

**O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
DSc.03/30.12.2019.K.01.03 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

XORAZM MA‘MUN AKADEMIYASI

ESHCHANOVA AZIZA KARRIYEVNA

**TABIY INDIGONING FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI VA BA‘ZI
METALLARNI ANIQLASHDA ANALITIK QO‘LLANILISHI**

02.00.02 – Analitik kimyo

**KIMYO FANLARI BO‘YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD)
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

Toshkent - 2023

**Kimyo fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi avtoreferati
mundarijasi**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
по химическим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)
on chemical sciences**

Eshchanova Aziza Karriyevna

Tabiiy indigoning fizik-kimyoviy xossalari va ba’zi metallarni
aniqlashda analitik qo‘llanilishi..... 3

Эшчанова Азиза Карриевна

Физико-химические свойства природного индиго и его
аналитическое применение при определении некоторых
металлов..... 21

Eshchanova Aziza

Physicochemical properties of natural indigo and it’s analytical
application in the determination of certain metals..... 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works 42

**O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
DSc.03/30.12.2019.K.01.03 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

XORAZM MA‘MUN AKADEMIYASI

ESHCHANOVA AZIZA KARRIYEVNA

**TABIY INDIGONING FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI VA BA‘ZI
METALLARNI ANIQLASHDA ANALITIK QO‘LLANILISHI**

02.00.02 – Analitik kimyo

**KIMYO FANLARI BO‘YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD)
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

Toshkent - 2023

Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O‘zbekiston Respublikasi Oliy ta’lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2020.4.PhD/K331 raqam bilan ro‘yxatga olingan.

Dissertatsiya Xorazm Ma’mun akademiyasida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uchta tilda (o‘zbek, rus, ingliz (rezyume) Ilmiy kengash veb-sahifada (www.ik-kimyo.nuu.uz) va «ZiyoNET» Axborot-ta’lim portalida (www.ziynet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar:

Smanova Zulayxo Asanalievna
kimyo fanlari doktori, professor

Rasmiy opponentlar:

Abduraxmonov Ergashboy
kimyo fanlari doktori, professor

Yaxshiyeva Zuhra Ziyatovna
kimyo fanlari doktori, professor

Yetakchi tashkilot:

Toshkent farmatsevtika instituti

Dissertatsiya himoyasi O‘zbekiston Milliy universiteti huzuridagi ilmiy darajalar beruvchi DSc.03/30.12.2019.K.01.03 raqamli Ilmiy kengashning 2023 yil «15» 06 soat 14⁰⁰ dagi majlisida bo‘lib o‘tadi. (Manzil: 100174, Toshkent, Universitet ko‘chasi, 4-uy. Tel: (998 71) 227-12-24; faks: (998 71) 246-53-21; 246-02-24. e-mail: chem0102@mail.ru).

Dissertatsiya bilan O‘zbekiston Milliy uiversitetining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (81 raqami bilan ro‘yxatga olingan). (Manzil: 100174, Toshkent, Universitet ko‘chasi, 4-uy. Tel: (998 71) 227-12-24; faks: (998 71) 246-53-21; 246-02-24.

Dissertatsiyaning avtoreferati 2023 yil « 01 » 06 tarqatildi.

(2023 yil «01» 06 dagi 6- raqamli reestr bayonnomasi).

Sh.Sh.Daminova

Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy
kengash raisi k.f.d., professor

M.A. Mahkamov

Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy
kengash ilmiy kotibi, k.f.d., professor

N.H.Qutlimurotova

Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy
kengash qoshidagi ilmiy
seminar raisi, k.f.d.

KIRISH (falsafa doktori (PhD) Dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Bugungi kunda dunyo miqyosida tabiiy indigo moddasi farmatsevtika, oziq-ovqat, parfyumeriya va tekstil sohaslarida turli xil preparatlar olishda keng qo'llanilmoqda. Xususan, indigo va uning hosilalaridan antibakteriologik, antioksidantlik, rak hujayralariga qarshi xususiyatga ega dori vositalari, bo'yoqlar kabi muhim birikmalar olinadi. Shuningdek, indigo tarkibi funksional faol guruhlarga ega bo'lgani uchun kimyo sohasida o'gir metallarni samarali aniqlash usullarini ishlab chiqishda analitik reagent sifatida ham muhim ahamiyat kasb etadi.

Jahonda kimyogar olimlar tomonidan immobillangan organik reagentlar asosida og'ir metall ionlarini aniqlashning turli usullarini ishlab chiqish ustida ilmiy tadqiqot ishlari amalga oshirilmoqda. Tabiiy organik reagentlar analitik kimyoda oltin, kumush va boshqa metallarni aniqlashda qilinayotgan ilmiy izlanishlar muhim ahamiyatga ega. Analitik kimyoda organik reagentlar yordamida o'gir metall ionlarini aniqlashda yuqori sezuvchanlikka ega bo'lgan tanlab ta'sir etuvchan, tezkor zamonaviy usullarni ishlab chiqish alohida muhim ilmiy ahamiyat kasb etadi.

Respublikamizda ham so'nggi yillarda o'simliklardan ajratib olinadigan moddalardan oqilona foydalanish, ularning analitik faolligini oshirishda, ta'sir mexanizmlari va selektivligini oshirishda modifikatsiya usullariga asoslangan reagentlarni joriy qilish borasida chuqur ilmiy tadqiqotlar olib borilmoqda. Shuningdek, ushbu tabiiy moddalardan nafaqat tibbiyotda, balki analitik kimyo sohasida foydalanish va ular yordamida og'ir metall ionlarini aniqlash borasida keng qamrovli ilmiy izlanishlar olib borilmoqda. O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo'yicha yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasida¹ «Milliy iqtisodiyot barqarorligini ta'minlash va yalpi ichki mahsulotda sanoat ulushini oshirishga qaratilgan sanoat siyosatini davom ettirib, sanoat mahsulotlarini ishlab chiqarish hajmini 1,4 baravarga oshirish» vazifalari belgilab berilgan.

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28 yanvardagi PF-60-son «2022-2026-yillarga mo'ljallangan yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida»gi farmoni, 2021 yil 24-iyundagi PQ-5159-son «Kon-metallurgiya sanoati va unga bog'liq sohalarni rivojlantirish bo'yicha qo'shimcha chora-tadbirlar to'g'risida» gi qarori, 2022 yil 16-fevraldagi PQ-131-son «O'zbekiston Respublikasi Ekologiya va atrof-muhitni muhofaza qilish davlat qo'mitasi tizimida muhofaza etiladigan tabiiy hududlarni tashkil etish chora tadbirlari to'g'risida» gi qarorlari hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishda ushbu dissertatsiya tadqiqoti muayyan darajada xizmat qiladi.

Tadqiqotning respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo'nalishlariga mosligi. Mazkur tadqiqot respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining VII. Kimyo va kimyoviy texnologiyaning nazariy asoslari, nanotexnologiyalar ustuvor yo'nalishlariga muvofiq bajarilgan.

¹O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28 yanvardagi PF-60-sonli «2022-2026-yillarga mo‘ljallangan yangi O‘zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to‘g‘risidagi farmoni

Muammoning o‘rganilganlik darajasi. Dunyo olimlari tomonidan indigo moddasidan farmatsevtik va to‘qimachilik va engil sanoatda qo‘llanilishi va tadqiq qilish bilan chet ellik olimlardan L.Pattanaik, S.K.Padxi, P.Xaridrasad, M.Kumari, S.Bera, G.K.Lahiri, V.Kaim, H.Purnama, N.Hidayati, D.S.Safitri, S.Rahmawati, J.Poulin va boshqalar tomonidan bir qancha tadqiqotlar olib borilgan. Shuningdek, ko‘pgina olimlar tomonidan og‘ir metall ionlarini aniqlashda bir vaqtning o‘zida ham konsentrlash, ham aniqlash mumkin bo‘lgan qattiq tashuvchilarga immobillangan organik reagentlardan foydalanishgan.

Shuningdek, O‘zbekistonda turli o‘simliklardan ajratib olingan moddalarni reagentlar sifatida og‘ir metall ionlarini aniqlashning tezkor va samarali usullarini ishlab chiqish bo‘yicha N.T.Turabov, A.M.Nasimov, M.Gevorgyan, I.P.Djiyanbaeva, E.Abduraxmanovlar shug‘ullanishgan.

Ushbu izlanishlarga qadar O‘zbekistonda Indigofera Tinctoria o‘simligidan ajratib olingan indigo moddasini agrotexnik va biologik tomondan o‘rganilgan lekin, analitik kimyoda reagent sifatida qo‘llashga doir ilmiy tadqiqotlar amalga oshirilmagan. Shuning uchun, o‘simliklar tarkibidan ajratib olinadigan moddalarni tizimli o‘rganish va ularning tanlab ta’sir etish xossalarini tahlil qilish maqsadga muvofiqdir.

Dissertatsiya mavzusi dissertatsiya bajarilgan oliy ta’lim muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlari bilan bog‘liqligi. O‘zbekiston Milliy universiteti ilmiy-tadqiqot ishlari rejasining №A-12-53 «Ekotoksikantlarni atrof-muhit ob’ektlarida fotometrik va sorbsion-fotometrik aniqlash usullarini ishlab chiqishda polimer tashuvchilarga immobillangan reagentlar» mavzusidagi fundamental va amaliy loyihalar doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi mahalliy sharoitda o‘stirilgan Indigofera Tinctoria o‘simligidan ajratib olingan indigoning fizik-kimyoviy xossalarini tahlil qilish va uni sanoat chiqindi suvlari tarkibidagi Cu (II) va Co (II) ionlarini analiz qilishda analitik reagent sifatida foydalanish mumkinligini aniqlash.

Tadqiqotning vazifalari:

mahalliy sharoitda o‘stirilgan Indigofera Tinctoria o‘simligi tarkibidan indigo moddasini ajratib olish;

ajratib olingan tabiiy indigo moddasining fizik-kimyoviy xossalarini tahlil qilish va kvant-kimyoviy hisoblashlar orqali indigoning og‘ir metallar bilan kompleks hosil qilish mexanizmlarini aniqlash;

tabiiy indigo reagentini PPA-1 va PPD-1 qattiq tashuvchilarga immobillashning optimal sharoitlarini topish;

PPA-1 va PPD-1 tolalariga immobillangan indigo reagentining eritma tarkibidagi Cu (II) va Co (II) ionlari bilan kompleks hosil qilishining optimal sharoitlarini aniqlash;

PPA-1 va PPD-1 tolalariga immobillangan indigo reagenti yordamida eritmadagi Cu (II) va Co (II) ionlarini aniqlashning sorbsion-spektroskopik usulini ishlab chiqish;

eritma tarkibidagi Cu (II) va Co (II) ionlarini aniqlashda, ishlab chiqilgan sorbsion-spektroskopik usulni real ob'ektlarida qo'llanilish sohalarini aniqlash.

Tadqiqotning ob'ekti PPA-1 va PPD-1 tolalariga reagentning immobillanish jarayonlari, hamda indigoning og'ir metal ionlari bilan kompleks hosil qilish reaksiyalari.

Tadqiqotning predmeti PPA-1 va PPD-1 tolalari va tabiiy indigo moddasi, og'ir metall ionlari tutgan atrof muhit ob'ektlarini ifloslantiruvchi chiqindi suvlari hisoblanadi.

Tadqiqotning usullari. YuSSX, spektroskopik (IQ, sorbsion-spektroskopik, nur yutilish va nur qaytarish spektroskopiyasi) kabi optik analiz usullari, xromato-mass-spektrometriya va kvant-kimyoviy hisoblash usullaridan foydalanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

ilk bor mahalliy sharoitda o'stirilgan Indigofera Tinctoria o'simligidan ajratib olingan tabiiy indigoni analitik reagent sifatida eritmadagi Cu (II) va Co (II) ionlarini aniqlash uchun usul ishlab chiqilgan;

indigo reagentini eritmadagi Cu (II) va Co (II) ionlari bilan kompleks hosil qilishining optimal sharoitlari (pH=3-6 Cu (II) ionlari uchun, pH=2-5 Co (II) ionlari uchun) topilgan;

Cu (II) va Co (II) ionlarini immobillangan indigo organik reagenti bilan hosil qilgan komplekslarining mol nisbatlari 1:1 va muvozanat konstantalari Cu (II) ionlari uchun $K=1,68 \cdot 10^4$ va Co (II) ionlari uchun $K=2,26 \cdot 10^4$ ekanligi aniqlangan, bu esa komplekslarning barqaror ekanligini isbotlagan;

indigo reagenti yordamida eritmadagi Cu (II) va Co (II) ionlarini aniqlashning metrologik va analitik parametrlari yaxshilangan sorbsion-spektroskopik usuli ishlab chiqilgan;

Cu (II) va Co (II) ionlarini indigo reagenti bilan aniqlashda ishlab chiqilgan sorbsion-spektroskopik usulni quyi aniqlanish chegarasi 0,01 mkg/ml va 0,02 mkg/ml ga tengligi isbotlangan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

indigo reagentini PPA-1 va PPD-1 tolalariga immobillanishning va kompleks hosil bo'lishining optimal sharoitlari aniqlangan;

Cu (II) va Co (II) ionlarini aniqlashning sorbsion-spektroskopik usuli ishlab chiqildi;

ishlab chiqilgan sorbsion-spektroskopik usul turli model, binar, murakkab aralashmalar va sanoat chiqindi suvlari namunalarda Cu (II) va Co (II) ionlarini aniqlash uchun qo'llanilgan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi. Olingan natijalarni (IQ, sorbsion-spektroskopik, nur yutilish va nur qaytarilish spektroskopiyasi) kabi optik analiz usullari, shuningdek YuSSX, standart namunalari bilan taqqoslash hamda matematik

statistika usulida tahlil qilish, xromato-mass-spektrometriya va kvant-kimyoviy hisoblash usullaridan foydalanilgan va boshqa metodlar bilan taqqoslashga asoslangan.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati.

Tadqiqotning ilmiy ahamiyati mahalliy sharoitda o‘stirilgan Indigofera Tinctoria o‘simligidan ajratib olingan indigo moddasini analitik reagent sifatida eritmadagi Cu (II) va Co (II) ionlarini tezkor aniqlash va analitik parametrlarini yaxshilash imkonini berganligi bilan ifodalanadi.

