ЗАҲИРИДДИН МУҲАММАД
БОБУР НОМИДАГИ
АНДИЖОН ДАВЛАТ
УНИВЕРСИТЕТИ

ANDIJAN STATE
UNIVERSITY NAMED
AFTER ZAKHIRIDDIN
MUKHAMMAD BABUR

ИЛМИЙ ХАБАРНОМА

Серия: Кимё тадқиқотлари

SCIENTIFIC BULLETIN

Series: Chemical Research

2021 / №3 (55)

Андижон
2021 йил

Муассис:

Zahiriddin Muhammad
Bobur nomidagi
Andijon davlat universiteti

ИЛМИЙ ХАБАРНОМА.
Серия: КИМЁ ТАДҚИҚОТЛАРИ

Журнал бир йилда 8 марта
(серия 2 марта) чоп этилади.

Ўзбекистон Республикаси Президенти Администрацияси ҳузуридаги Ахборот ва Оммавий коммуникациялар агентлиги томонидан 2020 йил 17 августда 1097 рақами билан рўйхатга олинган.

Нашр индекси: 344

Нашр учун масъул:
Д.Неъматова

Журнал фалсафа, тарих, филология, педагогика, кимё ва биология фанлари бўйича Олий Аттестация комиссиясининг диссертациялар натижалари юзасидан илмий мақолалар эълон қилиниши лозим бўлган нашрлар рўйхатига киритилган.

Босишга рухсат этилди: 27.05.2021.
Қоғоз бичими: 60x84 $^{1}/_{8}$.
Босма табоғи: 13,5.
Офсет босма. Офсет қоғози.
Адади: 110 дона.
Баҳоси келишилган нархда.
Буюртма №:14

«Ҳаёт нашри - 2020» нашриёти
матбаа бўлимида чоп этилди.
Андижон шаҳри, Университет кўчаси, 129

Таҳрир ҳайъати раиси:

Асқаров Иброҳим Раҳмонович – кимё фанлари доктори, профессор, Ўзбекистон Табобат академияси раиси (Тошкент, Ўзбекистон)

Ҳайъат раиси ўринбосари:

Абдуллоев Шахобидин Хасанбоевич – кимё фанлари номзоди, профессор (Андижон, Ўзбекистон)

Ҳайъат аъзолари:

Мухаммадиев Нурали Қадриддинович – кимё фанлари доктори, профессор (Самарқанд, Ўзбекистон)

Нуриддинов Рустам – кимё фанлари доктори, профессор (Тошкент, Ўзбекистон)

Мадихонов Нематхон – кимё фанлари доктори, профессор (Андижон, Ўзбекистон)

Қирғизов Шаҳобиддин Мирзараимович – кимё фанлари номзоди, профессор (Андижон, Ўзбекистон)

Краюшкин Михаил Михайлович – кимё фанлари доктори, профессор (Москва, Россия)

Исобаев Музафар Джумаевич – кимё фанлари доктори, профессор (Душанбе, Тожикистон)

Зайцев Сергей Юрьевич – кимё фанлари доктори, профессор (Москва, Россия)

Ботиров Эркин Хожиакбарович – кимё фанлари доктори, профессор (Сургут, Россия)

Ташбаев Гуламжан Аскарович – кимё фанлари доктори, профессор (Душанбе, Тожикистон)

Муҳаррир:

Д.Ҳ.Қуронов
филология фанлари доктори, профессор

Таҳририят манзили:
170100, Андижон шаҳри, Университет кўчаси, 129. Телефон: +998911602043. Факс: (374) 223-88-30 E-mail: adu_xabarnoma@mail.ru Расмий сайт: www.ilmiyxabarnoma.uz

МУНДАРИЖА

НООРГАНИК КИМЁ

Т.С. МАЛИКОВ, Т.М. НУРМАТОВ, З.К. МУХИДИНОВ, Э.Ш. ШЕРАЛИ
Координационные соединения марганца с акриламидом в водных растворах, и их каталитическая активность в фазе акриламидного полимерного гидрогеля.....5

АНАЛИТИК КИМЁ

М.Ж. ЖАЛИЛОВ, З.А. СМАНОВА
Выбор сорбента для разработки сорбционно-спектроскопического метода определения м-крезола и фенола.....14

Ш.А. АБДИКОДИРОВ., С.Ч. ЭШКАРАЕВ., Х.Х. ТУРАЕВ
Радиометрическое определение наличия радионуклида радона-222 в атмосферном воздухе кумкурганского района сурхандарьинской области 24

Ш.К. КУШНАЗАРОВА, Ғ.М. ОЧИЛОВ, В.У. ХУЖАЕВ
Гўшт-сут маҳсулотлари таркибида оғир металл (Pb, As, Cd, Hg ва Zn) тузларини аниқлаш.....33

МЕТАЛЛОРГАНИК БИРИКМАЛАР КИМЁСИ

Н.Қ.ТЎЛАКОВ, И.Р.АСҚАРОВ, М.Қ.РАСУЛОВ
2-карбокси-(п-ферроценил)бензой кислотанинг сувда эрувчан ҳосилаларини биостимуляторлик хоссасини ўрганиш.....42

ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР КИМЁСИ

И.Б. ҒУЛОМОВА
Лимон кислотаси асосидаги акрил полимерларнинг радикал полимерланиши.....54

Н.Н. АБДУЛЛАЕВА, М.А. МАҲКАМОВ
Анилиннинг оксидланишли полимерланиши.....65

ТОВАРЛАР КИМЁСИ

Н.Т.ЙЎЛЧИЕВА, И.Р.АСҚАРОВ, Н.Х.ТЎХТАБОЕВ
Озиқ-овқат саноатида қўлланиладиган бўёқларни кимёвий таркиби асосида синфлаш.....76

И.Р.АСҚАРОВ, Н.Х.ТЎХТАБОЕВ, Ф.Т.НАСРИДДИНОВА
Амарант — чорвачилик учун кимёвий бой муҳим манба.....86

Д.Б. КАРИМОВА, В.У. ХЎЖАЕВ
Косметика кремлари таркибидаги парабенларни аниқлаш ва уларни тифтн асосида таснифлаш.....96

БИООРГАНИК КИМЁ

Ю.Т. ИСАЕВ
Глицирризин кислотасининг биоген металлар билан олинган тузларининг биостмулятор фаоллиги.....104

Ю.Т.ИСАЕВ, И.Р.АСҚАРОВ, С.А.РУСТАМОВ, Ф.С.АБДУГАППАРОВ, Д.У.ЭГАМБЕРДИЕВ
Получение комплексного соединения моноаммонийной соли глицирризиновой кислоты с амигдалином 113

КИМЁВИЙ ТЕХНОЛОГИЯ

И.Р. АСҚАРОВ, Д.Т. ХАСАНОВА
Махсус темирга бойитилган шифобахш пиво ишлаб чиқариш.....123

