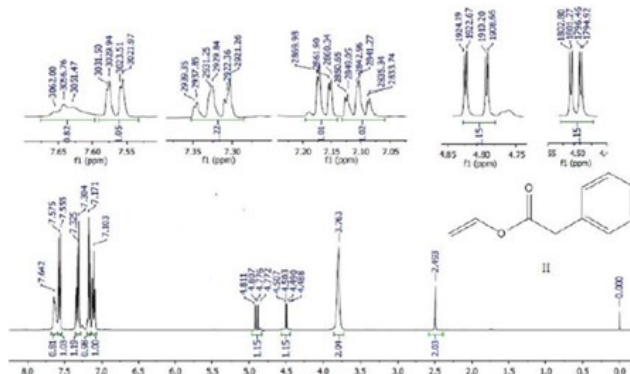


Sintez qilingan vinil efirlarining tuzilishi IQ-, <sup>1</sup>N-, <sup>13</sup>C YAMR va Xromato-mass spektr tahlillari yordamida isbotlandi. Quyida 2-fenilsirka kislota

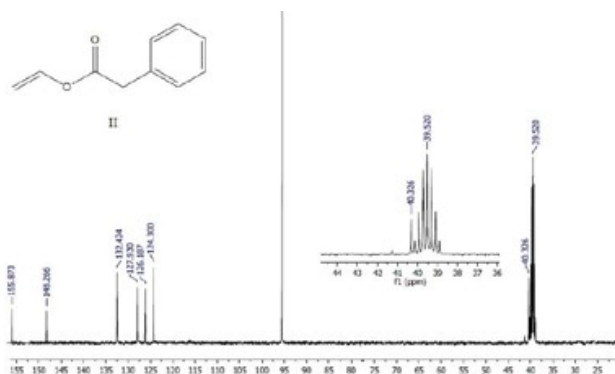
vinil efirining IQ-spektri (1-rasm), <sup>1</sup>N YAMR-spektri (2-rasm), <sup>13</sup>C MR-spektri (3-rasm) va Xromato-mass spektri (4-rasm) keltirilgan.



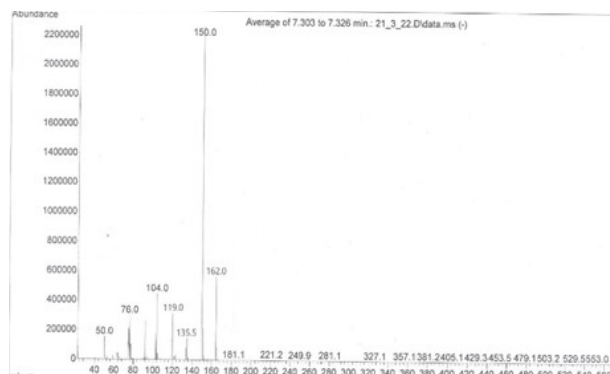
1-Rasm. 2-Fenilsirka kislota vinil efirining IQ-spektri.



2-Rasm. Fenilsirka kislota vinil efirining <sup>1</sup>H YAMR – spektri.



3-Rasm. Fenilsirka kislota vinil efirining <sup>13</sup>C-spektri.



4-Rasm. 2-Fenilsirka kislota vinil efirining xromato-mass spektri.

Sintez qilingan aromatik karbon kislota vinil efirlarining <sup>1</sup>H YAMR-spektrlarini tahlil qilish natijasida 3,76-4,99 m.u. soha oralig'ida vinil guruhidagi -CH<sub>2</sub> ga xos ikkita protonning dublet-dublet signallari va vinil guruhidagi -CH protonining 7,14-7,67 m.u. sohada kimyoviy siljish signali kuzatildi. Bundan tashqari, IQ-spektrda vinil guruhiga (-CH=CH<sub>2</sub>) xos signal 1645-1650 sm<sup>-1</sup> sohalarda kuzatildi [26].

Vinil efir unumiga haroratning 0-(-30) °C intervallar oralig'ida ta'siri tadqiq qilindi. Tanlangan sistemalarda: Zn(OTf)<sub>2</sub>, 3,3'-Ph<sub>2</sub>BINOL-2Li, KO<sup>t</sup>Bu va BuLi reaksiya TGF eritmasida, boshlang'ich moddalar (karbon kislota:vinilasetat) mol miqdori 1:1 nisbatda olib borilganda mahsulot unumi nukleofil reagent sifatida tanlangan metall organik birikmalar 3,3'-Ph<sub>2</sub>BINOL-2Li, BuLi, KO<sup>t</sup>Bu ga nisbatan Zn(OTf)<sub>2</sub> qo'llanilganda vinil efir unumi maksimum bo'lishi aniqlandi (1-jadval).

Olingan natijalar asosida vinil efirlarni sintez qilishda qo'llanilgan reagentlarning katalitik faollik qatori topildi, unga ko'ra, 3,3'-Ph<sub>2</sub>BINOL-2Li/TGF < BuLi/TGF < KO<sup>t</sup>Bu/TGF < Zn(OTf)<sub>2</sub>/TGF ketma-ketlikda mahsulot unumi oshib borishi aniqlandi. Buning sababi, yuqorida keltirilgan tartib bo'yicha nukleofil reagentlarning barqarorligi ortib boradi. 3,3-Difenil binaftalat

ionining fazoviy qarshiligi ham mahsulot unumining kamayishiga olib keladi. Harorat -30 °C da Zn(OTf)<sub>2</sub>/TGF ishtirokida vinil efirlar maksimum (1-69; 2-72; 3-75; 4-82; 5-74, 6-44; 7-60; 8-66; 9-62; 10-59; 11-78; 12-48; 13-60; 14-50; 15-55%) unum bilan sintez qilindi. Aromatik karbon kislota vinil efirlari unumi 2-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOCH=CH<sub>2</sub> < 2-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOCH=CH<sub>2</sub> < 3-OH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOCH=CH<sub>2</sub> < 4-OH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOCH=CH<sub>2</sub> < 4-O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOCH=CH<sub>2</sub> < 4-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOCH=CH<sub>2</sub> < 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOCH=CH<sub>2</sub> < 3-O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOCH=CH<sub>2</sub> < 4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOCH=CH<sub>2</sub> < C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOCH=CH<sub>2</sub> < C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>COOCH=CH<sub>2</sub> < 3,4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>COOCH=CH<sub>2</sub> < 4-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOCH=CH<sub>2</sub> < 4-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOCH=CH<sub>2</sub> < 4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOCH=CH<sub>2</sub> tartibda ortib boradi.

Tajriba natijalaridan ko'rinadiki, tanlangan karbon kislotalarning kislotali xossasi ortgan sari ularning faol triazin efiridan 2-gidroksi-3,5-dimetoksi-1,3,5-triazin ionining chiqib ketishi qiyinlashadi, natijada vinil efirlarning unumi kamayadi. 4-Almashingan o'rinbosar elektrodonor guruh bo'lsa aromatik halqaga elektron effekti bilan ta'sir etib faol triazin efiri hosil bo'lishini osonlashtiradi. Bundan tashqari gidroksi va nitrobenzoy kislotalarda azot va kislorod atomlari ham elektrofil markaz bo'lganligi uchun qo'shimcha mahsulot hosil bo'lishi kuzatildi. Vinilasetatdan viniloksi ionining hosil bo'lishi

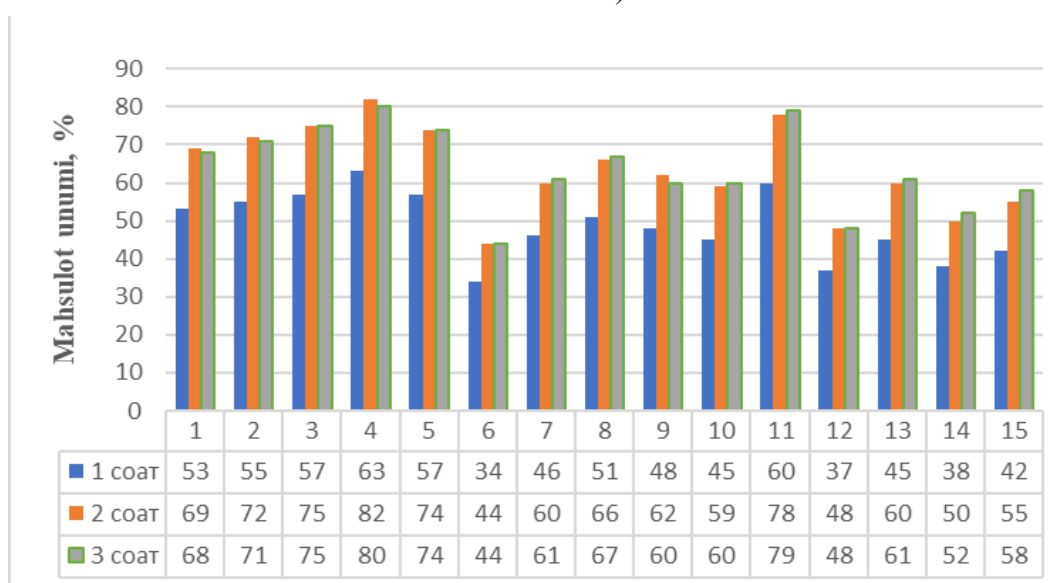
**Karbon kislota vinil efirlari unumiga harorat ta'siri**  
 (karbon kislota: vinilatsetat 1:1 mol nisbatda, erituvchi-TGF, reaksiya davomiyligi 2 soat)

Harorat, °C	Mahsulot unumi, %														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	3,3'-Ph <sub>2</sub> BINOL-2Li														
-30	44	49	51	56	50	34	44	49	48	46	62	36	44	32	36
-20	39	44	47	49	43	26	36	40	44	42	58	33	41	30	33
0	31	38	41	42	37	-	26	29	25	26	33	30	23	20	19
	BuLi														
-30	51	57	60	65	58	34	46	51	48	46	63	37	46	37	41
-20	45	51	55	58	50	29	41	44	43	38	59	35	43	34	38
0	34	41	43	45	43	24	31	35	31	33	44	33	40	32	35,5
	KO <sup>t</sup> Bu														
-30	67	71	74	81	72	42	57	63	59	56	75	45	59	48	53
-20	61	65	64	71	64	39	51	57	49	51	67	40	53	43	47
0	45	51	52	58	56	30	41	48	39	43	57	34	45	37	40
	Zn(OTf) <sub>2</sub>														
-30	69	72	75	82	74	44	60	66	62	59	78	48	60	50	55
-20	63	70	73	79	72	42	57	63	59	56	74	44	54	45	50
0	47	52	54	58	52	30	40	45	42	40	53	33	40	33	37

qaytar jarayon bo'lganligi sababli haroratning -30 dan 0 °C gacha ortishi vinil efiri unumining kamayishiga olib keladi.

Aromatik karbon kislota vinil efiri

unumiga reaksiya davomiyligi ta'sirini o'rganish uchun vinilasetat asosida vinilalmashinish jarayonlari 1-3 soat oralig'ida olib borildi (5-rasm).



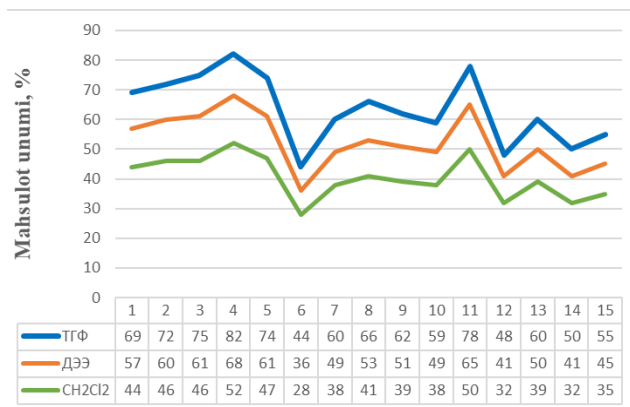
5-Rasm. Karbon kislota vinil efir unumiga reaksiya davomiyligi ta'siri  
 (harorat -30 °C, erituvchi TGF, reagent-Zn(OTf)<sub>2</sub>,  
 karbon kislota : vinilasetat miqdori 1:1 mol nisbatda).

Dastlab reaksiya 1 soat davomida olib borilganida, boshlang'ich karbon kislota bilan 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin to'liq reaksiyaga kirishmaganligi, oraliq birikma kislota faol triazin efirining yetarli miqdorda hosil bo'lmashligi aniqlandi. Jarayon vaqti 2 soatga uzaytirilganda, vinilalmashinish reaksiyasining to'liq borishi, sistemada triazin faol efirning hosil bo'lishi bilan reaksiya tezligi ortishi natijasida mahsulot unumi nisbatan yuqori (1-69; 2-72; 3-75; 4-82; 5-74, 6-44; 7-60; 8-66; 9-62; 10-59; 11-78; 12-48; 13-60; 14-50; 15-55 %) bo'lishi kuzatildi. Tanlangan karbon kislotalarni vinilasetat bilan vinilalmashinish reaksiyasi 3 soatgacha oshirilganda esa amalda mahsulot unumida o'zgarish kuzatilmadi. Jadvaldan ko'rinib turibdiki, reaksiya davomiyligi 2 soat bo'lganda mahsulot unumining maksimum orqali o'tish kuzatildi.

Hozirgi vaqtda metallorganik birikmalar orqali ko'plab organik reaksiyalar olib borilmoqda. Metallorganik birikmalarni organik sintezda ko'p qo'llanilishiga sabab shuki, ular kimyoviy juda faol va turli reaksiyalarga oson kirishadi va ayrimlari selektiv reagent hisoblanadi [25]. Erituvchilar metallorganik birikmalarning faolligiga, reaksiya tezligiga, selektivlikka va oraliq mahsulotlarning barqarorligiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Ko'pgina metallorganik birikmalar keng tarqalgan organik erituvchilarda erimaydi va bunda maxsus erituvchilardan foydalanishni talab qiladi. So'nggi vaqtlarda metallorganik birikmalar ishtirokida boradigan reaksiyalar tetragidrofuran (TGF), dietil efir (DEE), dixlormetan (DXM) va toluol kabi qutbli aproton erituvchilar ishtirokida olib boriladi [26].

Aromatik karbon kislotalarning vinilasetat bilan vinilalmashinish reaksiyasi  $S_N2$  mexanizmida boradi va bunda oraliq mahsulot karbon kislota faol triazin efirining elektrofil karbonil uglerodning nukleofil reagent bilan  $\delta$  bog'lanishini amalga oshirish uchun kationlarni yaxshi stabillovchi qutbli aproton erituvchilar qulay hisoblanadi. Ma'lumki, qutbli aproton erituvchilar kislotali xossaga ega bo'lib, vodorod ajratmaydi, ammo tarkibida elektromanfiy atom mavjud bo'lganligi bois musbat zaryadli metall kationlari bilan bog' hosil qila oladi va nukleofillarni sol'vatlamaydi. Shuning uchun nukleofil birikish reaksiyalari proton erituvchilarga qaraganda qutbli aproton

erituvchilarda sezilarli darajada tez boradi. Erituvchi molekulasida ushbu jarayonda hosil bo'lgan vinilasetatning viniloksi anionini solvatlamaganligi sababli substrat-karbon kislota faol triazin efiri bilan reaksiyaga kirishish uchun erkin bo'ladi [27]. Shuning uchun karbon kislotalarning vinilasetat bilan vinilalmashinish reaksiyasida DXM, DEE va TGF erituvchilari tabiatining karbon kislota vinil efiri unumiga ta'siri o'rganildi (6-rasm).



6-Rasm. Karbon kislota vinil efiri unumiga erituvchilar tabiati ta'siri (harorat -30 °C, reaksiya davomiyligi 2 soat, reagent- Zn (OTf), R-COOH:CH<sub>3</sub>-COO-CH=CH<sub>2</sub>, mol miqdori 1:1).

Natijalardan ko'rish mumkinki, vinilasetat va karbon kislotalar reaksiyasida vinil efirlar olishda TGF erituvchisi qo'llanilsa mahsulotning nisbatan yuqori unumi quyidagicha bo'ldi: 1-69; 2-72; 3-75; 4-82; 5-74, 6-44; 7-60; 8-66; 9-62; 10-59; 11-78; 12-48; 13-60; 14-50 va 15-55%. Qo'llanilgan erituvchilar orasida aproton erituvchilar hisoblangan DEE va TGF da mahsulotning sezilarli darajada yuqori unum bilan chiqishini quyidagicha izohlash mumkin. Qutbli aproton erituvchi TGF efirga nisbatan kuchli solvatlash qobiliyatiga ega bo'lgan erituvchi hisoblanadi. Uning molekulasidagi efir qoldig'i bo'lgan alkil guruhining halqa hosil qilishi kislorodning taqsimlanmagan elektron juftlari bilan metall ionining ta'sirlashishini osonlashtiradi va metall ionining barqarorligini oshiradi. TGF da reagent eritmaga tez va oson o'tib, reaksiyaning borishi, ya'ni boshlang'ich moddalarda faol markaz hosil bo'lishi uchun qulay gomogen muhit yaratadi. Dielektrik doimiyligi DEE ( $\epsilon = 4,5$ ) va DXM ( $\epsilon = 1,5$ ) ga nisbatan yuqori bo'lgan TGF da ( $\epsilon = 7,5$ ) muhitning qutbliligi ortishi natijasida aktivlangan komplekslarning hosil bo'lishi hisobiga reaksiya tezlik doimiysi ortib boradi, bu esa vinil efir unumi yuqori bo'lishiga olib keladi.



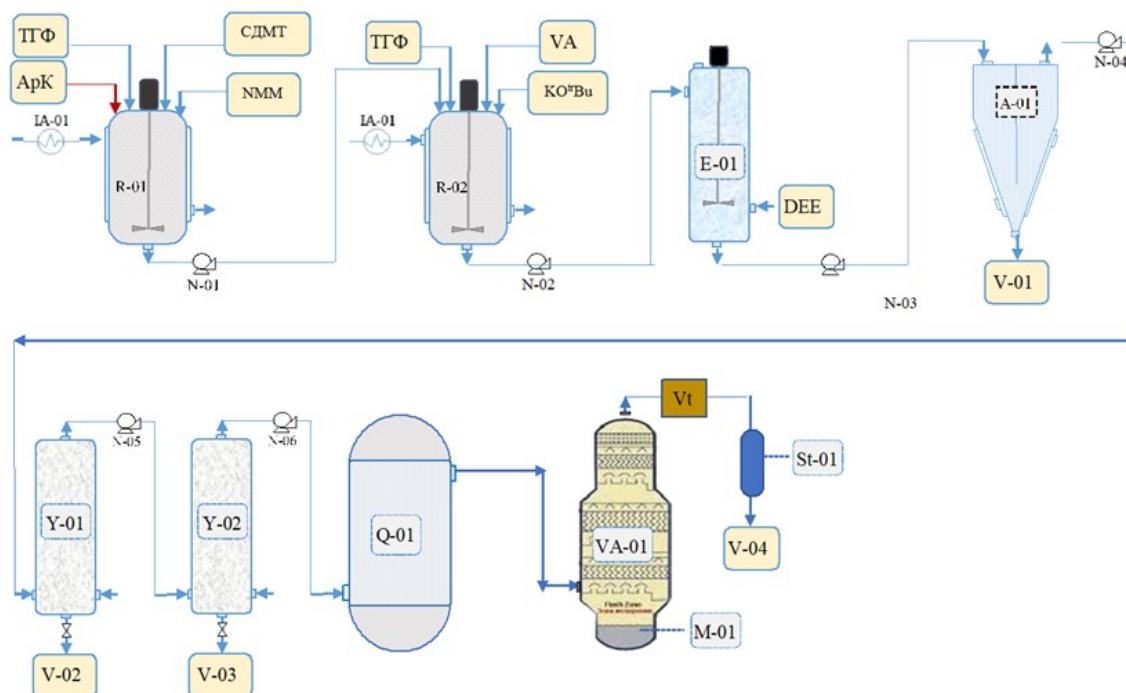
DEE ham qutbli aproton erituvchi bo'lib, tabiati jixatidan TGF ga o'xshaydi. DEE metallorganik birikmalarning faolligiga va barqarorligiga TGF ga o'xshab ta'sir qiladi. Ammo DEE TGF ga nisbatan metall ionlarini kamroq barqarorlashtiradi. Shuning uchun ham vinil efirlar unumida kamayish kuzatildi. Dixlorometan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) organik reaksiyalarda ko'p qirrali erituvchi bo'lib o'rtacha qutblilik va turli metallorganik birikmalarni eritishi tufayli organik sintezda keng qo'llaniladigan erituvchidir. DXM TGF va DEE ga qaraganda ko'plab metallorganik birikmalarga nisbatan inert bo'lib, bu erituvchida metallorganik birikma molekullari erkin yoki dimer holida mavjud bo'ladi. Shuning uchun vinil efir unumi eng past bo'lishi kuzatildi [28].

Ushbu tadqiqot ishida vinilasetat asosida aromatik karbon kislotalarning vinil efirlarini ishlab chiqarish texnologiyasi yaratildi. Jarayonda atmosfera bosimi ostida katalizator ishtirokisiz vinilasetatning vinil guruhini karbon kislotaga vinilalmashinish reaksiyasi orqali kiritib vinil efirlari sintezi amalga oshirildi.

Jarayonda 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazinning vazifasi karbon kislotani faollashtiradi. Vinil efirlarni TGF eritmasida gomogen usulda sintez qilish jarayoni ikki bosqichda amalga

oshirildi. Birinchi bosqichda TGF erituvchi muhitida karbon kislotani N-metilmorfalin ishtirokida 0-5 °C haroratda 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin bilan reaksiyaga kirishib karbon kislotaning faol triazin efirini hosil qiladi. Ikkinchi bosqichda -30 °C haroratda karbon kislotani faol triazin efiri bilan vinil asetatning reaksiyasidan mos ravishdagi vinil efirlar sintezi amalga oshiriladi.

Sintez jarayoni atmosfera bosimida, 0-(-30) °C haroratda davriy ravishda amalga oshiriladi. Bunda sovutish tizimi bilan jihozlangan reaktorga (**R-01**) maxsus naylar yordamida dastlabki moddalar: karbon kislotani, 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin, N-metilmorfalin va erituvchi TGF yuklanadi. Reaktordagi xom ashyo 1 soat davomida, 0-5 °C haroratda atmosfera bosimida mexanik aralastirgich yordamida aralastiriladi. Shu bilan bir vaqtda sovutish tizimi bilan jihozlangan ikkinchi reaktorga (**R-02**) TGFda eritilgan kaliy uchlamchi butilat eritmasi yuborilib, -30 °C haroratgacha sovutiladi. So'ngra aralashmaga vinilasetatning TGFdagi eritmasi sekinlik bilan yuborilib, 30 min. davomida aralastiriladi. So'ngra birinchi reaktordagi hosil bo'lgan kislotaning faol triazin efirini o'z ichiga olgan reaksiyon aralashma **N-01** nasos bilan



7-Rasm. Aromatik karbon kislotani vinil efirlarini ishlab chiqarish qurilmasining prinsipl texnologik sxemasi:  
R-01, R-02 – Sintez reaktori (5 m<sup>3</sup>); IA-01 – issiqlik almashgich; N-01, N-02, N-03, N-04, N-05, N-06 nasoslar; E1-ekstraksiya kolonnasi;  
A-01 (1 m<sup>3</sup>) – ajratgich; Y-01 (8 m<sup>3</sup>), Y-02 (8 m<sup>3</sup>)-yuvish kolonnasi; Q-01-quritish kolonnasi; VA-01 vakuumli fraksiyalash; V-01 (0,2 m<sup>3</sup>), V-02 (0,5 m<sup>3</sup>)-sig'imlar; St-01 – sovutish tizimi.

po'latdan tayyorlangan trubalar orqali (po'latdan yasalgan trubalar tarkibida rangli metallar bo'lmashligi kerak) ikkinchi reaktorga (R-02) yuboriladi va 2 soat davomida aralashiriladi. Sintez jarayoni tugagach, ikkinchi reaktordagi reaksiya aralashma IA-01 issiqlik almashgich orqali xona haroratigacha (25 °C) sovitiladi. Ikkinchi reaktordagi reaksiya aralashmaga NH<sub>4</sub>Cl ning 5% li eritmasi qo'shiladi va N-02 nasos orqali ekstraksiya kolonnasiga yuboriladi. Ekstraksiya kolonnasida reaksiya aralashma dietil efir yordamida ekstraksiya qilinadi va N-03 nasos orqali ajratish kolonnasiga o'tkaziladi. Yuqori efirli qatlam qismida karbon kislota vinil efiri, butilasetat efiri, sirka aldegid va kam miqdorda reaksiyaga kirishmagan dastlabki karbon kislota mavjud bo'ladi. Ajratish jarayonida TGFda erigan pastki qatlamda karbon kislotaning triazin faol efiri, 2-gidroksi-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin, N-metilmorfalin va qo'shimcha hamda reaksiyaga kirishmagan moddalar fraksiyalarga ajratilib qaytadan reaktorga yuboriladi.

Dietil efir qatlamida erigan asosiy aralashma N-04 nasos orqali Y-01 yuvish kolonnasiga yuboriladi. Yuvish kolonnasida karbon kislotaning vinil efirini o'z ichiga olgan efirli qatlam NaHCO<sub>3</sub> ning 0,5 M eritmasi bilan yuviladi va N-05 nasos orqali Y-02 yuvish kolonnasiga yuboriladi. Bu yerda efirli qatlam 1 M NaHSO<sub>4</sub> eritmasi bilan yuviladi. Bu jarayonda ham hosil bo'lgan juda kam miqdordagi qo'shimcha mahsulotlar ajratib olinib qayta ishlanadi. So'ngra efirli qatlam N-06 nasos orqali quritish kolonnasiga yuboriladi. Efirli qatlam Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yordamida suvdan quritiladi, so'ngra vakuumli haydash orqali dietil efir va karbon kislotaning vinil efiri ajratib olinadi, efir sistemaga qayta yuboriladi. Karbon kislota vinil efiri sintezini amalga oshirish texnologik sxemasi 7-rasmda keltirilgan.

Karbon kislotaning vinil efirini sintez qilishda hosil bo'ladigan oraliq va qo'shimcha mahsulotlarning tarkibi, miqdori aniqlandi, ular ikkilamchi qayta ishlanib texnologik jarayonda takroran berildi, natijada mahsulot unumini oshirishga, uning tannarxini tushirishga, chiqindi mahsulotlar miqdorini kamaytirishga erishildi.

Vinil efir sintezini davriy amalga oshirish uchun sintez reaktoriga reglamentda ko'rsatilgan hajmlarda xomashyo yuklanadi. Namuna sifatida 1000 kg 4-uchlamchibutil benzoy kislota vinil

2-Jadval

Xomashyoning sarflari

№	Xomashyo	1 t mahsulot uchun sarf, kg
1	4-Uchlamchibutil benzoy kislota	1163,4
2	Vinilatsetat	562,0
3	2-Xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin	1147,1
4	N-Metilmorfalin	607,0
5	Kaliy uchlamchi butilat	732,0
6	Tetragidrofuran	1000,0
7	Dietil efir	1000,0
8	Ammoniy xlorid	5,0
9	Natriy gidrokorbanat	5,0
10	Natriy gidrosulfat	5,0
Jami		6226,5

efirini ishlab chiqarish uchun sarflanadigan boshlang'ich xomashyolarning bir soatda va sutkalik sarflari 2-jadvalda keltirilgan. 4-Uchlamchibutil benzoy kislota vinil efiridan 1000 kg ishlab chiqarish uchun xomashyo, materiallar sarfi va material balansi 2-jadvalda keltirilgan. Ekstraksiya jarayonida ajratib olingan 2-(4-uchlamchi butil)-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin benzoat, 2-gidroksi-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin, N-Metilmorfalin, tetragidrofuran va dietil efirlar reaksiyaga qayta beriladi. Bu esa mahsulot unumini oshirishga va tannarxini kamayishiga olib keladi.

Xulosa

Ilk bor turli xil tabiatga ega bo'lgan aromatik karbon kislotalar bilan vinilasetatning 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin, N-metilmorfalin va reagentlar- Zn(OTf)<sub>2</sub>, 3,3'-Ph<sub>2</sub>BINOL-2Li, KO<sup>t</sup>Bu, BuLi ishtirokida vinilalmashinish reaksiyasi orqali aromatik karbon kislota vinil efirlari sintez qilindi.

Reaksiya borish mexanizmi taklif etilgan va 2-xlor-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin va N-metilmorfalin bilan faol oraliq triazin efir hosil bo'lishi, uning vinilasetning viniloksi ioni bilan nukleofil birikish reaksiyasi hisobiga karbon kislotaning vinil efiri hosil bo'lishi ko'rsatilgan.