Tadqiqotning amaliy ahamiyati eritmadagi Cu (II) va Co (II) ionlarini aniqlashning sorbsion-spektroskopik usullarini tabiiy va sanoat chiqindi suvlari analizida qo‘llanilishi bilan ifodalangan.

Tadqiqot natijalarini joriy qilinishi. Indigo reagenti yordamida sanoat oqava suvlari tarkibidagi Cu (II) va Co (II) ionlarini aniqlash uchun olib borilgan tadqiqot natijalari asosida:

Indigofera Tinctoria o‘simligidan ajratib olingan indigo moddasidan Olmaliq kon-metallurgiya kombinati AJ ning amaliyotiga joriy qilingan. («Olmaliq kon-metallurgiya kombinati» AJ ning 2022 yil 4-maydagi 0008830/1-son ma‘lumotnomasi). Natijada chiqindi suvlari tarkibidagi Cu (II) va Co (II) ionlarini immobillangan indigo reagenti yordamida sobson-spektroskopik usulda aniqlashning sezgir va tezkor topish imkonini bergan.

Indigofera Tinctoria o‘simligidan ajratib olingan indigo moddasidan Navoiy kon-metallurgiya kombinati AJ Markaziy ilmiy-tadqiqot laboratoriyasida amaliyotga joriy etishga tavsiya qilingan. («Navoiy kon-metallurgiya kombinati» AJ ning 2023 yil 14 mart 23/01-01-07/118-son ma‘lumotnomasi). Natijada Cu (II) va Co (II) ionlarini sanoat chiqindi suvlari tarkibida aniqlashning tezkorligi, arzonligi, tanlab ta’sir etuvchanligi bilan farq qilishi isbotlangan.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Tadqiqot natijalari asosida 10 ta, shundan, 4 ta xalqaro va 6 ta Respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida ma’ruza qilingan va muhokamadan o‘tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e’lon qilinganligi. Dissertatsiya mavzusi bo‘yicha jami 15 ta ilmiy ish nashr etilgan, Oliy attestatsiya komissiyasining tavsiya etilgan nashrlarida 5 ta, shundan 3 tasi Respublika va 2 tasi xalqaro jurnalda chop etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya tarkibi kirish, beshta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxati va ilovalardan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 108 betni tashkil etgan.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida dissertatsiya ishining dolzarbligi, tadqiqotning maqsadi va vazifalari keltirib o‘tilgan, tadqiqotning ob’ekti va predmeti keng yoritilgan, O‘zbekiston Respublikasi fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo‘nalishlariga mosligi aytib o‘tilgan, tadqiqotlarning ilmiy yangiligi va amaliy

natijalari keltirilgan, olingan natijalarning nazariy va amaliy ahamiyati yoritib berilgan, tadqiqot natijalarining joriy etilishi bo'yicha ma'lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning «**Tabiiy indigo organik reagentining xossalari va qo'llanilishi**» deb nomlangan birinchi bobida indigoni ajratib olish va uning fizik-kimyoviy xossalari, bu moddaning to'qimachilikka oid xossalari, farmatsevtik xususiyatlari, biokimyoviy xossalari juda ko'p o'rganilganligi, ammo kimyoviy tomondan kam o'rganilganligi, ayniqsa, analitik tomonidan o'rganilmaganligi ma'lum bo'ldi. Indigoni to'qimachilikda bo'yoq sifatida matolarni bo'yash bo'yicha turli xil metodikalar keltirilgan, shuningdek farmatsevtik xususiyatlaridan turli xil kasalliklarni davolashda ishlatilishi batafsil o'rganilgan. Shuningdek, uning biologik tomondan biokatalizatorlik xossalari borligi aniqlangan, hatto uning elektrotexnikada foydalanish mumkin bo'lgan xossalari chet ellik olimlar tomonidan o'rganilgan. Kimyoviy tomondan esa indigoning ba'zi metallar bilan komplekslari haqida deyarli kam o'rganilganligi keltirib o'tilgan. Adabiyotlar sharhidan shunisi ma'lum bo'ldiki, analitik reagent sifatida o'rganilmaganligi shu ishlarni olib borishga asos bo'ldi.

Dissertatsiyaning «**Tabiiy indigoni ajratib olishda va analitik qo'llanilishida ishlatiladigan asbob uskunalar, reaktivlar, eritmalar tayyorlash va natijalarni qayta ishlash**» deb nomlangan ikkinchi bobida tadqiqotda foydalaniladigan standart va ishchi eritmalar analizga tayyorlash metodikasi, qattiq tolali sorbentlar haqida ma'lumotlar, organik reagentni tolali sorbentlarga immobilash, keltirilgan. Shuningdek indigo reagentini o'simlik tarkibidan ajratib olish, tozalash, organik reagentni tolali sorbentlarga immobilash, olingan natijalar aniqligini topishda qo'llaniladigan usullar keltirilgan. O'simlik tarkibidan tabiiy indigo reagenti ajratib olindi va yupqa qatlamli xromatografiya usuli bo'yicha tahlil qilindi va bunda bir nechta xil sistemalar tanlab olindi, ulardan xloroform-geksan-metanol sistemasida 3,5:2:1 nisbatida eng yaxshi natijaga erishildi, bunda uch xil rangga tegishli moddalar ajralib chiqdi. Xloroform-geksan-metanol sistemasida 3,5:2:1 nisbatida Rf qiymatlari tegishlicha 0,211, 0,307, 0,519 ga teng bo'ldi. Tadqiqot ishida foydalanilgan organik reagentning fizik-kimyoviy xossalari 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval

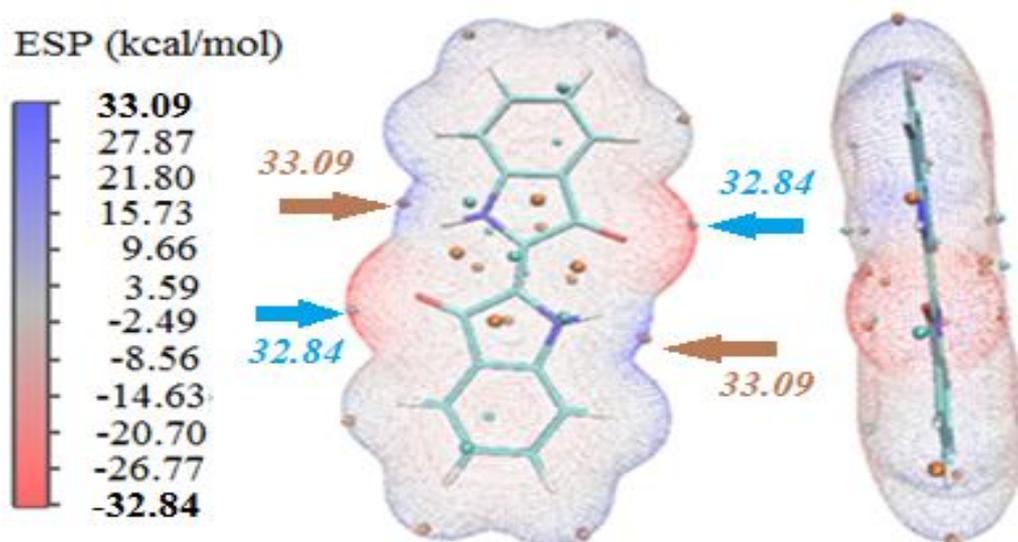
Indigo reagentining fizik-kimyoviy xossalari

Moddaning nomi	Brutto formulasi	Nisbiy Mr	T ⁰ _{suyuq}	Agregat holati	λ _{mak} nm	Moddaning Rangi	Fer-yatem si
Indigo	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₂	262,27	392	qattiq	600	ko'k	40±5
tabiiy indigo	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₂	262	393	qattiq	605	ko'k	30±5

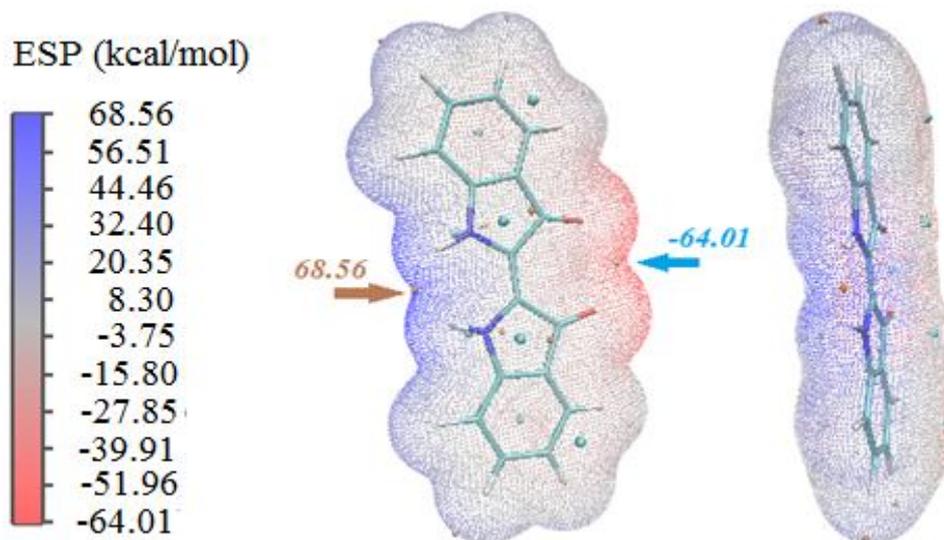
Dissertatsiya ishining «**Tabiiy indigo organik reagentini polimer tashuvchilarga immobilashning optimal sharoitini tanlash**» nomli uchinchi

bobida indigo reagentining kvant-kimyoviy tahlili, indigoning metallar bilan kompleks hosil qilishini baholash, immobilash jarayonini olib borish uchun optimal bufer eritma tanlash, immobilanish jarayonining vaqtga bog‘liqligi, immobilangan tabiiy indigo organik reagentini IQ spektri tahlillari keltirilgan.

Indigo molekulasining kvant-kimyoviy tahlili (DFT/6-31 G(d,p) usulida ORCA 4.2 dasturi yordamida elektron tuzulishi o‘rganildi. Birikmalarning molekulararo ta’sirlashuvlarni, nukleofil va elektrofil reaksiyon markazlarni aniqlashda keng qo‘llaniladigan parametrlardan biri bu elektrostatik potensialdir (ESP). Indigo trans va sis holatlari zaryad taqsimotlari bir-biridan (O atomi zaryadi hisobiga) qisman farq qiladi. Ammo, ESP sathi musbat va manfiy qiymatlari sis-holatda trans holatga nisbatan ikki barobar katta (1-2-rasmlar). Sis holatda elektronodonor va elektronoakseptor qismlar uyg‘unlashganidan nisbatan katta qiymatga ega bo‘lgan minimum va maksimum sathlari yuzaga kelgan. 1 va 2-rasmlarda qizil rangli soha ESP sathining manfiy sohasi bo‘lib, elektronlarga boy soha hisoblanadi va u kislorod atomi atrofida joylashgan. Bu kislorod atomining molekulararo ta’sirlashuvlarda elektronodonor sifatida qatnashishi mumkinligini ko‘rsatadi. Siyoh rang soha esa, ESP sathining musbat sohasi bo‘lib, elektrono-defitsit sohalarni ko‘rsatadi. ESP sathi tahlili NH guruhi H atomi atrofida eng katta musbat qiymat mavjudligini va ushbu atomning molekulararo H-bog‘ hosil qilish qobiliyati mavjudligini va nukleofil hujum uchun markaz bo‘lishini ko‘rsatadi. Atomlardagi zaryad taqsimoti va ESP tahlili neytral molekula va uning anionlari molekulararo ta’sirlashuvlarda elektronodonor sifatida qatnashishi mumkinligini ko‘rsatdi.



1-rasm. Indigo trans holati uchun elektrostatik potensial sathi maksimum va minimumlari (molekulası yuzası va yon tomoni bo‘yicha ko‘rinishi keltirilgan)



2-rasm. Indigo sis holati uchun elektrostatik potensial sathi maksimum va minimumlari (molekulasi yuzasi va yon tomoni bo'yicha ko'rinishi keltirilgan)

DFT/6-31G(d,p) usulida olib borilgan hisoblashlar natijasida indigo molekulasi trans holati nisbatan (18,2 kkal/mol) optimal ekanligi va ular orasidagi bir-biriga o'tish bar'eri neytral molekulaga nisbatan monoanion (dianion) holatlarida qariyb bir barobar kichik ekanligi aniqlandi. Monoanion (dianion) hosil bo'lishi va N-H bog' energiyasi imidazol, indol va pirrolning N-H bog'ining energiyasidan kichik ekanligini ko'rsatdi.

Atomlardagi zaryad taqsimoti va ESP tahlili neytral molekula va uning anionlari molekulalararo ta'sirlashuvlarda elektronodonor sifatida qatnashishi mumkinligini ko'rsatdi. Indigo trans va sis holatlari BE kattaliklarini pirrol, imidazol va indol BE kattaliklariga taqqoslagan holda baholash mumkin. Indigo molekulasida N-H bog' energiyasi standart sifatida keltirilgan birikmalarnikidan ancha past ekanligini ko'rsatdi. Hisoblash natijalari 2-jadvalda keltirilgan.

2-jadval

Pirrol, imidazol, indol va indigo sis, trans holatlari N-H bog' energiyasi hamda deprotonlanish entalpiyasi (Δ_{kis298})

Birikmalar	BE N-H, kkal/mol*	Δ_{kis298} , kkal/mol**
Pirrol	88.85 (93.92)	373.23
Imidazol	90.45 (95.04)	363.11
Indol	85.7 (88.00)	360.51
Indigo (trans-holat)	80.85	348.34
Indigo (sis-holat)	67.04	335.31

Olingan natijalardan ko'rish mumkinki, indigoning trans-holatidan ko'ra sis-holatida sezilarli darajada past ekanligini ko'rsatdi. Hisoblashlar deprotonlanish entalpiyasi ham, sis holatida trans holatga nisbatan keltirilgan birikmalarning Δ_{kis298} kattaliklaridan ham kichikligini ko'rsatdi.