CONTENTS

INORGANIC CHEMISTRY

T.S. MALIKOV, T.M. NURMATOV, Z.K. MUKHIDINOV, E.SH. SHERALI
Coordination compounds of manganese with acrylamide in aqueous solutions and their catalytic activity in the phase acrylamide polymer hydrogel.....5

ANALYTICAL CHEMISTRY

M.J. JALILOV, Z.A. SUMANOVA
Selection of sorbent for the development of sorption-spectroscopic method for determination of m-cresol and phenol.....14

Sh.A. ABDIKODIROV, S.Ch. ESHKARAEV, Kh.Kh. TURAEV
Radiometric determination of the presence of the radionuclide radon-222 in the atmospheric air of the kum-kurgan district of the surkhandarya region.....24

Sh.K. KUSHNAZAROVA, G`.M. OCHILOV, V.U. XUJAEV
Absorption of heavy metal (Pb, As, Cd, Hg ва Zn) salts in meat and dairy products.....33

CHEMISTRY OF METALLURGICAL COMPOUNDS

N.K. TULAKOV, I.R. ASKARO, M.K. RASULOV
Study of biostimulating properties of water-soluble derivatives of 2-carboxy- (p-ferrocenyl) benzoic acid.....42

CHEMISTRY OF HIGH MOLECULAR COMPOUNDS

I.B. GULOMOVA
Radical polymerization of acrylic polymers based on citric acid.....54

N.N. ABDULLAEVA, M.A. MAHKAMOV
Oxidative polymerization of aniline.....65

CHEMISTRY OF GOODS

N.T. YULCHIEVA, I.R. ASKAROV, N.X. TUKHTABOEV
Practical significance of classification of paints used in the food industry, based on their chemical composition.....76

.

I.R. ASKAROV, N.X. TUKHTABOEV, F.T. NASRIDDINOVA
Amaranth is an important source of chemical rich for livestock.....86

D.B. KARIMOVA, V.U. XUJAEV
Definitions of parabens in the composition of cosmetic creams and their classification on the basis of cnfea.....96

BIOORGANIC CHEMISTRY

Yu.T. ISAEV
Biostimulating properties of glycirrizic acid salts obtained with biogenous metals.....104

Yu.T. ISAEV, I.R. ASKAROV, S.A. RUSATMOV, F.S. ABDUGAPPAROV, D.U. EGAMBERDIEV
Preparation of a complex compound of monoammonium salt of glycirrizic acid with amigdaline.....113

CHEMICAL TECHNOLOGY

I.R. ASKAROV, D.T. KHASANOV
Production of special healing beer enriched in iron.....123

УДК 541.64:547.47:544.421:544.723

ЛИМОН КИСЛОТАСИ АСОСИДАГИ АКРИЛ ПОЛИМЕРЛАРНИНГ РАДИКАЛ ПОЛИМЕРЛАНИШИ

И.Б. Ғуломова

Мақолада лимон кислотаси асосида янги мономерлар-акриламидо-N-метилен-лимон (АА-N-МЛК) ва акриламидо-N-лимон кислоталари (АА-N-ЛК) синтез қилинган. Олинган мономерларнинг идентификацияси турли физикавий ва кимёвий тадқиқот усуллари ёрдамида амалга оширилган. Мономерларнинг радикал полимерланиши сувли эритмаларда ўрганилиб, уларнинг полимерланиш тезлигининг умумий тенгламалари келтириб чиқарилган. Мономерларнинг полимерланиши тезлигига эритма pH қиймати ва ион кучи таъсири кўрсатиб берилган.

Калит сўзлар*: лимон кислотаси, акриламидо-N-метилен лимон кислотаси, акриламидо-N-лимон кислотаси, радикал полимерланиш, инициатор, реакция тезлиги, фаолланиш энергияси.*

В статье синтезированы новые мономеры на основе лимонной кислоты - акриламидо-N-метилен лимонная(АА-N-МЛК) и акриламидо-N-лимонная кислоты (АА-N-ЛК). Структуру полученных мономеров идентифицировали с помощью различных физических и химических методов исследования. Изучением радикальной полимеризации мономеров в водных растворах выведены общие уравнения скорости их полимеризации. Показано влияние значения pH-среды и ионной силы раствора на скорость полимеризации мономеров.

Ключевые слова*: лимонная кислота, акриламидо-N-метилен-лимонная кислота (АА-N-МЛК). акриламидо-N-лимонная кислота (АА-N-ЛК), радикальная полимеризация, инициатор, скорость реакции, активация энергии.*

Кириш. Бугунги кунда жаҳонда кенг миқёсдаги илмий ва амалий масалаларни ҳал қилишда функционал полимерлардан фойдаланиш, айниқса, гидрофил хусусиятли функционал полимерларни синтез қилиш ва уларнинг физик-кимёвий хоссаларини текшириш бўйича кенг кўламли изланишлар олиб борилмоқда. Ушбу полимерлар тиббиётда, фармакологияда, биотехнологияда, қишлоқ хўжалигида, тўқимачилик саноатида, атроф-муҳит муҳофазасида муваффақиятли қўлланилмоқда. Функционал полимерлар стимул-сезгир тизимлар яратишда, биотехнология ва нанотехнология соҳаларида ҳам катта истиқболга эга бўлиб, улар биологик фаол моддаларни иммобилизация қилиш ва улар асосида пролонгацияланган таъсирга эга бўлган терапевтик тизимлар яратишда алоҳида аҳамият касб этади [1. Б. 161–176; 2. Б. 3307–3329; 3. Б. 832–864; 4. Б. 355–362; 5. Б. 7214–7243].

Шунинг учун ҳам ҳозирда табиий бирикмалар асосида янги сунъий полимерлар олишга эътибор катта. Жумладан, тадқиқотчилар томонидан [6. Б. 28–31; 7. Б. 122] табиий оксикислоталар асосида янги винил мономерлари синтез қилиниб, улар асосида полимерлар олинган. Олинган полимерлар бир қатор ўзига хос хусусиятларга эга бўлган, масалан, гликол, сут кислоталари асосидаги карбоксил гуруҳи тутган полимерлар кам заҳарли эканлиги кўрсатиб берилган, синовларда ушбу полимерларни турли доривор моддаларни иммобилизация қилиш учун жуда истиқболли эканлиги кўрсатиб берилган. Барча олинган сунъий полимерлар юқори бўкиш қобилияти ҳамда стимул-сезгирликни намоён қилиши кўрсатиб берилган. Юқорида келтирилган натижаларни ҳисобга олган ҳолда, ушбу ишда карбоксил гуруҳлари тутган яна бир

оксикислота лимон кислотаси асосида янги винил мономерлари синтез қилишни мақсад қилинди. Чунки бундай мономерлар асосида олинган полимерлар ҳам гидрофил гуруҳлар тутганлиги сабабли сувда эрувчанлик, реакцион қобилиятли карбоксил гуруҳлари ҳисобига эса турли органик ва ноорганик бирикмаларни ўзига боғлаш ҳамда стимул-сезгирлик қобилиятини намоён қилиши керак деган фараз илгари сурилди.