Vinil efirlar unumiga boshlang'ich

moddalar tabiati, harorat, erituvchilar tabiati, reaksiya davomiyligi va reagentlar- Zn(OTf)<sub>2</sub>, 3,3'-Ph<sub>2</sub>BINOL-2Li, KO<sup>t</sup>Bu, BuLi tabiati ta'sirlari tadqiq qilindi hamda olingan natijalar asosida jarayonlarning eng muqobil sharoitlari topildi. Unga ko'ra tanlangan aromatik karbon kislotalar bilan vinilasetatning vinilalmashinish reaksiyasi uchun harorat -30 °C, karbon kislotav:vinilasetat: 1:1 mol nisbatda, erituvchi TGF, reaksiya davomiyligi 2 soat bo'lganda

aromatik karbon kislotav vinil efirlari eng yuqori unum bilan sintez qilishga erishildi.

Aromatik karbon kislotav vinil efirlari sintezi uchun tanlangan erituvchilar- TGF, DEE va DXM tahlil qilinganda eng yuqori unum TGF da hosil bo'lgan.

Sintez qilingan vinil efirlarning tuzilishi IQ-, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-YAMR va Mass- spektrlar tahlili asosida isbotlangan. Vinil efirlarni ishlab chiqish texnologik sxemasi taklif etilgan.

#### REFERENCES

1. Parmanov A.B., Nurmanov S.E., Ziyadullaev M.E., Tursunov Sh.Sh., Bekboyeva N.U., Xolmuhammedov N.D. Catalytic reaction with benzoic acid phenylacetylene in the presence of complex catalysts. *Asian journal of chemical sciences*, 2023, 3, 35-40. DOI: 10.9734/ajocs/2023/v13i3242.
2. Schobert H. Production of acetylene and acetylene-based chemicals from coal. *Chemical Reviews*, 2014, 114, 1743-1760. DOI: 10.1021/cr400276u
3. Luo J. A study of VAM domestic market situation and downstream consumption. *Guangdong chemical industry*, 2013, no. 40, -P. 78-80.
4. V.M. Muzalevskiy, A.V. Shastin, S.I. Tirkasheva, O.E. Ziyadullaev, A.B. Parmanov, V.G. Nenajdenko. CCl<sub>4</sub>-TMEDA-CuCl—A novel convenient catalytic system for dimerization of terminal acetylenes in mild conditions. *Catalysts*, 2023, 13, 1330-1345. DOI: 10.3390/catal13101330
5. Parmanov A.B., Nurmanov S.E., Kolesinsko B., Maniecki T., Ziyadullaev O.E. Homogeneous vinylation of 2-hydroxy-2-phenylethanal acid. *Azerbaijan Chem. J.*, 2019, 4, 32-34, DOI: 10.32737/0005-2531-2019-4-32-34.
6. Tirkasheva, S.I.; Ziyadullaev, O.E.; Muzalevskiy, V.M.; Parmanov, A.B. 8,13-Dimethylcyclohexa-9,11-Diyne-8,13-Diol. *Molbank*, 2022, 4, M1484. DOI: 10.3390/M1484.
7. Jiang R., Chen Z., Zhan K., Liu L., Zhou J., Ai Y., Li S., Bao H., Hu Z., Qi L., et al. Reusable Rhodium Catalyst for the Selective Transvinylolation of Sp<sup>2</sup>-C Linked Carboxylic Acid. *Tetrahedron Lett.*, 2018, 59, 3279-3282. DOI: 10.1016/j.tetlet.2018.07.039.
8. Nicks F., Aznar R., Sainz D., Muller G., Demonceau A. Novel, Highly Efficient and Selective Ruthenium Catalysts for the Synthesis of Vinyl Esters from Carboxylic Acids and Alkynes. *Eur. J. Org. Chem.*, 2009, 5020-5027. DOI: 10.1002/ejoc.200900697.
9. Nakamura A., Tokunaga M. Au(I) Complexes-Catalyzed Transfer Vinylolation of Alcohols and Carboxylic Acids. *Tetrahedron Lett.*, 2008, 49, 3729-3732. DOI: 10.1016/j.tetlet.2008.04.037.
10. Melis K., Opstal T., Verpoort F. Selective Dimerisation and Addition of Carboxylic Acids to Terminal Alkynes, Catalysed by Thermolysed Grubbs' Catalyst: A Novel Synthesis of Enynes and Vinyl Esters. *Eur. J. Org. Chem.* 2002, 22, 3779-3784. DOI: 10.1002/1099-0690(200211)2002:22<3779::AID-EJOC3779>3.0.CO;2-J
11. Gao J., Guan D., Xu D., Zhao L., Zhang L., Li, M. Eco-Environmental Synthesis of Vinyl Benzoate through Transesterification Catalyzed by Pd/C Catalyst. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 2018, 32, 351. DOI: 10.4314/bcse.v32i2.13
12. Ziriakus J., Zimmermann T.K., Pöthig A., Drees M., Haslinger S., Jantke D., Kühn F.E. Ruthenium-Catalyzed Transvinylolation - New Insights. *Adv. Synth. Catal.* 2013, 355, 2845-2859. DOI: 10.1002/adsc.201300447
13. Nakagawa, H.; Okimoto, Y.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y. Synthesis of Enol and Vinyl Esters Catalyzed by an Iridium Complex. *Tetrahedron Lett.* 2003, 44, 103-106. DOI: 10.1016/S0040-4039(02)02451-6
14. Goossen L.J., Paetzold J., Koley D. Regiocontrolled Ru-Catalyzed Addition of Carboxylic Acids to Alkynes: Practical Protocols for the Synthesis of Vinyl Esters We Thank Prof. Dr. M. T. Reetz for Generous Support and Constant Encouragement, and Gratefully Acknowledge the DFG, the FCI, and the BMBF for Financial Support. *Chem. Commun.*, 2003, 6, 706-707. DOI: 10.1039/b211277a
15. Ishihara K., Nakajima N., Itoh T., Yamaguchi H.; Nakamura K., Furuya T., Hamada H. A Chemoenzymatic Synthesis of Aromatic Carboxylic Acid Vinyl Esters. *J. Mol. Catal. B Enzym.* 1999, 7, 307-310. DOI: 10.1016/S1381-1177(99)00090-9
16. Barbara I., Birot M., Bismarck A., Deleuze H. Preparation of Divinyl Esters by Transvinylolation between Vinyl Acetate and Dicarboxylic Acids. *Arkivoc*, 2016, 3, 23-35. DOI: 10.3998/ark.5550190.p009.410
17. Kaliyaperumal Appayee S., Pandurang Nikumbh S., Reddy Govindapur R., Banerjee S., Bhalerao D.S., Syam Kumar U.K. Ethenolate Transfer Reactions: A Facile Synthesis of Vinyl Esters. *Helv. Chim. Acta*, 2014, 97, 1115-1122. DOI: 10.1002/hlca.201300396
18. Gooßen L.J., Rodríguez N., Gooßen K. Carboxylic Acids as Substrates in Homogeneous Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47/17, 3100-3120. DOI: 10.1002/anie.200704782
19. Blotny, G. Recent Applications of 2,4,6-Trichloro-1,3,5-Triazine and Its Derivatives in Organic Synthesis. *ChemInform* 2006, 37, doi:10.1002/chin.200651255.
20. Kamiński, Z.J.; Kolesińska, B.; Małgorzata, M. Mild and Efficient Synthesis of Carboxylic Acid Anhydrides from Carboxylic Acids and Triazine Coupling Reagents. *Synth. Commun.* 2004, 34, 3349-3358, doi:10.1081/SCC-200030581.
21. Wu, X.-F.; Neumann, H. Zinc-Catalyzed Organic Synthesis: C=C, C=N, C=O Bond Formation Reactions. *Adv. Synth. Catal.* 2012, 354, 3141-3160, doi:10.1002/adsc.201200547.
22. Einhorn, C.; Einhorn, J.; Luche, J.-L. Nucleophilic Properties of Butyllithium versus Free Carboxylic Acids. *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 2771-2774, doi:10.1016/0040-4039(91)85082G.
23. Kotha S., Meshram M. Application of organometallics in organic synthesis. *Journal of organometallic chemistry*, 2018, no. 874, P. 13-25. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.08.008>.
24. Parmanov A.B., Nurmonov S.E., Tursunov Sh., Erkanova Y. Facile synthesis of vinyl esters of aromatic carboxylic acids with the participation of 2-chloro-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine. *E3S Web of Conferences*, 2023, no. 401, P. 40-55. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202340104055>.
25. Gutmann V. Solvent effects on the reactivities of organometallic compounds. *Coordination chemistry reviews*, 1976, no. 2, P. 225-255. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)82045-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)82045-7).
26. Sangon S. et al. Direct comparison of safer or sustainable alternative dipolar aprotic solvents for use in carbon-carbon bond formation. *Reaction chemistry & engineering*, 2020, no. 9, P. 1798-1804. doi:10.1039/D0RE00174K.
27. Cicco L. et al. Water opens the door to organolithiums and Grignard reagents: exploring and comparing the reactivity of highly polar organometallic compounds in unconventional reaction media towards the synthesis of tetrahydrofurans. *Chemical Science*, 2016, no. 2, P. 1192-1199. doi:10.1039/C5SC03436A.
28. Petrosyan V. S., Reutov G. A. The effect of solvent upon the rates and mechanisms of organometallic reactions. I. General aspects. *Journal of organometallic chemistry*, 1973, no. 2, P. 307-314. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)95151-9](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)95151-9).

## SYNTHESIS OF HIGH MOLECULAR MASS RESINS BASED ON FURFURYL ALCOHOL

Boysayid U. SAYITOV (boysayid93@mail.ru)  
 Latif E. JUMANOV (jle.uz@mail.ru)  
 Muzafar G. ALIMUXAMEDOV (mga1953@mail.ru)  
 Sherali A. UMAROV (sheraliumarov@yahoo.com)  
 Farhod A. MAGRUPOV  
 Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan

The purpose of the work is to study the process of synthesis of furfuryl oligomers with high molecular weight at various ratios of furfuryl alcohol and hydroxyl-containing polyether polyol. The influence of the process method on the yield of high-molecular furfuryl oligomer is shown - with a one-step synthesis method with an increase in the amount of furfuryl alcohol from 20 to 50 moles per 1 mole of polyether polyol, the yield of the final product decreases from 75% to 56%, apparently due to high exothermic effects, causing gelation systems. In contrast to the one-time introduction of the catalyst, its dosed introduction allows you to regulate the exothermic effect of the reaction and, thus, prevent premature gelation. Thus, with the gradual addition of a catalyst, the yield of high molecular weight furfuryl oligomer increases from 71.5 to 82.5% when the amount of furfuryl alcohol changes from 20 to 50 moles per 1 mole of polyether polyol taken for synthesis. A study of the curing of synthesized high-molecular furfuryl oligomers showed that with an increase in the molar ratio of furfuryl alcohol: polyether polyol, the yield of the gel fraction increases from 72% to 78%. Thus, the systematic studies carried out made it possible to scientifically substantiate the stepwise synthesis of high-molecular furfuryl oligomers.

Keywords: polyester polyol, copolycondensate, gelation time, maleic anhydride

## СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФУРФУРИЛОВОГО СПИРТА

Бойсайид У. САЙИТОВ (boysayid93@mail.ru)  
 Латиф Е. ЖУМАНОВ (jle.uz@mail.ru)  
 Музафар Г. АЛИМУХАМЕДОВ (mga1953@mail.ru)  
 Шерали А. УМАРОВ (sheraliumarov@yahoo.com)  
 Фарход А. МАГРУПОВ  
 Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

Цель работы – исследование процесса синтеза фурфуроловых олигомеров с высокой молекулярной массой при различных соотношениях фурфуролового спирта и гидроксилсодержащего полиэфирполиола. Показано влияние способа проведения процесса на выход высокомолекулярного фурфуролового олигомера – при одностадийном методе синтеза с увеличением количества фурфуролового спирта от 20 до 50 молей на 1 моль полиэфирполиола, выход конечного продукта уменьшается с 75% до 56%, появлению вследствие экзотермического эффекта, вызывающего гелеобразование системы. В отличие от одновременного введения катализатора его дозированный ввод позволяет регулировать экзотермический эффект реакции и, таким образом, предотвратить преждевременное гелеобразование. Так, при поэтапном добавлении катализатора выход высокомолекулярного фурфуролового олигомера возрастает с 71,5 до 82,5 % при изменении количества фурфуролового спирта от 20 до 50 молей на 1 моль полиэфирполиола, взятого для синтеза. Исследование отверждения синтезированных высокомолекулярных фурфуроловых олигомеров показано, что с увеличением мольного соотношения фурфуролового спирта: полиэфирполиол возрастает выход гелевой фракции от 72% до 78%. Таким образом, проведенные систематические исследования позволили научно обосновать ступенчатый режим синтеза высокомолекулярных фурфуроловых олигомеров.

Ключевые слова: полиэфирполиол, сополиконденсат, время гелеобразования, малеин ангидрид

## FURFURIL SPIRTI ASOSIDA YUQORI MOLEKULAR MASSALI OLIGOMERLAR SINTEZI

Boysayid U. SAYITOV (boysayid93@mail.ru)  
 Latif E. JUMANOV (jle.uz@mail.ru)  
 Muzafar G. ALIMUKHAMEDOV (mga1953@mail.ru)  
 Sherali A. UMAROV (sheraliumarov@yahoo.com)  
 Farhod A. MAGRUPOV  
 Toshkent kimyo-texnologiya instituti, Toshkent, O'zbekiston

Tadqiqotning maqsadi – yuqori molekulyar massali furfuryl oligomerlarini dastlabki monomerlar bo'lgan furfuryl spirta va gidroksilsaqlovchi poliefirpolioli ning turli molyar nisbatlarida sintez qilish jarayonini tadqiq qilishdir. Bunda jarayonni olib borish usullarini yakuniy mahsulot bo'lgan yuqori molekulyar massali furfuryl oligomerining chiqish unumiga ta'siri ko'rsatilgan – sintezni bir bosqichda olib borishda furfuryl spirt miqdorini 1 mol poliefirga nisbatan 20 dan 50 molga oshirish, sistemaning gel xosli bo'lishini keltirib chiqaradigan yuqori ekzotermiya tufayli, yakuniy mahsulotining chiqish unumi 75 dan 56% gacha kamayishiga olib keldi. Bundan farqli katalizatorni bo'lib bo'lib qo'shish reaksiya ekzotermik effektini roslash imkonini beradi va shunday qilib bar vaqt gel kelish oldini oladi. Katalizatorni bosqichma bosqich qo'shishda yuqori molekulyar massali furfuryl oligomerining chiqish unumi, 1 mol poliefir poliolla nisbatan furfuryl spirtining miqdorini 20 dan 50 molgacha oshirilganda, 71,5 dan 82,5 % gacha o'sishi kuzatilgan. Sintez qilingan yuqori molekulyar massali furfuryl oligomerlarining qotishini tadqiq qilib ko'rsatildi, sintez uchun olingan furfuryl spirtining miqdorini o'rtishi bilan gel fraksiyaning chiqishi 72 dan 78 % gacha o'sishi kuzatilgan. Shunday qilib, olib borilgan tizimli tadqiqotlar yuqori molekulyar massali furfuryl oligomerlarini bochqichli sintez qilish rejimini ilmiy asoslash imkonini berdi.

Kalit so'zlar: poliefir polioli, sopolikondensat, gellanish vaqti, malein ангидрид

DOI: 10.34920/cce202417

### Kirish

Kimyo sanoatining asosiy xom ashyo turlaridan biri hisoblangan tabiiy gaz va neft zahiralari kamayib borishi sababli biomassani qayta ishlash asosida turli kimyoviy modda va birikmalarni yaratish dolzarb muammo bo'lib qol-

di. Bu muammoni ijobiy yechimi iqtisodiy tomondan samaraga olib keladi va yuqori molekulari birikmalar kimyosining kam o'rganilgan tarmog'ini yanada rivoj topishiga hissa qo'sha oladi. Bu borada furan polimerlari alohida ahamiyat kasb etmoqda. Neytral muhitda, nisbatan

past haroratlarda (120-180 °C) tikilgan holga o'ta oladigan furan oligomerlarini sintez qilish ularni tikilgan holga o'tkazish mexanizmlarini o'rganish polimer sohasida yangi turdagi polimerlar sintez qilishga imkon yaratadi [1]. Ushbu turdagi polimerlarni sintez qilish va ularni fizik mexanik va termik xossalarni yaxshilash o'ziga xos murakkablikka ega bo'lgan tadqiqotlarni amalga oshirishni taqazo etadi [2]. Furan polimerlari va furfural spirt oligomerlari ustida bugungi kunga qadar ko'plab tadqiqotlar amalga oshirilgan bo'lib, natijalariga ko'ra ular tadbiq qilingan turli yo'nalishlar adabiyotlar va ilmiy jurnallar asosida o'rganildi. Furan polimerlari va ular asosidagi oligomerlar, kompozitsiyalar o'zlarida mustahkam fizik-kimyoviy va texnik xususiyatlarni nomoyon qiladi. Masalan furan polimerlari silikatlar bilan hosil qilingan kompozitsiyalari xususan furfural spirt va furfural kiritilganidan so'ng polimersilikatlarning siqilish mexanizmi o'rganilgan. Natijada eng yaxshi fizik-kimyoviy va texnik xususiyatlarga ega bo'lgan optimal ramka polimersilikat kompozitsiyasi aniqlangan. Ma'lum bo'ldiki polimer kompozitsiyalarga qo'shilganda odatdagi mono qo'shimchalarga nisbatan ko'p funktsional qo'shimchalarning afzalligi aniqlandi. Shu bilan birga, polimersilikatlarning fizik, kimyoviy va biologik xususiyatlarini oshirishga erishildi [3]. Furan oligomerlari ko'pikli polimerlar olishda ham keng miqdorlarda foydalanilgan. Bunda mochevina formaldegid qatronlari yordamida ko'pik hosil qilish uchun kompozitsiyaning optimal tarkibiga 10% va qo'shimchalarning sifatida bentonit, dispergator, ammoniy bikorbanat, 0,25% miqdorda 75% li fosfat kislotasi qo'llash orqali tuyulma zichligi 25-200 kg/m<sup>3</sup> gacha bo'lgan ko'pikli polimer olish mumkinligi ilgari surilgan. [4].

Ushbu jihatdan o'zaro bog'langan polimerlarning hosil bo'lish tezligida fenol-formaldegid oligomerlariga o'xshash, ammo yuqori korroziya va issiqlikga qarshiligi bilan o'zaro bog'langan polimerlardan farq qiladigan furfural-formaldegid oligomerlari katta qiziqish uyg'otmoqda va olovbardosh polimer kompozitsiyalar olishda ham furfural spirt oligomerlari ahamiyatli hisoblanmoqda [5].

O'zaro bog'langan polimerlarni neytral muhitda va o'rtacha haroratda hosil bo'lishining ushbu mexanizmi o'zaro bog'langan furfural-formaldegid polimerlarning hosil bo'lish tezligi va zichligi dastlabki oligomerlarda furan halqalarini

birlashtiruvchi dimetilen efir bog'lari soniga mutanosib ekanligini ko'rsatadi [6, 7], fenol-formaldegid oligomerlari molekularida dimetilen efir bog'lari miqdorining ko'payishi sintez uchun olingan fenol dimetil efirining molyar miqdorining ko'payishi bilan ta'minlanadi.

Furan hosilalarini (2-metilfuran, 2-tetra-butilfuran) blok-sopolimer va funktsionallashgan polimerlarni sintezi uchun ishlatish ko'rib chiqilmoqda hamda tarkibidagi CH<sub>3</sub>Cl, TiCl<sub>4</sub> yoki BCl<sub>3</sub> yoki CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> va CH<sub>3</sub>Cl aralashmasida eritma bilan funktsionallashgan poliizobutilenlarni sintez qilishda ushbu moddalardan foydalanilgan. Ushbu sharoitda barqaror allil kationlarini o'z ichiga olgan polimerlar hosil bo'lishi ko'rsatildi. Furan hosilalarini ishlatish yulduz shaklidagi molekular bilan blokli sopolimerlarni olishga imkon beradi [8].

Bronsted va Lyuis polimerlanish sharoitining o'zgarishi poli-furfural qatronining chiziqli tuzilishini o'zgartirmaydi va konsentratsiyasining oshishi yoki haroratning ko'tarilishi xususiyatlar jihatidan o'zaro bir-biriga bog'liq bo'lgan polimer hosil bo'lishiga olib keladi. Natijalarga ko'ra qoldiq poli-furfural oligomerining guruhlar ekzotermik reaksiyalar va polimerlarni o'zaro bog'lashga qodir ekanligini DSC usuli bilan ko'rsatilgan [9].

Shunday qilib, nashr etilgan adabiyotlarni qisqacha tahlil qilish shuni ko'rsatdiki, furfural oligomerlari va ularga asoslangan polimer materiallar keng xususiyatlarga ega bo'lgan termosezuvchi polimer kompozit materiallar (PKM) ning eng yorqin vakillaridan biridir. Molekulyar og'irligini oshirish uchun turli xil reagentlar bilan modifikatsiyalangan toza furfural oligomerlari va furfural oligomerlarini polimerizatsiya qilish yoki polikondensatsiya jarayoni tugagan PKM larning texnologik va ekspluatatsion xususiyatlarini sezilarli darajada yaxshilashi mumkin.

Xulosa qilib aytganda, qatronlar sifatini yaxshilash va fizik-kimyoviy, fizik-mexanik xususiyatlarini yaxshilash maqsadida furan qatronlarini tabiiy kelib chiqishi biopolimerlari bilan o'zgartirish imkoniyati, shuningdek, bu qatronlardan fenol-formaldegid va mochevina-formaldegid bilan birgalikda foydalanish mumkin [10].

Fural spirtining kislotali muhitda polikondensatlanishiga hamroh bo'ladigan yon reaksiyalar mexanizmini o'rgandik. Bunda zanjirlar va tarmoqlarda funktsional guruhlar hosil bo'lishi kuzatildi. Dastlab birinchi jarayonni



tushunish uchun oraliq monomerlardan foydalanilgan. Buning asosiy sababi furan halqalarini birlashtirgan metilen guruhlaridagi labil vodorod atomlari deb hisoblanadi. Ikkinchi holda, modellashtirish asosida mumkin bo'lgan reaksiyalar taklif etiladi [11, 12].

Yuqoridagi ishlarda furan oligomerlarning o'rtacha molekular massasi katta bo'la olmaydi va natijada ekspluatasion xossalari etarli talab daraasida bo'lmaganligi sababli qo'llanish imkoniyatini cheklashga olib keladi. Bu aspektda istiqbolli va samarali yo'nalishlardan biri furan oligomerlarini molekulyar massasini maqsadli oshirishdir [13]. Shularni inobatga olib ushbu maqolada yuqori molekulyar massali furan oligomerlar sintez qilish sharoitlarini tadqiq qilishdan iborat.

#### Tadqiqot usullari va materiallari

Tadqiqot ishi davomida foydalanilgan barcha reaktivlar va ularining fizik-kimyoviy xossa va xususiyatlari quyidagi jadvalda keltirilgan.

Yuqori molekular massaga ega bo'lgan oligomerini sintez qilish uchun furfural spirtini gidroksil guruh saqllovchi poliefir polioli bilan modifikatsiya qildik. Gidroksil guruh saqllovchi poliefir polioli (GSP), 1 mol adipin kislotasi va 1,1 mol dietilenglikolning mol-mol miqdorlaridagi nisbatlarda  $Zn(CH_3COO)_2$  ishtirokida inert gaz muhitida 6 soat davomida 190 °C xaroratda polikondensatsiya qilish orqali sintez qilib olingan.

Sintez qilingan GSP va furfural oligomer-

larining fizik kimyoviy xossalarni quyidagi uslublar bilan o'rganildi: Molekulyar massasi, gidroksil guruh soni, Kislotasi soni, efir soni, gel fraksiya chiqishi, gel xosol qilish vaqti kabi fizik kimyoviy xossalari o'rganildi.

Yuqori molekular massaga ega alifatik sigment bo'lgan oligomerlarni sintez qilish uchun dastlab [5, 14] adabiyotlarda keltirilgan usul orqali gidroksil guruh saqllovchi poliefir polioli (GSP) olindi. Sintez qilib olingan GSP ning molekulyar massasi 1500 ekanligi krioskopik usul yordamida aniqlangan [15, 16]. Yuqori molekular massali furfural oligomerlarini sintez qilish usuli [17] da keltirilgan.

#### Natijalar va muhokamasi

Plastik massalarning xam texnologik xam ekspluatasion xususiyatlarining yaxshi taminlanishini o'rtacha molekular massa belgilaydi. Qonuniyatlarga ko'ra [18, 19], tarmoqlangan makromolekula zanjiriga alifatik segmentni kiritilishi makromolekuladagi ichki kuchlanishni kamaytirishga va zarbiy mustaxkamlikni ortishiga olib kelishi ma'lum.

[17] adabiyotda keltirilgan usul orqali furfural spirti (FS) va gidroksil saqllovchi poliefirpoliolni 140 °C harorat ostida katalizator sifatida malein anhidrid ishtirokida polikondensatsiyalash orqali modifikatsiyalangan oligomerlar sintez qilindi. Sintez 6 soatdan 12 soatgacha turli nisbatlarda bir bosqichda olib borildi. Ajralib chiqayotgan suv va reaksiyaga kirishmagan furfural spirti Dina-Stark ushlagichida ajratib olindi. Yig'ilgan suv va furfural spirti aralashmasi bir

#### 1-Jadval

#### Reaktivlar va ularining fizik-kimyoviy xossa va xususiyatlari

Reaktivlar nomi	Molekulyar massasi	Zichligi g/sm <sup>3</sup>	Sindirish ko'rsatkichi $n_D^{23}$	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C
Furfural spirt	98	1,1282	1,4851	14,6	171-172
Malein anhidrid	98,06	0,934	-	54	202
Adipin kislotasi	146,14	1,36	-	152	265
Dietilenglikol	106,12	1,118	1,4475	6,5	244,8
Rux atsetat	183,46	1,77	-	-	236
Rux xlorid	160,46	2,91	-	283	732
Komfora	152,23	0,99	-	175	204
Atseton	58,08	0,791	1,3588	-95	56
Etanol	46	0,789	1,3624	-114	78,37
N,N-Dimetilformamid	73,09	0,944	1,430	-61	153
Benzol	78,11	0,8765	1,501	-5,5	80,1
Toluol	92,14	0,8669	1,4969		110,6
Siklogeksanon	98,14	0,9478	1,4507	56	-155,7

biridan ajratilib, reaksiyaga kirishmagan furfural spirti miqdori hisoblab topilgan.

Sintez uchun olingan FS ning mol miqdori 10 moldan 30 molgacha oshganda, polikondensatlanish reaksiyasiga kirishgan FS miqdori asta sekin GSP moliga nisbatan 7,5 moldan 16,5 molgacha ortdi. Shu bilan birga reaksiyaga kirishmagan FS miqdori ortishi ma'lum bo'ldi. Shunday qilib, agar GSP:FS nisbati 1:10 ga teng bo'lsa, reaksiyaga kirishmagan FS miqdori 2,5 molni tashkil qildi. GSP:FS nisbat 1:14 va 1:20 molga oshirilganda furfural spirt sarfi 5,4 va oligomerning hosil bo'lish unumdorligi 61,4% gacha keskin pasaygani aniqlandi (2-jadval).

GSP:FS nisbatlarni 1:20, 1:30 molgacha ortishi, sintez jarayonini 10 soat davom ettirib so'ng reaksiyon aralashmaga 0,11% malein anhidridi qo'shib sintez jarayonini yana 2 soat davom ettirildi. Natijada GSP ga nisbatan sarflangan FS miqdori sezilarli darajada ortdi. Ammo oligomerni chiqish unumi mos ravishda 70,5% dan 56% gacha kamaydi. Bundan ko'rinib turibdiki bir bosqichli polikondensatsiyalash usuli bilan oligomerning chiqish unumdorligini oshirish va oligomer tarkibida FS miqdorini oshirish imkoni bo'lmadi.

Yuqoridigilarni taxlil qilgan xolda reaksiya uchun olingan malein anhidridni 3 qismga bo'lib har bir bosqichda 0,33% qismini reaksiyon aralashmaga qo'shib jarayonni davom ettirishni rejalandi. Ushbu jarayonni amalga oshirishda ko'zlangan asosiy maqsad furfural spirtini

polikondensatsiyalanishida molekular massani bosqichli rostdash, reaksiyon aralashmada sodir bo'ladigan ekzotermiyaning oldini olish xamda oligomerlarni choklanishini bartaraf etishdan iborat.

Birinchi bosqichda 0,33 % malein anhidrid reaksiyon aralashmaga qo'shib 2 soat sintez qilinib, yana 0,33 % malein anhidrid qo'shildi va reaksiya 140 °C da 4 soat davom ettirildi, yana 0,33 % malein anhidrid qo'shildi va reaksiyaning uchinchi bosqichi 140 °C da 6 soat davom ettirildi, 1:50 nisbatdagi namunani reaksiya davomiyligi 12 soatni tashkil qildi (3-jadval).