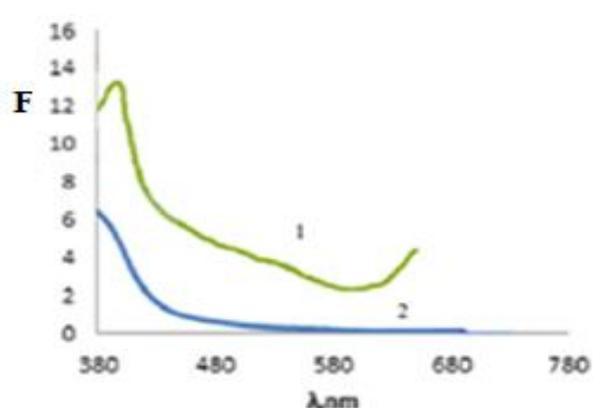
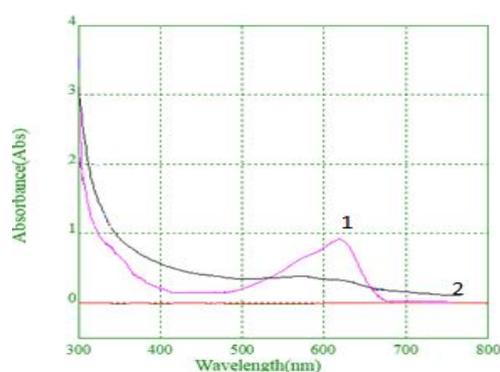
3-jadvalda keltirilgan natijalarga tayangan holda, tanlangan maqbul sharoitlarda keyingi tadqiqotlarda PPA-1 va PPD-1 tolalariga indigo reagenti

immobillandi va ular mis (II) va kobalt (II) metall ionlarini aniqlash uchun qoʻllanildi.

3-jadval

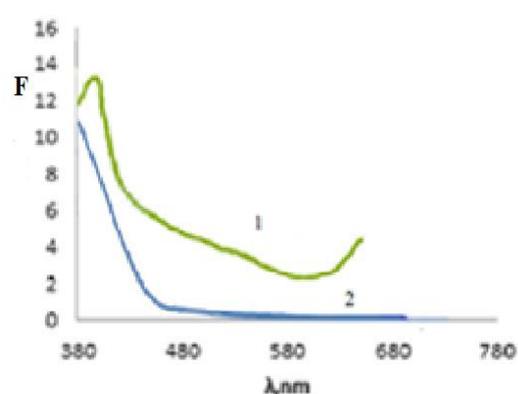
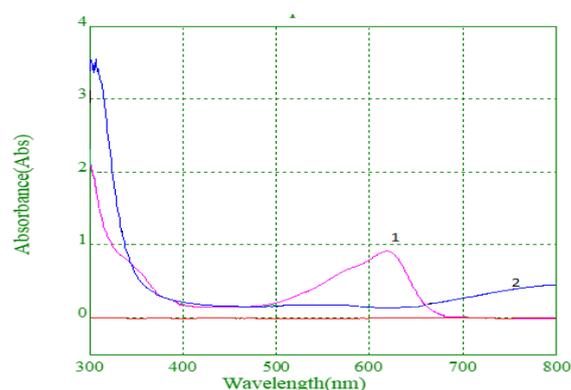
Indigo reagentning immobillanishini maqbul sharoitlari (m=0,2000 gr)

Tashuvchi	Reagent	Universal bufer aralashma hajmi, ml	pH	Yutilish maksimumi, nm	Vaqt, min.
PPA-1	Indigo	5,00	3,0-6,0	605	7
PPD-1		5,00	2,0-5,0	605	5



3-rasm. PPA-1 tolaga immobillangan indigo reagenti nur yutilish spektri: immobillashdan oldin (1), immobillashdan keyin (2)

4-rasm. PPA-1 tolaga immobillangan indigo reagentining nur qaytarish spektri. Immobillangan indigo (1), tola (2).



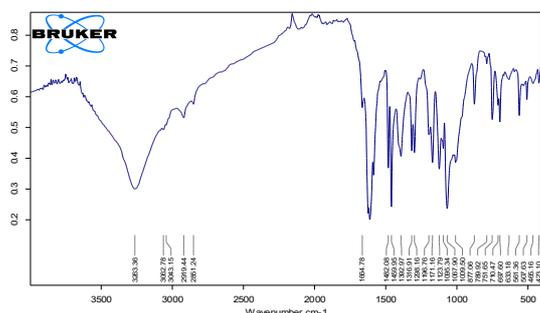
5-rasm. PPD-1 tolaga immobillangan indigo reagenti nur yutilish spektri: immobillashdan oldin (1), immobillashdan keyin (2)

6-rasm. PPD-1 tolaga immobillangan indigo reagenti nur qaytarilish spektri: immobillangan indigo (1), tola (2)

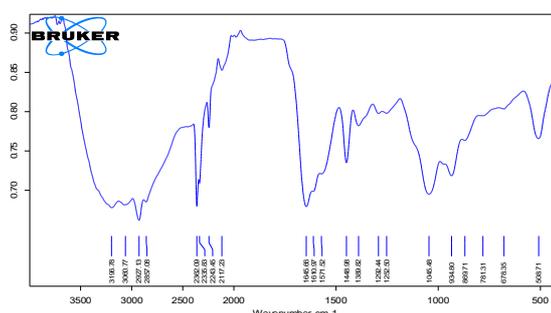
Keltirilgan 3-6-rasmlarda eritmadagi va immobillangan sharoitdagi indigo organik reagentining nur yutilish va nur qaytarilish spektrlaridan ko‘rinib turibdiki, indigo organik reagenti PPA-1 va PPD-1 tolalariga immobillanganda tanlab ta’sir etish qobiliyatiga ega ekanligi aniqlandi.

Tabiiy indigo reagenti, tanlangan qattiq tashuvchi sorbentlarni va ular o‘rtasidagi immobillanish jarayonidagi sodir bo‘lgan o‘zgarishlarni IQ spektroskopik usulida o‘rganildi. Tadqiqot mobaynida tabiiy indigo, tanlab olingan tolalar va ular o‘rtasidagi immobillanish jarayonini IQ spektri olindi va tahlil qilindi.

Indigoning IQ spektrida yutilish polosalaridan N-H bog‘ining valent tebranishi ($3000-3500\text{ cm}^{-1}$), barmoq izi sohasida ($1500-1700\text{ cm}^{-1}$) kuzatiladi va deformatsion tebranish ($1000-1100\text{ cm}^{-1}$) sohasida C=C bog‘ining halqalar o‘rtasidagi tebranishi kuzatilgan. C–N bog‘ining oberton valent tebranishi ($2400-2000\text{ cm}^{-1}$) sohada kuzatilgan, shuningdek C=O bog‘ining 1664 cm^{-1} sohasida yutilish chastotalari kuzatiladi. Bundan tashqari, benzol yadrosidagi C-C bog‘ining valent tebranishi ($1530-1475\text{ cm}^{-1}$), tekislikdagi ($1250-950\text{ cm}^{-1}$) tebranishi kuzatiladi. Tanlangan qattiq tashuvchi PPA-1 tolasida tarkibidagi ikkilamchi amino guruhlar indigo reagenti bilan bog‘ hosil qilishda ishtirok etadigan funksional guruh hisoblanadi. Tola tarkibidagi amino guruhning 3351 cm^{-1} sohada valent tebranishini kuzatish mumkin. Shuningdek, CH guruhini 1648 cm^{-1} sohada tebranish chastotalarini kuzatish mumkin. Olingan natijalar 7-8-rasmlarda keltirilgan.



7-rasm. Indigoning IQ spektri



8-rasm.PPD-1 tolaga immobillangan indigoning IQ spektri

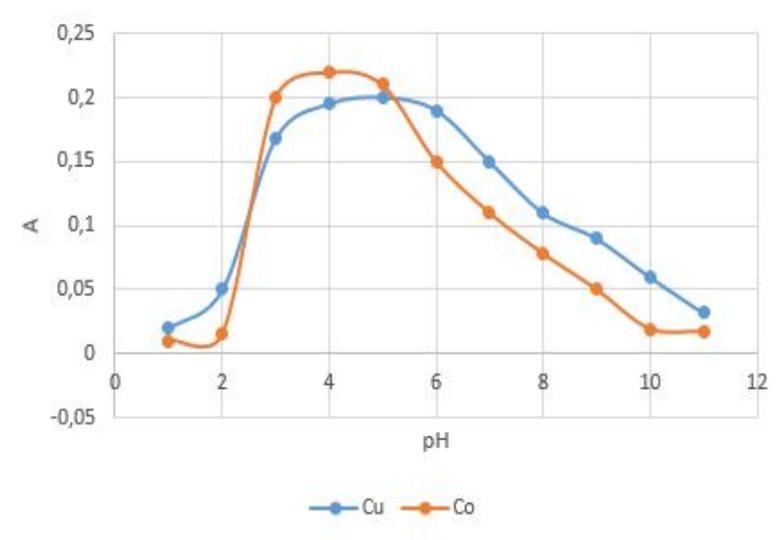
Immobilangan reagentning IQ spektroskopik tahlili natijalari tabiiy indigo reagenti PPA-1 tolasiga immobillanganligini ko‘rsatdi. Toladagi 3058 cm^{-1} sohadagi yutilish chiziqlarini 3317 va 3365 cm^{-1} sohaga siljiganini kuzatish mumkin. 1670 cm^{-1} sohadagi -NH guruhining deformatsion tebranishi yutilish chiziqlarining 1643 cm^{-1} sohaga siljigani kuzatildi va PPA-1 tola bilan kimyoviy bog‘langanligi haqida xulosa qilish mumkin.

Dissertatsiyaning «**Mis (II) va kobalt (II) ionlarining immobillangan tabiiy indigo reagenti bilan kompleks hosil qilishining optimal sharoitini tanlash**» nomli to‘rtinchi bobida aniqlanayotgan metall ionlarining immobillangan indigo reagenti yordamida kompleks hosil qilishining optimal sharoitlari tanlandi, Cu (II) va Co (II) ionlarini indigo reagenti bilan kompleks hosil qilishiga muhitning ta’siri, komponentlarini quyilish tartibi, Cu (II) va Co (II) ionlarining immobillangan indigo reagenti bilan hosil qilgan komplekslarini Buger-Lambert-Ber qonuniga

bo'ysunishi, halaqit beruvchi ionlar ta'siri aniqlangan va shuningdek olingan komplekslarning spektroskopik tavsiflari keltirilgan.

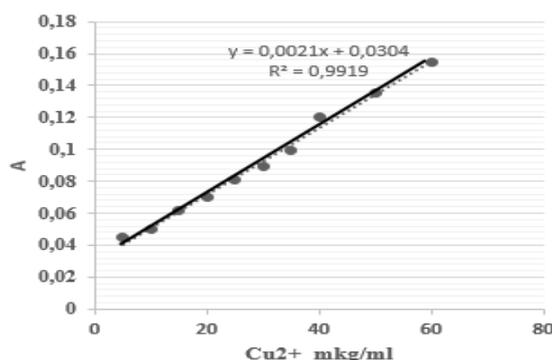
Cu (II) va Co (II) ionlarining indigo reagenti bilan kompleks hosil qilishda optimal sharoitlari tanlanganligi, bufer eritmaning tabiati, reagentlarning quyilish tartibi, muhitning ta'sirlari o'rganildi.

Bizga ma'lumki, kompleks hosil bo'lish jarayoni ma'lum bir muhitda amalga oshadi.

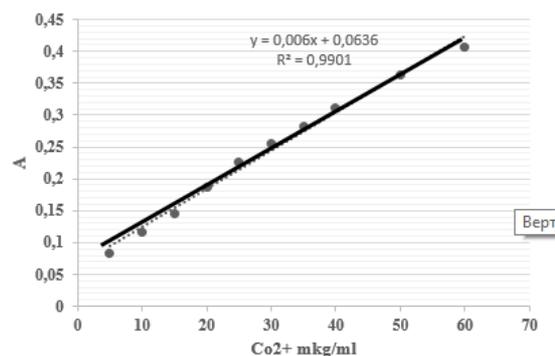


9-rasm. Optik zichlikning pH ga bog'liqlik grafigi

9-rasmdan ko'rinadiki, PPA-1 tolaga immobillangan indigo bilan Cu (II) ionini kompleks hosil qilishi pH=3-6 oralig'ida va PPD-1 tolaga immobillangan indigoni Co (II) ionini bilan hosil qilgan kompleksi pH=2-5 oralig'ida maksimal nur yutishi aniqlandi.



10-rasm. Cu (II) ionining Buger-Lambert-Ber qonuniga bo'ysunishi



11-rasm. Co (II) ionining Buger-Lambert-Ber qonuniga bo'ysunishi

Cu (II) va Co (II) ionlarini aniqlashda ishlab chiqilgan usulni korrelyatsiya koeffitsienti 1 ga yaqinligi usulning yuqori aniqlikka ega ekanligini isbotlaydi.

4-jadval

Cu (II) va Co (II) ionlarining organik reagent bilan kompleks hosil qilishining maqbul sharoitlari

Reagent	Metall ioni	pH	Universal bufer aralashma hajmi, ml	Yutilish maksimumi, nm	Buger - Lambert-Ber qonuniga bo'ysunishi	Reagent hajmi, ml
Indigo	Cu (II)	3,0 – 6,0	5,00	700	5-60 mkg/ml	2,0
Indigo	Co (II)	2,0 – 5,0	5,00	705	5-60 mkg/ml	2,0

5-jadval

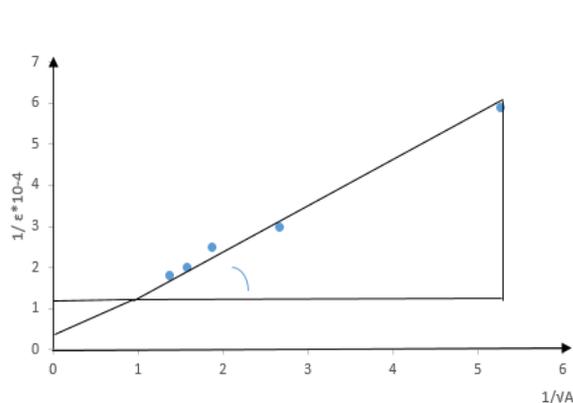
PPA-1 va PPD-1 tolalarga immobillangan indigo reagentining Cu (II) va Co (II) ionlari bilan hosil qilgan komplekslarining spektral tavsifi

$\lambda_{\text{mak R}}$		pH	$\lambda_{\text{mak kom}}$	$\Delta\lambda$	$C_{\text{Cu}^{2+}}$ mkg/ml	$C_{\text{Cu}^{2+}}$ mol/l	ΔA	S.s	ϵ
605	PPA-1	3-6	700	95	60	$1 \cdot 10^{-4}$	0,433	$1,64 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^4$
$\lambda_{\text{mak R}}$		pH	$\lambda_{\text{mak kom}}$	$\Delta\lambda$	$C_{\text{Co}^{2+}}$ mkg/ml	$C_{\text{Co}^{2+}}$ mol/l	ΔA	S.s	ϵ
605	PPD-1	2-5	705	100	60	$1 \cdot 10^{-4}$	0,533	$1,29 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^4$

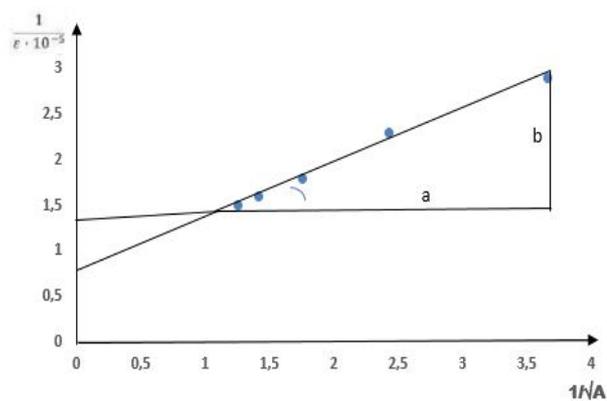
4-5-jadvallar natijalaridan, immobillanish reaksiya kontrastligi va sezgirligining oshishiga olib kelganligini ko'rish mumkin.