Экспериментал қисм

Тадқиқ қилишнинг физик-кимёвий усуллари. Мономер ва полимерларнинг ИҚ-спектрлари Specord IR-75 спектрометрида 4000-400 $см^1$ (KBr) диапазонда олинди.

Хроматомасс спектрлар 6420-HP/admin NotApplicable Prom 1 ESI.m спектрометрида олинди.

Мономерлар ва полимерларнинг зичлиги пикнометр усули билан аниқланди. Мономерларнинг зичлиги қўйидаги формула бўйича ҳисобланади:

$$d = P_2\text{-}P_0 / P_1\text{-}P_0 \times \rho^t\ н_2о$$

бу ерда, P_0-бўш пикнометрнинг массаси, г; P_1-пикнометрнинг сув билан массаси,г; P_2-мономер билан пикнометрнинг массаси, г; ρ^t $н_2о$-маълум бир ҳарорат учун сув зичлиги г/$см^3$.

Акриламидо-N-метилен лимон кислотаси (АА-N-МЛК) *синтези*: Икки оғизли колбага 7,1 г (0,1 моль) акриламид, 22,8 мл (0,1 моль) формалин, 1,92 г (0,1 моль) лимон кислотаси ва 0,03 г (0,002 моль) гидрохинон солинди ва аралашма устига 100 мл дистилланган сув қўшиб барча компонентлар тўлиқ эриб кетгунича аралаштирилди. Реакция кислотали муҳитда боргани учун эритмага унинг pH-қиймати 2-3 оралиғида бўлгунча концентрланган хлорид кислотаси томчилаб қўшилади. Реакция 333 К да 3 соат давомида аралаштирилиб турилган ҳолатда олиб борилди. Олинган маҳсулот ҳайдалганда парчаланиб кетиши аниқланди. Шунинг учун реакция маҳсулоти аввал диэтил эфири билан экстракция қилиб ажратиб олинди. Сўнгра бир неча маротаба хлороформда ювиш орқали қўшимча маҳсулотлардан тозаланди. Маҳсулотнинг тозалиги юпқа қатламли хроматография усули билан текширилди. Маҳсулотнинг тозалиги текширилгандан сўнг унинг унуми аниқланди. Маҳсулотнинг ҳосил бўлиш унуми 65 % ни ташкил этди. Мономер ўзига хос ҳидга эга бўлган сарғиш рангли, қовушқоқ суюқлик.

Акриламидо-N-лимон кислотаси (АА-N-ЛК) синтези. Икки оғизли колбага 7,1 г (0,1 моль) акриламид, 1,92 г (0,1 моль) лимон кислотаси ва 0,03 г (0,002 моль) гидрохинон солинди ва аралаштирилди, аралашма устига 100 мл дистилланган сув қўшиб, барча компонентлар тўлиқ эриб кетгунча аралаштирилди. Реакция кислотали муҳитда боргани учун эритмага унинг pH-қиймати 2-3 оралиғида бўлгунча концентрланган хлорид кислотаси томчилаб қўшилади. Реакция 333 К да 3 соат давомида аралаштирилиб турилган ҳолатда олиб борилди. Олинган маҳсулот ҳайдалганда парчаланиб кетиши аниқланди. Шунинг учун реакция маҳсулоти аввал диэтил эфири билан экстракция қилиб ажратиб олинди. Сўнгра бир неча маротаба хлороформда ювиш орқали қўшимча маҳсулотлардан тозаланди. Маҳсулотнинг тозалиги юпқа қатламли хроматография усули билан текширилди. Маҳсулотнинг тозалиги текширилгандан сўнг унинг унуми аниқланди. Маҳсулотнинг ҳосил бўлиш унуми 70% ни ташкил этди. Мономер ўзига хос ҳидга эга бўлган шаффоф рангли, қовушқоқ суюқлик.

Полимерлар синтези. Олинган мономерларнинг полимерланиши шиша ампулаларда сувли эритмаларда амалга оширилди. Ампулалар керакли миқдордаги дастлабки реагентлар билан тўлғизилиб, вакуум қурилмасида 10^{-3} мм.сим.уст., босимгача газсизлантирилди, оғзи кавшарланди ва 333 К ҳароратда термостатга қўйилди. Мономер концентрацияси 5% ва инициатор концентрацияси 0,1% ни ташкил этди. Инициатор сифатида азоизомойкислотасининг динитирилидан фойдаланилди. Ҳосил бўлган полимерлар изопропил спиртида чўктирилиб, вакуумли қурилмада ўзгармас массагача қуритилди.

Полимерланиш кинетикаси. Радикал полимерланиши кинетикаси мономерларнинг

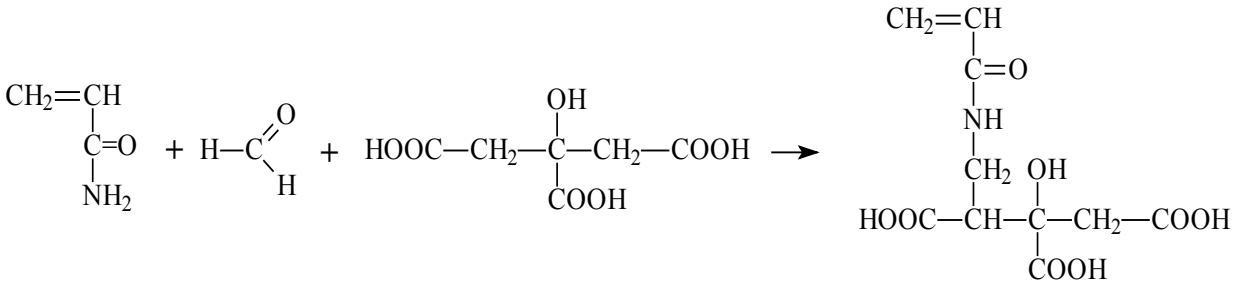
сувли эритмаларда дилатометрик усул, яъни реакцион аралашма ҳажмининг ўзгаришини аниқлаш ёрдамида ўрганилди. Радикал полимерланиш инициатори сифатида азоизомой кислотасининг динитрилидан (АИКД) фойдаланилди. Радикал полимерланиш кинетикасида дилатометрнинг диаметри қўйидаги тенглама билан аниқланади:

$$D^2 = 4P/\pi ph$$

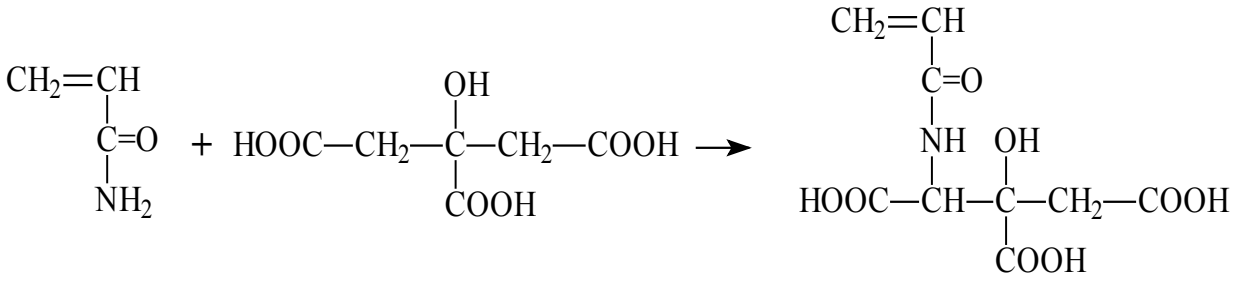
бу ерда: P-симоб оғирлиги; h- симоб баландлиги, см ; ρ-симоб зичлиги, г/см^3.