3-jadvaldan kurinib turibdiki Shunday qilib GSP:FS ning uch bosqichli usuli bo'yicha polikondensatlanish jarayonini o'tkazish GSP bilan reaksiyaga kirishgan FS miqdorining ortishiga olib keldi. GSP:FS=1:14, 1:20 va 1:30 mol/mol miqdorlarda sintez qilingan oligomerlarda reaksiya uchun sarflangan FS miqdori bir bosqichda sintez qilingan oligomerlar uchun sarflangan FS (7,5; 8,6; 14,1 mol) miqdorlari mos ravishda dastlabki miqdorlaridan ko'proq 10, 16, 24 mol miqdorda sarflanganligi kuzatildi.

Jarayonni yanada chuqurroq o'rganish maqsadida FS miqdorining 40 va 50 molgacha ko'paytirildi va natijada 33 va 38 molgacha kirishganligi FS miqdorining yanada ko'payishiga olib keladi. Ushbu holda 2-jadvalda keltirilgan ma'lumotlarni tahlil qilish shuni ko'rsatadiki, 1:14 mol nisbatda asosiy qonuniyatga bo'ysinib kuza-tilmayapti. Sababi bu jarayonda reaksiya unumi

### 2-Jadval

#### Bir bosqichli sintezida furfural miqdorining oligomer chiqish unimiga ta'siri

№	GSP:FS mol/mol	Reaksiyaga kirishgan FS, miqdori (mol)	Reaksiyaga kirishmagan FS miqdori (mol)	Oligomerning chiqish unumdorligi (%)
1	1:10	7,5	2,5	75
2	1:14	8,6	5,4	61,4
3	1:20	14,1	5,9	70,5
4	1:30	16,8	13,2	56

Eslatma: katalizator sifatida malein anhidridi qullanildi.

### 3-Jadval

#### Uch bosqichli sintezida furfural oligomerlarini chiqish unimiga katalizator (malein anhidrid)ni ta'siri

№	GSP:FS mol/mol	Reaksiyaga kirishgan FS, miqdori (mol)	Reaksiyaga kirishmagan FS miqdori (mol)	Reaksiya unumdorligi, %	Molekulyar massa (MM)
1	1:14	10	4	71,4	1116
2	1:20	16	4	80	2507
3	1:30	24	6	80	2671
4	1:40	33	7	82,5	3400
5	1:50	38	12	76	4080

71,4 % ammo malekulyar massa 1116 ni tashkil qilmoqda. Olingan natijalar tahliliga asoslangan holda, ushbu nisbatdagi oligmer sintez jarayonini batafsil o'rganish kerak bo'ladi.

GSP:FS ning boshqa 1:20, 1:30, 1:40, 1:50 mol/mol bo'lgan nisbatlarida FS ning mol miqdori oshishida umumiy bog'liqlik va qonuniyat borligini kuzatamiz. Ushbu oligomerlarda reaksiyaga kirishgan FS miqdori oshishi bilan oligomerlarning hosil bo'lish unumdorligi ham ortib bormoqda 80-82,5%, faqat FS miqdori 1:50 nisbatda olingan oligomerning hosil bo'lish unumdorligi 76 % gacha kamayganligi aniqlandi, ammo natijada 38 mol ko'proq miqdorda FS reaksiyaga kiritilishi aniqlandi.

Sintez qilib olingan GSP:FS ning 1:20; 1:30; 1:40 va 1:50 mol/mol miqdorlarida sintez qilingan oligomerlarning molekulyar massalari krioskopik usulda o'rganilganda 2507, 2671, 3400 va 4080 tashkil qildi.

Ushbu o'rtacha soniy aniqlangan molekulyar og'irliklar nazariy jihatdan hisoblangan molekulyar og'irliklardan biroz kamligi oligomerlar o'z monomeriga bo'kkanligi va oligomer hosil bo'lish jarayonida suv ajralishi kabi holatlar sababli va oligomer tarkibida past molekular qoldiqlar mavjudligi umumiy o'rtacha son molekular massaning past chiqishiga olib keladi.

Ikkala jadvalda keltirilgan malumotlarni

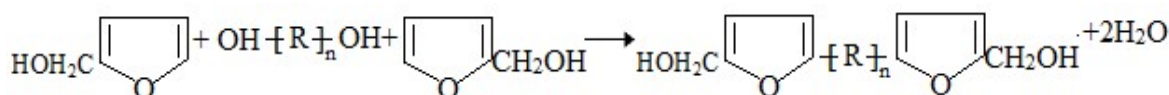
umumlashtirib mumkinki, reaksiya muhitining pH qiymat yuqori darajada bo'lganda GSP ning gidroksil guruhlari bilan FS ning a vodorodining o'zaro tasiri sodir bo'ladi va pH qiymati past darajada bo'lganda FS ning o'zaro tasirini tezlashtirganda yuqori molekulyar og'irlikdagi furfural oligomerlarini xosil bo'lishiga olib keladi.

Bundan tashqari FS ning gomopolikondensatlanishi natijasida olingan furfural oligomerining molekular og'irligi 350-400 ni tashkil qilgan bo'lsa GSP va malein anhidridi ishtirokida ikki bosqichli geteropolikondensatslash orqali omopolikondensatlanish xosilasidan 8-9 marta ko'p og'irlikdagi furfural oligomerlarini sintez qilish imkoniyatini berdi.

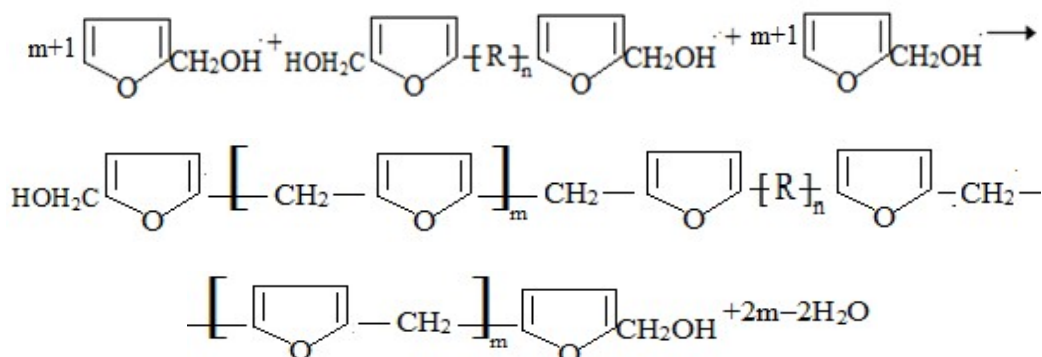
O'tkazilgan kimyoviy tahlillar va sintez qilingan oligomerlarning molekulyar og'irliklarini aniqlash asosida ularning paydo bo'lish mexanizmini quyidagi reaksiya bilan ifodalash mumkin:

Birinchi bosqichda GSP ning FS bilan o'zaro tasiri quyidagi sxema bo'yicha amalga oshiriladi.

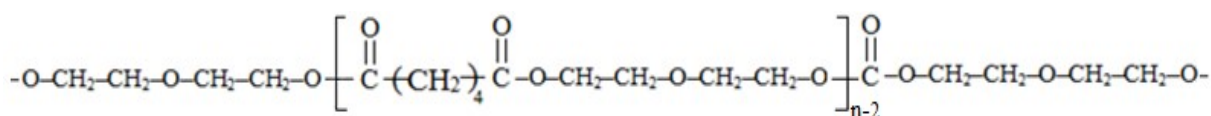
Termoreaktiv oligomerlarning texnologik xossalarida biri bu gel xosil bo'lish vaqt-jelatinlanish bo'lib, sintez qilingan namunalarni qotish jarayonini o'rganildi. Choklovchi katalizator sifatida ZnCl<sub>2</sub> tanlab olindi. Bunda oligomerlarni 10 soatgacha vaqt intervalida 140, 160, 180, 200 °C



Ikkinchi bosqichda FS gomopolikondensatlanishi quyidagi sxema bo'yicha sodir bo'ladi.

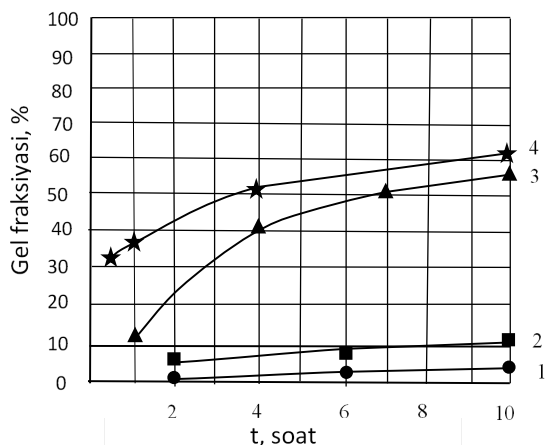


bunda: R –

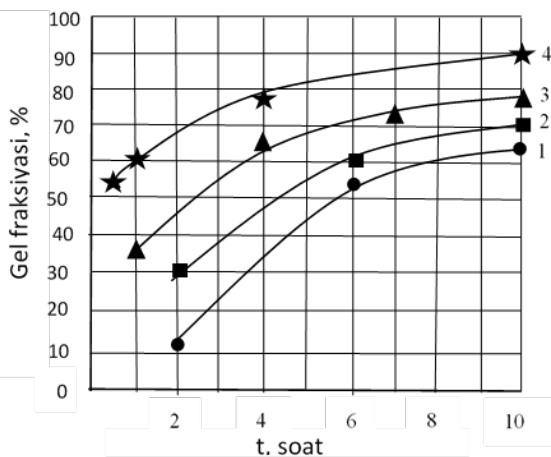


haroratlarda termik va 1% ZnCl<sub>2</sub> – ishtirokida termokatalitik qotirish jarayoni o'rganildi. Natijada yuvib olingan oligomer namunalarini gellanish fraksiyalari tahlil qilinganda quyidagi 1-4-rasmlarda tasvirlangan ko'rsatkichlarni kuzatishimiz mumkin. Rasmlarda GSP: FS ning 1:14 va 1:40 nisbatlarida olingan oligomerlarning termik va termokatalitik qotirilgan namunalari-ning gellanish fraksiyasi natijalari tasvirlandi.

Shunday qilib 1-rasm da GSP:FS ning 1:14 mol/mol nisbatida sintez qilingan oligomer 140 °C haroratda gellanish miqdori 10 soat Oligomerlarning gellanish miqdorini GSP:FS ning 1:40 mol/mol miqdorlarida (2-rasmda) xarorat 140 °C da 10 soat davomida gellanish miqdori 1:14 mol/mol nisbat oligomerga nisbatan yuqori ko'rsatkichlarni nomoyon qilgan. 140, 160, 180 va 200 °C haroratlarda mos ravishda 64, 72, 78 va 91% larni tashkil etganligi aniqlandi.

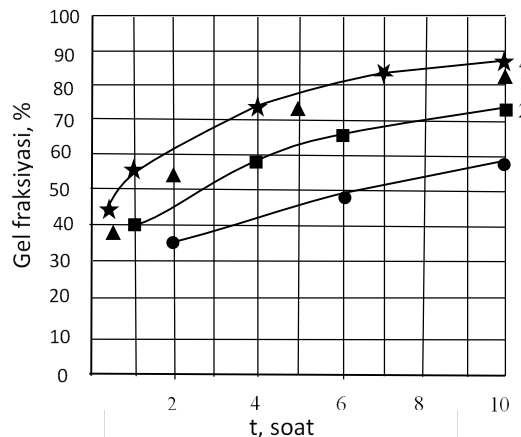


1-rasm. GSP:FS-1:14 mol/mol nisbat bo'yicha sintez qilingan yuqori molekulyar og'irlikdagi furfural oligomerining gel fraksiyasi oligomer hosil bo'lish vaqtiga bog'liqligi: 1 - 140 °C; 2 -160 °C; 3 - 180 °C; 4 - 200 °C.

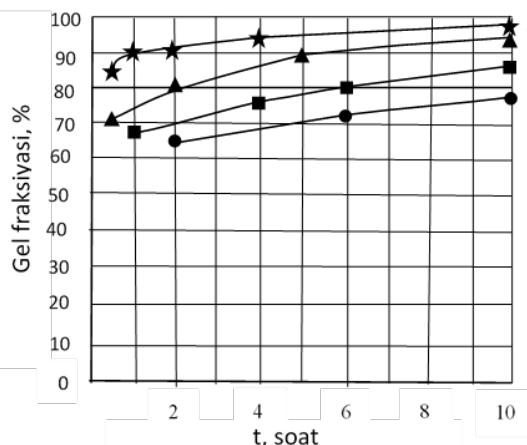


2-rasm. GSP:FS-1:40 mol/mol nisbat bo'yicha sintez qilingan yuqori molekulyar og'irlikdagi furfural oligomerining gel fraksiyasi oligomer hosil bo'lishiga bog'liqligi: 1 - 140 °C; 2 -160 °C; 3 - 180 °C; 4 - 200 °C.

davomida issiqlikda ushlab turilganda ham 4 % ni tashkil qilmoqda. Ushbu oligomerda 180 °C dan boshlab gellanish miqdori 10 soat davomida issiqlikda ushlab turilganda 55% ni tashkil qilganligini, 200 °C da esa bu ko'rsatkich 60 % tashkil etganligini kuzatishimiz mumkin.



3-rasm. GSP:FS-1:14 mol/mol nisbat bo'yicha sintez qilingan yuqori molekulyar og'irlikdagi furfural oligomerining 1% ZnCl<sub>2</sub> ishtirokida qotirilganda, gel fraksiyasi oligomer hosil bo'lishiga bog'liqligi: 1 - 140 °C; 2 -160 °C; 3 - 180 °C; 4 - 200 °C.



4-rasm. GSP:FS-1:40 mol/mol nisbat bo'yicha sintez qilingan yuqori molekulyar og'irlikdagi furfural oligomerining 1% ZnCl<sub>2</sub> ishtirokida qotirilganda, gel fraksiyasi oligomer hosil bo'lishiga bog'liqligi: 1 - 140 °C; 2 -160 °C; 3 - 180 °C; 4 - 200 °C.

Oligomerlarni qotirish jarayonini termokatalitik ZnCl<sub>2</sub> ishtirokida o'rganilganda (3-4-rasm) GSP:FS ning 1:14 mol/mol nisbatda (3-rasm) 140 °C da 10 soat davomida gellanish miqdori 58 % ni tashkil etmoqda va 160, 180, 200 °C haroratlarda esa mos ravishda 72, 81, 88% larni tashki qilib, ushbu nisbat oligomerini termik qotirilgandagi ko'rsatkichlardan 30-50% gacha ko'p miqdorda gellanish sodir bo'lganligini kuzatamiz.

GSP:FS ning 1:40 mol/mol nisbatda (4-rasm) sintez qilingan oligomerning gellanish tezligi va miqdori yanada oshganligini kuzatamiz va ular

mos ravishda 140, 160, 180 va 200 °C haroratlarda 78, 86, 94 va 98 % larni tashkil etmoqda. Ushbu natijalar GSP:FS ning 1:20, 1:30 mol/mol nisbatlarida ham kuzatilgan.

### Xulosa

Sintez qilish sharoitini va alifatik zanjirli GPS kiritilish xisobiga FS ning turli nisbatlarida (1:14 – 1:50 mol/mol) yuqori molekular massali furfural oligomerlari olish imkoniyati ishlab chiqildi. Olingan

oligomerlarning qotish jarayoni o'rganilganda, furfural oligomeri molekular massasi oshgani sayin gel hosil qilishi tezligi bir necha marta ortishi aniqlandi.

Sintez qilib olingan oligomerlarning molekular massasi oddiy furfural oligomerlarga nisbatan 8-9 marta molekular massa ortishiga erishildi. Yuqori molekular massali furfural oligomerlarini ZnCl<sub>2</sub> ishtirokida termokatalitik qotirish gellanish tezligi va gel-fraksiya miqdorini oshirishi aniqlandi.

### REFERENCES

- Magrupov F.A., Alimukhamedov M.G., Magrupov A.F., Nizamov T. A. Issledovaniye usloviy i mekhanizma obrazovaniya furfural-formal'degidnykh oligomerov [Study of the conditions and mechanism of formation of furfuryl-formaldehyde oligomers]. *Plasticheskiye massy*, 2012, 11, 16-21.
- Magrupov F.A., Alimukhamedov M.G., Magrupov A.F. Nekotoryye osobennosti mekhanizma obrazovaniya furfuralovykh oligomerov [Some features of the mechanism of formation of furfuryl oligomers]. *Plasticheskiye massy*, 2006, 9, 13-16. DOI:10.1177/0307174X0703400814
- Nizamov T. A. Sintez i issledovaniye furfural-al'kilenovykh oligomerov [Synthesis and study of furfuryl-alkylene oligomers]. *Plasticheskiye massy*, 2011, 3, 40-43.
- Alimukhamedov M.G. *Zakonmernosti formirovaniya i svoystva segmentirovannykh gidroksilsoderzhashchikh furanovykh oligomerov zhestkikh penopoliuretanov na ikh osnove. Diss. dokt. tekhn. nauk* [Formation patterns and properties of segmented hydroxyl-containing furan oligomers of rigid polyurethane foams based on them. DSc diss.]. Tashkent, 1997. 43.
- Li Guobao, Lu Zhonghua, Huang Biying, Wang Zhaoxiang, Huang Hong, Xue Rongjian, Chen Liquan. Raman scattering investigation of carbons obtained by heat treatment of a polyfurfuryl alcohol. *Solid State Ionics*, 1996, 89/34, 327-331. DOI: 10.1016/0167-2738(96)00352-9
- Magrupov A.F., Adilov R.I., Alimukhamedov M.G. Issledovaniye kubovogo ostatka tetragidrofurfuralovogo spirta i razrabotka na yego osnove zhestkikh penopoliuretanov [Study of the distillation residue of tetrahydrofurfuryl alcohol and the development of rigid polyurethane foams on its basis]. *Plasticheskiye massy*, 2002, 5, 36-38.
- Song Cheng-Wen, Jiang Da-Wei, Li Lin, Sun Mei-Yue, Wang Tong-Hua. Preparation and gas separation properties of poly (furfuryl alcohol) based C/CMS composite membranes. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, 9, 923-927. DOI: 10.3724/SP.J.1077.2012.11655
- Ngino Nathanael, Mija Alica, Zavaglia Raffaele, Vincent Luc, Sbirrazzuoli Nicolas. New insights on the thermal degradation pathways of neat poly (furfuryl alcohol) and poly (furfuryl alcohol)/SiO<sub>2</sub> hybrid materials. *Polym. Degrad and Stab.*, 2009, 94/6, 908-913. DOI: 10.1016/j.polydegradstab.2009.03.008
- Gonzalez Regino, Figueroa Juan M., Gonzalez Hilda. Polimerizatsiya furfuralovogo spirta v srede metilenkhlorida, initsiiruyemaya yodom [Furfuryl alcohol polymerisation by iodine in methylene chloride]. *Eur. Polym. J.*, 2002, 2, 287-297.
- Gupta P., Nanoti A., Garg M.O., Goswami A.N. The removal of furfural from water by adsorption with polymeric resins. *Separ. Sci. and Technol.*, 2001, 36/13, 2835-2844. DOI: 10.1081/SS-100107632
- Fedotov A.A., Ugryumov S.A. Issledovaniye vliyaniya fenolformal'degidnykh svyazuyushchikh, modifitsirovannykh furanovym oligomerom, na svoystva drevesno-struzhechnykh plit [Investigation of the effect of phenol-formaldehyde binders modified with a furan oligomer on the properties of particle boards. *Lesnoy vestnik*, 2012, 2, 139-144
- Magrupov F.A., Alimukhamedov M.G. Novyye dannyye v kinetike polikondensatsii furfuralovogo spirta [New data in the kinetics of polycondensation of furfuryl alcohol]. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya*, 2007, 7, 49.
- Magrupov F.A., Alimukhamedov M.G., Magrupov A.F., Nizamov T.A. Investigating the conditions and mechanism of formation of furfuryl-formaldehyde oligomers. *International Polymer Science and Technology*, 2014, 41/1, 37-42. DOI: 10.1177/0307174X1404100107.
- Fallico B., Arena E., Zappala M. Degradation of 5-Hydroxymethylfurfural in Honey. *J. Food Sci.*, 2008, 73/9, 625-631. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2008.00946.x
- Becker R., Sigwart Ch., Hesse M., Fischer R., Eller K., Heilen G., Piltzko K.-D. *Method of producing polytetrahydrofurane*. Patent WIPO (PCT), WO1996009335A1, 1996.
- Doskocz J., Doskocz M., Roszak S., Soloduchko J., Leszczynski J. Theoretical studies of symmetric five-membered heterocycle derivatives of carbazole and fluorene: precursors of conducting polymers. *J. Phys. Chem.*, 2006, 110, 51, 13989-13994. DOI: 10.1021/jp0658896
- Strano M.S., Agarwal H., Pedrick J., Redman D., Foley H.C. Templated pyrolytic carbon: the effect of poly(ethylene glycol) molecular weight on the pore size distribution of poly(furfuryl alcohol)-derived carbon. *Carbon*, 2003, 41/13, 2501-2508. DOI: 10.1016/s0008-6223(03)00326-9
- Guigo N., Mija A., Vincent L., Sbirrazzuoli N. Chemorheological analysis and model-free kinetics of acid catalyzed furfuryl alcohol polymerization. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9, 359-366. DOI: 10.1039/b707950h
- Ionescu M. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethane*. London, Rapra Technology Limited Publ., 2005, 605.



## SYNTHESIS OF ACETYLENE DIOLS WITH THE PARTICIPATION OF THE $Bu_4NOH/DMSO/H_2O$ CATALYTIC SYSTEMS

Muyassar K. SALIEVA<sup>1</sup> (muyassar.saliyeva@mail.ru),  
Odiljon E. ZIYADULLAEV<sup>1,2</sup> (bulak2000@yandex.ru),  
Guzal K. OTAMUKHAMEDOVA<sup>1</sup> (guzal020003@yandex.ru),  
Rifkat F. TALIPOV<sup>3</sup> (talipov@mail.ru),  
Lochin K. ABLAKULOV<sup>1</sup> (monokop91@mail.com)

<sup>1</sup>Chirchik State Pedagogical University, Chirchik, Uzbekistan

<sup>2</sup>Academy of the Ministry of Emergency Situations, Tashkent, Uzbekistan

<sup>3</sup>Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia

The purpose of this work in this study, acetylene alcohols containing heteroatomic substituents in their molecular composition- 2-(2-thiophen-2-yl)but-3-yn-2-ol, 2-(3-methylthiophen-2-yl)but-3-yn-2-ol, 2-(furan-2-yl)but-3-yn-2-ol, 2-(pyridin-4-yl)but-3-yn-2-ol, 2-(5-chlorothiophen-2-yl)but-3-yn-2-ol, 2-(5-bromothiophen-2-yl)but-3-yn-2-ol acetylene diols were synthesized based on the reaction with acetone in a dimethyl sulfoxide solvent in the presence of the  $Bu_4NOH/DMSO/H_2O$  catalytic system. The influence of the molar ratio of starting materials, reaction duration, temperature, nature of the catalyst and solvents on the product yield was systematically studied. The composition, purity and structure of the new generation of synthesized acetylenediols have been confirmed by modern physicochemical methods. The mechanism of the reaction process has been developed.

Keywords: acetylene alcohols, acetone, dimethylsulfoxide, reaction mechanism

## СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕН ДИОЛОВ С УЧАСТИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $Bu_4NOH/DMSO/H_2O$

Муясар К. САЛИЕВА<sup>1</sup> (muyassar.saliyeva@mail.ru),  
Одилжон Э. ЗИЯДУЛЛАЕВ<sup>1,2</sup> (bulak2000@yandex.ru),  
Гузал К. ОТАМУХАМЕДОВА<sup>1</sup> (guzal020003@yandex.ru),  
Рифкат Ф. ТАЛИПОВ<sup>3</sup> (talipov@mail.ru),  
Лочин К. АБЛАКУЛОВ<sup>1</sup> (monokop91@mail.com)

<sup>1</sup>Чирчикский государственный педагогический университет, Чирчик, Узбекистан

<sup>2</sup>Академия министерства чрезвычайных ситуаций, Ташкент, Узбекистан

<sup>3</sup>Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Цель работы – исследование ацетиленовых спиртов, содержащих в молекулярном составе гетероатомные заместители – 2-(тиофенил-2)бутин-3-ол-2, 2-(3-метилтиофенил-2)бутин-3-ол-2, 2-(фуранил-2)бутин-3-ол-2, 2-(пиридинил-4)бутин-3-ол-2, 2-(5-хлортиофенил-2)бутин-3-ол-2, 2-(5-бромтиофенил-2)бутин-3-ол-2 ацетилен диолы синтезированных на основе реакции с ацетоном в диметилсульфоксидном растворителе в присутствии каталитической системы  $Bu_4NOH/DMSO/H_2O$ . Изучалось влияние мольного соотношения исходных веществ, продолжительности реакции, температуры, природы катализатора и растворителей на выход продукта. Состав, чистота и строение синтезированных ацетилендиолов нового поколения подтверждены современными физико-химическими методами. Представлен механизм процесса реакции.

Ключевые слова: ацетиленовые спирты, ацетон, диметилсульфоксид, механизм реакции

## $Bu_4NOH/DMSO/H_2O$ KATALITIK SISTEMASI ISHTIROKIDA ATSETILEN DIOLLARI SINTEZI

Muyassar K. SALIYEVA<sup>1</sup> (muyassar.saliyeva@mail.ru),  
Odiljon E. ZIYADULLAYEV<sup>1,2</sup> (bulak2000@yandex.ru),  
Guzal K. OTAMUXAMEDOVA<sup>1</sup> (guzal020003@yandex.ru),  
Rifkat F. TALIPOV<sup>3</sup> (talipov@mail.ru),  
Lochin K. ABLAKULOV<sup>1</sup> (monokop91@mail.com)

<sup>1</sup>Chirchiq davlat pedagogika universiteti, Chirchiq, O'zbekiston

<sup>2</sup>Favqulodda vaziyatlar vazirligi Akademiyasi, Toshkent, O'zbekiston

<sup>3</sup>Ufa fan va texnologiyalar universiteti, Ufa, Rossiya

Ushbu tadqiqot ishining maqsadi molekula tarkibida geteroatom o'rinbosarlar saqlagan atsetilen spirtlari- 2-(tiufenil-2)butin-3-ol-2, 2-(3-metiltiufenil-2)butin-3-ol-2, 2-(furanil-2)butin-3-ol-2, 2-(piridinil-4)butin-3-ol-2, 2-(5-xloritiufenil-2)butin-3-ol-2, 2-(5-bromitiufenil-2)butin-3-ol-2 ni  $Bu_4NOH/DMSO/H_2O$  katalitik sistemasi ishtirokida erituvchi dimetilsulfoksidda atseton bilan reaksiyalari asosida atsetilen diollari sintez qilingan. Mahsulot unumiga boshlang'ich moddalar mol miqdori nisbatlari, reaksiya davomiyligi, harorat, katalizator va erituvchilar tabiati ta'siri tizimli ravishda o'rganilgan. Sintez qilingan yangi avlod atsetilen diollarining tarkibi, tozaligi va tuzilishi zamonaviy fizik-kimyoviy usullarda isbotlangan. Reaksiya jarayonining mexanizmi ishlab chiqilgan. Sintez qilingan atsetilen spirtlarining element tahlili amalga oshirilgan.