Olingan kompleks birikmalar tarkibiy mollar nisbatini izomolyar seriyalar usuli yordamida aniqlandi. Immobillangan indigo reagenti bilan Cu (II) va Co (II) ionlarining kompleks birikmalarining mollar nisbati 1:1 nisbatda ekanligi ma'lum bo'ldi.

Kompleks hosil bo'lishini isbotlash uchun Tolmachyov usulidan foydalanildi va uning muvozanat konstantasi va haqiqiy molyar so'ndirish koeffitsiyenti hisoblab topildi. Olingan natijalar 12-13-rasmlarda keltirilgan.



12-rasm. Tolmachov usulida PPA-1 tolaga immobillangan indigo reagenti bilan Cu (II) ionini aniqlash reaksiyasining muvozanat konstantasini topish grafigi



13-rasm. Tolmachov usulida PPD-1 tolaga immobillangan indigo reagenti bilan Co (II) ionini aniqlash reaksiyasining muvozanat konstantasini topish grafigi

Cu (II) va Co (II) ionlari uchun burchak tangensi, molyar soʻndirish koeffitsiyenti va muvozanat konstantalari hisoblandi ular tegishli: $K_m = 1,68 \cdot 10^4$, $K_m = 2,26 \cdot 10^4$ ga teng.

Ishlab chiqilgan Cu (II) va Co (II) ionlarini aniqlash usulining toʻgʻriligini «kiritildi-topildi» usuli bilan baholandi va olingan natijalar 6,7-jadvallarda keltirilgan. Olingan natijalardan shuni xulosa qilish mumkinki, Cu (II) va Co (II) ionlari bilan tabiiy indigo reagentining hosil qilgan komplekslarini spektrofotometrik aniqlash metodikasining toʻgʻriligini va qayta takrorlanuvchanligini tasdiqlaydi.

6-jadval

Ishlab chiqilgan Cu (II) ni tabiiy indigo reagenti bilan aniqlash usulining toʻgʻriligini «kiritildi-topildi» usuli bilan baholash (P=0.95, n=5)

№	Kiritildi Cu ²⁺ mkg	Topildi Cu ²⁺ , mkg $\bar{X} \pm \Delta X$	S	Sr
1	10,0	9,95±0,13	0,09	0,028
2	15,0	14,82±0,22	0,142	0,036
3	20,0	19,65±0,26	0,173	0,039
4	30,0	29,68±0,32	0,184	0,033
5	35,0	34,68±0,34	0,228	0,052

7-jadval

Ishlab chiqilgan Co (II) ni tabiiy indigo reagenti bilan aniqlash usulining toʻgʻriligini «kiritildi-topildi» usuli bilan baholash (P=0.95, n=5)

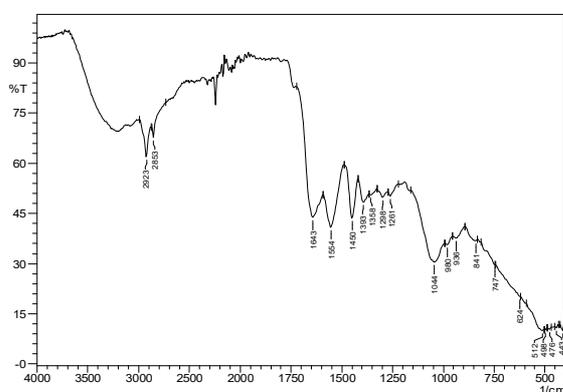
№	Kiritildi Co ²⁺ , mkg	Topildi Co ²⁺ , mkg $\bar{X} \pm \Delta X$	S	Sr
1	5,0	4,97±0,05	0,04	0,007
2	10,0	9,98±0,15	0,06	0,006
3	15,0	14,99±0,07	0,03	0,004
4	20,0	19,97±0,09	0,05	0,006
5	25,0	24,98±0,07	0,06	0,002

Maʼlumotlardan shuni koʻrish mumkinki, Cu (II) va Co (II) ionlarini olingan miqdorlari bilan topilgan miqdorlari bir-biriga toʻgʻri keladi, bunda nisbiy standart chetlanish (Sr) 0,007 dan oshmaydi.

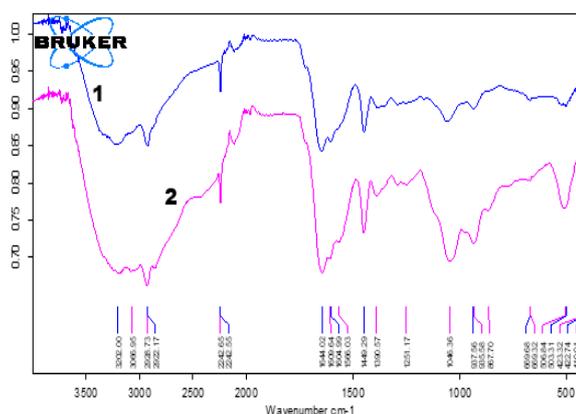
Cu (II) va Co (II) ionlarini aniqlashga halaqit beruvchi ionlarning taʼsiri oʻrganildi. Cu (II) ni aniqlashga Fe³⁺, Pb²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, SCN⁻, Pb²⁺, Fe²⁺, SO₄²⁻; Co (II) ni aniqlashda Cu²⁺, Pb²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, SCN⁻, NO₂⁻ ionlari halaqit berishi aniqlandi. Halaqit beruvchi ionlarni niqoblovchi agentlar yordamida niqoblandi. Olingan natijalar asosida Cu (II) va Co (II) ionlarini aniqlashni sunʼiy aralashmalar analiziga qoʻllanildi.

IQ spektroskopiya usuli yordamida PPA-1 tolaga immobillangan tabiiy indigo reagentini Cu (II) ioni bilan hosil qilgan kompleksining bogʻlanish mexanizmlari oʻrganildi. Immobillangan reagent tola spektridagi N-H guruhiga tegishli valent

tebranish 3196 cm^{-1} sohasidagi yutilish chastotasi kompleks birikmada 3209 cm^{-1} sohasiga siljigan, $\text{C}=\text{O}$ guruhiga tegishli 1610 cm^{-1} sohasidagi yutilish chastotasi 1604 cm^{-1} sohaga siljiganini ko'rsatadi shuningdek, 1389 cm^{-1} sohasi 1383 cm^{-1} sohaga, 1045 cm^{-1} sohasi 1066 cm^{-1} sohaga, 781 cm^{-1} sohasi 761 cm^{-1} sohaga siljiganini ko'rish mumkin. $-\text{O}-\text{Me}$ metall kislorod bog'i 506 cm^{-1} yutilish sohasi kuzatilgan. 15-rasmdan shuni ko'rish mumkinki, PPA-1 tolaga immobillangan indigo reagenti tarkibidagi $\text{C}=\text{O}$, $=\text{N}-\text{H}$, $-\text{NH}_2$ analitik va funksional guruhlarda valent va deformatsion tebranishlar hisobiga sezilarli o'zgarishlar sodir bo'lgan. Bu yutilish polosalaridagi o'zgarishlar immobillangan indigo reagenti bilan $\text{Cu}(\text{II})$ ioni kompleks hosil bo'lganligidan dalolat beradi. Organik reagentning metal ionlari bilan hosil qilgan komplekslari infraqizil spektrlari IQ fur'e-spektrometr Bruker Invenio S-2021 (Germaniya), «Nicolet IS50: FTIR Grows» larda olindi.



14-rasm.PPD-1 tolaga immobillangan indigo reagentini $\text{Co}(\text{II})$ ioni bilan hosil qilgan kompleksi



15-rasm. PPA-1 tolaga immobillangan indigo (1) va uning $\text{Cu}(\text{II})$ ioni bilan hosil qilgan kompleksi (2)

Olingan natijalardan shuni kuzatish mumkinki, immobillangan indigo reagenti bilan $\text{Cu}(\text{II})$ va $\text{Co}(\text{II})$ ionlaridan kompleks birikma hosil bo'lganligini ko'rsatadi.

Dissertatsiyaning «Ishlab chiqilgan $\text{Cu}(\text{II})$ va $\text{Co}(\text{II})$ ionlarini aniqlashning sorbsion-spektroskopik usullarini analitik qo'llanilishi» nomli beshinchi bobida aniqlanilayotgan ionlarni inson organizmiga bo'lgan ta'siri, shuningdek ishlab chiqilgan sorbsion-spektroskopik aniqlash usuli bo'yicha olingan natijalar keltirilgan. Sorbsion-spektroskopik usul yordamida $\text{Cu}(\text{II})$ va $\text{Co}(\text{II})$ ionlarini binar, uchlamchi va murakkab model aralashmalarda aniqlash uchun tajribalar jarayonlari olib borildi. Olingan natijalar 8-9-jadvallarda keltirildi.

8-jadval

Sun'iy aralashmalarda $\text{Cu}(\text{II})$ ionini immobillangan indigo organik reagenti yordamida aniqlash natijalari ($\text{pH}=3-6$, $\text{P}=0,95$, $n=5$)

№	Analiz qilinayotgan sun'iy aralashma tarkibi	Topilgan Cu^{2+} mkg/ml $\bar{X} \pm \Delta\bar{X}$	S	S_r
Cu (II)				
1	$\text{Cu}^{2+}(10,0)+\text{Co}^{2+}(2,0)$	$9,95 \pm 0,13$	0,09	0,028

8-jadval davomi

2	$\text{Cu}^{2+}(15,0)+\text{Co}^{2+}(5,0)+\text{Fe}^{2+}(3,0)$	$14,82\pm 0,22$	0,142	0,036
3	$\text{Cu}^{2+}(20,0)+\text{Na}^+(5,0)+\text{Fe}^{3+}(10,0)$	$19,65\pm 0,26$	0,173	0,039
4	$\text{Cu}^{2+}(30,0)+\text{Sn}^{2+}(5,0)+\text{Hg}^{2+}(2,0)+\text{Zn}^{2+}(5,0)$	$29,68\pm 0,32$	0,184	0,033
5	$\text{Cu}^{2+}(35,0)+\text{Pb}^{2+}(5,0)+\text{Fe}^{2+}(5,0)+\text{Co}^{2+}(5,0)$	$34,68\pm 0,34$	0,308	0,052
6	$\text{Cu}^{2+}(40,0)+\text{Mg}^{2+}(5,0)+\text{Zn}^{2+}(10,0)+\text{Pb}^{2+}(5,0)$	$39,77\pm 0,25$	0,207	0,032

Ushbu metod yordamida Cu (II) va Co (II) ionlarini aniqlash usuli kimyo sanoati chiqindi suvlari analizida qo'llanildi.

Immobilangan tabiiy indigo reagenti yordamida Cu (II) va Co (II) ionlarini aniqlashda ishlab chiqilgan bu yangi usul «Xorazm Baxmal» MChJ, «Olmaliq kon-metallurgiya kombinati» va «Navoiy kon-metallurgiya kombinat» MChJlari chiqindi suvlari tahlillarida qo'llab ko'rildi. Olingan natijalar 10-11-jadvallarda keltirilgan.

9-jadval

Sun'iy aralashmalarda Co (II) ionini immobilangan indigo reagenti yordamida aniqlash natijalari (P=0.95, n=5, pH=2-5)

№	Analiz qilinayotgan sun'iy aralashma tarkibi	Topilgan Co^{2+} mkg/ml $\bar{X} \pm \Delta\bar{X}$	S	Sr
Co (II)				
1	$\text{Co}^{2+}(5,0)+\text{Cu}^{2+}(2,0)$	$4,92\pm 0,09$	0,170	0,076
2	$\text{Co}^{2+}(5,0)+\text{Cu}^{2+}(2,0)+\text{Fe}^{2+}(3,0)$	$4,89\pm 0,19$	0,187	0,084
3	$\text{Co}^{2+}(5,0)+\text{Na}^+(5,0)+\text{Fe}^{3+}(10,0)$	$4,90\pm 0,23$	0,296	0,133
4	$\text{Co}^{2+}(10,0)+\text{Sn}^{2+}(5,0)+\text{Pb}^{2+}(10,0)$	$9,95\pm 0,26$	0,384	0,121
5	$\text{Co}^{2+}(20,0)+\text{K}^+(5,0)+\text{Fe}^{2+}(10,0)$	$19,85\pm 0,36$	0,420	0,094
6	$\text{Co}^{2+}(30,0)+\text{Fe}^{3+}(5,0)+\text{Be}^{2+}(10,0)+\text{Ni}^{2+}(10,0)$	$29,83\pm 0,40$	0,480	0,087

10-jadval

Chiqindi suvdagi Cu (II) ionlarini aniqlash natijalari (P=0.95, n=5, pH=3-6)

№	O'rganilayotgan ob'ektlar	Ishlab chiqilgan usul			Dav ST usul*
		$\bar{X} \pm \Delta\bar{X}$	S	Sr	Sr
1	«Xorazm Baxmal» MChJ $\text{Cu}^{2+}=5,0$ mkg/ml	$4,93\pm 0,029$	0,0168	0,007	0,006
2	«NKMK» chiqindi suvi $\text{Cu}^{2+}=6,0$ mkg/ml	$5,91\pm 0,035$	0,024	0,009	0,007
3	«OKMK» chiqindi suvi $\text{Cu}^{2+}=5,0$ mkg/ml	$4,96\pm 0,028$	0,020	0,008	0,0065

Chiqindi suvdagi Co (II) ionlarini aniqlash natijalari
(P=0.95, n=5, pH=2-5)

№	O'rganilayotgan ob'ektlar	Ishlab chiqilgan usul			Dav ST usul*
		$\bar{X} \pm \Delta\bar{X}$	S	Sr	Sr
1	«Xorazm Baxmal» MChJ Co ²⁺ =6,35 mkg/ml	6,33±0,0169	0,023	0,009	0,008
2	«NKMK» chiqindi suvi Co ²⁺ =7,26 mkg/ml	7,24±0,021	0,018	0,006	0,0054
3	«OKMK» chiqindi suvi Co ²⁺ =7,86 mkg/ml	7,85±0,026	0,026	0,009	0,0082

Sanoat korxonalari chiqindi suvlari tarkibini analiz natijalaridan ko'rinadiki, Cu (II) va Co (II) ionlarini tabiiy indigo reagenti yordamida analizlarini, ishlab chiqilgan sorbsion-spektroskopik usullarning maxsus sharoitda yuqori aniqligi, tanlovchanligi va aniqlanadigan konsentrasiyaning quyi chegaralarga egaligi va nisbiy standart chetlashish 0,33 dan oshmasligi bilan tavsiflanadi.