Олинган натижалар ва уларнинг таҳлили

Лимон кислотаси асосида синтез қилинган биринчи винил мономери акриламидо-N-метилен-лимон кислотаси (АА-N-МЛК) бўлиб, ушбу мономер Манних реакцияси асосида синтез килинди [8. Б. 370]. Синтез қилинган иккинчи мономер эса акриламидо-N-лимон кислотаси (АА-N-ЛК) бўлиб, у Михаэл реакцияси асосида синтез қилинди. Қўйида лимон кислотаси асосида синтез қилинган янги мономерларнинг структура формулалари келтирилган:



Акриламидо-N-метилен-лимон кислотаси (АА-N-МЛК)



Акриламидо-N- лимон кислотаси (АА-N-ЛК)

Ҳосил бўлган мономерларнинг структура формуласидан кўриниб турибдики, ушбу мономерлар бир-бирига жуда ўхшаш бўлиб, АА-N-МЛКси АА-N-ЛКдан фақат битта ортиқча метилен гуруҳи мавжудлиги билан фарқланиб турибди.

АА-N-МЛК сувда, спиртда, эфирда, диоксан ва бошқа қутбли эритувчиларда эрийдиган, қутбсиз эритувчилар ва углеводородларда эримайдиган қуюқ шаффоф суюклик. АА-N-ЛКнинг ташқи кўриниши ҳам АА-N-МЛКникига ўхшаш бўлиб, у ҳам сув ва бир қатор қутбли эритувчиларда яхши эрийди, қутбсиз эритувчилар ва углеводородларда эримайди. Мономерлар молекулалари орасида кучли водород боғлари мавжуд бўлгани учун ҳам жуда қовушқоқ, уларни ҳайдаш йўли билан тозалаб бўлмайди, чунки улар ҳатто вакуумда ҳам ҳайдаш жараёнида парчалана бошлайди. Шунинг учун ҳам уларни турли эритувчиларда (диэтил эфири ва хлороформ) бир неча маротаба экстракция қилиш усули билан тозаланди. Олинган моддаларнинг тозалиги юпқа қатламли

хромотография усули билан текширилди. Мономернинг ҳосил бўлиш унумининг самарадорлиги дастлабки реагентлар нисбатига боғлиқ бўлиб, дастлабки компонентларнинг эквимоляр нисбатларида мономернинг ҳосил бўлиш унуми энг юқори (65– 70%) бўлиши кузатилди [8. Б. 370; 9. Б. 422; 10. Б. 908; 11. Б. 8– 9].

Синтез қилинган мономерларнинг кимёвий элемент ва кимёвий анализи натижалари 1-жадвалда келтирилган.

1-жадвал

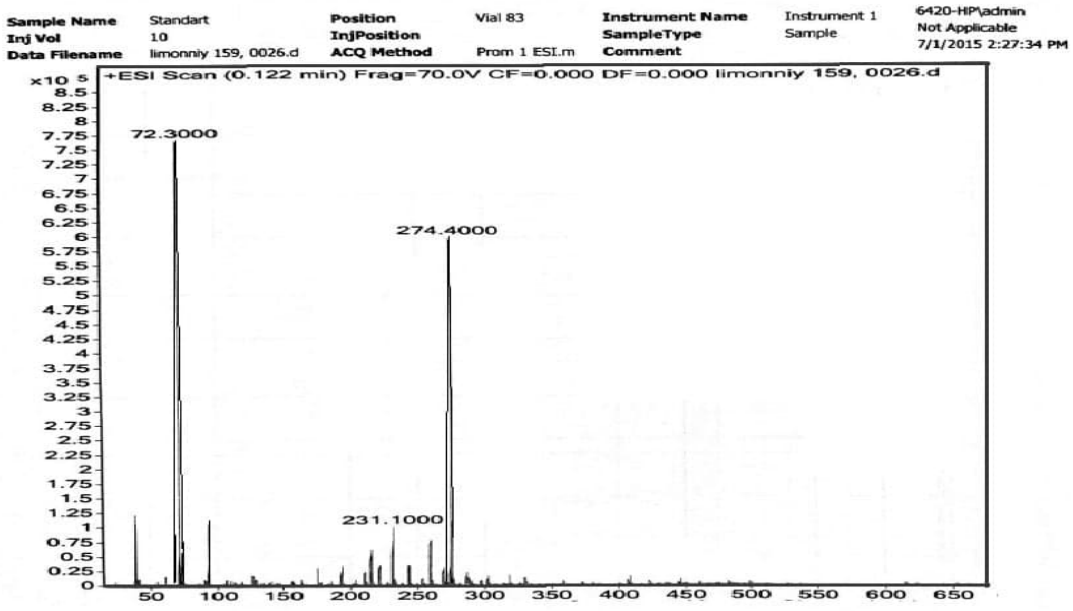
Акриламидо-N-метилен- лимон ва акриламидо- N-лимон кислоталарининг кимёвий элемент ва кимёвий анализ натижалари

Мономер	**Бром сони, г**		**Кислота сони, мг**		**Элемент таркиби, %**					
	амал	наз	амал	наз	C		H		**N**	
					амал	наз	амал	наз	амал	наз
АА-N-МЛК	56,2	58,2	617,1	610,9	44,65	43,63	4,82	4,72	5,15	5,10
АА-N-ЛК	63,4	61,3	648,5	643,7	42,27	41,37	4,32	4,21	5,45	5,36

Жадвалдаги маълумотлардан кўриниб турибдики, моддаларнинг бром ва кислота сонлари назарий ҳисобларга жуда яқин бўлиб, хатолик даражаси ±5% дан ортиқ эмас.