Kalit so'zlar: atsetilen spirtlari, atseton, dimetilsulfoksid, reaksiya mexanizmi

DOI: 10.34920/cce2024418

### Kirish

Atsetilen spirtlari va ularning diollari organik sintezda muhim reagent hisoblanib,  $Et_2O$  katalitik sistemasida,  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  haroratda, 2 soat bugungi kunda tibbiyotda antibiotiklar, vitaminlar, pigmentlar, va garmonlar ishlab chiqarishda qo'shimcha komponentlar sifatida keng

foydalanilmoqda [1-3]. Atsetilen diollarini yuqori unumlarda sintez qilish uchun alkinlarni  $nBuLi/$  alkin-1,4-diollar sintezi amalga oshirilgan [4]. Atsetilen spirtlari alkinil digalogenid hosilalarining

butillitiy yoki litiy naftalenni tetragidrofurandagi eritmasida va benzaldegid bilan ta'sirlashishidan yuqori selektivlik bilan asimmetrik atsetilen diollari sintez qilingan [5]. Yue-Qing Gu, a Peng-Peng Zhang hamda uning hamkasblari tomonidan alkindiollarning oltin (I)-katalizatori ishtirokida sikloizomerizatsiya reaksiyalari olib borilgan va 7-oksabisiklo[2.2.1] heptan hamda farnesiferol C ning asimmetrik umumiy sintezi amalga oshirilgan [6]. Kalsiy karbidning ketonlar bilan enantiosektiv birikish reaksiyalarida atsetilen spirtlari bilan birgalikda qo'shimcha mahsulot sifatida atsetilen diollari ham hosil bo'lishi aniqlangan [7]. Formaldegidning mis (I) tuzlari katalizatori ishtirokida atsetilen va uning gomologlari bilan alkinillanishi natijasida atsetilen diollari sintez qilingan, erituvchi tetragidrofurandan foydalanilgan [8]. Kalsiy karbidning ketonlar bilan enantiosektiv birikish reaksiyalari asosida atsetilen spirtlari va qo'shimcha mahsulot sifatida atsetilen diollari ham hosil bo'lishi aniqlangan [9]. Shuningdek, tetragidrofuran eritmasida, mis (I) tuzlari katalizatori ishtirokida atsetilen va uning gomologlari bilan formaldegidning alkinillanishi natijasida atsetilen diollari sintez qilingan [10-11]. Atsetilen diollarini sintez qilish uchun atsetilen spirtlarini 2 ekvivalent n-butillitiy bilan elektrofil birikish reaksiyasi asosida hosil bo'lgan bislitiyalkogolyatga seriy (III) xlorid ishtirokida propilen oksid bilan reaksiyasidan foydalanilgan [12]. Tetra-n-butilammoniy gidroksid va dimetilsulfoksid asosida tayyorlangan yuqori asosli katalitik sistema yordamida 1-etinilsiklogeksanolning alifatik, aromatik va alisiklik ketonlarni terminal atsetilen spirtlari bilan nukleofil reaksiyasi asosida yuqori unum bilan atsetilen diollari sintez qilingan [13]. Atsetilen spirtlari ikki ekvivalent n-butil litiy bilan birikishi natijasida bis-litiy tuzlari sintez qilinib, NH<sub>4</sub>Cl ishtirokida ularning reaktivligi tegishli elektrofillar sifatida aldegidlar, ketonlar bilan reaksiyaga kirishish yo'li bilan atsetilen diollari - 2-geksin-1,4-diol sintez qilingan va saratonga qarshi preparatlarning analoglari sifatida ishlatilgan [14]. Shuningdek, galogen alknilar ishtirokida tetradeka-5,7-diyn-4,9-diol va 2-metiltetradeka-5,7-diin-4,9-diollar sintez qilingan va saraton kasalligiga qarshi eng yaxshi kimyoterapevtik faolligi jihatidan sulforafan bilan tengligi isbotlangan [15]. Shuningdek, Roberto Sans Diez, Brian Adgerc and Erick M. Carreira olimlar tomonidan Zn(OTf)<sub>2</sub>/

Et<sub>2</sub>O/(+)-N-metilefidren ishtirokida 99% 1-alkin-2-1,4-diol sintez qilingan va bir qator biologik xossalari o'rganilgan [16]. Atsetilen diollarini KOH katalitik sistema ishtirokida 1-geksin-ol-3 asosida butiraldegid bilan nukleofil birilikishi natijasida detsin-5-diol-4,7 sintezi amalga oshirilgan [17-18]. Ushbu usul bilan molekulasida geteroatom saqlagan atsetilen spirtlari-2-(tiofenil-2)butin-3-ol-2, 2-(3-metiltiofenil-2)butin-3-ol-2, 2-(furanil-2)butin-3-ol-2, 2-(piridinil-4)butin-3-ol-2, 2-(5-xlortiofenil-2)butin-3-ol-2, 2-(5-bromtiofenil-2)butin-3-ol-2 ni Bu<sub>4</sub>NOH/DMSO/H<sub>2</sub>O katalitik sistemasi ishtirokida atseton bilan nukleofil birikish reaksiyasi asosida quyidagi atsetilen diollari-2-metil-5-((tiofenil-2)geksin-3-diol-2,5 (1), 2-metil-5-(3-metiltiofenil-2)geksin-diol-2,5 (2), 2-(furanil-2)-5-metilgeksin-3-diol-2,5 (3), 2-metil-5-piridinil-4)geksin-3-diol-2,5 (4), 2-(5-xlortiofenil-2)-5-metilgeksin-3-diol-2,5 (5), 2-5-(bromtiofenil-2)-5-metilgeksin-3-diol-2,5 (6) ning sintezi amalga oshirildi.

#### Tadqiqot usullari

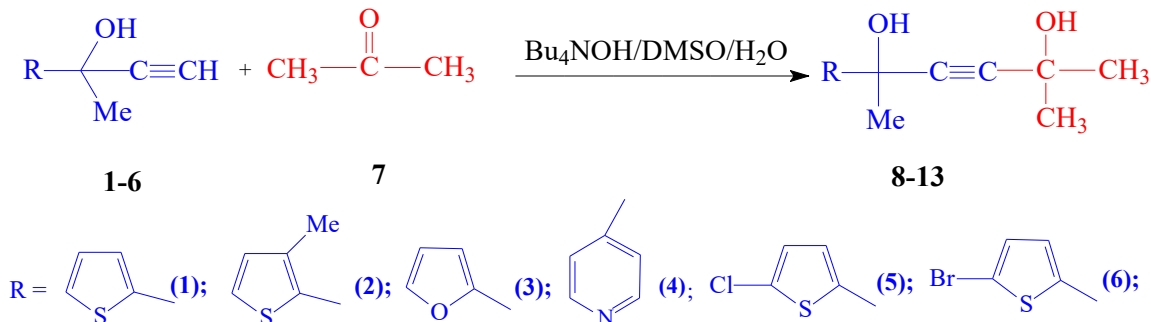
*Bu<sub>4</sub>NOH/DMSO/H<sub>2</sub>O katalitik sistemasida atsetilen diollarini sintezi qilish usuli. (Na'muna sifatida 2-(furanil-2)-5-metilgeksin-3-diol-2,5 sintezi keltirilgan.)* Reaksiya mexanik aralashtirgich (SPXFLOW Lightnin LB2, 20/150/2500 rpm markali), tomizgich voronka (IsoLab TS29/32, markali, hajmi 200 ml) qaytarma sovtgich (Dimrota TS29/32, 160 mm. markali), shlifli termometr (Thermometer LLG-General -10/+250 °C markali) o'rnatilgan maxsus tayyorlangan ikki qavatli, hajmi 5000 ml bo'lgan reaktorda amalga oshirildi.

Dastlab jarayon 259 g (1 mol) Bu<sub>4</sub>NOH (40 % suvli eritmasi) va 300 ml DMSO bilan harorat 7 °C, 60 minut davomida aralashtirilib, suspenziya hosil qilindi. Hosil bo'lgan katalitik sistemaga 136 g (1 mol) 2-(furanil-2)butin-3-ol-2 solindi hamda atsetilen spirti va jarayonda hosil bo'ladigan atsetilen diollar polimerlanib ketmasligi uchun sistemaga gidroksinon qo'shildi. So'ngra 58 g (1 mol) atseton 60 minut davomida aralashtirilgan holatda tomchilatib qo'shildi va 40 minut davomida aralashtirildi, shundan so'ng, jarayon 12 soat davomida tindirildi. Reaksiyon aralashma sovuq suv bilan (1:1) suyultirildi va dietil efir yordamida 3 marta (3×50 ml) ekstraksiya qilindi va suv (3×100 ml) bilan yuvildi, qurituvchi Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yordamida 2 soat davomida quritildi. Mahsulot filtrlab olinib, vakuumli bug'latgich (Germaniyada ishlab chiqaril-

gan Hei-VAP Core HL/G3 markali) yordamida erituvchilar bug'latildi, so'ngra silikagel 60 xromatografiya kolonkasi orqali elyuent (geksan/etilsetat) lardan o'tkazilib, fraksiyalar yupqa qatlamli xromatografiya "Merck 60 F<sub>254</sub>" plastinkasida R<sub>f</sub> qiymatlari aniqlandi. Bunda 178,4 g 2-(furanil-2)-5-metilgeksin-3-diol-2,5 92 %, oraliq mahsulot 3%, boshlang'ich moddalar 2% va

qo'shimcha mahsulotlar 3% unum bilan sintez qilishga erishildi.

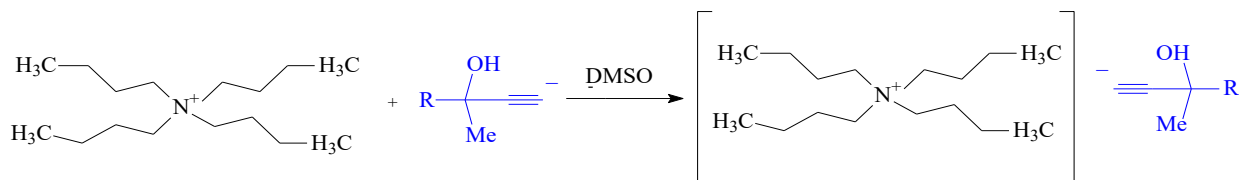
**Reaksiya ximizmi va mexanizmi.** Molekulasi tarkibida geteroatom saqlagan atsetilen spirtlarining Bu<sub>4</sub>NOH/DMSO/H<sub>2</sub>O katalitik sistemasi ishtirokida atseton bilan nukleofil birikish reaksiyasi mexanizmi adabiyot manbalari asosida quyidagicha taklif etildi [19].



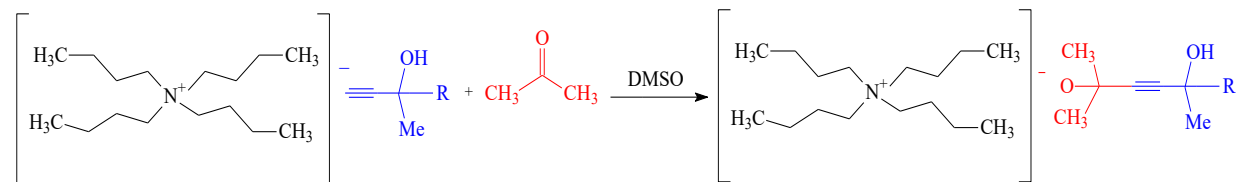
Dastlab jarayonda katalizator sifatida ishlatilgan Bu<sub>4</sub>NOH aproton erituvchi dimetilsulfoksid ta'siri ostida Bu<sub>4</sub>NOH ionlarga ajraladi [20].



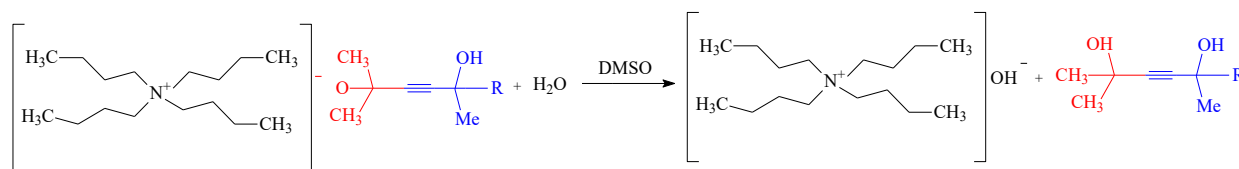
Natijada gidroksid anioni sp-s bog'iga ta'sir qilib, atsetilen spirtining uch bog'ining deprotonlanishiga sabab bo'ladi. Hosil bo'lgan nukleofil ioni esa tetra-n-butilammoniy kationi bilan faol oraliq mahsulot hosil qiladi.



Reaksiyaning keyingi bosqichida, hosil bo'lgan oraliq mahsulotga ohistalik bilan keton qo'shiladi. So'ng keton tarkibidagi karbonil guruhi hosil bo'lgan atsetilenid ionining nukleofil hujumiga uchrab, atsetilen spirtining kislorod markazlashgan anioni bilan birikib, tetra-n-butilammoniy kationi bilan oraliq mahsulot hosil qiladi.



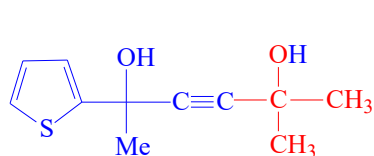
So'ngra, reaksiya natijasida hosil bo'lgan oraliq mahsulot gidrolizga uchrashi natijasida atsetilen diollari hosil bo'ladi.



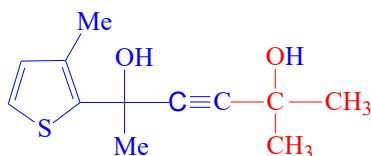
### Natijalar va muhokama

Ushbu usul bilan tarkibida geteroatom saqlagan atsetilen spirtlari- 2-(tiofenil-2)butin-3-ol-2, 2-(3-metiltiofenil-2)butin-3-ol-2, 2-(furanil-2)butin-3-

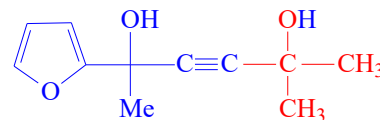
ol-2, 2-(piridinil-4)butin-3-ol-2, 2-(5-xlortiofenil-2)butin-3-ol-2, 2-(5-bromtiofenil-2)butin-3-ol-2 ni atseton bilan asosli muhitda olib borilgan jarayon natijasida quyidagi atsetilen diollari sintez qilindi.



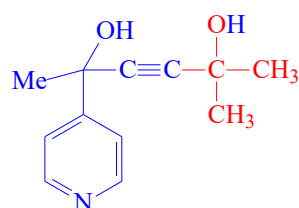
8



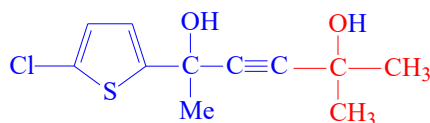
9



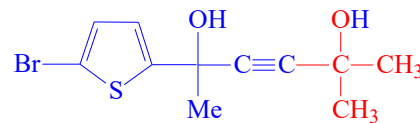
10



11



12



13

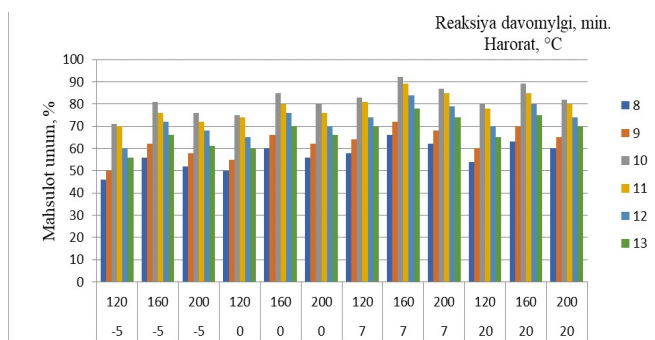
Ushbu jarayon uchun katalizatorning boshlang'ich moddalar massasiga nisbatan olingan mol miqdori ta'siri, reaksiyaning borishi va uning bosqichlari, mahsulot unumiga erituvchi, katalizator, harorat, reaksiya davomiyligi kabi omillarning ta'siri o'rganildi.

Dastlab atsetilen diollari sintezi unumiga harorat va reaksiya davomiyligi ta'siri o'rganildi (1-Rasm).

mahsulot unumining pasayishiga sabab bo'ldi. Reaksiya jarayoni boshlang'ich moddalar va katalitik sistema mol miqdorlari 1:1:1 mol nisbatlarda, erituvchi dimetilsulfoksid, harorat 7 °C, reaksiya davomiyligi 160 minut davomida olib borilganda, to'qnashayotgan zarrachalarning energiyasi faollanish energiyasiga tenglashib molekullardagi bog'lar uzulib, yangi atsetilen spirtlari va ketonlar o'rtasidagi C-C bog'lar hosil qilish jarayoni kuzatilib, atsetilen diollari unumdorligi 8-66%, 9-72%, 10-92%, 11-89%, 12-84%, 13-78% yuqori bo'lganligi kuzatildi.

Mazkur sistemada harorat bilan birgalikda atsetilen diollarining eng yuqori unumda chiqishi uchun reaksiya davomiyligi omili ham tadqiq qilindi (1-rasm).

Tanlangan atsetilen spirtlari va atseton reaksiyasi dastlab 120 daqiqa davomida amalga oshirildi. Bu vaqt oralig'ida boshlang'ich moddalar to'liq reaksiyaga kirisha olmaganligi va aralashmada qolib ketishi natijasida mahsulot unumining past chiqishi kuzatildi. Reaksiya davomiyligi 160 daqiqaga uzaytirilganda atsetilen diollarining unumdorligi oshishiga sistemaga reagent (atsetilen spirti) va substrat (ketont) ning deyarli to'liq reaksiyaga kirishganligi sabab bo'ldi va mahsulot unumiga ijobiy ta'sir ko'rsatdi. Biroq reaksiya davomiyligi 200 daqiqaga yetkazilganda atsetilen diollarining unumi keskin kamayib ketdi va bunga turli reaksiyon holatlar sabab bo'ldi. Ya'ni, reaksiya davomiyligi oshirilganda, sistemada hosil bo'lgan atsetilen diollari



1-Rasm. Atsetilen diollari unumiga harorat va reaksiya davomiyligi ta'siri (boshlang'ich moddalar va katalizator mol miqdorlari ekvimolyar nisbatda, erituvchi dimetilsulfoksid).

Rasmdan ko'rinib turibdiki, reaksiya -5 °C÷20 °C harorat oralig'larida olib borildi. Reaksiya -5 °C haroratda olib borilganda katalizatorning eruvchanligi va faolligi juda past namoyon qilganligi kuzatildi. Jarayonning haroratini 7 °C ga oshirilganda mahsulot unumi yuqori bo'lgani aniqlandi. Mahsulot unumini oshirish maqsadida harorat 7- 20 °C gacha ko'tarilganda sistemada reaksiyaning faollanish energiyasi ortishi hisobiga qaytar jarayonning ro'y berishi orqali asosiy

molekulasidan suv ajralib chiqishi natijasida sistemada qo'shimcha mahsulotlar, jumladan alkogolyatlar, poliatsetilen spirtlar, ketonlar, vinil efirlar, smolasimon va polimer mahsulotlar hosil bo'lishi natijasida atsetilen diollari unumi 8- 66%, 9- 72%, 10- 92%, 11- 89%, 12- 84%, 13- 78% ga kamayishi kuzatildi.

Atsetilen diollarini sintez qilishda erituvchi tabiati ta'sirini o'rganish maqsadida apraton erituvchilar dimetilformamid va dimetilsulfoksiddan foydalanildi (1-Jadval). Dimetilformamid qaynash harorati dimetilsulfksidga nisbatan past bo'lgan aprotik erituvchidir. U  $S_N2$  reaksiyalari kabi qutb mexanizmi bilan reaksiyalarni rag'batlantiradi. Lekin xossasi jihatidan kuchli kislotalar va asoslarga nisbatan barqaror bo'lmaganligi hamda dimetilsulfksidga nisbatan dielektrik o'tkazuvchanligi (36,71 ga teng) pastligi tufayli ionlar bilan to'qnashishlar sonini pasayishiga olib keldi, natijada atsetilen hosilalarining eruvchanligi dimetilsulfksidga nisbatan past bo'lishi kuzatildi.

Jarayon apraton erituvchi dimetilsulfoksidda olib borilganida mahsulot unumi yuqori chiqqanligi kuzatildi. Erituvchi dimetilsulfksidning qaynash va dielektrik o'tkazuvchanligi dimetilformamidga nisbatan

yuqori bo'lganligi mahsulot unumining ortishiga sabab bo'ldi.

Olingan natijalar asosida atsetilen diollarini  $Bu_4NOH/DMSO/H_2O$  katalitik sistemasida sintez qilish reaksiyalarining eng muqobil sharoitlari aniqlangan. Unga ko'ra atsetilen spirtlarini keton bilan nukleofil reaksiyalari uchun harorat 7 °C, reaksiya davomiyligi 160 minut, boshlang'ich moddalar reagent (atsetilen spirti) va substrat (keton) ning mol nisbatlari ekvimolyar nisbatda olingan holatda atsetilen diollari eng yuqori (8-66%, 9-72%, 10-92%, 11-89%, 12-84%, 13-78%) unum bilan sintez qilindi.

Tadqiqot obykti sifatida tanlangan atsetilen spirtlarining atseton bilan reaksiyasida boshlang'ich moddalarning tarkibidagi o'rinbosarlarining ta'siri nazariy tahlil qilindi va atsetilen diollari hosil bo'lish unumiga atsetilen spirtlarining samaradorlik qatori quyidagicha 2-(tiofenil-2)butin-3-ol-2 < 2-(3-metil-tiofenil-2)butin-3-ol-2 < 2-(5-brom-tiofenil-2)butin-3ol-2 < 2-(5-xlortiofenil-2)butin-3-ol-2 < 2-(piridinil-4)butin-3-ol-2 < 2-(furanil-2)butin-3-ol-2 ortib borishi tartibida aniqlandi.

Sintez qilingan atsetilen diollari tarkibi element analiz qilindi (2-jadval).

**1-Jadval**

**Atsetilen diollari unumiga erituvchilar tabiatining ta'siri**

Erituvchi	Mahsulot unumi, %					
	8	9	10	11	12	13
DMSO	66	72	92	89	84	78
DMFA	62	68	88	84	81	76

**2-Jadval**

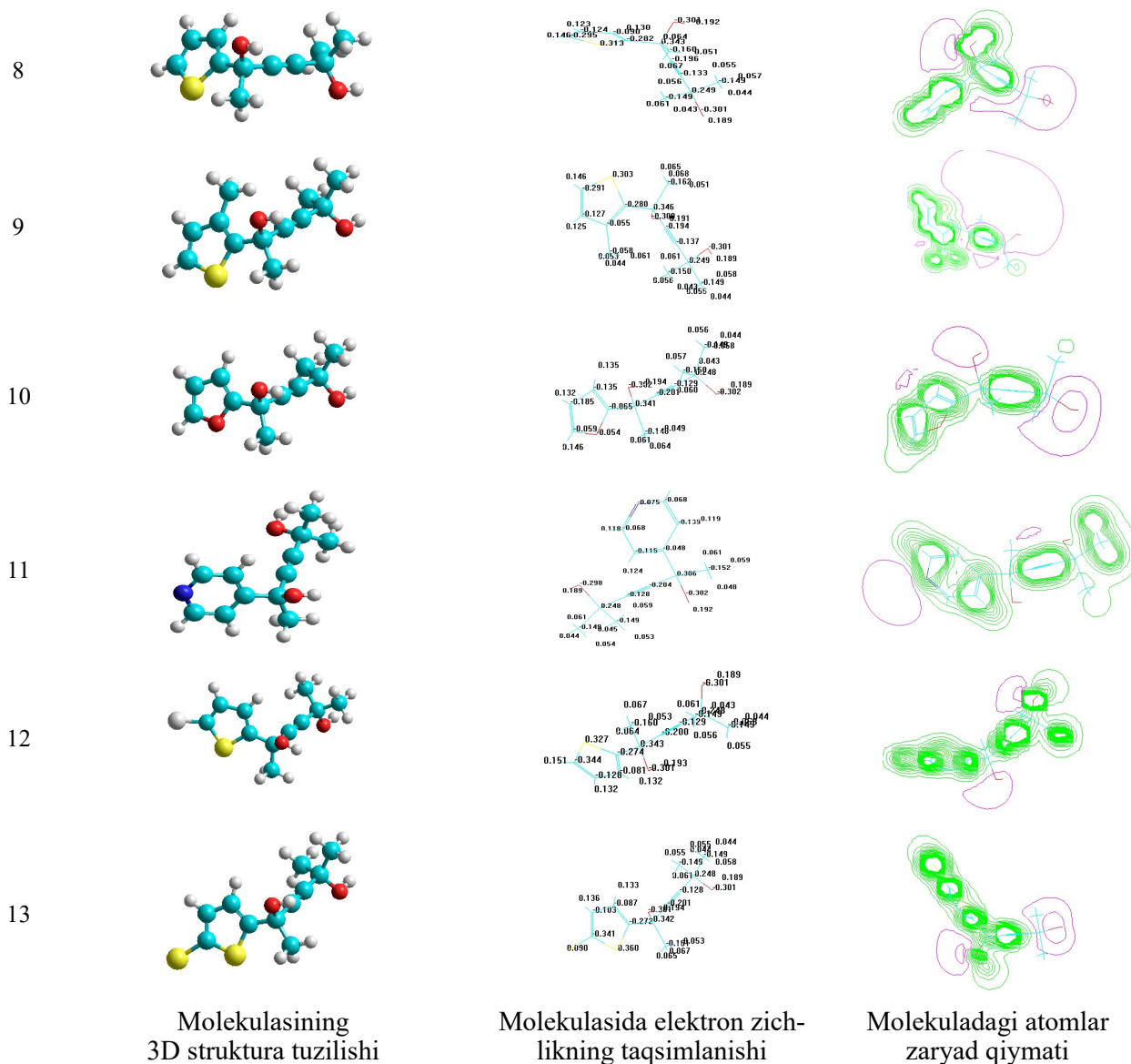
**Sintez qilingan atsetilen diollarining element tahlili natijalari**

AC	Brutto formulasi	Tahlil natijalari	Elementlar nomi va tahlili, %						
			C	H	O	S	N	Cl	Br
8	$C_{11}H_{14}O_2S$	Hisoblangan	62,83	6,66	15,23	15,23			
	Mr=210 gr/mol	Aniqlangan	62,83	6,71	15,22	15,25			
9	$C_{12}H_{16}O_2S$	Hisoblangan	64,28	7,14	14,28	14,28			
	Mr=224 gr/mol	Aniqlangan	64,25	7,19	14,28	14,29			
10	$C_{11}H_{14}O_3$	Hisoblangan	68,04	7,02	24,74				
	Mr=194 gr/mol	Aniqlangan	68,02	7,27	24,71				
11	$C_{12}H_{15}NO_2$	Hisoblangan	70,24	7,31	15,60		6,82		
	Mr=205 gr/mol	Aniqlangan	70,22	7,37	15,59		6,82		
12	$C_{11}H_{13}ClO_2S$	Hisoblangan	53,98	5,31	13,08	13,08		14,51	
	Mr=244,5 gr/mol	Aniqlangan	53,98	5,35	13,07	13,10		14,49	
13	$C_{11}H_{13}BrO_2S$	Hisoblangan	45,67	4,49	11,07	11,07			27,68
	Mr =289 gr/mol	Aniqlangan	45,69	4,53	11,07	11,09			27,63



Sintez qilingan atsetilen diollarining molekularining fazoviy tuzilishi, molekullarda zaryadlarning va elektron zichlikning

taqsimlanishi HyperChem Activation 7,0 paketi STAT dasturi bo'yicha aniqlandi (2-Rasm).



2-Rasm. Sintez qilingan atsetilen diollarining molekularining fazoviy tuzilishi.

### 3- Jadval

#### Atsetilen diollarining kvant-kimyoviy hisoblashlari

AD	Umumiy energiyasi, kkal/mol	Hosil bo'lish energiyasi, kkal/mol	Issiqlik energiyasi, kkal/mol	Elektron energiyasi, kkal/mol	Yadro energiyasi, kkal/mol	Dipol momenti (D)	Kislorod atomi zaryadi	Kislorod atomi zaryadi
8	-52828,4	-2816,3	-21,56	-306062,9	223234,4	2,334	-0,301	-0,301
9	-56279,5	-3099,3	-29,54	-34957,9	293293,3	2,531	-0,301	-0,300
10	-53300,29	-2846,24	-58,34	-314799,3	259499,1	2,056	-0,302	-0,302
11	-55371,4	-3088,6	-24,29	-335725,7	280354,3	4,69	-0,302	-0,298
12	-59775,5	-2796,1	-24,48	-341566,9	281791,4	2,712	-0,301	-0,301
13	-60618,2	-2777,5	-8,16	-341222,3	280604,2	2,799	-0,301	-0,301

Atsetilen diollari kvant-kimyoviy ko'rsatkichlari— molekulaning umumiy energiyasi,

boshlang'ich energiyasi, issiqlik energiyasi, elektron energiyasi, yadro energiyasi, dipol momenti va kislorod atomi zaryadi HyperChem Activation 7,0 paketi STAT dasturining yarim empirik usuli bo'yicha aniqlandi (3-Jadval).

### Xulosa

Ushbu tadqiqot ishida molekulasida tarkibida geteroatom o'rinbosarlar saqlagan atsetilen spirtlari– 2-(tiofenil-2)butin-3-ol-2, 2-(3-metiltiofenil-2)butin-3-ol-2, 2-(furanil-2)butin-3-ol-2, 2-(piridinil-4)butin-3-ol-2, 2-(5-xlortiofenil-2)butin-3-ol-2, 2-(5-bromtiofenil-2)butin-3-ol-2 ni Bu<sub>4</sub>NOH/DMSO/H<sub>2</sub>O katalitik sistemasi ishtirokida erituvchi dimetilsulfoksidda atseton bilan reaksiyalari asosida atsetilen diollari sintez qilingan. Mahsulot unumiga boshlang'ich moddalar mol miqdori nisbatlari, reaksiya davomiyligi, harorat, katalizator va erituvchilar

tabiati ta'siri tizimli ravishda o'rganilgan. Sintez qilingan yangi avlod atsetilen diollarining tarkibi, tozaligi va tuzilishi zamonaviy fizik-kimyoviy usullarda isbotlangan. Reaksiya jarayonining mexanizmi ishlab chiqilgan. Sintez qilingan atsetilen spirtlarining element tahlili amalga oshirilgan hamda tuzilishi va tarkibi zamonaviy fizik-kimyoviy tahlil usullarida (<sup>1</sup>H- YaMR, <sup>13</sup>C- YaMR) isbotlangan. Atsetilen diolarini sintez qilishda, atsetilen spirtlarining nukleofil birikish reaksiyasiga moyillik qatorini aniqlash maqsadida molekulasida tarkibida geteroatom saqlagan o'rinbosarlar tabiati ularning fazoviy joylashuvi va ta'sir etish xususiyatiga ko'ra samaradorlik qatori quyidagicha 2-(tiofenil-2)butin-3-ol-2 < 2-(3-metiltiofenil-2)butin-3-ol-2 < 2-(5-bromtiofenil-2)butin-3-ol-2 < 2-(5-xlortiofenil-2)butin-3-ol-2 < 2-(piridinil-4)butin-3-ol-2 < 2-(furanil-2)butin-3-ol-2 ortib borishi aniqlandi.