Ishlab chiqilgan sorbsion-spektroskopik usul adabiyotlarda keltirilgan, shuningdek sanoatda qo'llaniladigan usullar bilan solishtirildi va raqobatbardoshligi ko'rsatib berildi.

XULOSALAR

1. Ilk bor mahalliy sharoitda o'stirilgan Indigofera Tinctoria o'simligidan ajratib olingan indigo moddasi eritmalardagi Cu (II) va Co (II) ionlarini sorbsion-spektroskopik usulda aniqlash mumkinligi isbotlangan va analitik reagent sifatida ishlatish taklif qilingan.
2. PPA-1 va PPD-1 tolalariga tabiiy indigo reagentinining immobillanishi kislotali muhitda «analitik faol-karbonil guruh va tolalardagi amino» guruhlari o'rtasidagi kimyoviy bog' hisobiga amalga oshganligi va ushbu reagentning Cu (II) va Co (II) ionlari bilan hosil qilgan komplekslarini optimal sharoitlari Cu (II) uchun pH=3-6 va Co (II) uchun pH=2-5 oralig'ida ekanligi topilgan.
3. Kvant-kimyoviy hisoblashlar va optik analiz usullari (IQ, sorbsion-spektroskopik, nur yutilish spektroskopiyasi) yordamida eritmada Cu (II) va Co (II) ionlarini indigo reagenti bilan kompleks hosil qilish mexanizmi aniqlangan. Indigoning Cu (II) va Co (II) ionlari bilan hosil qilgan komplekslarining tarkibi mol nisbatlari 1:1 ekanligi va muvozanat konstantalari tegishlicha $K_m=1,68 \cdot 10^4$ va $K_m=2,26 \cdot 10^4$ tengligi ko'rsatilgan, natijada komplekslarning barqarorligi Co(II)>Cu(II) qatorida ortib borishi isbotlangan.
4. Cu (II) va Co (II) ionlarini immobillangan indigo reagenti bilan hosil qilgan kompleks birikmalarini Buger-Lambert-Ber qonuniga bo'ysunishi 5-60 mkg/50 ml, oralig'ida kuzatildi olingan natijalarning aniqligi 1 ga yaqin korrelyatsiya koeffitsiyenti bilan izohlangan.

5. Immobilangan indigo reagenti yordamida Cu (II) va Co (II) ionlarini aniqlashning sorbsion-spektroskopik usuli ishlab chiqilgan, bunda olingan natijalarning nisbiy standart chetlanishi 0,33 dan oshmaganligi kuzatilgan va binar, model, uchlamchi va murakkab aralashmalar analizida foydalanish mumkinligi ko'rsatilgan.
6. Indigo reagenti yordamida Cu (II) va Co (II) ionlarini sorbsion-spektroskopik aniqlashning usuli «Olmaliq kon metallargiya kombinati» va «Navoi kon metallurgiya kombinati» AJ larining laboratoriyalarida sinovdan o'tdi va natijada Cu (II) va Co (II) ionlarini sanoat chiqindi suvlari tarkibida aniqlashning tezkorligi, arzonligi, tanlab ta'sir etuvchanligi bilan farq qilishi isbotlangan va ob'ektlar analizida qo'llashga tavsiya etilgan.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.03/30.12.2019.К.01.03
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ
НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

ХОРЕЗМСКАЯ АКАДЕМИЯ МАЪМУНА

ЭШЧАНОВА АЗИЗА КАРРИЕВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОГО ИНДИГО И
ЕГО АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ
НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ**

02.00.02-Аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Ташкент – 2023

Тема диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за номером B2020.4.PhD/K331.

Диссертация выполнена в Хорезмской академия Маъмуна.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу Научного совета ik-kimyo.nuu.uz. и информационно-образовательном портале «ZiyoNET» по адресу www.ziyo.net.

Научный руководитель

Сманова Зулайхо Асаналиевна,
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Абдурахмонов Эргашбой
доктор химических наук, профессор

Яхшиева Зухра Зиятовна
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация

Ташкентский фармацевтический институт

Защита диссертации состоится «15» 06 2023 г. В 14⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская, 4, Тел.: (+99871) 246-07-88, 277-12-24; факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за №81). Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (+99871) 246-07-88, 227-12-24; факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24, e-mail: nauka@nuu.uz

Автореферат диссертации разослан «01» 06 2023 г.

(протокол рассылки № 6 от «01» 06 2023 г.)

Ш.Ш.Даминова

Председатель научного совета
по присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор

М.А.Махкамов

Ученый секретарь научного совета
по присуждению ученых
степеней, д.х.н., профессор

Н.Х.Кутлимуротова

Председатель научного семинара при
научном совете по присуждению
учёных степеней, д.х.н.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время природное вещество индиго широко используется в фармацевтической, пищевой, парфюмерной и текстильной промышленности для получения различных препаратов. В частности, из индиго и его производных получают антибактериальные, антиоксидантные, противораковые препараты, а также красители. Поскольку в составе индиго содержатся функциональные активные группы, он также является аналитическим реагентом в аналитической химии при разработке методов эффективного обнаружения тяжелых металлов.

В мире ученые химики ведут научно-исследовательские работы по разработке различных методов обнаружения ионов тяжелых металлов на основе иммобилизованных органических реагентов. Природные органические реагенты в аналитической химии имеют важное значение в научных исследованиях по определению золота, серебра и других металлов. В аналитической химии особое значение имеет разработка селективных, экспрессных и современных методов определения ионов тяжелых металлов с помощью органических реагентов.

В последние годы в нашей республике проводятся углубленные научные исследования по рациональному использованию веществ, выделенных из растений, внедрению реагентов на основе методов модификации для повышения их аналитической активности, механизмов действия и селективности. Кроме того, проводятся комплексные научные исследования по использованию этих природных веществ не только в медицине, но и аналитической химии при обнаружении с их помощью ионов тяжелых металлов. В новой стратегии развития Узбекистана для дальнейшего развития Республики Узбекистан¹ поставлены задачи «увеличения объема производства промышленной продукции в 1,4 раза путем продолжения промышленной политики, направленной на обеспечение устойчивости национальной экономики и увеличение доли промышленности в валовом внутреннем продукте». Постановление Президента Республики Узбекистан № УП-60 от 28 января 2022 года «О новой стратегии развития Республики Узбекистан на 2022-2026 годы», № ЗП-5159 от 24 июня 2021 года «Горное дело – Решение о дополнительных мерах на развитие металлургической промышленности и смежных отраслей, ЗП-131 от 16 февраля 2022 года «Экология и охрана окружающей среды Республики Узбекистан». Данное диссертационное исследование в определенной мере служит реализации задач, определенных в решениях государственных комитетов по мероприятиям по организации особо охраняемых природных территорий в системе и другие нормативно-территориальные документы, связанные с этой деятельностью.

¹Указ Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года № УП-60 «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы <https://lex.uz/ru/docs/584>

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики. Диссертация выполнена в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий в республике: VII. Химические технологии и нанотехнологии.

Степень изученности проблемы. Исследования по применению вещества индиго в фармацевтической, текстильной и легкой промышленности проведен учеными разных стран L.Pattanaik, S.K.Padxi, P.Xaridrasad, M.Kumari, S.Bera, G.K.Lahiri, V.Kaim, Purnama H., Hidayati N., D.S.Safitri, S.Rahmawati, J.Poulin и другие. Таким образом, многие ученые использовали органические реагенты, иммобилизованные на твердых носителях, которые можно одновременно концентрировать и анализировать при обнаружении ионов тяжелых металлов.

Также в Узбекистане учёные Н.Т.Турабов, А.М.Насимов, М.Геворгян, И.П.Джиянбаева, Э.Абдурахманов занимались разработкой быстрых и эффективных методов определения ионов тяжелых металлов с использованием в качестве реагентов веществ, выделенных из различных растений.

До проведения этого исследования в Узбекистане вещество индиго, выделенное из растения *Indigofera Tinctoria*, изучалось с агротехнической и биологической точки зрения, но научных исследований по его использованию в качестве реагента в аналитической химии не проводилось. Поэтому необходимо систематически изучать вещества, выделенные из растений, и анализировать их избирательное действие в качестве реагентов на различные ионы металлов .

Связь темы диссертации с научно-исследовательской работой высшего учебного заведения, где выполнена диссертация. Выполнена в рамках фундаментальных и практических проектов плана НИР Национального университета Узбекистана № А-12-53 «Реагенты иммобилизованные на полимерных носителях, в разработке фотометрических и сорбционно-фотометрических методов обнаружения экотоксикантов в объектах окружающей среды».

Цель исследования – анализ физико-химических свойств индиго, выделенного из местного растения *Indigofera Tinctoria*, и определение возможности его использования в качестве аналитического реагента при анализе ионов Cu (II) и Co (II) в промышленных сточных водах.

Задачи исследования:

- экстракция индиго из местного растения *Indigofera Tinctoria*;
- анализ физико-химических свойств выделенного природного вещества индиго и определение механизма его комплексообразования с ионами тяжелых металлов с помощью квантово-химических расчетов;
- определение оптимальных условий иммобилизации природного реагента индиго на твердых носителях ППА-1 и ППД-1;
- определение оптимальных условий комплексообразования реагента индиго в растворе и на волокнах ППА-1 и ППД-1 с ионами Cu (II) и Co (II);

разработка сорбционно-спектрального метода определения ионов Cu (II) и Co (II) в растворе с использованием реагента индиго, иммобилизованного на волокнах ППА-1 и ППД-1;

определение области применения разработанного сорбционно-спектрального метода на реальных объектах для определения ионов Cu (II) и Co (II) в растворе.

Объектом исследования являются процессы иммобилизации реагентов на волокнах ППА-1 и ППД-1, а также реакции комплексообразования индиго с ионами тяжелых металлов.

Предметом исследования являются волокна ППА-1 и ППД-1 и природное вещество индиго; сточные воды, загрязняющие природоохранные объекты, содержащие ионы тяжелых металлов.

Методы исследования. Использовались оптические методы анализа такие как ВЭЖХ; спектроскопические (ИК, сорбционно-спектроскопические, спектроскопия поглощения света и отражения), хромато-масс-спектрометрия и квантово-химические методы расчета.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые разработан метод определения ионов Cu (II) и Co (II) в растворе природным веществом индиго, выделенного из растения *Indigofera Tinctoria*, которое выращено в местных условиях, как аналитического реагента;

найжены оптимальные условия (рН=3-6 для иона Cu (II), рН=2-5 для иона Co (II)) комплексообразования реагента индиго с ионами Cu (II) и Co (II) в растворе;

определено, что молярное соотношение ионов Cu (II) и Co (II) с иммобилизованным реагентом индиго составляет 1:1, а равновесные константы $K_{рав}=1,68 \cdot 10^4$ для Cu (II) и $K_{рав}=2,26 \cdot 10^4$ для Co (II), что доказывает устойчивость образованных комплексов;

разработан сорбционно-спектроскопический метод определения ионов Cu (II) и Co (II) с использованием реагента индиго с улучшенными метрологическими и аналитическими показателями по сравнению в растворе;

доказано, что нижний предел обнаружения разработанного сорбционно-спектроскопического метода определения ионов Cu (II) и Co (II) реагентом индиго (0,01 мкг/мл и 0,02 мкг/мл) в несколько раз ниже, по сравнению со спектрофотометрическим.

Практические результаты исследования следующие:

определены оптимальные условия иммобилизации реагента индиго на волокнах ППА-1 и ППД-1 и комплексообразования;

разработан сорбционно-спектроскопический метод определения ионов Cu (II) и Co (II);

разработанный сорбционно-спектроскопический метод применен для определения ионов Cu (II) и Co (II) в различных модельных, бинарных и более сложных смесях и пробах промышленных сточных вод.

Достоверность результатов исследования использовались такие оптические методы анализ как ИК, сорбционно-спектроскопический, спектроскопия поглощения и отражения света, а также ВЭЖХ, сравнение со

стандартными образцами и математическо-статистический анализ, хромато-масс-спектрометрия и квантово-химические методы расчета, основанные на сравнении с другими методами.

Научная и практическая значимость результатов исследования

Научная значимость исследования выражается в том, что индиго, как аналитический реагент позволил быстро определять ионы Cu (II) и Co (II) в растворе и улучшить аналитические показатели.

Практическая значимость исследования выражается в применении сорбционно-спектроскопических методов определения ионов Cu (II) и Co (II) в растворе при анализе природных и промышленных сточных вод.

Внедрение результатов исследований. По результатам проведенных исследований по определению ионов Cu (II) и Co (II) в промышленных сточных водах с использованием реагента индиго:

реагент индиго, выделенный из растения *Indigofera Tinctoria*, внедрен в практику АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат». (Справка № 0008830/1 от 04.05.2022 года АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат»). В результате стало возможным чувствительное и быстрое обнаружение ионов Cu (II) и Co (II) в сточных водах с использованием иммобилизованного реагента индиго сорбционно-спектроскопическим методом.