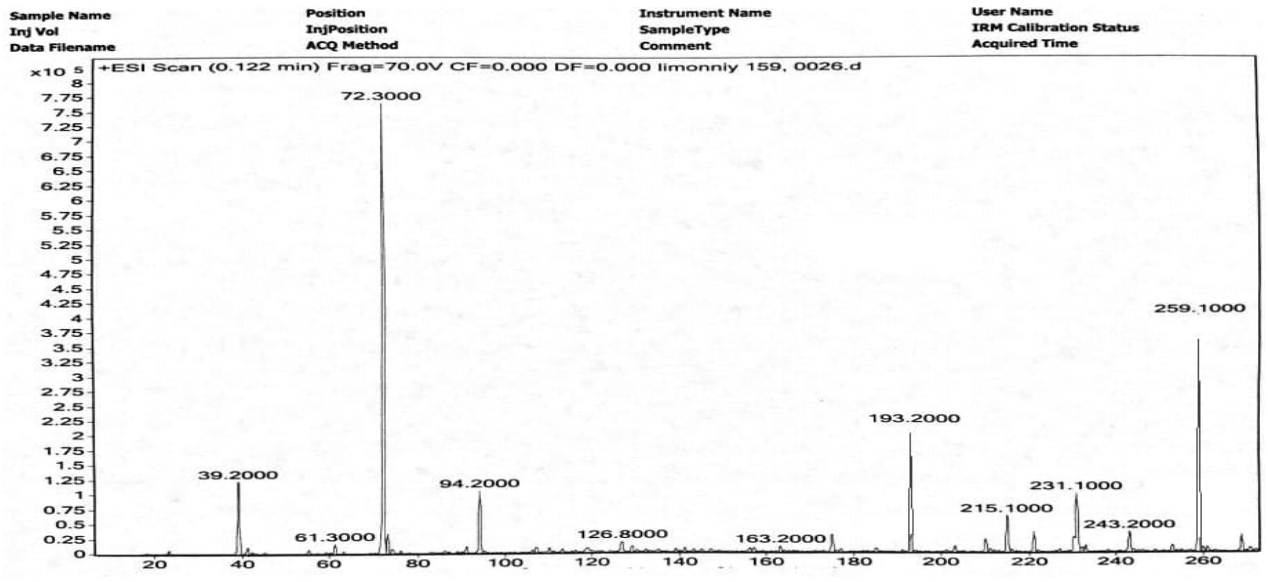
Синтез қилинган мономерларни хромато-масс-спектрлари олиниб, улар ҳам таҳлил қилинди.

1- ва 2-расмларда АА-N-МЛК ва АА-N-ЛК мономерларнинг хромато-масс-спектрлари келтирилган.



1-расм. Акриламидо-N-метилен-лимон кислотасининг храмото-масс-спектри

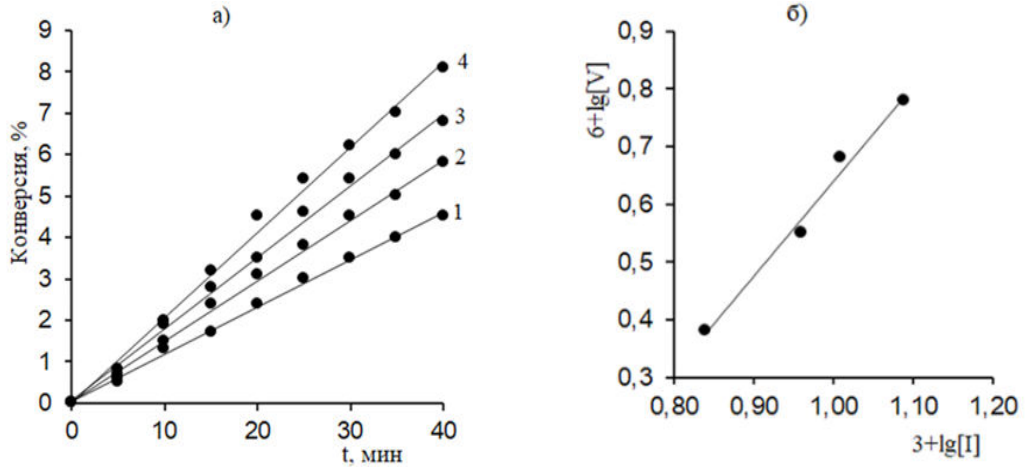
1-расмдаги спектрдан кўриниб турибдики, АА-N-МЛКнинг молекуляр массаси 274,4 га тенг, бу модданинг назарий ҳисобланган молекуляр массаси эса 275 га тенг бўлиб, уларнинг қийматлари бир-бирига жуда яқин.



2-расм. Акриламидо-N-лимон кислотасининг храмото-масс-спектри

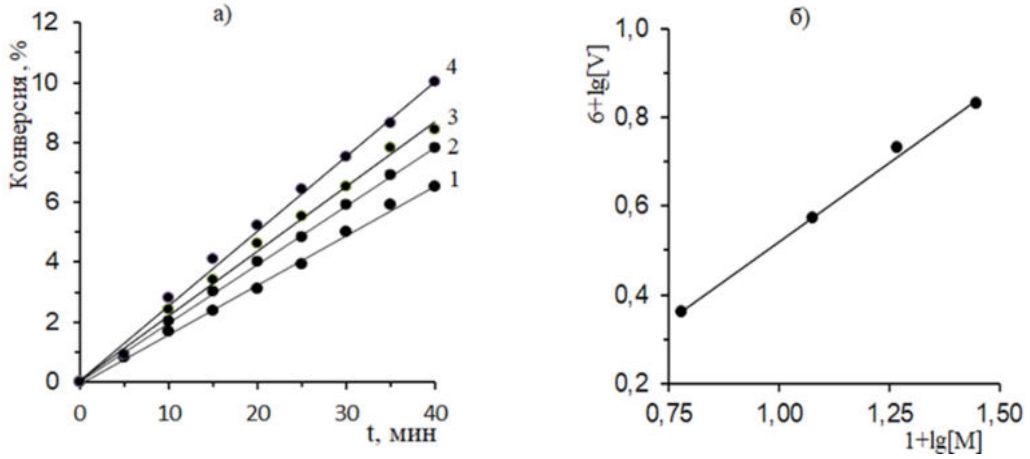
2-расмда келтирилган АА-N-ЛК спектрида модданинг молекуляр массаси 259,1 га тенг, бу ҳам мономернинг назарий ҳисобланган молекуляр массаси 260 га жуда яқин. Шундай қилиб, ҳар икки мономернинг назарий ҳисобланган ва хромато-масс-спектрометрия усули билан аниқланган молекуляр массалари бир-бирига жуда яқин бўлиб, улар орасидаги фарқ ±0,5% дан катта эмас. Шунингдек, ҳар икки мономерларнинг спектрларида молекуляр массаси 72,3 га тенг бўлган фрагментлар интенсив сигнал билан яққол ажралиб турганини кўриш мумкин. Мономерларнинг парчаланишидан ҳосил бўладиган ва ушбу молекуляр массага эга модда бу акрил кислотасига тўғри келади. Буни мономерларнинг таркибидаги -CO-NH- боғининг узилишида карбонил гуруҳида Мак-Лафферти қайта гуруҳланиши содир бўлиб, ҳар икки ҳолатда ҳам парчаланиш маҳсулотларидан бири сифатида акрил кислотаси ҳосил бўлиши билан тушунтириш мумкин.