### REFERENCES

1. Srinivasarao Yaragorla, P. Rajesh Regiospecific formal annulation of tert-propargyl alcohols with acyclic 1,3-diketones via the cycloisomerization of homoallyl ketones. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 2019, 17/7, 1924-1928. DOI: 10.1039/C8OB02158A
2. Rajeev Kharb, Rupinder Kaur Vistas On Antimicrobial Potential of Novel Oxadiazole Derivatives In Modern Medicinal Chemistry. *European Journal of Biomedical and Pharmaceutical Sciences*, 2014, 1/2, 21-40. DOI: 01.0101/31674/16
3. Milkyas Endale, Annabel Ekberg, Hoseah M. Akala, John Patrick Alao, Abiy Yenesew, Maate Erdelyi Bussei hydroquinones A-D from the Roots of *Pentas bussei*. *Journal of Natural Products*, 2012, 75/7, 1299-1304. DOI: 10.2147/AABC.S403413
4. Simon J. Pridmore, Paul A. Slatford, James E. Taylor, Michael K. Whittlesey, Jonathan M.J. Williams Synthesis of furans, pyrroles and pyridazines by a ruthenium-catalysed isomerisation of alkyne diols and in situ cyclisation. *Tetrahedron*, 2009, 5/65, 8981-8986. DOI: 10.1016/j.tet.2009.06.108
5. Abdeslam Abou, Francisco Foubelo, Miguel Yus Selective lithiation of 1,6-dihalohept-1-enes and 1,6-dihalohept-1-yne. *Tetrahedron Letters*, 2007, 63, 6625-6634. DOI: 10.1021/jo00400a008
6. Yue-Qing Gu, a Peng-Peng Zhang, Jun-Kai Fu, Song Liu, Yu Lan, Jian-Xian Gong, Zhen Yang Regio- and Stereoselective Syntheses of 7-Oxabicyclo[2.2.1]heptanes via a Gold(I)-Catalyzed Cycloisomerization of Alkyne diols: Asymmetric Total Synthesis of Farnesiferol. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2016, 5/358, 1392 - 1397. DOI: 10.1002/adsc.201600218
7. Karen J. Ardila-Fierro, Carsten Bolm, Jos G. Hernandez Mechanosynthesis of Odd-Numbered Tetraaryl[n]cumulenes. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58, 12945-12949. DOI: /10.1002/anie.201905670
8. Nikolai A. Sitte, Francesca Ghiringhelli, Grigory A. Shevchenko, Frank Rominger, A. Stephen K. Hashmi, Thomas Schaub Copper-Catalysed Synthesis of Propargyl Alcohol and Derivatives from Acetylene and other Terminal Alkynes. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 2022, 364/13, 2227-2234. DOI: 10.1002/adsc.202200369
9. Karen J. Ardila-Fierro, Carsten Bolm, Jos G. Hernandez Mechanosynthesis of Odd-Numbered Tetraaryl[n]cumulenes. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58, 12945-12949. DOI: doi.org/10.1002/anie.201905670
10. Nikolai A. Sitte, Francesca Ghiringhelli, Grigory A. Shevchenko, Frank Rominger, A. Stephen K. Hashmi, Thomas Schaub Copper-Catalysed Synthesis of Propargyl Alcohol and Derivatives from Acetylene and other Terminal Alkynes. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 2022, 13, 2227-2234. DOI: 10.1002/adsc.202200369
11. Thomas Schubert, Werner Hummel, Maria-Regina Kula, Michael Müller Enantioselective Synthesis of Both Enantiomers of Various Propargylic Alcohols by Use of Two Oxidoreductases. *European Journal of Organic Chemistry*, 2001, 22, 4181-4187. DOI: 10.1002/10990690(200111)
12. Jeily G. Ferreira, Cleverton R. Princival, Dyego M. Oliveira, Renata X. Nascimento, Jefferson L. Princival Enzymatic Kinetic Resolution of Internal Propargylic Diols. Part I: A New Approach for the Synthesis of (S)-Pent-2-yn-1,4-diol, a Natural Product from *Clitocybe catinus*. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 2015, 13/23, 6458-6462. DOI: 10.1039/x0xx00000x
13. Tirkasheva Sarvinov Ishoq qizi Ayrim terminal atsetilen spirtlarining kimyoviy o'zgarishlari va biologik xossalari. Kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) ilmiy darajasini olish uchun dissertatsiya ishi. 71.
14. Iza Mirela R. G. Princival, Jeily G. Ferreira, Teresinha G. Silva, Jaciana S. Aguiar, Jefferson L. Princival Synthesis and in vitro evaluation of (R), (S) and (R/S)-2-hexyne-1,4-diol, a natural product produced by fungus *Clitocybe catinus*, and related analogs as potential anti-cancer agents. *Journal Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2016, DOI: 10.1016/j.bmcl.2016.04.060.
15. Chang-Yong Lee, Ji Ho Yun, Kyungsu Kang, Chu-Won Nho, Dongyun Shin Identification of dialkyl diacetylene diols with potent cancer chemopreventive activity. *Journal Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2015, 23/25, 4020-4023. DOI: 10.1016/j.bmcl.2015.05.098
16. Roberto Sans Diez, Brian Adgerc and Erick M. Carreira, Efficient asymmetric synthesis of 1-alk-2-yne-1,4-diols. *Tetrahedron*, 2002, 3/58, 8341-8344. DOI: 10.1021/ol0480832call
17. Zokirov Sodiqjon Research of the Processes of Synthesis of Acetylene Diols and Study of their Anti-Corrosive Properties. *Natural. Volatiles. Essent. Oils*, 2021; 5/8, 10745 - 10750.
18. Tirkasheva S.I., Qo'shboqov F.Z., Ziyadullayev O.E. Kalsiy karbid va ayrim alifatik ketonlar asosida atsetilen spirtlari sintezi «Zamonaviy tadqiqotlar, innovatsiyalar, texnika va texnologiyalarning dolzarb muammolari va rivojlanish tendensiyalari» Respublika ilmiy-texnik konferensiyasi, Jizzax, 2022, 816-819.
19. Noriki Kutsumura, Mai Inagaki, Akito Kiriseko, Takao Saito Novel One-Pot Synthetic Method for Propargyl Alcohol Derivatives from Allyl Alcohol Derivatives. *Synthesis*, 2015, 47/13, 1844-1850. DOI: 10.1055/s-0034-1380499.
20. Elena Yu.S., Natalia A. Ch., Ivan A.B., Nadezhda I.P., Boris A.T. Alkynylation of Aldehydes and Ketones Using the Bu<sub>4</sub>NOH/H<sub>2</sub>O/DMSO Catalytic Composition: A Wide-Scope Methodology. *European Journal of Organic Chemistry*, 2014, 21, 4663-4670. DOI: 10.1002/ejoc.201402275

## SELECTION OF OPTIMAL CONDITIONS FOR THE DRYING PROCESS OF AN AQUEOUS EXTRACT FROM THE ABOVEGROUND PART OF SCUTELLARIA ADENOSTEGIA

Shokhida A. ERGASHEVA (shohida.ergasheva.92@mail.ru)  
 Munirakhon A. MAMATKHANOVA (munir\_05@mail.ru)  
 Temurbek A. KHAJIBAEV (hajibaev84@mail.ru)  
 Ravshanjon M. KHALILOV (r.m.khalilov@mail.ru)  
 Akhmatkhon U. MAMATKHANOV (prof.ahmad@mail.ru)  
 Institute of the Chemistry of Plant Substances, Tashkent, Uzbekistan

In order to establish optimal drying modes for an aqueous extract from the aboveground part of *Scutellaria adenostegia*, the following parameters were studied: solution concentration; solution feed rate; temperature of the drying agent at the inlet and outlet; pressure when the solution is fed into the drying chamber. It was found that in order to obtain a dry extract from the aboveground part of *Scutellaria adenostegia*, antihypoxic action, an aqueous extract obtained with water at a temperature of 60 °C must be concentrated to a content of 15% of dry substances and dried in a spray dryer of the nozzle type at the temperature of the drying agent at the inlet – 180 °C, outlet – 80 °C, the feed of the solution at 5 l/h \*m<sup>3</sup> and at a pressure of 0.2 MPa. This mode provides an output of 17% dry extract.

Keywords: *Scutellaria adenostegia*, antihypoxic medication, drying of the extract

## ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА СУШКИ ВОДНОГО ЭКСТРАКТА ИЗ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ SCUTELLARIA ADENOSTEGIA

Шохида А. ЭРГАСШЕВА (shohida.ergasheva.92@mail.ru)  
 Мунираҳон А. МАМАТХАНОВА (munir\_05@mail.ru)  
 Темурбек А. ХАЖИБАЕВ (hajibaev84@mail.ru)  
 Рашианжон М. ХАЛИЛОВ (r.m.khalilov@mail.ru)  
 Ахматхон У. МАМАТХАНОВ (prof.ahmad@mail.ru)  
 Институт химии растительных веществ, Ташкент, Узбекистан

С целью установления оптимальных режимов сушки водного экстракта из надземной части *Scutellaria adenostegia* в распылительной сушилке изучены следующие параметры: концентрация раствора; скорость подачи раствора; температура сушильного агента на входе и выходе; давление при подаче раствора в сушильную камеру. Установили, что для получения сухого экстракта антигипоксического действия из надземной части *Scutellaria adenostegia*, водный экстракт, полученный экстракцией водой при температуре 60 °C, необходимо концентрировать до содержания сухих веществ 15% и сушить в распылительной сушилке форсуночного типа при температуре сушильного агента на входе 180 °C, выходе – 80 °C, подавая раствор со скоростью 5 л/ч\*м<sup>3</sup> и под давлением 0,2 МПа. Такой режим обеспечивает выход 17% сухого экстракта.

Ключевые слова: *Scutellaria adenostegia*, антигипоксическое средство, сушка экстракта

## SCUTELLARIA ADENOSTEGIA O'SIMLIGINING YER USTKI QISMIDAN OLINGAN SUVLI EKSTRAKTINI QURITISHNING MAQBUL SHAROITLARINI TANLASH

Shoxida A. ERGASHEVA (shohida.ergasheva.92@mail.ru)  
 Muniraxon A. MAMATXANOVA (munir\_05@mail.ru)  
 Temurbek A. XAJIBAYEV (hajibaev84@mail.ru)  
 Ravshanjon M. XALILOV (r.m.khalilov@mail.ru)  
 Axmatxon U. MAMATXANOV (prof.ahmad@mail.ru)  
 O'simlik moddalari kimyosi instituti, Toshkent, O'zbekiston

*Scutellaria adenostegia* o'simligining yer ustki qismidan olingan suvli ekstraktini purkab quritish uskunasi quritishda maqbul sharoitlarni aniqlash uchun jarayonga ta'sir qiluvchi quyidagi omillar o'rganildi: quritilayotgan eritmaning konsentratsiyasi; quritilayotgan eritmani yetkazib berish tezligi; kirish va chiqishda quritish vositasining harorati; eritmani quritish kamerasiga yetkazib berish paytidagi bosim. *Scutellaria adenostegia* o'simligining yer ustki qismidan antigipoksik ta'sirga ega quruq ekstraktini olish uchun 60 °C haroraida suv bilan olingan suvli ekstrakti tarkibida quruq moddalar 15% gacha bo'lguncha quyultirib, purkagichli quritgichga quritish vositasining kirishdagi harorati – 180 °C, chiqishda – 80 °C ostida eritmani 5 l/soat\*<sup>3</sup> tezlikda va 0,2 MPa bosim ostida uzatgan holda quritilishi kerakligi belgilandi. Mazkur sharoit 17% unum bilan quruq ekstrakt ishlab chiqarishni ta'minlaydi.

Kalit so'zlar: *Scutellaria adenostegia*, antigipoksik dori vositasi, ekstrakti quritish

DOI: 10.34920/cee202419

### Введение

В последние годы большое внимание уделяется фитохимическим, фармакологическим и фармакогностическим исследованиям растений рода *Scutellaria* L. (семейство *Lamiaceae*), что обусловлено их высокой биологической активностью. К настоящему времени из различных видов растений рода *Scutellaria* выделены флавоноиды, фенилпропаноиды, фенолоксило-

ты, иридоиды, терпеноиды, стероиды, тритерпены, лигнаны, алкалоиды, фитостерины, полисахариды, дубильные вещества, эфирные масла и другие классы природных веществ [1-11]. Основными биологически активными веществами растений данного рода является комплекс флавоноидов, фенолкарбоновых кислот и дубильных веществ [5,7-10]. Опубликованы данные об эффективности *S. baicalensis* при коронавирусу-

ной инфекции [12]. Фармакологические исследования подтвердили, что экстракты и индивидуальные соединения, выделенные из растений рода *Scutellaria* L. – байкалин, байкалеин, вогонин обладают противоопухолевым, гепатопротекторным, антиоксидантным, противовоспалительным, противосудорожным, антибактериальным и противовирусным действиями [10,13-18]. Экстракты *S. barbata* в эксперименте оказывают тормозящее действие на некоторые формы злокачественных опухолей. *S. rivularis* рекомендован для подавления роста новообразований, лечения гепатита и цирроза печени [3], а *S. albida* - как спазмолитическое, потогонное и жаропонижающее средство [4]. Выявлены диуретическое и анальгетическое свойства *S. amoena* [3]. Надземная часть (н/ч) *S. altissima* используется при гипертонической болезни, отеках, как отхаркивающее, противокашлевое и гемостатическое средство, а надземная часть *S. galericulata* при тошноте, диспепсии, желудочно-кишечных расстройствах, при гипертонической болезни, асците, малярии, при кровотечениях и острых респираторных инфекциях. Надземная часть *S. scordifolia* рекомендована при лечении пневмонии, миокардитах, тахикардии, полиартрите, желудочно-кишечных заболеваниях, почечных и печеночных коликах, малярии, анорексии. Жидкий спиртовой экстракт корней *S. orientalis* оказывает стимулирующее действие на сердечно-сосудистую систему, обладает желчегонным, диуретическим, коронарорасширяющим, гипотензивным и седативным действием [1-5,7,8].

Растения рода *Scutellaria* L. (шлемник, семейство *Lamiaceae*) на земном шаре представлены 360 видами и широко распространены в умеренных, субтропических и тропических регионах, включая Европу, Северную Америку и Восточную Азию. На территории стран СНГ произрастает около 120 видов с подвидами, главным образом, в горах Кавказа и Средней Азии. На территории Узбекистана произрастают 32 вида рода *Scutellaria* L. [8].

Одним из представителей этого рода растений является *S. adenostegia* (шлемник железисто-чешуйный), который массивно произрастает в Средней Азии: Тянь-Шане (Сусамырский хребет), Памиро-Алае (Алайский

хребет, Туркестанский хребет, Зеравшан) [8].

Химический состав *S. adenostegia* разнообразный, к настоящему времени из этого растения выделены соединения, относящиеся к флавоноидам, фенилпропаноидам, фенолокислотам, сесквитерпенам, иридоидам, дитерпеноидам клероданового ряда, стероидам, тритерпенам, лигнанам, алкалоидам, фитостеринам, полисахаридам, дубильным веществам, эфирным маслам и другим классам природных веществ [4, 19, 20].

Наличие широкого спектра биологически активных веществ, относящихся к различным классам химических соединений, и достаточной сырьевой базы аргументируют целесообразность исследования *S. adenostegia*, а также разработки на его основе новых препаратов, в том числе и противогипоксического. Как ранее сообщали, сухой экстракт н/ч *S. adenostegia* полученный водой при температуре 60 °С, обладает противогипоксической активностью на модели гемической гипоксии в дозе 200 мг/кг [21]. Продолжая исследования, нами изучен процесс сушки водного экстракта из надземной части *S. adenostegia* в распылительной сушилке.

#### Объекты и методы исследования

Для проведения экспериментов было заготовлено сырье из надземной части (н/ч) *S. adenostegia*, собранной в период 20 июня – 10 июля 2023 года в окрестностях города Туракурган Наманганской области Республики Узбекистан.

Определение сухого остатка растворов и экстрактов проводили на рефрактометре марки RL-3 (Польша).

Водный экстракт н/ч *S. adenostegia* получили следующим способом. Экстракцию проводили в специально собранном нами экстракторе объемом 200,0 л с рубашкой для подачи пара и установленным насосом для циркулирования экстрагента. В экстрактор загружали 20,0 кг сырья, заливали 120,0 л воды, в рубашку экстрактора подавали пар и экстракцию проводили при 60 °С, циркулируя экстрагент со скоростью 20±2 л/мин на 1 м<sup>3</sup> экстрактора. Экстрагент циркулировали вытягиванием экстракта из днища экстрактора, подавая сверху в виде душа. Температуру процесса регулировали вручную, изменяя скорость подачи пара на основании показателя

термометра. Каждые 20 минут отбирали образцы из экстракта и определяли содержание сухой массы. Первую экстракцию проводили до достижения фазового равновесия экстрактивных веществ в экстракте. Первый слив экстракта в количестве 60,0 л сливали в сборник и охлаждали. В экстрактор заливали новую порцию очищенной воды (60,0 л) и проводили экстракцию аналогично первой экстракции. Таким же образом проводили третью экстракцию. Экстракты объединяли, отфильтровывали и концентрировали до 10% сухого остатка. Полученный концентрат разделили ровно на 20 порций, которые сушили при различных условиях (изменяя параметры изучаемых факторов) в распылительной сушилке форсунчатого типа “Anhydro № 2” (Дания).

Максимальная производительность сушилки “Anhydro № 2” с объемом сушильной камеры 0,9 м<sup>3</sup> и мощностью электрокалорифера 9 кВт составляет 5 кг/ч по испаренной влаге при сушке чистой воды.

### Результаты и обсуждение

Изучение влияния температуры на процесс сушки водного экстракта из н/ч *S.*

*adenostegia* показало, что с увеличением температуры теплоносителя на входе в сушильную камеру наряду с возрастанием производительности сушки уменьшается влажность высушенного продукта.

Во время сушки при температуре теплоносителя на входе 170 °С, выходе 75 °С и ниже экстракт не успевает высушиться и часть продукта прилипает к стенке камеры сушилки. Кроме того, полученный продукт представляет собой пластилинообразную массу (табл. 1).

Увеличение температуры теплоносителя на входе выше 190 °С приводит к снижению органолептических показателей сухого продукта. При этом наблюдается появление запаха, ухудшение вкуса, цвета и, в целом, продукт теряет свои потребительские качества. Кроме того, потери продукта увеличиваются за счет образования слишком мелких частиц (табл. 1).

Удовлетворительные результаты получили при температуре теплоносителя на входе 180 °С, выходе 80 °С (табл. 1).

Скорость подачи высушиваемого раствора играет большую роль при сушке в распылительной сушилке. Это объясняется тем, что быстрая подача раствора приводит к увеличению влаги в готовом продукте, а в обратном

Таблица 1

Влияние температуры на сушку водного экстракта из н/ч *S. adenostegia*

Температура теплоносителя, °С		Влажность сухого экстракта, %	Выход сухого экстракта, % к массе сырья
на входе	на выходе		
150	65	20% продукта прилипало к стенке сушилки	
160	70	15% продукта прилипало к стенке сушилки	
170	75	8,5	16,6
180	80	6,2	17,8
190	95	3,8	15,7
200	90	2,6	14,9

Таблица 2

Влияние скорости подачи на сушку водного экстракта из н/ч *S. adenostegia*

Скорость подачи раствора, л/ч	Влажность сухого экстракта, %	Выход сухого экстракта, % к массе сырья
2	2,5	15,2
3	3,1	15,9
4	3,9	16,5
5	4,6	17,8
10% продукта прилипало к стенке сушилки		



случае – увеличивается потеря продукта за счет образования слишком мелких частиц и затраты времени. С этой целью нами изучена скорость подачи раствора. На основании результатов установили, что при скорости подачи более 6 л/ч раствор плохо высушивается и часть экстракта прилипает к стенкам камеры сушилки, а также влажность конечного продукта превышает допустимую норму. При скорости менее 4 л/ч снижается выход конечного продукта. Поэтому для производства сухого экстракта н/ч *S. adenostegia* выбрана скорость подачи раствора – 5 л/ч (5,5 л/ч·м<sup>3</sup>) (табл. 2).

Эффективность эксплуатации сушилки во многом зависит от правильного выбора концентрации высушиваемого раствора, так как это влияет на производительность сушилки и энергопотребление на единицу высушенного продукта. Для того чтобы найти оптимальную концентрацию раствора проводили ряд экспериментов по результатам которых выявили, что сушка концентрированного водного экстракта до 5% сухого остатка не соответствует по массовой доле влажности конечного продукта. Кроме того, в процессе сушки часть готового продукта (около 3-4%) прили-

пала к стенке камеры распылительной сушилки. При сушке концентрата с содержанием сухого остатка более 15% выход готового продукта уменьшается, и цвет получаемой субстанции темнеет. Удовлетворительный результат получили при сушке раствора с содержанием сухого остатка 10-15%. Однако при сушке 10% концентрата расход времени и энергии больше, по сравнению с сушкой 15% концентрата. Исходя из этого, пришли к выводу, что для сушки водный экстракт необходимо концентрировать до значения сухого остатка 15% (табл. 3).

Степень распыления раствора форсункой в сушильной камере зависит от давления воздуха, подаваемого на форсунку распылителя. Оптимальное давление обеспечивает хорошую высушиваемость раствора в камере. Исходя из этого, далее изучали влияние давления воздуха, подаваемого на форсунку распылителя, на процесс сушки водного экстракта н/ч *S. adenostegia* (табл. 4).

Из результатов исследований, приведенных в табл. 4, установили, что оптимальное давление подаваемого воздуха на форсунку должно быть 0,2 МПа. При значениях давления 0,1, 0,15 МПа раствор плохо распылялся внутри

**Влияние концентрации раствора на качество сухого экстракта из н/ч *S. adenostegia***

**Таблица 3**

Концентрация раствора, % сухого остатка	Влажность сухого экстракта, %	Выход сухого экстракта, % к массе сырья	Цвет сухого экстракта
5	6,1	16,5	Светло коричневый
10	3,6	17,9	Коричневый
15	2,7	17,7	Коричневый
20	2,2	16,3	Темно коричневый
25	1,8	15,6	Темно коричневый

**Влияние давления воздуха, подаваемого на форсунку распылителя, на качество сухого экстракта из н/ч *S. adenostegia***

**Таблица 4**

Давление воздуха, МПа	Влажность конечного продукта, %	Выход сухого экстракта, % к массе сырья
0,10	5,5	16,4
0,15	2,5	17,3
0,20	1,9	17,8
0,25	1,8	16,2

сушилки, и получаемый продукт был влажным. Кроме того, при давлении 0,1 МПа около 10-12% экстракта прилипло на дно камеры распылительной сушилки. При 0,25 МПа раствор прилипал к верхней стенке сушилки (табл. 4).

### Заключение

Осуществлен подбор оптимальных параметров сушки водного экстракта из наземной части *Scutellaria adenostegia*, которые заключаются в следующем: состав экстракта: сухие вещества экстракта – 15%, вода – 85%;

температура сушильного агента: на входе – 180 °С, выходе – 80 °С; - скорость подачи раствора: 5,5 л/ч\*м<sup>3</sup>; давление подачи раствора: 0,2 МПа. Разработанные параметры обеспечивают извлечение 17% сухого экстракта.

### Благодарность

Работа выполнена в рамках базовой бюджетной тематики Института химии растительных веществ Академии наук Республики Узбекистан.

### REFERENCES

1. Rastitel'nyye resursy SSSR. Tsvetkovyye rasteniya, ikh khimicheskiy sostav, ispol'zovaniye. Semeystva Hippuridaceae-Lobeliaceae [Plant resources of the USSR. Flowering plants, their chemical composition, use. Families Hippuridaceae-Lobeliaceae.]. St. Petersburg, Nauka Publ., 1991. 349.
2. Plant resources of Russia and neighboring countries. Part 1. Family Lycopodiaceae – Ephedraceae. Part 2. Additions to volumes 1-7 of the handbook. St. Petersburg, Mir I Sem'yaa-95 Publ., 1996. 560.
3. Chemesova I.I. Flavonoids of species of the genus *Scutellaria* L. *Plant resources*, 1993, 29/2, 89-99.
4. Shang X., He X., He X., Li M., Zhang R., Fan P., Zhang Q., Jia Z. The genus *Scutellaria* an ethnopharmacological and phytochemical review. *Journal Ethnopharmacology*, 2010, 128/2, 279-313. DOI: 10.1016/j.jep.2010.01.006
5. Sripathi R., Ravi S. Ethnopharmacology, Phytoconstituents, Essential Oil Composition and Biological Activities of the genus *Scutellaria*. *Journal of Pharmaceutical Science and Research*, 2017, 9/3, 275-287.
6. Karimov A.M., Botirov E.Kh. Structural Diversity and State of Knowledge of Flavonoids of the *Scutellaria* L. Genus. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2017, 43/7, 691–711. DOI: 10.1134/S1068162017070068
7. Shen J., Li P., Liu Sh., Liu Q., Li Y., Sun Y., He Ch., Xiao P. Traditional uses, ten-years research progress on phytochemistry and pharmacology, and clinical studies of the genus *Scutellaria*. *Journal Ethnopharmacology*, 2021, 265, 113198. DOI: 10.1016/j.jep.2020.113198
8. Karimov A.M., Botirov E.H., Mamatkhonov A.U., Sagdullaev Sh.Sh. Flavonoids of plants of the genus *Scutellaria* L. Tashkent: Fan va texnologiya Publ., 2016, 180.
9. Olennikov D.N., Chirikova N.K., Tankhaeva L.M. Phenolic compounds of the Baikal skullcap (*Scutellaria baicalensis* Georgi). *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2010, 36/7, 816-824. DOI:10.1134/S1068162010070046
10. Litvinenko V.I., Popova T.P., Volovik V.G., Goldberg E.D., Dygai A.M., Suslov N.I. Phytochemistry and pharmacological properties of preparations of the Baikal skullcap. Kharkiv. 2007, 763.
11. Malikov V.M., Yuldashev M.P. Phenolic Compounds of Plants of the *Scutellaria* Genus. Distribution, Structure, and Properties. *Chemistry of Natural Compounds*, 2002, 38, 473–519.
12. Liu H., Ye F., Sun Q., Liang H., Li Ch., Li S., Lu R., Huang B., Tan W., Lai L. *Scutellaria baicalensis* extract and baicalein inhibit replication of SARS-CoV-2 and its 3C-like protease in vitro. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 2021, 36/1, 497-503. DOI: 10.1080/14756366.2021.1873977
13. Li-Weber M. New therapeutic aspects of flavones: the anticancer properties of *Scutellaria* and its main active constituents wogonin, baicalein and baicalin. *Cancer Treatment Reviews*, 2009, 35/1, 57-68. DOI: 10.1016/j.ctrv.2008.09.005
14. Parajuli P., Joshee N., Rimando A., Mittal S., Yadav A. K. In vitro antitumor mechanisms of various *Scutellaria* extracts and constituent flavonoids. *Planta Medica*, 2009, 75/1, 41-48. DOI: 10.1055/s-0028-1088364
15. Park H.G., Yoon S.Y., Cho, J.Y., Lee G.S., Choi J.H., Shin C.Y., Son K.H., Lee Y.S., Kim W.K., Ryu J.H., Ko K.H., Cheong J.H. Anticonvulsant effect of wogonin isolated from *Scutellaria baicalensis*. *European Journal of Pharmacology*, 2007, 574/2-3, 112–119. DOI: 10.1016/j.ejphar.2007.07.011
16. Wozniak D., Dryś A., Matkowski A. Antiradical and antioxidant activity of flavones from *Scutellaria baicalensis* radix. *Natural Product Research*, 2015, 29/16, 1567-1570. DOI: 10.1080/14786419.2014.983920
17. Yu J.Q., Liu H.B., Lei J.C., Tan W.J., Hu X.M., Zou G.L. Antitumor activity of chloroform fraction of *Scutellaria barbata* and its active constituents. *Phytotherapy Research*, 2007, 21/9, 817–822. DOI: 10.1002/ptr.2062
18. Su Y.L., Huang L., Chen Z.Y. [Isolation and elucidation of antioxidant constituents from acetone extract in root of *Scutellaria rehderiana*]. *China J. Chinese Material Medicine*, 2004, 29, 863-866.
19. Chemesova I.I., Iinuma M., Budantsev A.L. Investigation of the flavonoid composition of *Scutellaria adenostegia*. *Chemistry of Natural Compounds*, 1993, 29, 133–134.
20. Karimov A.M., Yuldashev M.P., Batirov E.H., Flavonoids of *Scutellaria adenostegia* Briq. *Chemistry of vegetable raw materials*. 2015, 1, 63–68.
21. Ergasheva Sh.A., Mamatkhonova M.A., Nabiev A., Karimov A.M., Khalilov R.M., Mamatkhonov A.U. Development of the flow chart for obtaining and studying the antihypoxic activity of dry extracts from the aerial part of *Scutellaria adenostegia* herbs. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2021, 55/6, 580-584.