Реагент индиго рекомендуется внедрить в ЦНИЛ АО «Навоийский горно-металлургический комбинат». (справка АО «Навоийский горно-металлургический комбинат» № 23/01-01-07/118 от 14.03.2023 г.). В результате доказано, что ионы Cu (II) и Co (II) различаются по скорости, стоимости и селективности их определения в составе промышленных сточных вод.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования обсуждены на 10 в том числе 4 международных и 6 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. Всего по теме диссертации опубликовано 15 научных работ, 5 в изданиях, рекомендованных ВАК, из них 3 в республиканских и 2 в международных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составил 108 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

В вводной части рассмотрены актуальность и необходимость диссертационной работы, цель и задачи исследования, широко освещаются объект и предмет исследования, соответствие приоритетным направлениям развития науки и техники Республики Узбекистан, приводятся научная новизна и практические результаты исследования, объясняется теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приводится информация о внедрении результатов исследования.

В первой главе диссертации, озаглавленной «**Свойства и применение природного органического реагента индиго**» приводится обзор литературы по выделению индиго и его физико-химическим, фармацевтическим, биохимическим свойствам. Стало известно, что в литературе не отражено изучение химической стороны и совсем не изучена аналитическая сторона. Представлены различные способы использования индиго как красителя в текстиле, а также подробно изучено использование его фармацевтических свойств при лечении различных заболеваний. Также было установлено что он обладает свойствами биокатализатора и исследованы его свойства, которые могут быть используемые в электротехнике. С химической точки зрения было отмечено, что комплексы индиго с некоторыми металлами практически не изучены. Из обзора литературы видно, что он не изучался как аналитический реагент, что послужило основанием для проведения этой работы.

Во второй главе диссертации «**Приборы, реактивы, приготовление растворов, используемых при экстракции, обработка результатов и аналитическое использование природного индиго**» рассматривается метод приготовления стандартных и рабочих растворов, используемых в исследованиях, приводятся сведения о твердых волокнистых сорбентах для иммобилизации органического реагента. Также представлены способы экстракции и очистки реагента индиго, иммобилизации его на волокнистых сорбентах и определения точности полученных результатов. Из растения выделен природный реагент индиго и проанализирован методом тонкослойной хроматографии, при этом выбрано несколько различных систем, из которых наилучший результат был получен в системе хлороформ-гексан-метанол при мольном соотношении 3,5:2:1. В системе хлороформ-гексан-метанол в соотношении 3,5:2:1 значения Rf были равны 0,211, 0,307, 0,519 соответственно. Структурная формула используемого в исследовании органического реагента представлена в табл. 1.

Таблица 1

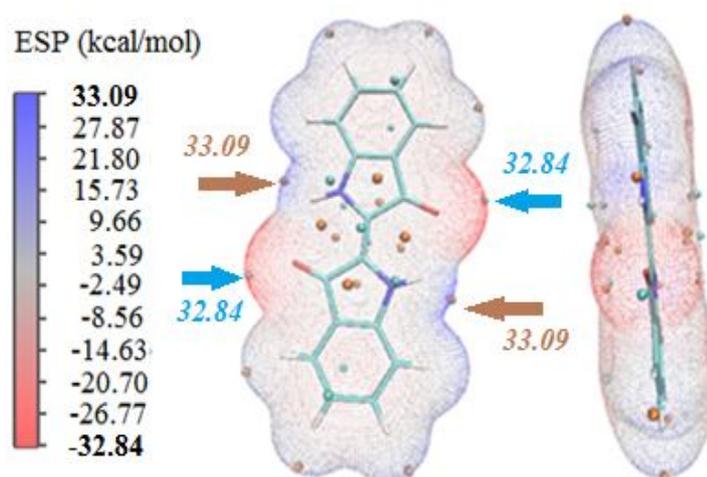
Название вещества	Брутто формула	Относительная M _r	Т-ра плавления, С	Агрегатное состояние	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	Цвет вещества	Т-ра фер-и °С
Индиго	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₂	262,27	392	твёрдый	600	Синий	40±5
Нат. Индиго	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₂	262	393	твёрдый	605	Синий	30±5

В третьей главе диссертации «**Выбор оптимальных условий иммобилизации природного органического реагента индиго на полимерных носителях**» приведен квантово-механический анализ реагента индиго, комплексообразование его с ионами металлов, выбор оптимального буферного раствора для процесса иммобилизации, зависимость процесса иммобилизации от времени, анализ ИК-спектра иммобилизованного природного реагента индиго. Исследована электронная структура реагента индиго методом квантово-механического анализа (DFT/6-31 G (d,p) с помощью программы ORCA 4.2. Электростатический потенциал (ЭСП)

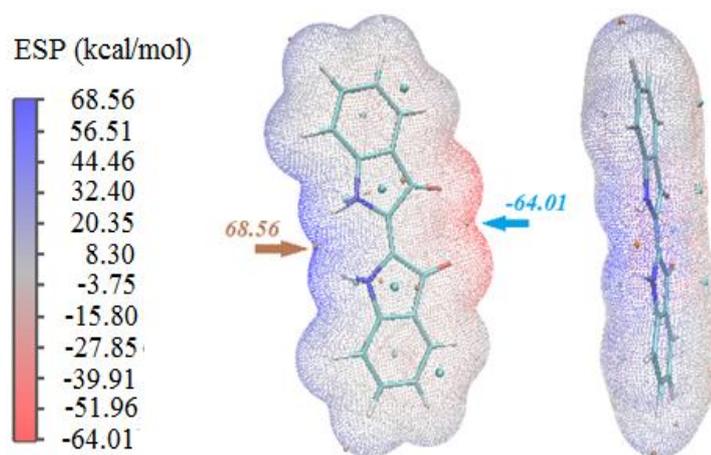
является одним из широко используемых параметров для определения межмолекулярных взаимодействий соединений, нуклеофильных и электрофильных реакционных центров. Распределения зарядов транс- и цис-состояний индиго частично отличаются друг от друга (из-за заряда атома O). Однако, положительные и отрицательные значения уровня ЭСП вдвое больше в цис-состоянии по сравнению с транс-состоянием (рис. 1-2). В цис-состоянии формировались минимальный и максимальный уровни с относительно большой величиной за счет сочетания электронодонорной и электроноакцепторной частей.

На рис. 1 и 2 красная область представляет собой отрицательную область уровня ЭСП, которая является областью, богатой электронами, и расположена вокруг атома кислорода. Это показывает, что атом кислорода может участвовать в качестве донора электронов в межмолекулярных взаимодействиях. Коричневые область является положительной областью уровня ЭСП и указывает на области с дефицитом электронов. Анализ уровня ЭСП показывает, что группа NH имеет наибольшее положительное значение вокруг атома N и что этот атом обладает способностью образовывать межмолекулярную N-связь и является центром нуклеофильной атаки. Распределение зарядов на атомах и анализ ЭСП показали, что нейтральные молекулы и их анионы могут участвовать в качестве доноров электронов в межмолекулярных взаимодействиях.

Расчеты DFT/6-31G (d,p) показывают, что транс-состояние молекулы индиго является относительно оптимальным (18,2 ккал/моль) и барьером перехода между ними является моноанион (дианион) по сравнению с нейтральной молекулой оказалось, что он почти вдвое меньше. Показано, что энергия образования моноаниона (дианиона) и разрыва связи N-H меньше, чем энергия разрыва связи N-H имидазола, индола и пиррола.



1-рис. Максимумы и минимумы уровня электростатического потенциала для транс-состояния индиго (показаны вид молекулы с поверхности и сбоку). Коричневые сферические шарики представляют собой максимумы ЭСП. Синие сферические шарики обозначают минимумы ЭСП.



2-рис. Максимумы и минимумы уровня электростатического потенциала для цис-состояния индиго (приведены виды поверхности и сбоку молекулы). Коричневые сферические шарики представляют собой максимумы ЭСП. Синие сферические шарики обозначают минимумы ЭСП.

Распределение зарядов на атомах и анализ ЭСП показали, что нейтральные молекулы и их анионы могут участвовать в качестве доноров электронов в межмолекулярных взаимодействиях. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Из полученных результатов видно, что содержание индиго в цис-состоянии значительно ниже, чем в транс-состоянии. Расчеты показали, что энтальпия депротонирования в цис-состоянии меньше значений ($\Delta_{\text{кис298}}$) данных соединений по сравнению с транс-состоянием.

Таблица 2

Пиррол, имидазол, индол и индиго цис, транс-состояния энергия связи NH и энтальпия депротонирования ($\Delta_{\text{кис298}}$)

Соединение	BE N-H, ккал/моль*	$\Delta_{\text{кис298}}$, ккал/моль**
Пиррол	88.85 (93.92)	373.23
Имидазол	90.45 (95.04)	363.11
Индол	85.7 (88.00)	360.51
индиго (транс)	80.85	348.34
индиго (цис)	67.04	335.31

ППА-1 и ППД-1 были выбраны как хорошие волокнистые сорбенты-носители для иммобилизации реагента индиго. ППА-1 и ППД-1 были синтезированы на основе полиакрилонитрильного волокна.

Таблица 3

Оптимальные условия иммобилизации индиго-реагента (m=0,2000 г)

Сорбент	Реагент	универсальная буферная система, мл	pH	поглощение света	время, мин
ППА-1	индиго	5,00	3,0-6,0	605	7
ППД-1		5,00	2,0-5,0	605	5

На основании результатов, представленных в табл. 3, реагент индиго был иммобилизован на волокнах ППА-1 и ППД-1 в выбранных оптимальных условиях и использован для определения ионов металлов.

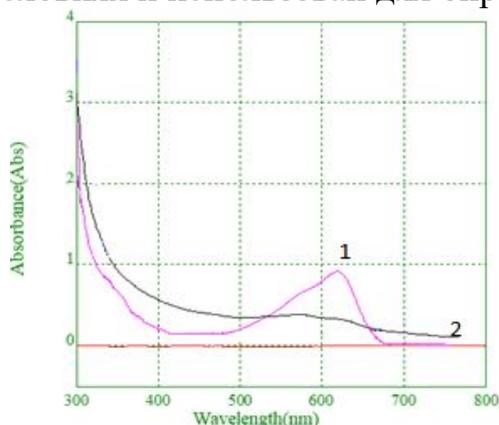


Рис. 3. Спектр поглощения реагента индиго, иммобилизованного на волокне ППА-1: до иммобилизации (1), после иммобилизации (2)

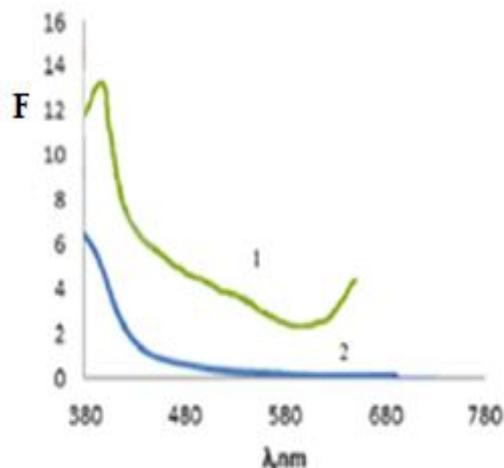


Рис. 4. Спектр отражения реагента индиго, иммобилизованного на волокне ППА-1. иммобилизованный индиго (1), волокно (2).

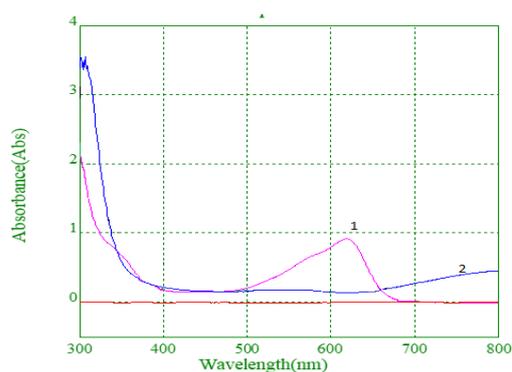


Рис. 5. Спектр поглощения реагента индиго, иммобилизованного на волокне ППД-1: до иммобилизации (1), после иммобилизации (2)

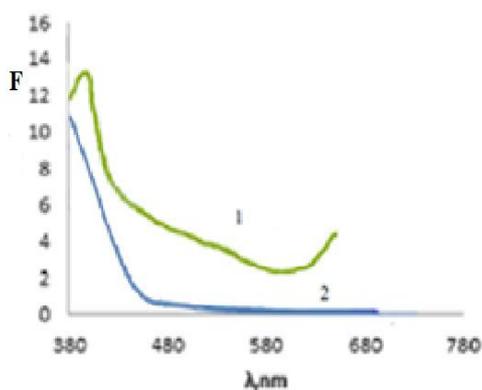


Рис. 6. Спектр отражения реагента индиго, иммобилизованного на волокне ППД-1: иммобилизованный индиго (1), волокно (2)

Как видно из спектров поглощения и отражения света органического реагента индиго в растворе и иммобилизованных состояниях на рис. 3-6, он обладает способностью избирательно воздействовать на волокна ППА-1 и ППД-1 при иммобилизации.

Методом ИК-спектроскопии исследованы природный реагент индиго, выбранные твердые сорбенты-носители и изменения, происходящие в процессе иммобилизации между ними. В ходе исследований были получены и проанализированы ИК-спектры природного индиго, выбранных волокон и процесс иммобилизации между ними.

В ИК спектре индиго наблюдаются валентное колебание N-H связи (в области $3000-3500\text{ см}^{-1}$), область отпечатков пальцев (в области $1500-1700\text{ см}^{-1}$) и наблюдается деформационное колебание C=C связи осцилляции между кольцами (в области $1000-1100\text{ см}^{-1}$). В области ($2400-2000\text{ см}^{-1}$) наблюдалось оберточное валентное колебание C-N связи, а также наблюдалось в поле 1664 см^{-1} частоты поглощения C=O связи. Кроме того, в бензольном ядре наблюдаются валентное колебание связи C-C ($1530-1475\text{ см}^{-1}$) и плоскостное колебание ($1250-950\text{ см}^{-1}$). Вторичные аминогруппы в выбранном твердом волокне-носителе PPA-1 представляют собой функциональные группы, участвующие в образовании связи с реагентом индиго. В области 3351 см^{-1} можно наблюдать валентное колебание аминогруппы в волокне. Также можно наблюдать частоты колебаний группы SH в области 1648 см^{-1} . Полученные результаты представлены на рисунках 7-8.