АА-N-МЛК ва АА-N-ЛК нинг радикал полимерланиш кинетикасини тадқиқ қилиш сувли эритмаларда, 333 К ҳароратда, азоизомойкислотасининг динитрилидан (АИКД) инициатор сифатида фойдаланиб амалга оширилди. 3-расмда АА-N-ЛК нинг полимерланиш кинетикасига инициатор концентрацияси таъсирини ўрганиш натижалар келтирилган.



3-расм. АА-N-ЛК конверсиясининг реакция давомийлиги (а) ва мономернинг полимерланиш тезлигини инициатор концентрациясига боғлиқлиги (б). 1, 2, 3, 4- инициатор концентрациялари мутаносиб ҳолда 6×10^{-3}; $4,8\times10^{-3}$; $3,6\times10^{-3}$; $2,4\times10^{-3}$ моль/л. [М]=0,38 моль /л, Т=333К.

3-расмдан кўриниб турибдики, мономернинг сувли эритмада полимерланиш тезлиги инициатор концентрацияси ортиши билан ортиб бормоқда, ҳисоблашлар инициатор бўйича полимерланиш реакцияси тартиби 0,5±0,05 га тенг эканлигини кўрсатди. Бу АА-N-МЛКнинг тадқиқ қилинган шароитларда полимерланиш жараёнини гомоген тизимда кетаётгани ва ўсаётган занжирларнинг узилиши бимолекуляр механизм бўйича бораётганидан дарак беради. Тадқиқотлар АА-N-МЛКнинг радикал полимерланишида ҳам инициатор бўйича полимерланиш реакцияси тартиби 0,5 га тенглигини кўрсатди. 4-расмда АА-N-ЛКнинг реакцион аралашмадаги концентрациясини унинг полимерланиш кинетикасига таъсири келтирилган.



4-расм. АА-N-ЛК конверсиясининг реакция давомийлиги (а) ва мономернинг полимерланиш тезлигини унинг концентрациясига боғлиқлиги (б).1,2,3,4-мономер концентрацияси мутаносиб ҳолда 0,23, 0,38, 0,54, 0,69 моль/л. [I]=6×10^{-3} моль/л, Т=333К.

4-расмда келтирилган маълумотлардан кўриниб турибдики, реакцион аралашмада АА-N-ЛК концентрациясининг кўпайиши билан унинг полимерланиш тезлиги ҳам ортиб бормоқда. АА-N-ЛК концентрациясининг полимерланиш тезлигига логарифмик боғлиқлик графиги асосида жараённинг моно-мер бўйича реакция тартиби 1,5±0,05 га тенг эканлиги аниқланди. Худди шундай натижалар АА-N-МЛКнинг полимерланиш кинетикасини ўрганишда ҳам олинди. АА-N-МЛК ва АА-N-ЛКнинг радикал полимерлани-шида мономер бўйича реакция тартибининг назарий бир қийматидан юқори эканлигини уларнинг реакцион аралашмада карбон кислоталарга хос ассоциацияланган ҳолатда эканлиги билан тушунтириш мумкин. Тадқиқотлар натижасида мономерларни радикал полимерланиш тезлигининг умумий тенгламалари келтириб чиқарилиб, улар бир хил кўринишга эга эганлиги аниқланди:

$$V_n=K_m*[I]^{0,5}\times [M]^{1,5}$$

АА-N-МЛК ва АА-N-ЛК радикал полимерланиши турли ҳароратларда ҳам ўрганилиб, жараёнининг баъзи бир кинетик ва термодинамик параметрлари қийматлари аниқланди (1- ва 2-жадваллар).

2-жадвал

АА-N-ЛКнинг сувли эритмаларда радикал полимерланишининг баъзи бир кинетик параметрлари қийматлари ([M]=0,38 моль/л, [I]=6·10^{-3} моль/л.)

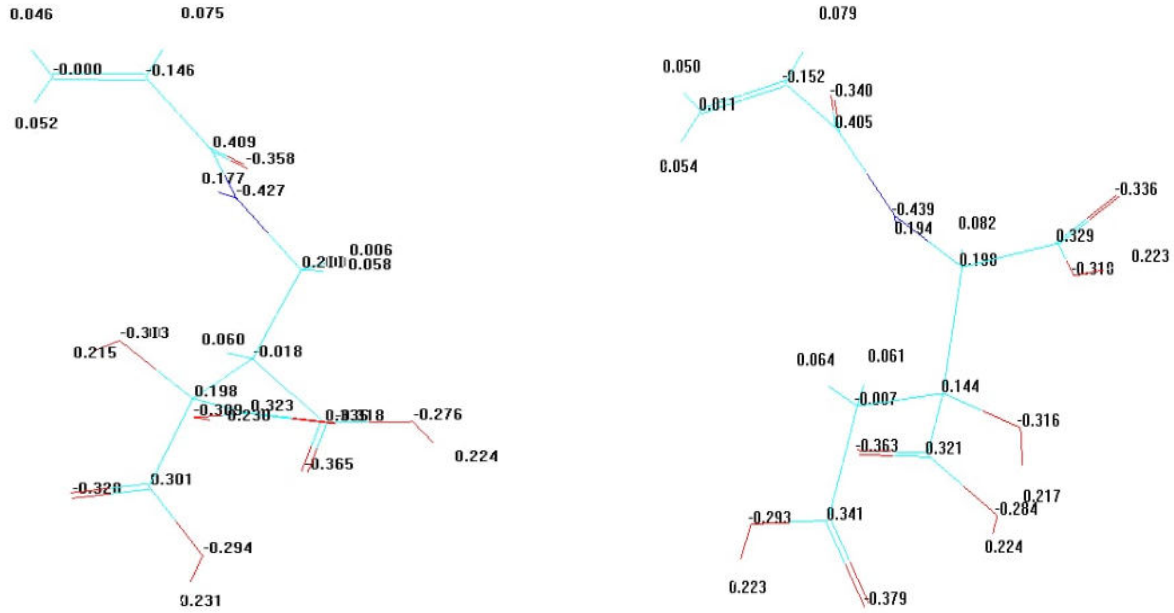
Т, К	$V \cdot 10^{6}$, моль/л·с	$K_m \cdot 10^{4}$	E, кЖ/моль	$(E_д - 1/2\,E_i)$, кЖ/моль
323	2,34	1,3	86,6	22,6
333	6,50	3,6		
343	17,10	9,5		

3-жадвал

АА-N-МЛКнинг сувли эритмаларда радикал полимерланишининг баъзи бир кинетик параметрлари қийматлари ([M]=0,38 моль/л, [I]=6·10^{-3} моль/л.)