## INFLUENCE OF LIPOLYTIC ENZYMES ON THE FRACTIONAL COMPOSITION OF WHEAT ALCOHOL

Bobir S. KAYUMOV (*khayumov90@gmail.com*)  
Saida Sh. KHAKIMOVA (*saidakhakimova81@gmail.com*)  
Khasan T. KHASANOV (*xas.tyr@rambler.ru*)  
Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan

*The purpose of this work is to study the influence of lipolytic enzymes on the fermentation activity and fractional composition of alcohol by the yeast Saccharomyces cerevisiae during alcoholic fermentation. Lipolytic enzymes, intensifying the fermentation process and increasing the yield of the target product, have a positive effect on the physiological activity of yeast cells. Hydrolysis of carboxylic acid esters also occurs due to the hydrolase activity of lipases. In the presence of exogenous lipases, hydrolysis of lipids occurs due to the hydrolytic activity of lipases and the fractional composition of alcohol changes. The content of esters is reduced by 9%, fusel oils by 10% and isopropanol by 7-8%.*

Keywords: lipase, plant, rice, yeast, alcoholic, fermentation

## ВЛИЯНИЕ ЛИПОЛИТИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ НА ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ ПШЕНИЧНОГО СПИРТА

Бобир С. КАЙУМОВ (*khayumov90@gmail.com*)  
Саида Ш. ХАКИМОВА (*saidakhakimova81@gmail.com*)  
Хасан Т. ХАСАНОВ (*xas.tyr@rambler.ru*)  
Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

*Целью настоящей работы является исследование влияния липолитических ферментов на бродительную активность и фракционный состав спирта дрожжами Saccharomyces cerevisiae во время спиртового брожения. Липолитические ферменты, интенсифицируя процесс брожения и увеличивая выход целевого продукта, положительно влияют на физиологическую активность дрожжевых клеток. Происходит также гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот, за счет гидролазной активности липаз. В присутствии экзогенных липаз происходит гидролиз липидов, за счет гидролазной активности липаз и изменяется фракционный состав спирта. Содержание сложных эфиров уменьшается на 9 %, сивушных масел на 10 % и изопропанола на 7-8 %.*

Ключевые слова: липаза, растительная, рисовая мука, дрожжи, спиртовые, брожение

## LIPOLITIK FERMENTLARNING BUG'DOY SRIRTINI FRAKTSION TARKIBIGA TA'SIRI

Bobir S. KAYUMOV (*khayumov90@gmail.com*)  
Saida Sh. KHAKIMOVA (*saidakhakimova81@gmail.com*)  
Khasan T. KHASANOV (*xas.tyr@rambler.ru*)  
Toshkent kimyo-texnologiya instituti, Tashkent, O'zbekiston O'zbekiston

*Ushbu ishning maqsadi spirtli bij'ish jarayonida Saccharomyces cerevisiae achitqisining faolligiga va spirtning fraksiyon tarkibiga lipolitik fermentlarning ta'sirini o'rganishdir. Lipolitik fermentlar, fermentatsiya jarayonini tazlashiradi va maqsadli mahsulotning hosildorligini oshiradi, achitqi hujayralarining fiziologik faolligiga ijobiy ta'sir ko'rsatadi. Murakkab efirlarning gidrolizi lipazalarning gidrolitik faolligi tufayli ham sodir bo'ladi. Ekzogen lipazalar ishtirokida lipidlarning gidrolizi lipazalarning gidrolitik faolligi yuz beradi va spirtlarni fraksiyon tarkibi o'zgarishi sodir bo'ladi. Efirlarning tarkibi 9% ga, sivuxa moylari 10% ga va izopropanol 7-8% ga kamayadi.*

Kalit so'zlar: lipaza, guruch murtagi, achitqi, spirtli, fermentatsiya

DOI: 10.34920/cce2023410

### Введение

В настоящее время при переработке растительного сырья для получения пищевых продуктов широко применяются гидролитические ферменты микробного происхождения [1-4].

В производстве спирта из зернового сырья в основном используются амилолитические, цитолитические и протеолитические ферменты [5-7]. Проводятся также исследовательские работы по использованию других гидролитических ферментов для обогащения сбраживаемого суслу с питательными веществами для дрожжей [8].

В этой связи биотрансформация высоко-

комолекулярных соединений зерна рассматривается параллельно с углублением исследований по широкому использованию гидролитических ферментов [9, 10].

Различают экзогенное и эндогенное питание спиртовых дрожжей. При экзогенном питании питательные вещества поступают в дрожжевую клетку из внешней среды, при эндогенном дрожжи используют (в основном при голодании) свои резервные вещества: гликоген, трегалозу, липиды, азотистые соединения [11, 12].

Во время приготовления сбраживаемого суслу из зерновых культур резервные вещества крахмал, белки и других органические

вещества расщепляются гидролитическими ферментами.

В качестве источника протеазы использовали протеолитический ферментный препарат Пролайв BS Ликвид. В качестве источника фитазы применяли ферментный препарат Кингфос. В качестве амилолитических ферментов используются Термамил SC, Термалаза 800L, Алфамил 2500 L, Сансупер 360 L и др. [13-15].

Липолитические ферменты (липазы) — группа ферментов, катализирующие реакции гидролитического расщепления жиров с образованием моно- и диглицеридов и свободных жирных кислот, при этом наибольшее сродство фермент проявляет к эфирным связям, расположенным на внешней части молекулы триглицерида [16]. Они также могут катализировать другие реакции, такие как этерификация, переэтерификация, ацидолиз, алкоголиз и аминолиз [17-20].

В зависимости от типа субстратов липазы способны катализировать ацидолиз (он включает сложный эфир и карбоновую кислоту), алкоголиз (он включает сложный эфир и спирт), аминолиз (сложный эфир может реагировать с амином) и переэтерификацию (где две ацильные группы обмениваются между двумя сложными эфирами) [17].

Известно, что органические кислоты имеют важное значение в метаболизме углерода, энергетическом обмене микроорганизмов, синтетических и диссимиляционных процессах. Использование кислот жирного ряда в качестве источника углерода зависит от вида и расы дрожжей, концентрации кислоты, длины ее углеродной цепи и степени электролитической диссоциации [21].

Целью данной работы являлось исследование влияния липолитических ферментов на динамику роста дрожжевых культур и на образование вторичных продуктов во время спиртового брожения.

### Методы исследования

В работе использовали липолитические ферменты из рисовой мучки.

*Состав бродящей среды.* В лабораторных условиях модельная бродящая смесь состояла из следующих компонентов: мальтоза - 14%,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  - 0,3%,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - 0,5%, pH 5,5.

В отдельных экспериментах процесс брожения осуществляли с использованием осажаренного зернового суслу полученного из Янгиюльского завода «Биохим».

Определение продуктов гидролиза липидов. Из бродящей смеси отбирают пробы по 0,25 мл и добавляют 1 мл 0,1 М HCl в этаноле и 5 мл гексана. Смесь тщательно встряхивают и после расслаивания из верхней части отбирают 1 мл пробы, вносят 3 мл цветного реагента Родамина 6Ж и измеряют оптическую плотность при 515 нм. По калибровочной кривой определяют содержание жирной кислоты [22].

*Определение дрожжевой биомассы.* Дрожжевую биомассу отделяли фильтрованием. Заранее высушенный и взвешенный (в течение 1-2 ч при 90-100 °C) бумажный фильтр помещают в воронку и фильтруют через него 10 мл культуры. Осадок на фильтре многократно промывают подкисленной дистиллированной водой. Затем фильтр с осадком клеток помещают в сушильный шкаф, высушивают в течение 1-2 ч при температуре 90-100 °C и взвешивают с точностью до 0,0001г. [23].

*Определение содержания спирта.* Вначале бражку подвергают перегонке на перегонном установке. Мерную колбу вместимостью 100 мл заполняют бражкой и доводят до метки при 20 °C. Содержимое колбы переносят в перегонную колбу на 250-300 мл без потерь. В качестве приемника используют мерную колбу вместимостью 100 мл, в которую предварительно наливают 10-15 мл воды. Патрубок, после холодильника, погружают в воду и приступают к перегонке. Для уменьшения потерь спирта приемную колбу помещают в баню со льдом. Перегонку производят со скоростью 3,5-4,5 мл/мин. Перегонку прекращают, когда мерная колба заполнится дистиллятом на  $\frac{3}{4}$  объема. После этого прекращают подогрев содержимого перегонной колбы и приемную колбу доводят дистиллированной водой при 20 °C. Мерную колбу вместимостью 100 мл заполняют бражкой и доводят до метки при 20 °C. Содержимое мерной колбы тщательно перемешивают, определяют плотность дистиллята пикнометром и находят содержание спирта в бражке (в об.%) по таблице [24].

*Определение состава спиртов.* Образцы спирта сырца были проанализи-

рованы с использованием газового хроматографа Agilent 7890, соединенного со спектрофотометром 5975 CinertXLEI/CIMSD.

### Результаты и обсуждение

В процессе сбраживания осахаренного суслу наряду с этиловым спиртом идет образование побочных продуктов (эферы, высшие спирты, альдегиды, органические кислоты и другие соединения, называемые примесями спирта). Их качественный и количественный состав сказывается на качестве готового продукта – пищевого этилового спирта. Образование вторичных продуктов зависит от качества основного сырья и вспомогательных материалов, параметров и режимов технологического процесса, а также расы используемых дрожжей [25-27].

Для нормального метаболизма дрожжевых клеток необходимо содержание в питательной среде всех веществ, а также необходимы условия, исключающие стрессовые воздействия, вызываемые температурами, высокими концентрациями углеводов и этанола [28].

Повышение бродительной активности дрожжей может быть достигнуто применением сбалансированного состава питательной среды [29].

Роль липолитических ферментов в процессе переработки зерна на спирт заключается в превращении липидов в жирные кислоты, моно- и диглицериды, а также глицерин.

Следует отметить, что органические кислоты имеют важное значение в метаболизме углерода, энергетическом обмене микроорганизмов, синтетических и диссимиляционных процессах.

Жирные кислоты со средней длиной углеродной цепи (от C<sub>6</sub> до C<sub>10</sub>) в меньшей мере потребляются дрожжами и при очень низ-

ких концентрациях в среде (0,02—0,05%). Более высокие концентрации их подавляют развитие дрожжей. Жирные кислоты с 12—17 атомами углерода в молекуле потребляются избирательно в зависимости от рода и вида дрожжей [30].

В присутствии масляной и капроновой кислот процесс образования высших спиртов в значительной мере блокируется независимо от расы дрожжей.

Испытуемая нами липаза из рисовой муки максимально проявляется при pH 7,5 и 8,0, но сохраняется в диапазоне pH от 4,0 до 9,0. Оптимальная температура действия 37 °С, фермент стабилен до 40 °С. Фермент гидролизует оливковое масло, масло рисовых отрубей и кокосовое масло, а также синтетические триацилглицерин и триолеин. Фермент катализирует гидролиз короткоцепочечной сложноэфирной связи быстрее, чем длинноцепочечной.

Во время спиртового брожения липолитические ферменты также могут гидролизовать липиды за счет гидролазной активности, а также образовывать эфиры жирных кислот со спиртами за счет синтетазных свойств.

Исследовано влияние липолитических ферментов на динамику роста дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* во время спиртового брожения и на образование вторичных продуктов. В результате установлено, что липолитические ферменты влияют на рост дрожжей и на образование вторичных продуктов.

В таблице 1 приведены результаты влияния липазы из рисовой муки на накопление биомассы во время спиртового брожения на модельных системах.

Из представленных данных видно, что в отсутствие липазы (контрольный вариант) за 72-часовой период брожения содержание биомассы составляет 0,15 мг/мл. В присутствии липазы из рисовой муки накопление биомассы со-

Таблица 1

Накопление содержания биомассы (мг/мл) при брожении в присутствии липазы

Условие	Время брожения, час.						
	0	12	24	36	48	60	72
В отсутствие липазы	0	0,4	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
В присутствии липазы	0	0,6	252	3,6	3,8	4,2	4,3

Состав среды: мальтоза - 14%; KН<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> -0,3%; MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 0,5%; рисовая мука- 5%; pH 5,5.



Таблица 2

Накопление этанола (об.%) во время брожения в присутствии липазы

Условие	Время брожения, час.						
	0	12	24	36	48	60	72
В отсутствие липазы	0	0,4	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
В присутствии липазы	0	0,6	252	3,6	3,8	4,2	4,3

Таблица 3

Влияние липаз из рисовой муки на химический состав спирта  
 (содержание продуктов мг/л)

Состав	Контроль	Липаза из рисовой муки
Альдегиды	15,2117	10,9073
Эфиры	6,7643	6,1529
Сычушные масла	253,3613	227,8159
Изопропанол	0,3389	0,3139

ставляет 6,1 мг/мл.

При этом образование этанола также увеличивается в присутствии липаз из рисовой муки.

В таблице 2 приведены данные влияния липазы из рисовой муки на накопление этанола во время брожения. Из представленных данных видно, что липолитический фермент влияет на ход спиртового брожения.

В присутствии рисовой муки процесс брожения интенсифицируются и содержание спирта в бродящей среде достигает 4,3% против 1,2% контрольного.

Во время спиртового брожения в присутствии липаз происходит также гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот и это влияет на образование вторичных продуктов. Результаты экспериментальных данных приведены в таблице 3.

Из представленных данных видно, что содержание сложных эфиров уменьшается на 9%, сычушных масел на 10 % и изопропанола на 7-8 %.

Таким образом, результаты исследова-

ний показывают важную роль ферментов липолитического комплекса в процессе спиртового брожения и дрожжегенерации. Воздействие липаз на липиды зернового суслу повышает эффективность его гидролиза, обогащает среду жирными кислотами, что способствует в конечном счёте повышению физиологической активности дрожжевых клеток, интенсификации процесса брожения и увеличению выхода целевого продукта.

**Заключение**

Липолитические ферменты, интенсифицируя процесс брожения и увеличивая выход целевого продукта, положительно влияют на физиологическую активность дрожжевых клеток. Происходит также гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот, за счет гидролазной активности липаз. В присутствии экзогенных липаз происходит гидролиз липидов, за счет гидролазной активности липаз и изменяется фракционный состав спирта. Содержание сложных эфиров уменьшается на 9%, сычушных масел на 10% и изопропанола на 7-8%.

REFERENCES

- Whitehurst R.J., Oort M. Enzymes in Food Technology. Sheffield Academic Press, CRC Press, Sheffield, UK, 2002. (Russ. ed. Uaytxersta R.D, Oorta M. *Fermenty v pishvoy promyshlennosti*. SPb, Professiya Publ., 2014, 405).
- Rimareva L.V. Mikrobnyye fermentnyye preparaty v spirtovom proizvodstve [Microbial enzyme preparations in alcohol production]. *Proizvodstvo spirta i likerovodochnykh izdeliy*, 2002, 4, 27-31.
- Yano Sh. Enzymatic Saccharification and Fermentation Technology for Ethanol Production from Woody Biomass. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2015, 58/3, 128-134. DOI:10.1627/jpi.58.128
- Yakovleva S.F., Yakovlev A.N., Korneeva O.S. Polucheniye etilovogo spirta iz rzhi s ispol'zovaniem mult'tienzimnoy kompozitsii [Production of ethyl alcohol from rye using a multi-enzyme composition]. *Biotekhnologiya*, 2011, 6, 63-69.
- Rimareva L.V., Serba E.M., Overchenko M.B., Shelekhova N.V., Ignatova N.I, Pavlov A.A. Enzyme complexes for activating yeast generation and ethanol fermentation. *Foods and Raw Materials*, 2022, 10/1,127-136.

6. Caspeta L, Coronel J, Montesde Oca A, Abarca E, González L, Martínez A. Engineering high-gravity fermentations for ethanol production at elevated temperature with *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology and Bioengineering*. 2019, 116/10, 2587–2597. DOI: 10.1002/bit.27103.
7. Shuster K., Vaynfurtner F., Narsiss L. *Tekhnologiya soloda* [Malt technology]. M., Pishhevaya promishlennost, 1980, 342.
8. Vostrikov S.V., Yakovlev A.N., Bushin M.A. Vliyaniye sbalansirovannogo sostava zernovogo susla na protsess biosinteza drozhzhevoy biomassy [The influence of a balanced composition of grain wort on the process of biosynthesis of yeast biomass]. *Proizvodstvo spirta i likerovodochnykh izdeliy*, 2006, 2, 32-33.
9. Yakovlev A.N., Agafonov G.V., Yakovleva S.F., Alekseeva N.I. i dr. Vliyaniye multienzimnoy kompozitsii na protsess brozheniya rzhanogo susla [The influence of a multi-enzyme composition on the fermentation process of rye wort]. *Proizvodstvo spirta i likerovodochnykh izdeliy*, 2013, 3, 26–28.
10. Sotnikov V.A., Marchenko V.V., Gamayurova V.S. Ispolzovaniye polifosfatov tekhnologii nizkotemperaturnogo razvarivaniya krakhalistogo syrya pri proizvodstve spirta [The use of polyphosphates in the technology of low-temperature boiling of starchy raw materials in the production of alcohol]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2003, 2, 180-187.
11. Rimareva L.V., Overchenko M.B., Ignatova N.I., Abramova I.I. Teoreticheskiye i prakticheskiye osnovy fermentativnogo kataliza polimerov zernovogo syrya v spirtovom proizvodstve [Theoretical and practical foundations of enzymatic catalysis of polymers of grain raw materials in alcohol production]. *Proizvodstvo spirta i likerovodochnykh izdeliy*, 2008, 3, 4-9.
12. Polyakov V.A., Serba E.M., Overchenko M.B., Ignatova N.I. The effect of a complex phytase-containing enzyme preparation on the process of rye wort fermentation. *Food and Raw Materials*. 2019, 7/2, 221–228.
13. Khasselbek G., Plokhov A.Yu., Sakharov Yu.V. Primeneniye fermentnykh preparatov firmy «Erbsle Gayzenxaym» v spirtovoy promyshlennosti [The use of enzyme preparations from “Erbsle Geisenheim” in the alcohol industry]. *Proizvodstvo spirta i likerovodochnykh izdeliy*, 2002, 3, 22-23.
14. Chechnev R.V., Andrienko T.V. Novozaymy – podvodya itogi [NovoZymes – summing up]. *Proizvodstvo spirta i likerovodochnykh izdeliy*, 2006, 2, 29-30.
15. Polyakov V.A., Rimareva L.V., Ksandopulo G.B. Perspektivniye biotekhnologicheskiye protsessy dlya spirtovoy promyshlennosti [Promising biotechnological processes for the alcohol industry]. *Proizvodstvo spirta i likerovodochnykh izdeliy*, 2002, 1, 6-8.
16. Gupta R., Rathi P., Bradoo S. Lipase mediated upgradation of dietary fats and oils. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2003, 43/6, 635-644. DOI: 10.1080/10408690390251147
17. Marlot C, Langrand G., Triantaphylides C., Baratti J. Ester synthesis in organic solvent catalyzed by lipases immobilized on hydrophilic supports. *Biotechnology Letters*. 1985, 7/9, 647-650.
18. da Cruz S.H., Cilli E.M., Ernandes J.R. Structural complexity of the nitrogen source and influence of yeast growth and fermentation. *J. Inst. Brew.* 2002, 108/1, 54-61. DOI:10.1002/j.2050-0416.2002.tb00124.x
19. Borrelli G.M., Trono D. Recombinant lipases and phospholipases and their use as biocatalysts for industrial applications. *Int J Mol Sci*. 2015, 16/9, 774-840. DOI: 10.3390/ijms160920774
20. Pszczola D.E. Lipases and their industrial applications. *Food Technol*. 2001, 55, 54–64.
21. Viegas C.A., et al. Inhibition of yeast growth by octanoic and decanoic acids produced during ethanolic fermentation. *Applied and Environmental Microbiology*. 1989, 55/1, 21–28.
22. Anderson M.M., McCarty R.E. Rapid and sensitive assay for free fatty acids using rhodamine 6G. *Anal. Biochem.*, 1972, 45, 260-270.
23. Egorov N.S. *Rukovodstvo k prakticheskim zanyatiyam po mikrobiologii*. [Guide to practical lessons in microbiology]. 3-e izdaniye. Moscow, Moscow University Publishing House, 1995, 129-132.
24. Poligalina G.V. *Tekhnokhimicheskiy kontrol spirtovogo i likerovodochnogo proizvodstva* [Technochemical control of alcohol and liquor production]. Moscow, Kolos Publ., 1999, 85-88.
25. Vostrikov S.V., Malseva O.Yu., Fedorova E.V. Dinamika nakopleniya primesey etilovogo spirta pri sbrajivaniy razlichnix vidov susla [Dynamics of accumulation of ethyl alcohol impurities during the fermentation of various types of wort]. *Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya*, 1999, 1, 19-21.
26. Liu P., Ivanova-Petropulos V., Duan C., Yan G. Effect of unsaturated fatty acids on intrametabolites and aroma compounds of *Saccharomyces cerevisiae* in wine fermentation. *Foods*, 2021, 10/2, 277. DOI: 10.3390/foods10020277
27. Rimareva L.V., Makeev D.M., Ustinnikov B.A. Vliyaniye proteoliticheskikh fermentov na vykhod spirta [Effect of proteolytic enzymes on alcohol yield]. *Pishchevaya promyshlennost'*, 1993, 2, 29-30.
28. Killian E., Ough C.S. Fermentation esters – formation and retention as affected by fermentation temperature. *American Journal of Enology and Viticulture*, 1979, 30, 301–305.
29. Vostrikov S.V., Yakovlev A.N., Bushin M.A. Vliyaniye sbalansirovannogo sostava zernovogo susla na protsess biosinteza drozhzhevoy biomassy [The influence of a balanced composition of grain wort on the process of biosynthesis of yeast biomass]. *Proizvodstvo spirta i likerovodochnykh izdeliy*, 2006, 2, 32-33.
30. Csutoras Cs., Bakos-Barczi N., Burkus B. Medium chain fatty acids and fatty acid esters as potential markers of alcoholic fermentation of white wines. *Acta Alimentaria*, 2022, 51/1, 33–42.

## STUDY OF REACTIVE DISTILLATION EQUIPMENT FOR ETHERIFICATION PROCESS

Abbos ELMANOV<sup>1</sup> (abbos.tktishf@gmail.com)  
Abdulaziz BAKHTIYOROV<sup>1</sup> (abdubakh04@gmail.com)  
Adham NORKOBILOV<sup>1</sup> (adham.norkobilov@gmail.com)  
Olimjon MAKSUDOV<sup>2</sup> (olimjonmaksudov5@gmail.com)  
Orifjon ZARIPOV<sup>2</sup> (zoripoff@gmail.com)

<sup>1</sup>Shakhrisabz branch of the Tashkent Institute of Chemical Technology, Shakhrisabz, Uzbekistan

<sup>2</sup>Tashkent State Technical University, Tashkent, Uzbekistan

The purpose of this work is to study the chemical technological processes for etherification processes, and the reactive distillation unit, which carries out the reaction and separation process in one device, was chosen as the object of research. A reactive distillation system is examined to produce for the production of Ethyl Acetate (EtAc) via etherification of acetic acid (HAc) with ethanol. Optimization methods using sensitivity analysis are also conducted. Calculation of vapor liquid equilibrium of the mixture system is done using UNIFAC model. Heat integration from the distillate stream of the column to the acid feed stream and from bottom stream of the column to the ethanol stream with the purpose of saving reboiler duty of the reactive distillation column, which enhances the energy savings (at least 5%) of this process. The feasibility of the reactive distillation (RD) for EtAc production process was evaluated by rigorous simulation and optimization using the Aspen Plus software package. The effects of several designs and operating variables were also investigated for the proposed design.

**Keywords:** etherification, ethyl acetate, reactive distillation, aspen plus, unifac, modeling, heat integration

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКТИВНО-ДИСТИЛЛЯЦИОННОГО УСТРОЙСТВА ДЛЯ ПРОЦЕССА ЭТЕРИФИКАЦИИ

Аббос ЭЛМАНОВ<sup>1</sup> (abbos.tktishf@gmail.com)  
Абдулазиз БФХТИЁРОВ<sup>1</sup> (abdubakh04@gmail.com)  
Аҳҳам ННОРКОБИЛОВ<sup>1</sup> (adham.norkobilov@gmail.com)  
Олимжон МАКСУДОВ<sup>2</sup> (olimjonmaksudov5@gmail.com)  
Орифжон ЗАРИПОВ<sup>2</sup> (zoripoff@gmail.com)

<sup>1</sup>Шахрисабзский филиал Ташкентского химико-технологического института, Шахрисабз, Узбекистан

<sup>2</sup>Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, Узбекистан

Целью данной работы является изучение химико-технологических процессов для процессов этерификации, и в качестве объекта исследования была выбрана реакционно-ректификационная установка, осуществляющая реакцию и процесс разделения в одном аппарате. Исследована система реактивной дистилляции для получения этилацетата (EtAc) путем этерификации уксусной кислоты (HAc) этанолом. Также проводятся методы оптимизации с использованием анализа чувствительности. Расчет парожидкостного равновесия смешанной системы выполнен с использованием модели UNIFAC. Интеграция тепла из дистиллятного потока колонны в поток исходной кислоты и из кубового потока колонны в поток этанола с целью экономии ребоилерной нагрузки реакционно-ректификационной колонны, что повышает энергосбережение (не менее 5%) этот процесс. Возможность использования реактивной дистилляции (RD) для процесса производства EtAc была оценена путем тщательного моделирования и оптимизации с использованием программного пакета Aspen Plus. Эффекты нескольких конструкций и рабочих переменных также были исследованы для предлагаемой конструкции.

## ETERIFIKATSIYA JARAYONI UCHUN REAKTIV DISTILYATSIYA QURILMASINI TADQIQ QILISH

Abbos ELMANOV<sup>1</sup> (abbos.tktishf@gmail.com)  
Abdulaziz BAKHTIYOROV<sup>1</sup> (abdubakh04@gmail.com)  
Adham NORKOBILOV<sup>1</sup> (adham.norkobilov@gmail.com)  
Olimjon MAKSUDOV<sup>2</sup> (olimjonmaksudov5@gmail.com)  
Orifjon ZARIPOV<sup>2</sup> (zoripoff@gmail.com)

<sup>1</sup>Toshkent kimyo-texnologiya instituti Shahrisabz filiali, Shahrisabz, O'zbekiston

<sup>2</sup>Toshkent Davlat Texnika Universitet, Toshkent, O'zbekiston

Ushbu ishdan maqsad eterifikatsiya jarayonlari uchun kimyoviy texnologik jarayonlarni o'rganish bo'lib, reaksiya va ajratish jarayoni bir qurilmada olib boriluvchi reaktiv distilyatsiya qurilmasi tadqiqot obyekti sifatida tanlab olindi. Sirka kislotasini (HAc) etanol bilan eterifikatsiyalash orqali etil atsetat (EtAc) ishlab chiqarish uchun reaktiv distillash tizimi o'rganildi. Sezgirlik tahlilidan foydalangan holda optimallashtirish usullari ham o'tkaziladi. Aralash tizimining bug'-suyuqlik muvozanatini hisoblash UNIFAC modeli yordamida amalga oshirildi. Qaynatgichdagi (reboylar) energiya yuklamasini tejash (kamida 5%) maqsadida distilyat oqimidan kislota oqimiga, kub qoldig'i oqimidan esa etanol oqimiga issiqlik integratsiyasi amalga oshirildi. EtAc ishlab chiqarish jarayoni uchun reaktiv distilyatoridan (RD) foydalanish maqsadga muvofiqligi Aspen Plus dasturiy ta'minot to'plamidan foydalangan holda modellashtirish va optimallashtirish orqali baholandi. Taklif etilgan loyiha uchun jarayon va parametrlarning ta'siri ham o'rganildi.