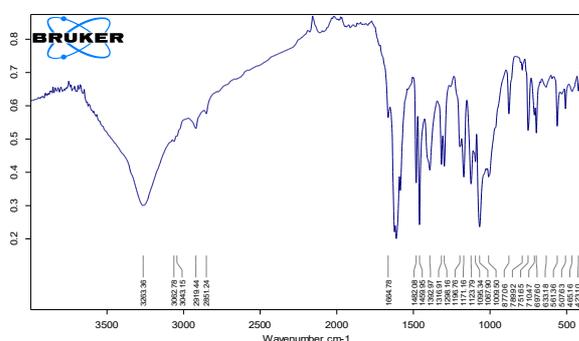


Рис. 7. ИК-спектр индиго

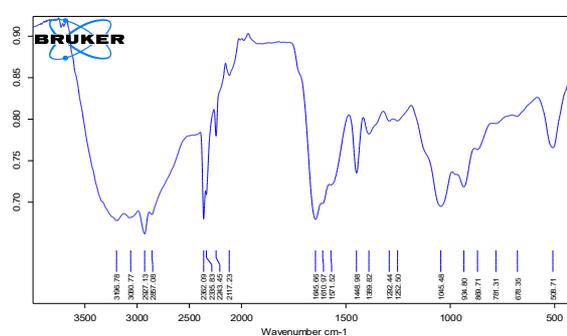


Рис.8. ИК-спектр индиго, иммобилизованного на волокне ППА-1.

Результаты ИК-спектроскопического анализа иммобилизованного реагента показали, что природный индиго-реагент иммобилизован на волокне ППА-1, видно, что линии поглощения в области 3058 см^{-1} в волокне смещены в области 3317 и 3365 см^{-1} . За счет деформационных колебаний группы -NH в области 1670 см^{-1} , сдвинут которой после иммобилизации сдвинуты в область 1643 см^{-1} , и можно сделать вывод, что ППА-1 химически связан с реагентом.

В четвертой главе диссертации «**Выбор оптимальных условий образования комплексов ионов меди (II) и кобальта (II) с иммобилизованным природным реагентом индиго**» приведены оптимальные условия образования комплексов идентифицированных ионов металлов с помощью иммобилизованного реагента индиго выявлено влияние среды на образование комплексов ионов с индиго реагентом, порядка заливки его компонентов, в соответствии комплексов Cu (II) и Co (II), образующихся с иммобилизованным реагентом индиго по закону Бугера-Ламберта-Бера, представлено также влияние разрушающих ионов и спектроскопические характеристики полученных комплексов.

Известно, что процесс комплексообразования происходит в определенной среде.

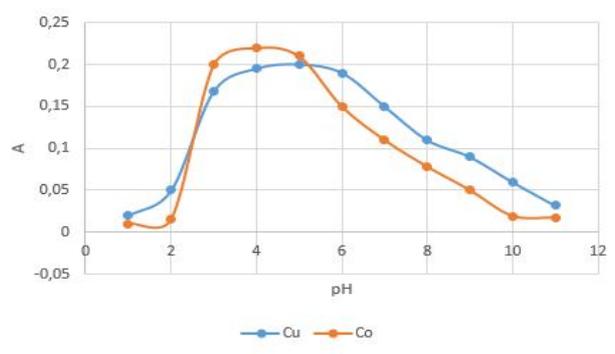


Рис. 9. Зависимость оптической плотности от pH

Из рис. 9 видно, что индиго, иммобилизованный на волокне ППА-1, образует комплекс с ионами Cu (II) в диапазоне pH=3-6, а индиго, иммобилизованное волокном ППД-1, образует комплекс с ионами Co (II) в диапазоне pH=2-5.

Полученные результаты показывают, что при выборе универсального буферного раствора растворы комплексных соединений имели максимальную оптическую плотность. В дальнейшей работе использовали универсальный буферный раствор.

Экспериментально установлено, что комплексы ионов Cu (II) и Co (II), образующиеся с иммобилизованным реагентом индиго, подчиняются закону Бугера-Ламберта-Бера.

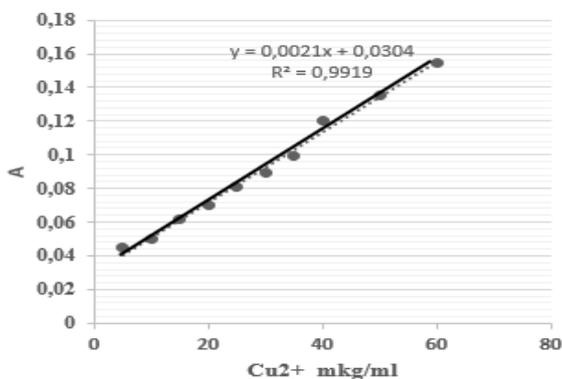


Рис. 10. Подчинение иона Cu (II) закону Бугера-Ламберта-Бера

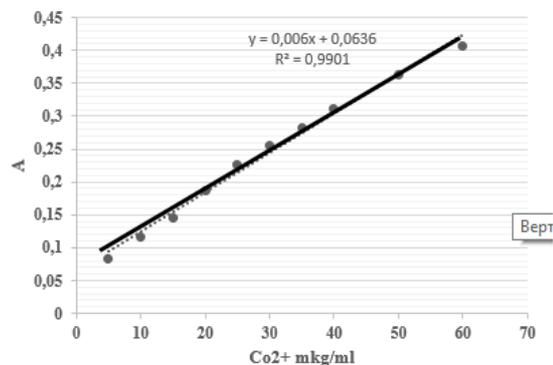


Рис. 11. Подчинение иона Co (II) закону Бугера-Ламберта-Бера

Доказана высокая точность спектрофотометрического метода определения ионов Cu (II) и Co (II).

Таблица 4-5 показывает, что природный индиго может быть использован в качестве чувствительного аналитического реагента на ионы Cu (II) и Co (II).

Молярные соотношения комплексов в полученных комплексных соединениях определяли методом изомолярных рядов и установлено, что оно равно 1:1.

Таблица 4

Оптимальные условия образования комплексов ионов Cu (II) и Co (II) с органическим реагентом

Реагент	Ион металла	pH	универсальная буферная система, мл	Максимальное поглощение света, нм	соблюдение закона Бугера-Ламберта-Бера	объем реагента, мл
Индиго	Cu (II)	3,0 – 6,0	5,00	700	5-60 мкг/мл	2,0
Индиго	Co (II)	2,0 – 5,0	5,00	705	5-60 мкг/мл	2,0

Таблица 5

Спектральное описание иммобилизованного индиго на ППА-1 и ППД-1 ионами Cu (II) и Co (II)

ППА-1								
$\lambda_{\text{макс R}}$	pH	$\lambda_{\text{макс ком}}$	$\Delta\lambda$	$C_{\text{Cu}^{2+}}$ мкг/мл	$C_{\text{Cu}^{2+}}$ моль/л	ΔA	S.s	ϵ
605	3-6	700	95	60	$1 \cdot 10^{-4}$	0,433	$1,64 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^4$
ППД-1								
$\lambda_{\text{макс R}}$	pH	$\lambda_{\text{макс ком}}$	$\Delta\lambda$	$C_{\text{Co}^{2+}}$ мкг/мл	$C_{\text{Co}^{2+}}$ моль/л	ΔA	S.s	ϵ
605	2-5	705	100	60	$1 \cdot 10^{-4}$	0,533	$1,29 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^4$

Методом Толмачева доказано образование комплекса, рассчитаны его константа равновесия и действительный молярный коэффициент. Полученные результаты представлены на рис. 12-13.

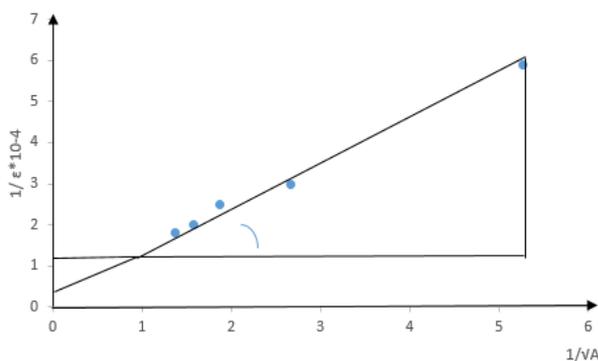


Рис. 12. График нахождения константы равновесия реакции определения иона Cu(II) с реагентом индиго, иммобилизованным на волокне ППА-1, методом Толмачева

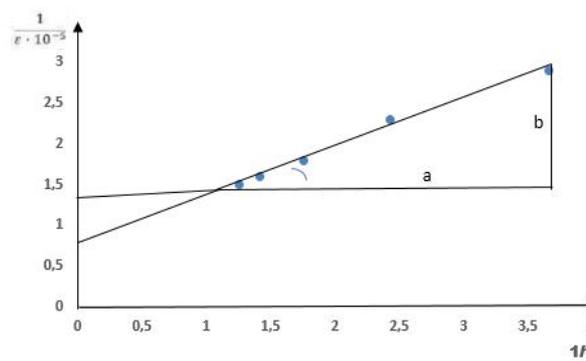


Рис. 13. График нахождения константы равновесия реакции определения иона Co(II) с реагентом индиго, иммобилизованным на волокне ППД-1, методом Толмачева

Рассчитаны угловой тангенс, молярный коэффициент и равновесные константы для ионов Cu (II) и Co (II) соответственно: $K_{\text{рав}} = 1,68 \cdot 10^4$, $K_{\text{рав}} = 2,26 \cdot 10^4$.

Точность разработанного метода обнаружения ионов Cu (II) и Co (II) оценивалась методом «введено-найденно», полученные результаты представлены в таблицах 6-7, из которых можно сделать вывод, что они подтверждают точность и воспроизводимость метода спектрофотометрического определения комплексов природного индиго-реагента с ионами Cu (II) и Co (II).

Из данных видно, что полученные и найденные количества ионов Cu (II) и Co (II) согласуются друг с другом, где относительное стандартное отклонение (Sr) не превышает 0,007.

Исследовано влияние ионов-акцепторов на определение ионов Cu (II) и Co (II). Для определения Cu (II) Fe^{3+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , SCN^- , Pb^{2+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-} ; При определении Co (II) установлено, что ионы Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , SCN^- , NO_2^- мешают.

Таблица 6

Оценка точности разработанного метода обнаружения Cu (II) природным реактивом индиго методом «введено-найденно» (P=0.95, n=5)

№	введено Cu^{2+} , мкг	найденно Cu^{2+} , мкг $\bar{X} \pm \Delta X$	S	Sr
1	10,0	9,95±0,13	0,09	0,028
2	15,0	14,82±0,22	0,142	0,036
3	20,0	19,65±0,26	0,173	0,039
4	30,0	29,68±0,32	0,184	0,033

Таблица 7

Оценка точности разработанного метода обнаружения Co (II) природным реагентом индиго методом «введено-найденно» (P=0.95, n=5)

№	введено Co^{2+} , мкг	найденно Co^{2+} , мкг $\bar{X} \pm \Delta X$	S	Sr
1	5,0	4,97±0,05	0,04	0,007
2	10,0	9,98±0,15	0,06	0,006
3	15,0	14,99±0,07	0,03	0,004
4	20,0	19,97±0,09	0,05	0,006
5	25,0	24,98±0,07	0,06	0,002

На основании полученных результатов определение ионов Cu (II) и Co (II) применяли для анализа искусственных смесей.

Методом ИК-спектроскопии изучены механизмы образования комплекса природного реагента индиго, иммобилизованного на волокне PPA-1 с ионом Cu (II). В спектре иммобилизованного реагента частота поглощения валентного колебания группы N-H в области 3196 см^{-1} в комплексном

Таблица 8

Результаты определения ионов Cu (II) в искусственных смесях с использованием иммобилизованного органического реагента индиго (P=0.95, n=5, pH=3-6)

№	Состав анализируемой искусственной смеси	найдено Cu ²⁺ мкг/мл $\bar{X} \pm \Delta\bar{X}$	S	S _r
Cu (II)				
1	Cu ²⁺ (10,0)+Co ²⁺ (2,0)	9,95±0,13	0,09	0,028
2	Cu ²⁺ (15,0)+Co ²⁺ (5,0)+Fe ²⁺ (3,0)	14,82±0,22	0,142	0,036
3	Cu ²⁺ (20,0)+Na ⁺ (5,0)+Fe ³⁺ (10,0)	19,65±0,26	0,173	0,039
4	Cu ²⁺ (30,0)+Sn ²⁺ (5,0)+Hg ²⁺ (2,0)+Zn ²⁺ (5,0)	29,68±0,32	0,184	0,033
5	Cu ²⁺ (35,0)+Pb ²⁺ (5,0)+Fe ²⁺ (5,0)+Co ²⁺ (5,0)	34,68±0,34	0,308	0,052
6	Cu ²⁺ (40,0)+Mg ²⁺ (5,0)+Zn ²⁺ (10,0)+Pb ²⁺ (5,0)	39,77±0,25	0,207	0,032

Таблица 9

Результаты определения ионов Co (II) в искусственных смесях с использованием иммобилизованного индиго (P=0.95, n=5, pH=2-5)

№	Состав анализируемой искусственной смеси	найдено Co ²⁺ мкг/мл $\bar{X} \pm \Delta\bar{X}$	S	S _r
Co (II)				
1	Co ²⁺ (5,0)+Cu ²⁺ (2,0)	4,92±0,09	0,170	0,076
2	Co ²⁺ (5,0)+Cu ²⁺ (2,0)+Fe ²⁺ (3,0)	4,89±0,19	0,187	0,084
3	Co ²⁺ (5,0)+Na ⁺ (5,0)+Fe ³⁺ (10,0)	4,90±0,23	0,296	0,133
4	Co ²⁺ (10,0)+Sn ²⁺ (5,0)+Pb ²⁺ (10,0)	9,95±0,26	0,384	0,121
5	Co ²⁺ (20,0)+K ⁺ (5,0)+Fe ²⁺ (10,0)	19,85±0,36	0,420	0,094
6	Co ²⁺ (30,0)+Fe ³⁺ (5,0)+Be ²⁺ (10,0)+Ni ²⁺ (10,0)	29,83±0,40	0,480	0,087

Этот метод был применен при определении ионов Cu (II) и Co (II) в сточных водах химической промышленности. Разработанный метод определения ионов Cu (II) и Co (II) с использованием иммобилизованного реагента индиго, был использован при анализе сточных вод ООО «Хоразм Бахмал», Алмалыкского горно-металлургического комбината и Навоийского горно-металлургического комбината. Полученные данные приведены в таблицах 10, 11.