Т, К	$V \cdot 10^{6}$ моль/л·с	$K_m \cdot 10^{4}$	E, кЖ/моль	$(E_д - 1/2\,E_i)$, кЖ/моль
323	1,04	0,6	94,9	30,9
333	3,20	1,8		
343	9,91	5,5		

2- ва 3-жадвалларда келтирилган маълумотлардан кўриниб турибдики, АА-N-ЛКнинг сувли эритмаларда радикал полимерланиш тезлиги АА-N-МЛК га қараганда каттароқ қийматга эга, жараёнининг умумий фаолланишт энергияси ҳам нисбатан кичикроқ қийматга тенг. АА-N-МЛК иккинчи мономердан таркибида фақат метилен гуруҳи мавжудлиги билан бир-биридан фарқланади. Шунинг учун ҳам мономерларнинг реакцион қобилиятидаги фарқи ва тузилиши орасидаги боғлиқликни аниқлаш мақсадида уларнинг электронларнинг структураси HyperChem 8 программаси ёрдамида PM3 ярим эмпирик методи ёрдамида ҳисобланди. Қуйида ушбу мономерларнинг электрон структураси ва молекуладаги атомларнинг эффектив зарядлари қийматлари келтирилган.

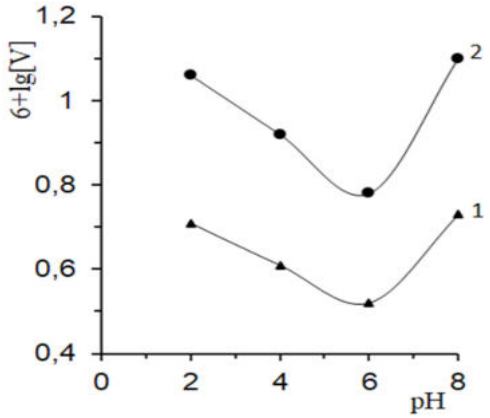


5-расм. AA-N-МЛК (а) ва AA-N-ЛКнинг (б) электрон структуралари ва молекуладаги атомларнинг эффектив зарядларининг қийматлари.

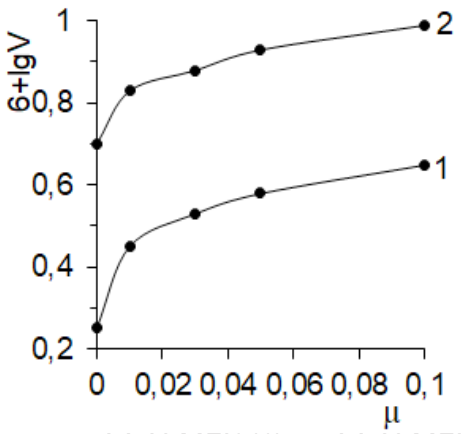
5-расмдаги мономерларнинг электрон структураларидан кўриниб турибдики, AA-N-ЛК молекуласидаги иккинчи углерод атомининг эффектив заряди қиймати AA-N-МЛК молекуласидаги иккинчи углерод атомининг эффектив зарядиникидан юқорироқ қийматга эга. Бу AA-N-ЛК молекуласидаги қўшбоғнинг электронларини моно-мернинг функционал гуруҳи томонига кўпроқ силжиганини кўрсатади. Яъни ушбу мономернинг қўшбоғининг барқарорлиги, иккинчи мономерникига қараганда кичикроқлигидан дарак беради. Бунинг сабаби AA-N-МЛК молекуласидаги метилен гуруҳи карбоксил гуруҳлар томонига электронларнинг тортилиш кучини камайтиради. Инициаторнинг парчаланиши натижасида ҳосил бўлган радикаллар AA-N-ЛК молекуласидаги қўшбоғни узиши учун камроқ энергия сарфлайди ва натижада унинг радикал полимерланиш тезлиги AA-N-МЛКга қараганда юқорироқ бўлади.

AA-N-МЛК ва AA-N-ЛК таркибларида бир нечтадан карбоксил гуруҳлар мавжуд бўлгани учун ҳам, шубҳасиз, уларнинг радикал полимерланиш тезлигига эритмада ушбу гуруҳларининг ионланиш ҳолатини ўзгартирувчи турли омиллар ўз таъсирини кўрсатади. Шунинг учун ҳам мономерларнинг полимерланиш кинетикасига сувли эритманинг pH қиймати ва ион кучи таъсири ўрганилди.

Натижада ҳар икки мономер учун ҳам полимерланиш тезлигини реакцион аралашма pH қийматига боғлиқлик эгри чизиқлари экстремал характерга эга бўлиб (6-расм), ушбу эгриларнинг минимум қийматлари нейтрал муҳитларга тўғри келиши аниқланди, ушбу ҳолат В.А.Кабановнинг «ион жуфтликлар» назарияси билан тушунтирилди. Реакцион эритмага қуйи молекуляр ионлар киритилиши билан мономерларнинг полимерланиш тезлигини ортиши (7-расм) сабаби эса уларнинг ўсаётган макромолекула ва мономер молекуласининг манфий зарядланган карбоксил гуруҳлари орасидаги ўзаро электростатик итариш кучларини экранлаши билан тушунтирилди.



6-расм. АА-N-МЛК (1) ва АА-N-МЛК (2) радикал полимерланиш тезлигини эритма pH қийматига боғлиқлиги.



7-расм. АА-N-МЛК (1) ва АА-N-МЛК (2) радикал полимерланиш тезлигини эритма ион кучига боғлиқлиги.

Хулоса. Лимон кислотаси асосида янги мономерлар-акриламидо-N-метилен-лимон ва акриламидо-N-лимон кислоталари синтез қилиниб, улар асосида сувда эрийдиган ва бўкадиган реакцион қобилиятли полимерлар олинди. Акриламидо-N-метилен-лимон ва акриламидо-N-лимон кислоталарининг сувли эритмаларда радикал полимерланиш жараёни кинетикаси тадқиқ қилиниб, уларнинг полимерланиш умумий тенгламаси келтириб чиқарилди. Жараённинг фаолланиш энергиялари ҳисоблаб топилди.

Мономерларнинг полимерланиш жараёнига эритма муҳити pH-қиймати, ион кучи каби факторларнинг таъсири ўрганилди.

Адабиётлар:

1. *Maitz M.F.* Applications of synthetic polymers in clinical medicine // Biosurface and Biotribology, 2015. –Vol.1. Issue 3. – Pp. 161–176.

2. *Slaughter B.V., Khurshid S.S., Fisher O.Z., A.Khademhosseini.* Hydrogels in Regenerative Medicine // Advanced Materials, 2009. –Vol. 21. – No 4. – Pp. 3307–3329.

3. *Ulery B.D., Nair L.S., Laurenci C.T.* Biomedical Applications of Biodegradable Polymers // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2011. –Vol.21. – No 49. – Pp. 832 – 864.

4. *Stein R.S.* Environmental aspects of polymer science and engineering // Journal of Plastic Film & Sheeting, 2015. –Vol. 31(4). – Pp. 355–362.

5. *Roy D., Brooks W.L.A., Sumerlin B.S.* New directions in thermoresponsive polymers // Chemical Society Reviews, 2013. –Vol. 42. – No 17. – Pp. 7214–7243.

6. *Хазраткулова С.М.* Радикальная полимеризация N-замещённых акриламидов природных оксикислот. Автореф. дисс... докт. философ.(PhD) хим. наук. – Ташкент, 2017. – 43 с.

7. *Махкамов М.А.* Синтез и свойства pH-чувствительных полимеров на основе гликолевой кислоты. Дисс… канд. хим. наук. – Ташкент, 2008. – 122 с.

8. *Марч Дж*. Органическая химия. В 4-х томах. Т.2. / Перевод с английского. М.А.Родкина. – Москва: Мир, 1987. – 504 с.

9. *Talet P., Marne V., Behar R.* Acriylamido-N-Glykolic acid and methylol derivative // United States Patent 3,422,139. Paris France,1965. Ser. No. 462,449. Filed June 8.

10. Препаративная органическая химия. / Под ред. Абрамова В.А. и Цветкова Н.Ф. – Москва: Химия, 1964. – 908 с.

11. *Махкамов М.А., Атаханов А. А, Мухамедиев М. Г, Мусаев У.Н.* К синтезу ненасыщенных производных природных оксикислот // Химия природных соединений, 2001. Специальный выпуск. – С.8–9.

RADICAL POLYMERIZATION OF ACRYLIC POLYMERS BASED ON CITRIC ACID

I.B.Gulomova[1]

Ilmiy xabarnoma. Seriya: Kimyo tadqiqotlari – Scientific Bulletin. Chemical Research. 2021. 3(55). 54-64.

[1]National University of Uzbekistan, Tashkent, 100174, str., University, 4 (Uzbekistan). E-mail: devonxona@nuu.uz

Keywords: *citric acid, acrylamido-N-methylene-citric acid (AA-N-MCA), acrylamido-N-citric acid (AA-N-CA), radical polymerization, initiator, reaction rate, activation energy*.

Hydrophilic polymers containing carboxyl groups are now widely used in various fields. But there are some areas where the application of functional polymers in these areas further expands the prospects of the industry. This can be achieved by further improving the biocompatibility of polymers, increasing their environmental safety. That is why now there is a lot of attention to the acquisition of new artificial polymers based on natural compounds. New vinyl monomers based on natural oxyacids were synthesized and polymers based on them were obtained. The resulting polymers have a number of specific properties, for example, polymers containing a carboxyl group based on glycol, lactic acid have been shown to be less toxic, tests have shown that these polymers are very promising for immobilization of various drugs. Lactic acid-based polymers have also been shown to be biologically active in plants. All obtained artificial polymers have been shown to exhibit high swelling ability as well as stimulus-sensitivity. The above given results, this study aimed to synthesize new vinyl monomers based on another oxyacid citric acid captured by carboxyl groups. Because polymers based on such monomers also contain hydrophilic groups, it is assumed that they must be water-soluble and reactive to various organic and inorganic compounds and exhibit stimulus-sensitivity due to reactive carboxyl groups. In this work, new monomers based on citric acid-acrylamido-N-methylene-citric and acrylamido-N-citric acids were synthesized. Some of their physical sizes have been identified. Optimal conditions for the synthesis of monomers were found. The structure of the synthesized monomers was proved using physicochemical methods such as elemental analysis, IR- and chromoto-mass spectroscopy, and chemical methods such as acid and bromine quantification. It was found that the synthesized monomers have the ability to polymerize in the presence of radical polymerization initiators.

The kinetics of the process of radical polymerization of acrylamido-N-methylene-citric and acrylamido-N-citric acids in aqueous solutions was studied and their general polymerization equation was derived. The activation energies of the process were calculated.

The influence of factors such as pH value of the solution medium, ionic strength on the polymerization process of monomers was studied. As a result, it was found that the acidic and alkaline environment of the solution and the addition of a molecular electrolyte to the solution lead to an increase in the rate of radical polymerization of the monomers under study. The results obtained were explained by the theory of ion pairs.

References:

1. Maitz, M.F. (2015) Applications of synthetic polymers in clinical medicine. *Biosurface and Biotribology.* Vol.1. Issue 3. Pp. 161-176.

2. Slaughter, B.V., Khurshid, S.S., Fisher, O.Z., Khademhosseini, A. (2009) Hydrogels in Regenerative Medicine. *Advanced Materials*. Vol. 21. No.4. Pp. 3307-3329.

3. Ulery, B.D., Nair, L.S., Laurenci, C.T. (2011) Biomedical Applications of Biodegradable Polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol.21. No. 49. Pp. 832-864.

4. *S*tein, R.S (2015) Environmental aspects of polymer science and engineering. *Journal of Plastic Film & Sheeting*. Vol. 31(4). Pp.355-362.

5. Roy, D., Brooks, W.L.A., Sumerlin, B.S. (2013) New directions in thermoresponsive polymers. *Chemical Society Reviews*. Vol. 42. No 17. Pp. 7214-7243.

6. Hazratkulova, S.M. (2017) Radikal'naya polimerizaciya N-zameshchyonnyh akrilamidov prirodnyh oksikislot [Radical polymerization of N-substituted acrylamides of natural oxyacids]. Abstract of Dissertation of the Doctor of Philosophy (PhD) in Chemical Sciences.

7. Mahkamov, M.A. (2008) Sintez i svojstva rN-chuvstvitel'nyh polimerov na osnove glikolevoj kisloty [Synthesis and properties of pH-sensitive polymers based on glycolic acid].The Dissertation for the degree of Doctor of Chemical Sciences. Tashkent.

8. March, Dzh. (1987) *Organicheskaya himiya* [Organic chemistry]. In volumes. Vol.2. /Translation from English. M.A.Rodkina. Moscow: Mir.

9. *T*alet P., Marne V., Behar R. (1965) Acriylamido-N-Glykolic acid and methylol derivative. United States Patent 3,422,139. Paris France. Ser. No. 462,449.

10. Abramova, V.A. (ed) (1964) *Preparativnaya organicheskaya himiya* [Preparative organic chemistry]. Moscow: Himiya.

11. Mahkamov, M.A., Atahanov, A.A., Muhamediev, M.G., Musaev, U.N. (2001) K sintezu nenasyshchennyh proizvodnyh prirodnyh oksikislot [To the synthesis of unsaturated derivatives of natural oxy acids]. *Himiya prirodnyh soedinenij*. Special issue. Pp. 8-9.

Муаллиф ҳақида маълумот:

Ғуломова Ирода Ботиржоновна – Ўзбекистон Миллий университети Полимерлар кимёси кафедраси кичик илмий ходими. E-mail:iroda_8586@mail.ru