**Kalit so'zlar:** eterifikatsiya, etil atsetat, reaktiv distillash, aspen plus, unifac, modellashtirish, issiqlik integratsiyasi

DOI: 10.34920/cce2023411

### KIRISH

Etil atsetat (EtAc) laklar va sirt qoplamali qatronlar ishlab chiqarish uchun keng qo'llaniladi, dunyoda yillik ishlab chiqarish quvvati 3 million tonnadan ortiq [1]. EtAc asosan sirka kislotasi

(HAc) va etanol (EtOH) eterifikatsiyasi orqali ishlab chiqariladi. Odatda an'anaviy eterifikatsiya jarayoni xom ashyoning past konversiyasiga ega bo'lib, taxminan 65 foizni tashkil etadi. Bundan tashqari, ushbu an'anaviy jarayonlarda EtAc ni mahsulot sifatida tozalash yuqori energiya talab

etadi [2]. Reaksiyaga kirishuvchi moddalar va reaksiya mahsulotlari aralashmasi asosida to'rtta azeotrop xossasi mavjud bo'lgan tizim hosil bo'ladi (1-jadval). Ushbu azeotrop tizimlar sababli issiqxona gazlari miqdori ortadi. Ushbu ishda EtAc moddasini mahsulot sifatida ishlab chiqarish uchun qo'llaniladigan jarayonlarning texnik-iqtisodiy qiyosiy tahlillari o'rganilgan bo'lib, bunda uglerod gazlar emissiyasi ham hisobga olingan. Sanoat yillik global issiqxona gazlari emissiyasining uchdan bir qismini ishlab chiqarganligi sababli, ishlab chiqarish jarayonlarini loyihalashda bunday gazlar emissiyasini inobatga olish va ularni imkoniyat darajasida kamroq chiqindi sifatida chiqarish talab etiladi [3]. Kimyo sanoatida ekologik jihatdan barqaror va toza ishlab chiqarishga jarayonni intensivlashtirish orqali erishish mumkin [4]. Jarayonni intensivlashtirish usullariga ko'p funktsiyali reaktorlar [5], gibrid ajratish jarayonlari [6], muqobil energiya manbalari [7] va shu kabi boshqa texnologiyalar kiradi. An'anaviy reaktor va haydash kolonnasidan iborat ishlab chiqarish jarayoni bilan bir qatorda Reaktiv distillash (RD) usuli ham mavjud bo'lib, Reaktiv distillash (RD) jarayonlari efirlar, shu jumladan atsetatlar ishlab chiqarish uchun ham sanoat miqyosida keng qo'llaniladigan ko'p funktsiyali texnologiyalar sirasiga kiradi [8].

Etil atsetat ishlab chiqarishda reaksiya jarayonida hosil bo'lgan suv (shuningdek, xomashyo sifatida ishlatiladigan 90% spirt) doimiy ravishda ajratib olinadi. Tanlangan shartlar etil spirtiga qaraganda qimmatroq bo'lgan sirka kislotasining maksimal konversiyasini ta'minlaydi.

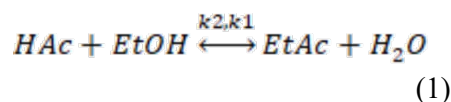
Reaktiv distillash uskunasi etanol va sirka kislotasi ishtirokidagi reaksiya unumining yuqori darajasiga erishish uchun reaksiya muvozanatini yengib o'tishga imkon beradi. O'z navbatida, distillash va reaksiya zonalari bilan ajratishning kombinatsiyasi bug'-suyuqlik muvozanatini o'rnatish jarayonida massa almashinish tezligi va kimyoviy kinetikaga ta'sir qiluvchi murakkab uzviy ta'sirlarga olib keladi. Ushbu o'zaro ta'sirlar jarayon dinamikasida murakkab bo'lgan nochiziqilik va murakkabliklarga sabab bo'ladi. Bu, o'z navbatida, ushbu tizimlarni loyihalashda katta qiyinchilik tug'diradi [9]. Jarayonlarni modellashtirish, loyihalash va optimal yechim ishlab chiqishda energiya sarfini tahlil qilish muhim bo'lib, bu o'z navbatida atmosferaga chiqayotgan uglerod gazlarini kamaytirish va bu orqali global isishga bo'lgan

salbiy ta'sirni qisqartirish ham muhim ahamiyat kasb etadi [10, 11].

Ushbu tadqiqotda etil atsetat ishlab chiqarish uchun uzluksiz ravishda ishlaydigan reaktiv distillash kolonnasining modeli o'rganilgan bo'lib, muvozanat cheklovlarini yengib o'tish, yuqori ko'rsatkichli ajratish natijalari, jarayon harajatlarini kamaytirish va zavod harajatlarini qisqartirish kabi natijalar ushbu tadqiqot natijalari sifatida keltirib o'tilgan.

### Materiallar va metodlar

*Jarayon tavsifi.* Etanolning sirka kislotasi bilan ta'sirlashuvi natijasida etil atsetat va hosil suv bo'ladi. Reaktiv distillash qurilmasida hosil bo'ladigan ushbu qaytar reaksiya quyidagicha ifodalanadi [12]:



$$k_1 = 4619.43 \exp\left(\frac{-60500}{RT}\right) \quad (2)$$

$$k_2 = 3317.28 \exp\left(\frac{-53740}{RT}\right) \quad (3)$$

Bu yerda,  $k_1$  va  $k_2$  – reaksiya tezligini ifodalovchi qiymatlar bo'lib, ushbu qiymatlar reaksiya jarayoni natijasida Calvar va boshqalar tomonidan olingan [12].

Modellashtirish va kompyuter dasturlari (Aspen Plus) yordamida jarayonlarni tahlil qilish usullaridan foydalanib reaktiv distillash qurilmasida etil atsetat olish jarayoni o'rganildi. Bunda etil atsetatni sanoat mahsuloti sifatidagi tozaligini imkon qadar yuqori darajada olish maqsad qilib qo'yildi. Ushbu maqsadga erishish uchun avvalgi chop etilgan ishlarimizda o'rganilgan reaktiv distillash qurilmasi va modellashtirish usullaridan ham foydalanildi [8, 6, 3]. Avvalgi tadqiqot ishlarida asosan bir turdagi reaktiv distillash qurilmasining o'zi ishlashi bo'yicha jarayonlar ko'rilgan bo'lsa, ushbu ishda reaksiya qatlami turlicha bo'lgan jarayonlar ham ko'rib o'tilgan.

Noideal tizimni hisobga olgan holda termodinamik holatlarni hisoblash uchun UNIFAC tizimidan foydalanildi. UNIFAC modeli tizimdagi har bir tur uchun faollik koeffitsientini ikkita komponentga, ya'ni kombinatorik ( $\ln\gamma_i^c$ ) va qoldiq

( $lny_i^r$ ) komponentlarga ajratadi. Bunda, qoldiq komponent aralashmadagi guruhlarining o'zaro ta'sirini hisobga olish uchun mo'ljallangan qoldiq ulush bo'lib, kombinatorial komponent esa molekulyar shakldagi farqlar tufayli entropik ta'sirlarni hisobga olish uchun mo'ljallangan kombinatsiyaviy ulushni tashkil etadi. i-molekula uchun faollik koeffitsientlari quyidagi tenglama bo'yicha taqsimlanadi [13]:

$$lny_i = lny_i^e + lny_i^r$$

Ushbu ishda ko'rib o'tilgan asosiy keys uchun reaktiv distillash qurilmasining sxematik diagrammasi 1-rasmda keltirib o'tilgan. Unga ko'ra 17 ta tarelkadan iborat bo'lgan reaktiv distillash kolonnasining kirishlari  $F_0$  va  $F_1$  mos ravishda kolonnaning sovutgich va qaynatgich qismlaridan kiritiladi. Kolonnaning nazariy bosqichlari tepadan boshlab raqamlangan bo'lib, eng tepa qismida sovutgich, eng past qismida esa qaynatgich joylashgan. Sirka kislota (HAc) mavjud bo'lgan  $F_0$  kirish oqimi kolonnaning 1-tarelkasidan kiritiladi,  $F_1$ , ya'ni 90 % ulushga ega etanol va suv aralashmasi esa kolonnaning quyi qismidan kiritiladi. Sirka kislota etanolga nisbatan kamroq uchuvchan bo'lganligi sababli doim etanol oqimiga qaraganda kolonnaning teparoq qismidan beriladi. Bazaviy keys sifatida tanlab olingan ishda kolonnaning butun qismi bo'ylab reaksiya jarayoni ro'y beradi deb hisoblandi. Kolonna bo'ylab bosim o'zgarmas va sovutgich aralashmani to'liq kondensatsiyalaydi deb hisoblandi. Kolonna spesifikatsiyasi va jarayon parametrlari 1-jadvalda keltirilgan.

Reaktiv distillash kolonnasi reaksiya jarayoni boradigan qatlam hamda ajratish jarayoni boradigan haydash qatlami mavjud bo'ladi. Reaksiya qatlamida suyuq aralashmaning bo'lish hajmi Aspen Plus dasturida sezgirlik tahlilini amalga oshirish orqali hisoblab chiqildi. Tahlil natijalariga ko'ra reaksiya qatlamida 70 litr hajm ushlab turiladigan bo'lsa eng yuqori miqdordagi Etil Atsetat hosil bo'lishi kuzatildi.

### Modellashtirish natijalari

Modellashtirish natijalariga ko'ra normal sharoitda tizimda mavjud komponentlar to'rt xil sharoitda azeotrop xususiyatlari namoyon etadi. Ushbu xususiyatlarga ko'ra bunda gomogen aralashmada uchta muvozanat nuqtasi (saddle point) va bitta beqaror holat mavjud bo'ladi (2-jadval).

1-jadval  
 Boshlang'ich holatda kolonna spesifikatsiyasi va jarayon parametrlari

Sirka kislota sarfi, kmol/soat	3.9
Etanol sarfi, kmol/soat	3.0
Moddalar ulushi, mol %	100 (Sirka kislota); 90 (Etanol); 10 (Suv)
Umumiy bosqichlar soni	17
Ajratish bosqichlari soni	0
Reaksiya bosqichlari soni	17
Rektifikatsiya bosqichlari soni	0
Bosim, atm	1
Qaynatgich yuklamasi, kW	63.7
Flegmalar, mol	2.5
Distilyat sarfi, mol	3.25

2-jadval  
 1 atm bosimida aralashma uchun azeotrop xususiyati parametrlari

Komponent	Sinflanishi	Temperatura
ETANOL	Muvozanat	78,31 °C
ETIL	Muvozanat	77,20 °C
SUV	Muvozanat	100,02 °C
SIRKA	Barqaror	118,01 °C

### Azeotrop holatlar

1-holat:

Komponentlar	Temperatura 71,53 °C	
Gomogen	Sinflanishi: Muvozanat (egar)	
	Molyar ulush	Massa ulush
ETANOL	0,4465	0,2967
ETIL	0,5535	0,7033

2-holat:

Komponentlar	Temperatura 70,21 °C	
Gomogen	Sinflanishi: Beqaror holat	
	Molyar ulush	Massa ulush
ETANOL	0,1849	0,1402
ETIL	0,5357	0,7769
SUV	0,2793	0,0828

3-holat:



4-holat:

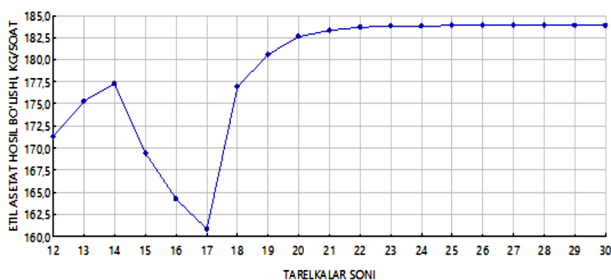
Komponentlar	Temperatura 78,12 °C	
Gomogen	Muvozanat (egar) nuqtasi	
	Molyar ulush	Massa ulush
ETANOL	0,8880	0,9530
SUV	0,1120	0,0470

Modellashtirish jarayonida optimal

Komponentlar	Temperatura 70,73 °C	
Gomogen	Sinflanishi: Muvozanat (egar)	
	Molyar ulush	Massa ulush
ETIL	0,5971	0,8788
SUV	0,4029	0,1212

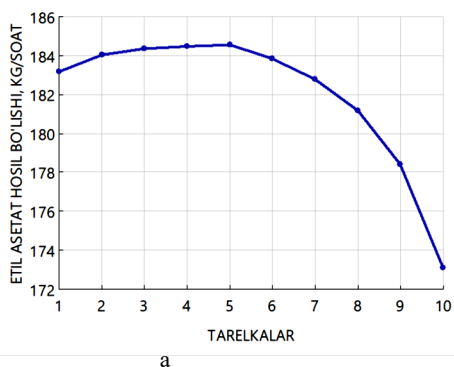
qiymatlarni olish uchun kolonna va xom-ashyo oqimlari parametrlari ta'siri o'rganildi. Ko'rib o'tilayotgan jarayonda boshlang'ich holatda tarelkalar soni 17 ta bo'lib, tarelkalar sonini o'zgartirish orqali reaksiya unumi o'rganildi. Kolonnadagi tarelkalar soni 23 ta bo'lganda eng ko'p miqdorda Etil atsetat hosil bo'lishi kuzatildi (1-rasm) va navbatdagi tarelkalar sonining ortib borishi etil atsetat hosil bo'lishiga sezilarli ta'sir ko'rsatmadi.

Kolonnada flegmalar soni va distilyat



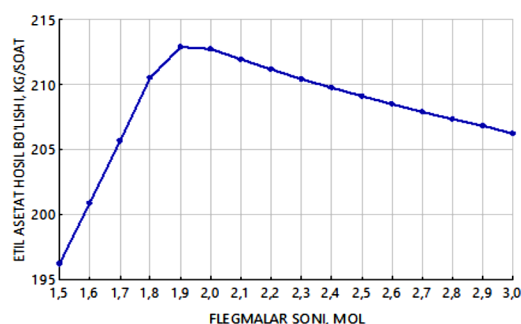
1-rasm. Tarelkalar sonining Etil atsetat hosil bo'lishi miqdoriga ta'siri.

sarfining

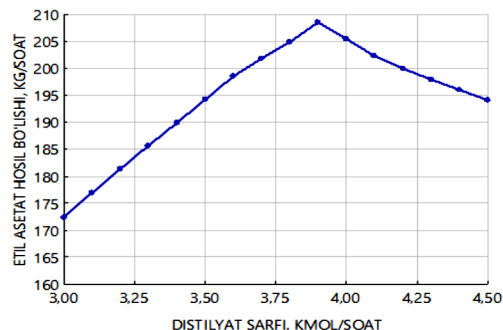


1-rasm. Tarelkalar sonining Etil atsetat hosil bo'lishi miqdoriga ta'siri.

o'zgarishi nafaqat ajratish jarayoni sifatiga ta'sir etibgina qolmasdan, balki reaksiya qatlamida reaksiya jarayoni borishiga, bu esa o'z navbatida etil atsetat hosil bo'lishiga ham ta'sir etadi. Flegmalar soni va distilyat sarfiga ko'ra reaksiya unumi ham o'zgaradi. Ma'lum bir qiymatgacha reaksiya unumi ortib boradi va eng yuqori qiymatga yetadi. Ko'rib o'tilayotgan reaktiv distillash qurilmasida berilgan reaksiya kinetikalariga [12] ko'ra molyar flegmalar soni 1.9 ga, distilyat sarfi esa 3.9 kmol/soatga yetganida etil atsetat hosil bo'lishi miqdori eng yuqori bo'lar ekan (3,4-rasmlar).

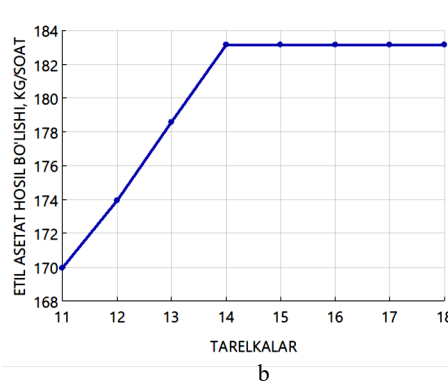


3-rasm. Flegmalar sonining reaksiya unumiga ta'siri.



4-rasm. Distilyat sarfining reaksiya unumiga ta'siri.

Modellashtirish va otimallashtirish natijalariga ko'ra ko'rib o'tilayotgan kimyoviy texnologik jarayon uchun reaktiv distillash kolon-



Material balansi natijalari

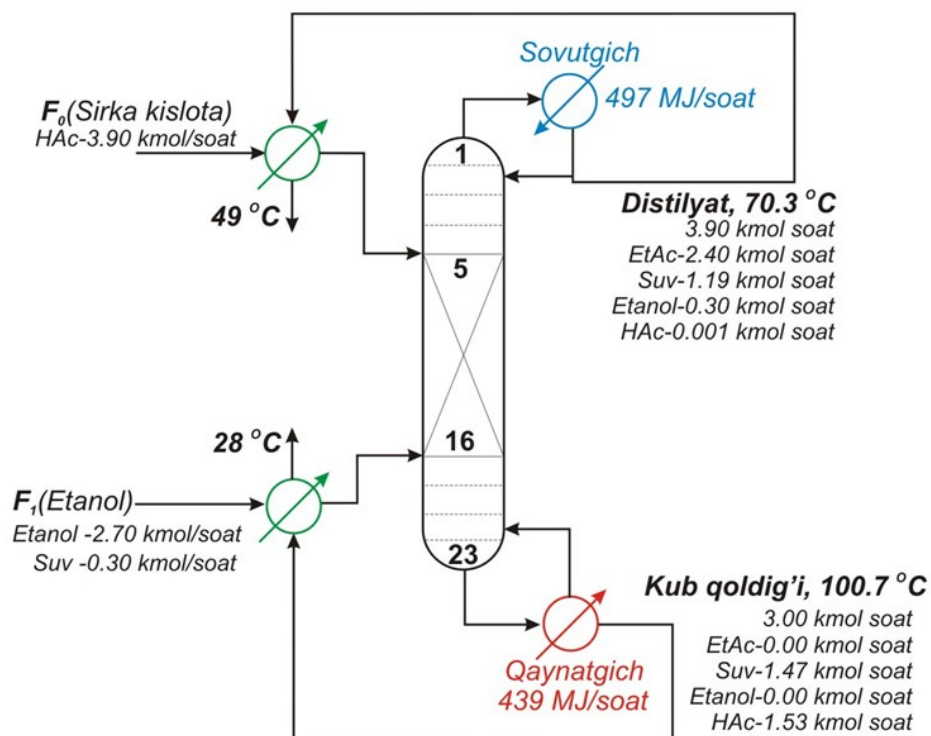
Material	F0 (Sirka kislota)	F1 (Etil spirti)	Distilyat sarfi	Kub qoldig'i sarfi
Sarf, kg/soat	234,20	118,32	245,68	129,79
Etil atsetat	0,00	0,00	208,44	0,00
Suv	0,00	26,50	21,52	5,40
Etanol	0,00	0,01	15,39	124,39
Sirka kislota	234,20	91,81	0,33	0,00

nasining umumiy tarelkalari soni 23, reaksiya qatlami 5-16 tarelkalar oralig'ida, molyar flegmalar soni 1.9, distilyat sarfi esa 3.9 bo'lganida natija eng optimal qiymatga yetdi. Texnika havfsizligi jihatdan oladigan bo'lsak, kolonna diametri 1.8 metr bo'lganida kolonnaning ko'pirib ketish omili eng kichik bo'lishi aniqlandi. Kolonnaning natijaviy balandligi esa 12.8 metrni tashkil etdi. O'z navbatida sirka kislota va etil spirti oqimlarining kirish bosqichlari mos ravishda 5 va 16 bo'lganida ushbu qurilma orqali soatiga 208 kg etil atsetat olishga erishildi (3-jadval). Hosil bo'layotgan barcha Etil atsetat moddasi nisbatan uchuvchan bo'lganligi sababli distilyat sifatida ajratib olindi. Buning uchun reaktiv distillash kolonnasining sovutgichida kondensatsiyalash uchun 497 MJ/soat, isiqlikni ta'minlab beruvchi reboilerda esa 469 MJ/soat energiya sarflanar ekan. Reaktiv distillash kolonnasidan chiqayotgan distilyat va kub qoldig'i oqimlaridagi mavjud issiqlik energiyasini kolon-

naga kirayotgan xom-ashyo oqimlariga integratsiya qilish orqali reboylarga berilayotgan energiya yuklamasi 439 MJ/soat miqdorgacha kamaytirildi. Bu esa o'z navbatida atmosferaga tashlanayotgan uglerod gazlarining ham kamayishiga sabab bo'ladi. Ushbu optimallashtirish natijasiga ko'ra ko'rib o'tilayotgan tizim 5-rasmda tasvirlangan.

Xulosa

Hisoblash natijalari shuni ko'rsatadiki, berilgan qurilmada 208 kg/soat sarf bilan hosil bo'layotgan Etil atsetat moddasining barchasi distilyat sifatida ajratib olinar ekan. Bunda etanolga nisbatan reaksiya unumi 90 foiz atrofida bo'lib, buning uchun sovutish va isitish maqsadida soatiga mos ravishda 497 MJ va 439 MJ energiya sarflandi. Qurilmada umumiy tarelkalari soni 23, reaksiya qatlami 5-16 tarelkalar oralig'ida bo'lib, tozalash va rektifikatsiya uchun jami 11 ta bosqich yetarli bo'ldi.



5-rasm. Etil atsetat ishlab chiqarish uchun reaktiv distillash kolonnasi.

#### REFERENCES

1. Marino D. J. Ethyl Acetate. *Encyclopedia of Toxicology* (Second Edition), 2005, 277-279.
2. Santaella M., Orjuela A., Narváez P. C. Comparison of different reactive distillation schemes for ethyl acetate production using sustainability indicators. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2015, 96, 1-13.
3. Norkobilov A. *Design of hybrid separation processes incorporating membrane technologies*. PhD Thesis, Universidad de Cantabria, Santander (Spain), 2017.
4. Elmanov A., Bakhtiyorov A., Turakulov Z., Kamolov A., Norkobilov A. Modeling and simulation of hollow fiber modules of hybrid facilitated transport membranes for flue gas CO<sub>2</sub> capture. *Engineering Proceedings*, 37/1, 2023. DOI: 10.3390/ECP2023-14664.
5. Norkobilov A., Turakulov Z., Kamalov A., Talipov H. Pressure-compensated temperature control in rectification column. *Chemistry and chemical engineering*, 2020, 1/11, 52-59.
6. Gorri D., Norkobilov A., Ortiz I. Optimal Production of Ethyl Tert-butyl Ether using Pervaporation-based Hybrid Processes through the Analysis of Process Flowsheet. *Computer Aided Chemical Engineering*, 2017, 40, 1123-1128.
7. Nicolas K., Javier I., James H., Agnieszka M. R. Photo-/thermal synergies in heterogeneous catalysis: Towards low-temperature (solar-driven) processing for sustainable energy and chemicals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 296/5, 1-36.
8. Norkobilov A., Maksudov O., Bakhtiyorov A., Zaripov O., Elmanov A. Modelling of reactive distillation process for etherification reaction. *Chemistry and chemical engineering*, 2021, 4/8, 45-50.
9. Sundmacher K., Kienle A. Reactive Distillation. Status and future, in Part II, 4 *Thermodynamics of reactive separation*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2002, 65-93.
10. Kamolov A.B., Turakulov Z.S., Rejabov S.A., Díaz-Sainz G., Gómez-Coma L., Norkobilov A.T., Fallanza M., Irabien A. Decarbonization of Power and Industrial Sectors: The Role of Membrane Processes. *Membranes*, 2023, 13/2, 130-142.
11. Turakulov Z.S., Kamolov A.B., Turakulov A.S., Norkobilov A.T., Fallanza M. Assessment of the Decarbonization Pathways of the Cement Industry in Uzbekistan. *Engineering Proceedings*, 2023, 37/1. DOI: 10.3390/ECP2023-14639.
12. Calvar N., González B., Domínguez A. Esterification of acetic acid with ethanol: Reaction kinetics and operation in a packed bed reactive distillation column. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2007, 46/12, 1317-1323.
13. Aage F., Jones R. L., Prausnitz J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, 1975, 21/6, 1086-1099.

## STUDY OF KINETICS OF HYDROCARBON GAS PURIFICATION WITH COMPOSITE ABSORBENTS

Oybek ARIPDJANOV (aripdjanov81@gmail.com)  
Shavkat NURULLAEV (nurullaev@mail.ru)  
Shodiyakhon AZIMOVA (prof\_azimova@mail.ru).  
Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan

*The aim of the work is to improve the process of natural gas purification from acidic components using a composite absorbent. To study the sorption of acidic components in the gas composition, a chromatographic analysis method was used. The kinetics and rate of corrosion of carbon steel grade st.10 when using composite absorbents MDEA +DEA + AVRП have been studied. The results of the study show that the volume of absorption increased from 0.55 mol/mol to 0.65 mol/mol, and the amount of H<sub>2</sub>S in the purified gas decreased from 0.022 g/m<sup>3</sup> to 0.014 g/m<sup>3</sup>. Corrosion of equipment has practically disappeared, the degree of corrosion of metals is 0.06 mm instead of 0.10 mm/year.*

**Keywords:** methyl-diethanolamine, diethanolamine, nitrogen-containing water-soluble polyelectrolytes, steel, corrosion

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ КОМПОЗИЦИОННЫМИ АБСОРБЕНТАМИ

Ойбек АРИПДЖАНОВ (aripdjanov81@gmail.com)  
Шавкат НУРУЛЛАЕВ (nurullaev@mail.ru)  
Шодияхан АЗИМОВА (prof\_zimova@mail.ru)  
Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

*Целью работы является усовершенствование процесса очистки природного газа от кислых компонентов с применением композиционного абсорбента. Для изучения сорбции кислых компонентов в составе газа был использован хроматографический метод анализа. Изучены кинетика и скорость коррозии углеродистой стали марки ст.10 при использовании композиционных абсорбентов МДЭА+ДЭА+АВРП. Результаты исследования показывают, что объем абсорбции увеличился с 0,55 моль/моль до 0,65 моль/моль, а количество H<sub>2</sub>S в очищенном газе уменьшилось с 0,022 г/м<sup>3</sup> до 0,014 г/м<sup>3</sup>. Коррозия оборудования резко снизилась – степень коррозии металлов составила 0,06 мм/год вместо 0,10 мм/год.*

**Ключевые слова:** метилдиэтаноламин, диэтаноламин, азотсодержащие водорастворимый полиэлектролиты, сталь, коррозия

## KOMPOZITSIYON ABSORBENTLAR BILAN UGLEVODOROD GAZLARINI TOZALASH JARAYONI KINETIKASINI O'RGANISH

Oybek ARIPDJANOV (aripdjanov81@gmail.com)  
Shavkat NURULLAYEV (nurullaev@mail.ru)  
Shodiyaxon AZIMOVA (prof\_zimova@mail.ru)  
Toshkent kimyo-texnologiya instituti, Toshkent, O'zbekiston

*Tadqiqotning maqsadi tabiiy gaz tarkibidagi nordon komponentlarni tozalash texnologiyasini kompozitsion absorbentlar bilan takomillashtirish. Gaz nordon romponentlarning sorbsiyasini o'rganish uchun xromatografik tahlil usuli ishlatilgan. MDEA+DEA+ASSEP kompozit absorbentlari bilan p.10 markali uglerodli po'latning korroziya kinetikasi va tezligi o'rganildi. Tadqiqot natijalari shuni ko'rsatadiki, yutilish hajmi, 0,55 mol/moldan 0,65 mol/molgacha ko'tarildi, tozalangan gazdagi H<sub>2</sub>S miqdori 0,022 g/m<sup>3</sup> dan 0,014 gacha kamaydi. Uskunaning korroziyasi deyarli yo'q bo'ldi, korroziyalanish yiliga 0,10 mm o'rniga 0,06 mimga kamaygan.*

**Kalit so'zlar:** metildietanolamin, dietanolamin, azot saqlovchi suvda eriydigan polielektrolitlar, po'lat, korroziya faollik

DOI: 10.34920/cce2023412

### Introduction

Recently, in the Republic of Uzbekistan, in the industrial enterprises of oil and gas processing, the main focus is on the search for methods for the purification of natural and waste gases of production from organic sulfur compounds, mercaptans, carbonyl sulfide (COS), carbon disulfide (CS<sub>2</sub>) and sulfides (RSR), as well as the creation of new types of highly efficient composite absorbents for gas purification. The Action Strategy for the Further Development of the Republic of Uzbekistan provides for the tasks: "Raising the industry by transferring it to a qualitatively new level, to further intensify the production of finished products on the basis of deep processing of local raw materials, mastering the production of new types of products and technologies." In this regard, research on the

creation of composite absorbents and the development of highly efficient composite absorbents in various functional groups are important, increasing the degree of cleaning of acidic components of natural and exhaust gas emissions [1-2].