Таблица 10

Результаты определения ионов Cu(II) в сточных водах (P=0.95, n=5, pH=3-6)

№	Исследуемые объекты	Cu ²⁺		
		$\bar{X} \pm \Delta\bar{X}$	S	S _r
1	«Хоразм Бахмал» ООО Cu ²⁺ =5,0 мкг/мл	4,93±0,029	0,0168	0,007
2	Сточные воды Навоийского горно-металлургического комбината Cu ²⁺ =6,0 мкг/мл	5,91±0,035	0,024	0,009
3	Сточные воды Алмалыкского горно-металлургического комбината Cu ²⁺ =5,0 мкг/мл	4,96±0,028	0,020	0,008

**Результаты определения ионов Со (II) в сточных водах
(P=0.95, n=5, рН=2-5)**

№	Исследуемые объекты	Со ²⁺		
		$\bar{X} \pm \Delta\bar{X}$	S	Sr
1	«Хоразм Бахмал» ООО Со ²⁺ =6,35 мкг/мл	6,33±0,0169	0,023	0,009
2	Сточные воды Навоийского горно-металлургического комбината Со ²⁺ =7,26 мкг/мл	7,24±0,021	0,018	0,006
3	Сточные воды Алмалыкского горно-металлургического комбината Со ²⁺ =7,86 мкг/мл	7,85±0,026	0,026	0,009

Из результатов анализа состава сточных вод промышленных предприятий видно, что анализ ионов Cu (II) и Со (II) с использованием природного органического реагента индиго и разработанные сорбционно-спектроскопические методы в оптимизированных условиях имеют высокую точность, селективность и нижний предел обнаружения и при этих относительное стандартное отклонение составляет не более 0,33.

ВЫВОДЫ

1. Впервые доказана возможность обнаружения ионов Cu (II) и Со (II) в растворах веществом индиго, выделенного из местного растения *Indigofera Tinctoria*, сорбционно-спектроскопическим методом и предложено использовать его в качестве аналитического реагента.
2. Имобилизация природного реагента индиго на волокнах ППА-1 и ППД-1 проводилась в кислой среде за счет химической связи между «аналитически активной карбонильной группой и аминогруппами полимера» и взаимодействия этого реагент с ионами Cu (II) и Со (II). Установлено, что оптимальными условиями образования комплексов являются рН=3-6 для Cu (II) и рН=2-5 для Со (II).
3. Квантово-химическими расчетами и оптическими методами анализа (ИК, сорбционно-спектроскопический, спектрофотометрия) установлен механизм комплексообразования ионов Cu (II) и Со (II) в растворе с реагентом индиго. Показано, что состав комплексов индиго с ионами Cu (II) и Со (II) составляет 1:1, а равновесные константы равны $K=1,68 \cdot 10^4$ и $K=2,26 \cdot 10^4$ соответственно, т.е. устойчивость комплексов увеличивается в ряду Со (II) > Cu (II).
4. Комплексные соединения, образованные ионами Cu (II) и Со (II) с иммобилизованным реагентом индиго, подчиняющиеся закону Бугера-Ламберта-Бера, наблюдались в диапазоне 5-60 мкг/50 мл, точность полученных результатов с коэффициент корреляции, близким к 1.
5. Разработан сорбционно-спектроскопический метод определения ионов Cu (II) и Со (II) с использованием иммобилизованного индиго, при этом отмечено, что относительное стандартное отклонение полученных результатов не

превышает 0,33, что свидетельствует о том, что его можно использовать при анализе бинарных, модельных, тройных и более сложных смесей.

6. Метод сорбционно-спектроскопического обнаружения ионов Cu (II) и Co (II) с использованием реагента индиго прошел апробацию в лабораториях АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» и «Навоийский горно-металлургический комбинат», и в результате доказано что Cu (II) и Co (II) отличаются экспрессностью, дешевизной и селективностью в составе промышленных сточных вод и рекомендованы для использования в анализе.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC
DEGREES DSc.03/30.12.2019.K.01.03 AT THE
NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

KHOREZM MA'MUN ACADEMY

ESHCHANOVA AZIZA

**PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF NATURAL INDIGO AND IT'S
ANALYTICAL APPLICATION IN THE DETERMINATION OF CERTAIN
METALS**

02.00.02 – Analytical chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR
OF PHILOSOPHY (PhD) ON CHEMICAL SCIENCES**

Tashkent – 2023

The title of the Doctor of Philosophy (PhD) dissertation in chemical sciences is registered by the Higher Attestation Commission under the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan under the number B2020.4.PhD/K331.

The dissertation has been prepared at the Khorezm Mamun Academy.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online www.ik-kimyo.nuuz.uz and on the website of “ZiyoNet” information-educational portal www.ziynet.uz.

Scientific supervisor:	Smanova Zulaykho doctor of chemical sciences, professor
Official opponents:	Abduraxmonov Ergashboy doctor of chemical sciences, professor Yaxshiyeva Zuxra Ziyatovna doctor of chemical sciences, professor
Leading organization:	Tashkent Pharmaceutical Institute

The defense of the dissertation will take place on «15» 06 2023 in «14⁰⁰» at the meeting of Scientific council DSc.03/30.12.2019.K.01.03 at the National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, Universitetical street, 4. Phone: (+99871) 227-12-24, Fax: (+99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail:chem0102@mail.ru).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan under №81 (Address: 100174, Universitetical street, 4. Tashkent, Administrative Building of the National University of Uzbekistan, tel.: (+99871) 246-67-71).

The abstract of the dissertation has been distributed on «01» 06 2023 year

Protocol at the register №6 dated «01» 06 2023 year

Sh.Sh.Daminova
Chairman of the Scientific Council for
awarding of the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

M.A.Maxkamov
Scientific Secretary of the Scientific Council for
awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences

N.H.Qutlimurotova
Chairman of the Scientific Seminar at
Scientific Council for awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The purpose of the research is analysis of the physico-chemical properties of indigo isolated from the local plant *Indigofera Tinctoria* and determination of the possibility of its using as an analytical reagent in the analysis of Cu (II) and Co (II) ions in industrial waste water.

The object of the investigation is immobilization of reagent on PPA-1 and PPD-1 fibers, as well as the reactions of complex formation of indigo with heavy metal ions.

The scientific novelty of the research is as follows:

for the first time, a method was elaborated for determining Cu (II) and Co (II) ions in a solution by the natural substance indigo isolated from the plant *Indigofera Tinctoria*, which is grown under local conditions, as an analytical reagent;

optimal conditions for the formation of a complex of the reagent indigo with Cu (II) and Co (II) ions in solution were found (pH=3-6 for Cu(II) ion, pH=2-5 for Co(II) ion);

it was determined that the molar ratio of Cu(II) and Co(II) ions with the immobilized indigo reagent is 1:1, and the equilibrium constants $K=1.68 \cdot 10^4$ for Cu (II) and $K=2.26 \cdot 10^4$ for Co (II), which proves the stability of the complexes formed;

a sorption-spectroscopic method for the determination of Cu (II) and Co (II) ions using the indigo reagent with improved metrological and analytical parameters compared to solution was developed;

it has been proved that the low detection limit of the developed sorption-spectroscopic method for determining Cu (II) and Co (II) ions with the indigo reagent (0.01 $\mu\text{g/ml}$ and 0.02 $\mu\text{g/ml}$) is several times lower compared to the spectrophotometric method.

Implementation of research results. According to the results of studies on the determination of Cu (II) and Co (II) ions in industrial waste water using the indigo reagent:

indigo reagent, isolated from the plant *Indigofera Tinctoria*, has been introduced into the practice of Almalyk Mining and Metallurgical Plant JSC. (Reference No. 0008830/1 dated May 4, 2022, Almalyk Mining and Metallurgical Plant JSC). As a result sensitive and fast detection of Cu (II) and Co (II) ions in wastewater using the immobilized indigo reagent by the sorption-spectroscopic method became possible.

The indigo reagent is recommended to introduction into the Central Scientific Research Laboratory of Navoi Mining and Metallurgical Plant JSC. (certificate of Navoi Mining and Metallurgical Plant JSC No. 23/01-01-07/118 dated March 14, 2023). As a result it was proved that Cu (II) and Co (II) ions differ in the rate, cost and selectivity of their determination in the composition of industrial waste water.

The structure and volume of the dissertation. The dissertation work consists of an introduction, five chapters, conclusion, a list of references and appendixes. The total volume of the dissertation is 108 pages.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ LIST OF PUBLISHED WORKS

I bo'lim (I част; part I)

1. Эшчанова А.К., Самандарова Н.Э., Ахмаджонов У.Г, Эрметова О.А., Сманова З.А. Цветометрическое определение ионов меди природным красителем индиго // *Universum: химия и биология*. Москва. -2020, -№ 7(73), -С.23-30. (02.00.00; №2)
2. Эшчанова А.К., Сманова З.А., Ешимбетов А.Г., Султонов Э.А., Машарипова А.К., Каримова Р.Б. Исследование электронной структуры индиго и его анионов методом DFT // *Universum: химия и биология*. Москва. -2020, -№ 11(77), -С.29-38. (02.00.00; №2)
3. Эшчанова А.К., Каримова Р.Б., Сманова З.А. Разработка сорбционно-спектроскопического метода определения ионов меди с реагентом индиго // *Композицион материаллар*. Тошкент. -2022, -№3, -С.235-237. (02.00.00. №4)
4. Эшчанова А.К., Каримова Р.Б., Янгибаев А, Сманова З.А. Атроф-мухит объектларида мис (II) ионларини индиго ($C_{16}H_{10}N_2O_2$) реагенти ёрдамида аниқлашнинг спектрал тавсифлари // *Ўзбекистон Миллий университети хабарлари*. Тошкент. -2022, -№ 3/2, 473-475 б. (02.00.00; №12)
5. Эшчанова А.К., Матмуратов Ш.А., Каримова Р.Б., Сманова З.А. Применение индиго в качестве аналитического реагента // *Илмий хабарнома*. Андижон. -2021, -№ 7(59), -С.43-50. (02.00.00; №13)

II bo'lim (II част; part II)

6. Эшчанова А.К., Сманова З.А., Самандарова Н.Э. История природных красителей// *Современное состояние и перспективы науки о функциональных полимеров*. Тошкент. -2020, 19-20 март, 388-389 б.
7. Эшчанова А.К., Ибодуллаев Б.М. Индиго молекуласини квант механикавий таҳлили // «кимёнинг долзарб муаммолари» мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани. Тошкент. -2021, 4-5 декабрь, 27 б.
8. Eshchanova A.K., Smanova Z.A. Indigo extraction//*Қорақалпоғистон университети Республика илмий амалий анжумани*. Нукус. -2021, 24 март, 29-31 б.
9. Эшчанова А.К., Сманова З.А. Приготовлении натурального красителя индиго из *Indigofera Tinctoria* // *Матеріали III науково-практичної інтернет-конференції з міжнародною участю «фармацевтична наука та практика: проблеми, досягнення, перспективи розвитку» «фармацевтическая наука и практика: проблемы, достижения, перспективы развития» «pharmaceutical science and practice: problems, achievements, prospects»* Харків. -2021, 15-16 квітня, С. 67.
10. Эшчанова А.К., Сманова З.А. Исследование комплексообразования ионов меди природным красителем индиго// *Матеріали III науково-практичної інтернет-конференції з міжнародною участю «фармацевтична наука та*

практика: проблеми, досягнення, перспективи розвитку» «фармацевтическая наука и практика: проблемы, достижения, перспективы развития» «pharmaceutical science and practice: problems, achievements, prospects» Харків. -2021, 15-16 квітня, -С. 167-169.

11. Эшчанова А.К., Сманова З.А., Исоқова А.М. Табиий индиго бўёқ моддасининг баъзи бир хоссалари // «Ўзбекистонда табиий бирикмалар кимёси нинг ривож ва келажаги» Илмий-амалий конференцияси. Тошкент. -2021, 27 май, 171-172 б.

12. Эшчанова А.К., Сманова З.А., Исследование физико-химические свойств реагента индиго полученного из растения Индигофера// «Кимё, озик-овқат ҳамда кимёвий технология маҳсулотларини қайта ишлашдаги долзарб муаммоларни ечишда инновацион технологияларни аҳамияти» мавзусидаги Халқаро илмий амалий конференция. Наманган. -2021, -23-24 ноябрь, 224-225 б.

13. Эшчанова А.К., Сманова З.А. Индиго экологический чистый продукт // «Комплекс бирикмалар кимёси ва аналитик кимё фанларининг долзарб муаммолари» Республика илмий амалий конференцияси. Термиз. -2022, 19-21 май, 97-98 б.

14. Эшчанова А.К., Сманова З.А. Шифобахш Indigofera Tinctoria ўсимлигининг аҳамияти// «Институт общей и неорганической химии академии наук республики Узбекистан» «Инновационные технологии переработки минерального и техногенного сырья химической, металлургической, нефтехимической отраслей и производства строительных материалов» Ташкент. -2022, 12-14 май, -С. 799.

15. Eshchanova A.K., Smanova Z.A. Xorazm viloyatida sho'rlangan tuproqda o'stirilgan Indigofera Tinctoria o'simligidan ajratib olingan indigo moddasini tarkibini tahlil qilish // 1 ST Uzbekistan-Japan International Sumposium on Green Chemisrty and Sustainable Development Uzbekistan. Tashkent. -2021, 29-30 November, -P.154.

tahririyatida tahrirdan o'tkazildi.

Bosishga ruxsat etildi: 02.06.2023
Bichimi: 60x84 ^{1/16} «Times New Roman»
garniturada raqamli bosma usulda bosildi.
Shartli bosma tabog'i 2,7. Adadi 100. Buyurtma: № 144
Tel: (99) 832 99 79; (99) 817 44 54
Guvohnoma reestr № 10-3279
“IMPRESS MEDIA” MChJ bosmaxonasida chop etildi.
Manzil: Toshkent sh., Yakkasaroy tumani, Qushbegi ko'chasi, 6-uy.