At the same time, scientific research is underway to obtain new effective additives based on secondary resources and production waste for the synthesis of composite sorbents, as well as the use of these additives to improve the anti-corrosiveness of equipment having a high absorption volume, low absorption and desorption temperature, low foaming, low consumption of absorbents, providing longer service life and studying technological, practical, environmental and economic aspects of the new diethanolamine and methyl diethanolamine composite sorbents [3-6].

*Absorption and adsorption methods* [6]. When RSH mercaptans react with alkalis in the presence of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, which are always, albeit in small amounts, in gases, di- and polysulfides are formed, which are poorly soluble in the absorbent. Carbon sulfide neutral in nature, organic sulfides of RSR' (and a number of other compounds) dissolve in these absorbents, although their sorption capacity is significantly less than that of RSH. The presence of CO<sub>2</sub> in gases above 0.1-0.3% leads to its preferential dissolution, significantly reducing the absorption of RSH. Natural gases tend to have a CO<sub>2</sub> content above 0.7%, making it difficult to use these methods for fine cleaning. The methods are also ineffective for purifying thiophene from C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S and its derivatives.

Mono- and diethanolamine solutions with various activating additives, such as N-methylpyrrolidone-2, Di propanolamine, etc., are also widely used for purification from acidic sulfuric substances.

Adsorption methods have become significantly widespread. They are based on selective absorption (adsorption) of sulfur compounds by solid sorbents. As a rule, adsorption is carried out at a temperature of 20-50 °C and increased pressure, and regeneration (desorption) of adsorbent saturated with sulfur substances is carried out at a low pressure and temperature of 100-350 °C. For regeneration, any inert gases, low-sulfur natural or petroleum gas, water vapor, etc. are passed through the adsorbent bed [11-13].

In some cases, catalytic reactions occur simultaneously with adsorption, whereby sulfurous substances are converted into elemental sulfur, which is recovered during regeneration and then used.

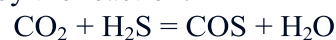
Molecular sieves (zeolites) of grades CaA and, especially, NaX have been widely used as adsorbents to purify multi-grained natural and petroleum gases. Their adsorption capacity depends to a large extent on the content of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and higher hydrocarbons in the gases, operating conditions and the degree of purification and ranges from 2 to 18%.

The presence of heavy hydrocarbon vapors in the gas has a significant impact on the zeolite capacity of sulfur compounds. By

the degree of sorbability on zeolites, the compounds included in the composition of natural gas can be arranged in a row:



The main problem of adsorption purification of gas on zeolites from hydrogen sulfide in the presence of CO<sub>2</sub> is that the adsorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S produces the formation of carbon sulfide (COS) by the reaction:



Although the equilibrium constant of this reaction is small and is  $6,6 \cdot 10^{-6}$  at 298 K, however, the almost complete removal of H<sub>2</sub>O vapors in the frontal layer of the zeolite shifts the equilibrium to the right, and this leads to the formation of significant concentrations of COS. Zeolite regeneration is carried out by nitrogen, low-sulfur natural or petroleum gas, and in regeneration gases (regenerates) the content of sulfurous substances increases by 5-10 times compared to the initial one. In addition to coal, zeolites, alumina, bauxites, aluminosilicates, etc., are also used in the purification process. The advantage of adsorption methods is the ability to carry out the process at low temperatures, as well as the fine purification of gases not only from hydrogen sulfide, mercaptans, organic sulfides, but also from substances difficult to remove by other methods such as thiophene and its derivatives.

This method also has a number of significant drawbacks. Almost all gases have a certain number of vapors of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, higher hydrocarbons, well adsorbed by coals and zeolites, which reduces the sulfur capacity of adsorbents. The periodic purification process requires the installation of several parallel operating columns: on some, sulfur substances are absorbed (adsorption stage), and on others, adsorbents are regenerated.

### Materials and methods

The study of sulfur absorption kinetics was carried out by changing the electrical conductivity of the absorber solution. For measurement, a freshly prepared absorber solution was used - a sample (AWSP) diluted with water in a ratio of 1:3, and a sample of ozone-containing algae-soluble polyelectrolyte used at gas processing plants before the breakthrough of hydrogen sulfide into a Drexel control flask with CdCl<sub>2</sub>. The mixing table of the



Table 1

Mixing of Stock and Waste Solutions (1:3) AWSP sample

Type of mixture	Mass content, %					
	100	80	60	40	20	0
Content of the AWSP stock sample in the mixture, %	100	80	60	40	20	0
Content of spent sample 4 in the mixture, %	0	20	40	60	80	100
Mixture resistance, Ohm	6780	689	568	543	502	489

two samples is given below (Table 1).

In Figure 1. the dependence of resistivity of the AWSP sample solution (1:3) is given depending on the fraction of spent solution in the initial one.

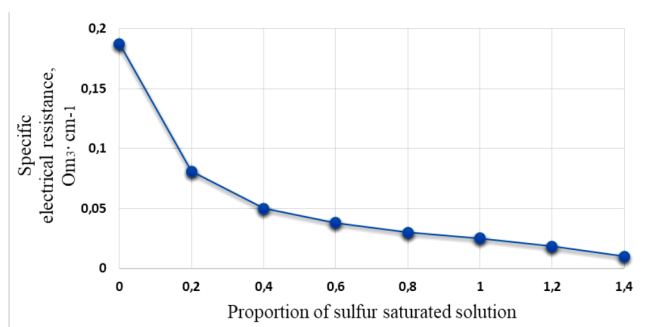


Figure 1. Dependence of resistivity of sample solution AWSP (1:3) of the fraction of saturation of the gray solution.

As it follows from the given data, the resistivity of the aqueous solution of AWSP decreases sharply when the spent solution appears in the initial reagent. After the fraction of waste solution in the starting reagent exceeds 20%, the resistivity decreases more smoothly. In this regard, the resistivity index of the solution can serve as an indicator of the treatment of the starting reagent during gas sulfurization [14-16].

Based on the study of the sulfur absorption kinetics of the composite absorbent, experimental development of the technology of the sulfur treatment process using AWSP was carried out at small plants of gas processing plants. The reagent was tested during gas purification from sulfur compounds both at the inlet of these plants and at the outlet of the plant in order to determine the effectiveness of natural gas after treatment. When conducting tests on experimental plants, the flow rate of purified gas and the content of sulfur compounds in it were monitored, and the effectiveness of using the synthesized reagent in the process of sulfur treatment of natural gas and the selection of optimal operating parameters was also determined [15].

The first two experiences were conducted using Drexel slips as contactors. At the same time, a bactericidal additive was used as a sulfur-

absorbing reagent, designed to suppress sulfate-reducing bacteria during oil and gas production. The AWSP content in the bactericidal additive did not exceed 25%. The experiments carried out confirmed the high efficiency of AWSP in the sulfurization of natural gas and the ability of the reagent to purify the gas to the complete absence of sulfurous compounds. The sulfur absorption experiments were performed in a vertical glass contactor with a diameter of 25 mm. As a nozzle in a glass contactor, wood chips impregnated as a sulfur-absorbing reagent DEA (diethanolamine)+AWSP, MDEA (methyl diethanolamine) +AWSP and DEA+MDEA+AWSP were used. Gas for purification was taken from the MHPP overhead separator and from the end separator after treatment. The hydrogen sulfide content of the feed gas varied during runs from 0.0113 g/nm<sup>3</sup> to 0.44 g/nm<sup>3</sup>. For the experiments, a concentrated sample of AWSP was used with a content of the main sulfur-absorbing substance of up to 80% by weight.

## Results and discussion

Based on these experiments, it has become apparent that the main factors influencing the value of the specific flow factor are parameters contributing to an increase in the phase contact surface of the gas and the reactant, such as the viscosity of the AWSP, the height of the reaction zone, the volume and linear velocities of the gas, and the residence time of the gas in the reaction zone.

In connection with the planned pilot tests of the composite absorbent DEA +MDEA+AWSP, their corrosiveness was investigated.

The experiments were carried out in glass ampoules and autoclaves according to the procedure. The use of ampoules made it possible to obtain preliminary information with limited time and reagents, and autoclaves - information close to real conditions.

The results of the studies are shown in Figure 2, 3 and Table 2 (ampoule experiments), as

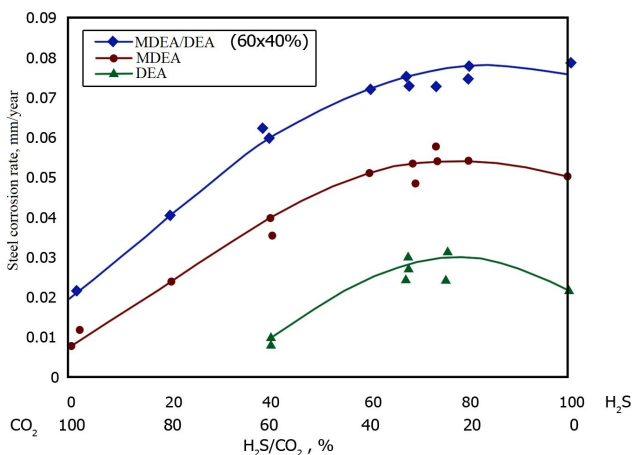


Figure 2. Effect of H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> ratio on carbon steel corrosion rate (S.10; t=80 °C; α=0.6 mol/mol; τ=100 hour).

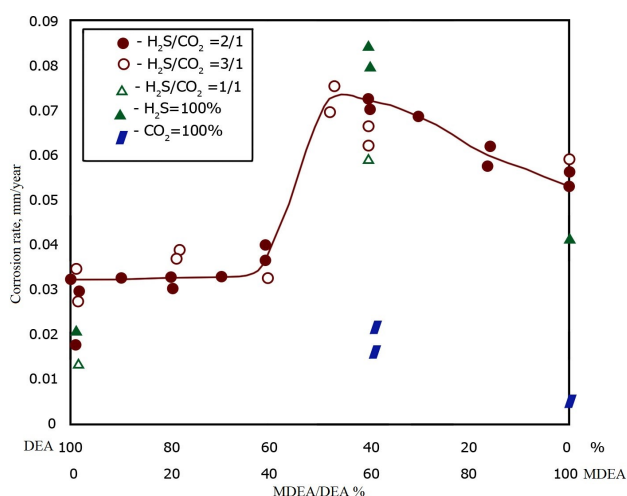


Figure 3. Effect of MDEA/DEA/ H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> ratio on carbon steel corrosion rate (t=80 °C, α=0.6 mol/mol, τ=100 hour).

well as in Table 3 and Figure 4 (autoclave experiments). Analysis of the data obtained in the ampoules shows that the corrosion rate S.10 in DEA+MDEA, MDEA+DEA absorbents is higher if the absorbent is saturated with one H<sub>2</sub>S than in the case of saturation with one CO<sub>2</sub> (Figure 2, 3). In the presence of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>, the maximum corrosion rate began to be observed at a ratio of H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>= (1.5-4):1.

The results also show that the degree of saturation of the H<sub>2</sub>S absorbent, CO<sub>2</sub> and temperature significantly determine its corrosive properties. Stainless steel is practically free from corrosion. Additive 1wt% hexamethylenediamine to MDEA+DEA absorbent (60x40%), which showed the highest corrosion rate of steel grade 12 GF-1,0 mm/year, reduces it to 0.11-0.12 mm/year. This fact requires additional special research.

Table 2  
 Corrosion rate St. 10 in MDEA+DEA absorbent in depending on the composition of the absorbent (T=130°C, absorbent saturation 0.6 mol (H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>)/mol, F=100 h, concentration of amines in absorbent 40% wt)

Absorbents and their composition	Corrosion rate S.10, mm/year	
	H <sub>2</sub> S/CO <sub>2</sub> =3:1	H <sub>2</sub> S/CO <sub>2</sub> =2:1
MDEA	0,059 0,057	0,054 0,052
DEA	0,035 0,030	0,031 0,032
20% MDEA+80% DEA	0,035 0,038	0,028 0,029
40% MDEA+60% DEA	0,041 0,042	0,035 0,033
50% MDEA+50% DEA	0,070 0,075	0,065 0,067
60% MDEA+40% DEA	0,073 0,078	0,075 0,073
70% MDEA+30% DEA	0,069	0,060
80% MDEA+20% DEA	0,060 0,065	0,057 0,056

Table 3  
 Corrosion rate of carbon steel grade 12 GOR in absorbent MDEA+DEA+AWSP (autoclave experiments) (amine concentration 40% masses.; temperature 90 °C; amine saturation ~1,0 mol/mol; H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>+2;1, P<sub>w</sub> ~5 MPa; F=360 hour)

Absorbent	Corrosion rate, steel, mm/year
DEA	0,09
MDEA	0,51
MDEA+DEA (20x80%)	0,09
MDEA+DEA (30x70%)	0,10
MDEA+DEA (50x50%)	0,25
MDEA+DEA (60x40%)	1,05
MDEA+DEA (70x30%)	0,90
MDEA+DEA (90x10%)	0,65
MDEA+DEA (50x50%)+10% AWSP	0,10
MDEA+DEA (50x50%)+20% AWSP	0,06
MDEA+DEA (60x40%)+1% Hexamethylenediamine	0,11

It has been experimentally determined that the corrosion rate of steel also depends on the MDEA/DEA ratio in the composite absorbent. Maximum aggressiveness was observed in the MDEA/DEA ratio

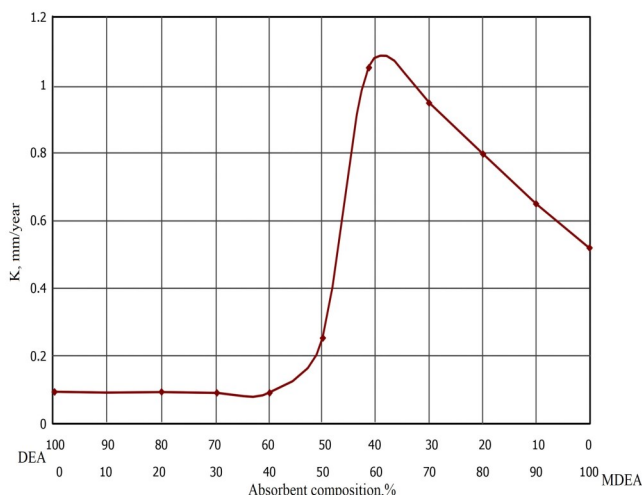


Figure 4. Corrosion rate (K) of 12GF grade carbon steel in MDEA/DEA absorbent ( $\alpha=1.0$  mol/mol;  $t=90$  °C;  $P=5$  MPa;  $H_2S/CO_2=2:1$ ).

interval=(40x60%) - (80x20%). This relationship can be traced both for the mixture of  $H_2S$ ,  $CO_2$ , and individual gases -  $H_2S$  and  $CO_2$  (Figure 3).

The results of autoclave experiments are presented in Table 2, Figure 3 and confirm an abnormal increase in the corrosion aggressiveness of MDEA + DEA solutions containing more than 40% MDEA. The addition of 10% AWSP to this absorbent reduces the corrosion rate of steel by 2 times, and the addition of 20% ~ by 3 times (Table 3).

### Conclusion

The results of autoclave experiments confirm an abnormal increase in the corrosiveness of MDEA+DEA solutions containing more than 40% MDEA. The addition of 10% AWSP to this absorbent reduces the corrosion rate of steel by 2 times, and the addition of 20% ~by 3 times. This study shows that the absorption volume, mol/mol, increased from 0.55 to 0.65, and the amount of  $H_2S$  in the purified gas, g/m<sup>3</sup>, increased from 0.022 to 0.014 and practically no corrosion of equipment, metal corrosion is 0.06 mm instead of 0.10 mm/year.

### REFERENCES

1. O'zbekiston neft, gaz va energetikasi -2020. Available at: <https://neftgaz.uz>. (accessed 23.08.2023).
2. Newman S.A. *Acid and Sour Gas Treating Processes: Latest date and methods for designing and operating today's gas Treating Facilities*. Houston, USA, Gulf Pub. Co., 2021, 820.
3. Antonov V.G., Korneev A.E., Soloviev S.A., Alekseev S.Z., Afanasyev A.I. Carbon steel corrosion mechanism in MDEA absorbent/DEA. *Gas industry*, 2000, 10, 58-59.
4. Meisen A., Kennard M.L. DEA begradation mechanism. *Hydrocarbon Processing*, 2000, October, 105-107.
5. Musayev M.N. *Neft - va gaz sohasi ekologiyasi* [Ecology of the oil and gas sector]. Toshkent, Navro'z Publ., 2018, 272.
6. Afanasyev S.V., Sadovnikov A.A., Hartman V.L., Obysov A.V., Dulnev A.V. *Industrial catalysis in gas chemistry*. Monograph under the ed. Doctor of Technical Sciences. Samara, Ed. SNC RAS Publ., 2018, 160.
7. Fenouil L.A., Towler G.P., Linn S. Removal of  $H_2S$  from coal gas using limestone: kinetic considerations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994, 33, 2, 265-272.
8. Danzig M.L., Turcheninova E.V., Danzig G.A., Sobolevsky V.S., Menshov V.N., Zhavoronkov V.V., Kondrashchenko T.A., Yermina Z.E. Development of industrial technology for the production of active zinc oxide for the production of sulfur-purification masses. *Chemical industry*, 1980, 8, 30-32.
9. Ikonnikov V.G., Titelman L.I., Danzig G.A., Obysov A.V., Danzig M.L. Experience in the Preparation and Industrial Exploitation-Tation of Zinc Oxide Molded Sulphur Scavengers. *Chemical Industry*, 1983, 9, 25-28.
10. Bahadori, A., S. Mokhtab, eds. Rapidly estimating natural gas compressibility factor. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2007, 16, 4, 349-353
11. Al-Juaied, M. A. (May 2004). *Carbon dioxide removal from natural gas by membranes in the presence of heavy hydrocarbons and by Aqueous Diglycolamine*. PhD diss., The University of Texas at Austin, Texas, 424.
12. Bhide, B. D., A. Voskericyan, eds. Hybrid processes for the removal of acid gases from natural gas. *Journal of Membrane Science*, 1998, 140, 1, 27-49.
13. Bord, N., G. Cretier, et al. Determination of diethanolamine or N-methyldiethanolamine in high ammonium concentration matrices by capillary electrophoresis with indirect UV detection: application to the analysis of refinery process waters. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, 380, 2, 325-332.
14. Aripdjanov O.Yu., Nurullaev Sh.P. Increasing and intensification of the technology of purification of natural gas by composite absorbents. *Advanced Materials Research*. Switzerland. Trans Tech Publications Ltd., 2017, 11(44), 31-37.
15. Liu G., Zhu L., Cao W., Liu H., He Y. new technique integrating hydrate-based gas separation and chemical absorption for the sweetening of natural gas with high  $H_2S$  and  $CO_2$  contents. *ACS Omega*, 2021, 6, 26180-26190.
16. Fazaeli R., Razavi S.M.R., Najafabadi M.S., eds. Computational simulation of  $CO_2$  removal from gas mixtures by chemical absorbents in porous membranes. *RSC Adv.*, 2015, 5, 36787-36797.

---

---

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Не принимаются статьи обзорного характера и уже полностью или частично напечатанные в других периодических издания (осуществляется проверка на плагиат).

Размер статьи должен быть не менее 6 страниц, напечатанных шрифтом 12 через 1 интервал (Times New Roman, на узбекском языке – латинский шрифт). Число авторов не должно превышать 5.

Готовая статья загружается по адресу: <https://cse.researchcommons.org/journal/>

**Структура научной статьи должна состоять из следующих основных элементов:**

Заглавие (Title)

Аннотация, авторское резюме (Abstract)

Введение (Introduction)

Методы исследований (включая оборудование) (Research methods (including equipment))

Результаты (Results) и обсуждение (Discussion)

Заключение (Conclusion)

Благодарности (Acknowledgements)

Список литературы (References)

**Заглавие, ФИ авторов полностью, организация, город, государство** приводятся на 3-х языках (узбекский на латинице). Приводится УДК статьи и сотовый телефон контактного автора.

**Аннотации** (на 3-х языках) должны содержать:

цель работы в сжатой форме;

пути достижения этой цели и результат (необходимо следовать хронологии статьи и использовать ее заголовки в качестве руководства);

использовать техническую терминологию, четко излагая свое мнение как специалиста;

«англоязычными» (написаны качественным английским языком);

текст должен быть связным с использованием слов «следовательно», «более того», «например», «в результате» и т.п. («consequently», «moreover», «for example», «the benefits of this study», «as a result» etc.), либо разрозненные излагаемые положения должны логично вытекать один из другого;

необходимо использовать активный, а не пассивный залог, т.е. "The study tested", но не "It was tested in this study".

компактными, но не короткими (в пределах от 100 до 250 слов)

**Ключевые слова** (на 3-х языках) должны отражать основное содержание статьи, по возможности не повторять термины заглавия и аннотации, использовать термины из текста статьи, а также термины, определяющие предметную область и включающие другие важные понятия, которые позволят облегчить и расширить возможности нахождения статьи средствами информационно-поисковой системы (5-7 слов).

**Иллюстрации** должны быть качественными и представляются в формате JPG, TIFF, PCX или иных аналогичных программах (исключая сканирование в PDF) в тексте, нумеруются (если их больше одной) и сопровождаются подрисовочными надписями.

**Списки литературы (желательно более 30)**

Допускать не более 20% самоцитирования;

Цитировать иностранные источники – статьи из журналов, конференций, книг, включенных в Scopus и Web of Science (от 20-30% списка);

Включать актуальные источники, показывающие, что исследования на эту тему продолжают-ся и в настоящее время (бывают исключения);

Активно использовать DOI в списках литературы, включая их в описания статей из журналов, имеющих этот идентификатор.

---

---

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ по оформлению списка литературы

Общие правила – список литературы представляется латинским шрифтом и озаглавляется REFERENCES.

### Ссылка на статью из журнала

Author A.A., Author B.B., Author C.C., Author D.D. Title of article. *Title of Journal*, 2015, 12/2, 50-55.

**Для источников на кириллице осуществляется транслитерация, а после названия в оригинале в квадратных скобках дается название в переводе на английский. Название журнала приводится курсивом в транслитерации.**

Sultonov B.E., Seytnazarov A.R., Namazov Sh.S., Reymov A.M. Solyanokislotnaya pererabotka vysokokarbonatnoy fosforitovoy muki Tsentral'nykh Kyzylkumov na udobritel'nyy pretsipitat [Hydrochloric acid processing of high carbonate phosphate flour of Central Kyzylkum for fertilizer precipitate]. *Khimicheskaya promyshlennost'*, 2015, 4, 163-168.

### Описание статьи из электронного журнала

Kontorovich A.E., Korzhubaev A.G., Eder L.V. [Forecast of global energy supply: Techniques, quantitative assessments, and practical conclusions]. *Mineral'nye resursy Rossii. Ekonomika i upravleniye*, 2006, 5. (In Russ.) Available at: <http://www.vipstd.ru/gim/content/view/90/278/>. (accessed 22.05.2012)

### Описание статьи с DOI

Zhang Z., Zhu D. Experimental research on the localized electrochemical micro-machining. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2008, 44/8, 926-930. DOI: 10.1134/S1023193508080077

### Ссылка на материалы конференций.

Авторы в транслитерации. Название в английском переводе в квадратных скобках

Sultonov B.E., Namazov Sh.S., Popova O.I. [Hydroacid processing of substandard phosphate raw materials on precipitate]. *Sbornik materialov VII Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Aktual'nyye problemy Sovremennoy nauki v 21 veke»* [Collection of materials of the VII International Scientific and Practical Conference "Actual problems of modern science in the 21st century"]. Makhachkala, 2015, 49-52.

Sen'kin A.V. [Issues of vibration diagnostics of elastic spacecraft]. Problemy teorii i praktiki v inzhenernykh issledovaniyakh. Trudy 33 nauch. konf. RUDN [Problems of the Theory and Practice of Engineering Research. Proc. Russ. Univ. People's Friendship 33rd Sci. Conf.]. Moscow, 1997, 223-225. (In Russ.)

### Ссылка на книги (монографии, сборники)

Lindorf L.S., Mamikonians L.G., eds. *Ekspluatatsiya turbogeneratorov s neposredstvennym okhlazhdeniyem* [Operation of turbine generators with direct cooling]. Moscow, Energiya Publ., 1972. 352.

Kanevskaya R.D. *Matematicheskoye modelirovaniye gidrodinamicheskikh protsessov razrabotki mestorozhdeniy uglevodorodov* [Mathematical modeling of hydrodynamic processes of hydrocarbon deposit development]. Izhevsk, 2002. 140.

### Описание переводной книги

Timoshenko S.P., Young D.H., Weaver W. *Vibration problems in engineering*. 4th ed. New York, Wiley, 1974. 521. (Russ. ed.: Timoshenko S.P., Iang D.Kh., Uiver U. *Kolebaniya v inzhenernom dele*. Moscow, Mashinostroeniye Publ., 1985. 472).



---

---

**Описание статьи из продолжающегося издания (сборника трудов)**

Astakhov M.V., Tagantsev T.V. [Experimental study of the strength of joints "steel-composite"]. Trudy MGTU «Matematicheskoe modelirovanie slozhnykh tekhnicheskikh sistem» [Proc. of the Bauman MSTU "Mathematical Modeling of Complex Technical Systems"], 2006, 593, 125-130. (In Russ.)

**Ссылка на диссертацию или автореферат**

Semenov V.I. *Matematicheskoe modelirovanie plazmy v sisteme kompaktnyi tor. Diss. dokt. fiz.-mat. nauk* [Mathematical modeling of the plasma in the compact torus. Dr. phys. and math. sci. diss.]. Moscow, 2003. 272.

**Ссылка на ГОСТы**

GOST 8.586.5–2005. Method of measurement. Measurement of flow rate and volume of liquids and gases by means of orifice devices. Moscow, Standartinform Publ., 2007. 10. (In Russ.)

**Ссылка на патенты**

Palkin M.V. e.a. *Sposob orientirovaniia po krenu letatel'nogo apparata s opticheskoi golovkoi samonavedeniia* [The way to orient on the roll of aircraft with optical homing head]. Patent RU, 2280590, 2006.

**Ссылка на интернет-ресурс**

Kondrat'yev V.B. *Global'naya farmatsevticheskaya promyshlennost'* [The global pharmaceutical industry]. Available at:  
[http://perspektivy.info/rus/ekob/globalnaja\\_farmacevticheskaja\\_promyshlennost\\_2011-07-18.html](http://perspektivy.info/rus/ekob/globalnaja_farmacevticheskaja_promyshlennost_2011-07-18.html). (accessed 23.06.2013)

---

---

**KIMYO VA KIMYO TEXNOLOGIYASI**

**CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING**

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

4'2023

Научно-технический журнал

Учредитель: Ташкентский химико-технологический институт

100011, Ташкент, ул. Навои, 32

Телефон: (99871)244-92-48

Факс: (99871)244-92-48

Эл. почта: [jornal\\_tcti@mail.ru](mailto:jornal_tcti@mail.ru)

сайт журнала: <http://journal.tcti.uz/>

Зарегистрировано в Узбекском агентстве по печати и информации

2003 г. 28 августа № 300

Перерегистрировано 13 декабря 2006 г. № 0032

Подписано в печать 11.12.2023. Формат 60x841/8. Гарнитура Таумс.

Усл.-печ. л. 11,6. Уч.-изд. л. 13,6. Тираж 55.

Отпечатано в типографии ТХТИ



**KIMYO VA KIMYO TEXNOLOGIYASI**

**CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING**

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

4'2023

Ilmiy-texnikaviy jurnal

Muassis: Toshkent kimyo-texnologiya instituti

100011, Toshkent shahar, Navoiy ko'chasi, 32

O'zbekiston Matbuot va axborot agentligida

2003-yil 28-avgust 300-son bilan ro'yxatga olingan

2006-yil 13-dekabr 0032-son bilan qayta ro'yxatga olingan

Bosishga ruxsat etildi 11.12.2023. Bichimi 60x841/8. Tayms garnitura.

Shartli b.t. 11,6. Nashr b.t. 13,6. Jami 55 nusxa.

TCTI bosmaxonasida chop etilgan

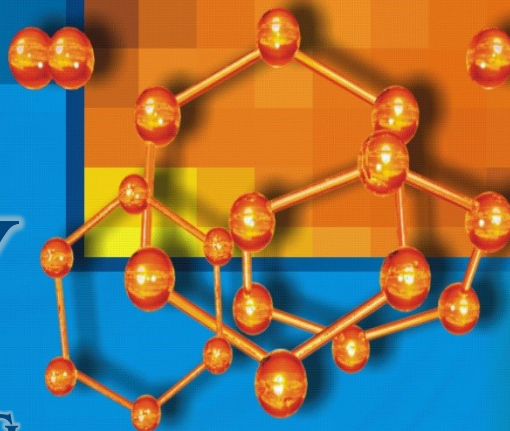




ISSN 1992-9498  
**KIMYO 4** 2023  
VA KIMYO TEXNOLOGIYASI # [82]

**CHEMISTRY**

& CHEMICAL ENGINEERING



**ХИМИЯ**  
И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ





