



ISSN 2181-0575

Doi Journal 10.26739/2181-0575

БИОЛОГИЯ ВА ЭКОЛОГИЯ ЖУРНАЛИ

ЖУРНАЛ БИОЛОГИИ И ЭКОЛОГИИ

JOURNAL OF BIOLOGY AND ECOLOGY

№1 (2019)



TOSHKENT-2019

Бош муҳаррир:
Главный редактор:
Chief Editor:

Джуманиязова Гульнара Исмаиловна
биология фанлари доктори, Ўзбекистон
Республикаси Фанлар академияси
Микробиология институти

Бош муҳаррир ўринбосари:
Заместитель главного редактора:
Deputy Chief Editor:

Миралимова Шахло Мирджамаловна
доктор биологических наук, зам директора
Института микробиологии АН РУз.

Биология ва экология журнали таҳририй маслаҳат кенгаши
Editorial Board of the Journal of biology and ecology
Редакционный совет журнала биологии и экологии

Тошмуҳамедова Шохиста Собировна

биология фанлари доктори, Мирзо Улуғбек номидаги
Ўзбекистон Миллий Университети биология факультети,
"биотехнология" кафедраси профессори

Нарбаева Хуршида Сапарбаевна

биология фанлари доктори, Ўзбекистон Республикаси
Фанлар академияси Микробиология институти
Тупроқ микробиологияси лабораторияси кичик илмий ходими

Шеримбетов Санжар Гулмирзоевич

биология фанлари доктори, Ислом Каримов номидаги
Тошкент давлат техника университети
Биотехнология кафедраси мудири

Далимова Дилбар Акбаровна

кандидат биологических наук. к.б.н., с.н.с., зав.лаборатории
биологии Центра передовых технологий.
Исследования в области молекулярной генетики,
Разработка современных тест-наборов для
клинико-биохимических исследований

Теа Мчедлури

доктор биологических наук,
Телавский государственный университет (Грузия)

Элова Нилофар Арашова

м.н.с. Института микробиологии АН РУз.

Саҳифаловчи: Хуршид Мирзахмедов

Контакт редакций журналов. www.tadqiqot.uz

ООО Tadqiqot город Ташкент,
улица Амир Темура пр.1, дом-2.
Web: <http://www.tadqiqot.uz/>; Email: info@tadqiqot.uz
Тел: (+998-94) 404-0000

Editorial staff of the journals of www.tadqiqot.uz

Tadqiqot LLC The city of Tashkent,
Amir Temur Street pr.1, House 2.
Web: <http://www.tadqiqot.uz/>; Email: info@tadqiqot.uz
Phone: (+998-94) 404-0000

МУНДАРИЖА / СОДЕРЖАНИЕ / CONTENT


1.Гаджиева С.Р., Рустамова У.Н., Кадырова Э.М. ПРОБЛЕМА РАДИАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ АПШЕРОНСКОГО ПОЛУОСТРОВА.....	4
2.Гаджиева С.Р., Кадырова Э.М., Рустамова У.Н. ОЧИЩЕНИЕ СТОЧНЫХ ВОД С НАНО-TiO ₂	8
3.Гаджиева С.Р., Рустамова У.Н., Кадырова Э.М. ПРИМЕНЕНИЕ МХОВ-ТРАНСПЛАНТАТОВ В БИОМОНИТОРИНГЕ ГОРОДСКОГО АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА.....	14
4.Кадырова Э.М. ФОТО ДИССОЦИАЦИЯ ФЕНОЛА В N СОДЕРЖАЩЕЙ СИСТЕМЕ.....	18
5.Rustamova Sh., Turdikulova Sh., Abdullayev D. COMPARISON IMMUNOHISTOCHEMISTRY AND REAL-TIME PCR METHODS TO DETERMINE THE HER2 STATUS.....	27
6.Суллиева С.Х., Чориев Д. А., Зокиров Қ. Ф. СУРХОНДАРЁ ВИЛОЯТИ ШАРОИТИДА ПИСТА ЁСИМЛИГИ ЕТИШТИРИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ.....	33
7.Суллиева С. Х., Зокиров Қ. Ф. СУРХОНДАРЁ ВИЛОЯТИ ШАРОИТИДА ЗАЪФАРОН ЁСИМЛИГИНИ ЕТИШТИРИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ.....	37
8.Абдуалимов Х.Ш., Шамситдинов Р.Ф., Турдалиева Ш. Т. НАМАНГАН ВИЛОЯТИНИНГ ҚИР АДирЛИ ТОШЛОҚ ЕРЛАРИДА ЯНГИ СТИМУЛЯТОРЛАРНИНГ ҒЎЗА БАҒ ЮЗАСИ ВА ҲОСИЛДОРЛИГИГА ТАЪСИРИ.....	41

БИОЛОГИЯ ВА ЭКОЛОГИЯ ЖУРНАЛИ ЖУРНАЛ БИОЛОГИИ И ЭКОЛОГИЧЕСКИИ JOURNAL OF BIOLOGY AND ECOLOGY

Э.М.Кадырова

Бакинский Государственный Университет

ФОТО ДИССОЦИАЦИЯ ФЕНОЛА В N СОДЕРЖАЩЕЙ СИСТЕМЕ

 <http://dx.doi.org/10.26739/2181-0575-2019-1-4>

АННОТАЦИЯ

В представленной статье нами проведена фотохимическая диссоциация фенола в присутствии этил-3,3,5,5-тетрациано-2-гидрокси-2-метил-4,6-дифенилциклогексан карбоксилата ($C_{26}H_{22}N_4O_3$) и полученных в мягких условиях nano частиц TiO_2 . Протекание фотохимической диссоциации было подтверждено на основании кривых абсорбции, построенных для продукта реакции на приборе "Varian". Протекание фотохимической диссоциации продукта фенола в присутствии $C_{26}H_{22}N_4O_3$ в УФ-видимой области подтверждено экспериментами.

Ключевые слова: УФ-видимая область, диссоциация, раствор фенола, nano частицы TiO_2 и др.

E.M. Gadirova

Baku State University

PHOTO DISSOCIATION OF PHENOL IN THE N CONTAINING SYSTEM

In the present article, we carried out the photochemical dissociation of phenol in the presence of ethyl 3,3,5,5-tetracyano-2-hydroxy-2-methyl-4,6-di phenylcyclohexane carboxylate ($C_{26}H_{22}N_4O_3$) and TiO_2 nanoparticles obtained under mild conditions. The occurrence of photochemical dissociation was confirmed on the basis of the absorption curves plotted for the reaction product on "Varian". The occurrence of photochemical dissociation of the phenol product in the presence of $C_{26}H_{22}N_4O_3$ in the UV-visible area was confirmed by experiments.

Keywords: UV-visible area, dissociation, phenol solution, TiO_2 nanoparticles, etc.

Введение. Проблема загрязнения водных бассейнов высокотоксичными органическими веществами считается в последнее время одной из глобальных экологических проблем и работы, направленные на разрешение этой проблемы

очень актуальны. В настоящее время гетерогенные фото каталитические методы считаются одними из самых эффективных процессов в очистке сточных вод от соединений типа фенола. С другой стороны, в связи с развитием нано технологий, процессы с участием нано частиц вызывают большой интерес. Поскольку расходуемые вещества берутся в очень малых количествах, такие процессы оцениваются положительно с экологической точки зрения.

Уменьшение запасов пресной воды, увеличение количества сточных вод повышают потребность в чистой или же очищенной воде. С этой точки зрения предлагаются различные методы очистки сточных вод от токсичных соединений органического происхождения. Так как классическими химическими, физическими и биологическими методами полное очищение провести невозможно, в последнее время разрабатываются новые методы очистки. Для очистки сточных вод были применены наночастицы. С этой точки зрения, эффективные методы очистки сточных вод с использованием наночастиц нашло широкое применение [1,2].

В мировой литературе в последние годы часто встречаются способы очистки на основе нано композитов, например, для очистки сточных вод от фенола был разработан композит GO/Al₂O₃. В этом случае слой оксида графина плотно покрывается нано частицами Al₂O₃; на основе полученного композита стало возможным очищение сточных вод от фенола на 99,9% [3]. По рассматриваемым работам есть и другие ссылки.

Поскольку фенол является отходом нефтехимической, коксохимической, целлюлозно-бумажной промышленности, производства лекарств, пластика, красок, он практически всегда встречается в сточных водах. В целом, вследствие слабой био окисляемости фенола, его высоких концентраций и длительного токсичного воздействия на окружающую среду, фенол является одним из опасных загрязнителей [4].

Как уже было отмечено, уменьшение количества чистой воды и увеличение степени загрязненности является одной из важных глобальных экологических проблем. В настоящее время миллионы людей в мире страдают от недостатка пресной воды. Являясь одним из основных загрязнителей водной среды, фенол становится причиной серьезных экологических проблем. Для очищения сточных вод от фенола применялся ряд методов. Применение физических, химических и биологических методов на сегодня не столь актуально [5-6]. В процессе химической очистки образуются промежуточные продукты, которые сами оказывают вредное воздействие на окружающую среду. Методы биологической очистки малоэффективны, а при физической очистке, в основном, используются методы адсорбции и мембранной фильтрации [7]. Метод мембранной фильтрации уникален для очистки сточных вод от загрязнителей. Из-за его энергетической и экологической целесообразности методу мембранной фильтрации уделяется большое внимание. Однако отделение при этом токсичных веществ, требует применения других методов. Поэтому разработка новых методов очистки не теряет своей актуальности.

Ход работы. На основании литературных данных можно отметить, что в присутствии нано частиц TiO₂ очистка сточных вод от фенола вполне возможна. В то же время было установлено, что эти нано частицы образуют с азотсодержащими соединениями легированные системы, а они, в свою очередь, расширяют диапазон УФ-облучения до видимой области. В результате в

присутствии TiO_2/N реакции протекают в видимой области, что увеличивает практическую ценность рассматриваемых реакций. Нано частицы TiO_2 возбуждаются только при УФ-облучении ($\lambda < 387\text{nm}$), в видимой области же реакции с этими нано частицами не протекают ($\lambda < 400\text{nm}$). В соединении TiO_2 энергия связи Ti-O высока, поэтому возбуждение TiO_2 происходит только при УФ-облучении. Процессы, протекающие в легированных системах TiO_2/N в видимой области, основываются на том, что энергия связи Ti-N меньше энергии связи Ti-O [8-10].

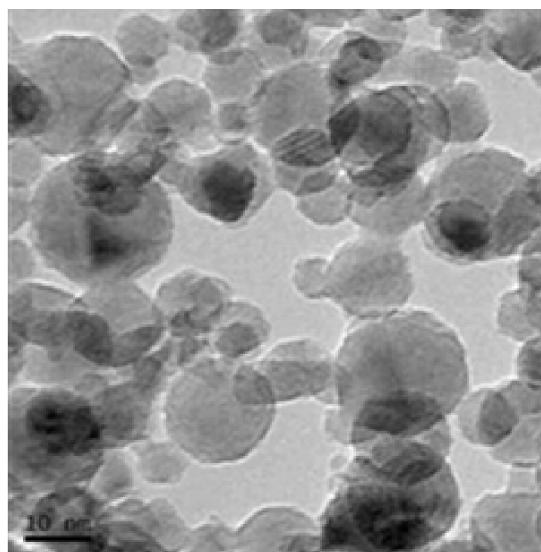
С экологической точки зрения, использование нано частиц TiO_2 очень выгодно: TiO_2 химически устойчив, не токсичен, легко получается, и, самое главное, считается экологически чистым [11-12].

Нами впервые была проведена фотохимическая реакция разложения фенола с использованием $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3$ и нано частиц TiO_2 для очистки сточных вод от фенола. С этой целью готовился раствор с равномерным распределением 0,05 г $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3$ и 0,05 г TiO_2 в 10 мл дистиллированной воды. Для равномерного распределения нано частиц TiO_2 в дистиллированной воде предварительно была проведена санификация раствора. К 5 мл полученной смеси добавляли 20 мл 1 мг/л раствора фенола (в общем 25 мл) и затем 0,05 г $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3$. Данная смесь подвергалась фотохимической диссоциации в УФ-видимой области. После процесса фотолиза в УФ-излучательном приборе изучалась зависимость коэффициента абсорбции продукта реакции от длины волны. На основании полученных кривых было доказано протекание фотокаталитической диссоциации. В процессе фотолиза зависимость коэффициента абсорбции (Abs) от длины волны определялась на приборе "Varian". На основании градуированного графика определялась концентрация фенола, оставшаяся в растворе после фотохимической реакции. Установлено, что концентрация фенола уменьшилась в 2 раза. Кроме того, было проведено длительное (на протяжении 5 ч) наблюдение и сравнение фотохимического процесса в затемненной и светлой областях.

Анализ результатов. Приготовленные нано частицы TiO_2 определялись методом ТЕМ, результаты показаны на рис.1. Как видно из рис.1, размеры полученных нано частиц гомогенны и меняются в пределах 10-30 нм, результаты соответствуют расчетам по методу Шеррера. Общая площадь нано частиц составила 159,6 м²/г. Результаты ТЕМ соответствуют анализам XRD.

Рис.1. Вид ТЕМ для наночастиц TiO_2

Кристаллическая структура и чистота нано частиц TiO_2 определялись методом XRD. На рис. 2 показана рентгеновская структура синтезированных нами нано частиц TiO_2 . Все сигналы XRD соответствовали рутиловой фазе TiO_2 . По методу Шеррера (101) средний размер нано частиц, соответствующий дифракционному сигналу, составил 10,3 нм. Общая площадь TiO_2 составила 159,6 м²/г. Характерные сигналы для нано частиц TiO_2 были соответственно 27,90° (110),



36,01°(101), 41,58°(111), 54,71°(211).

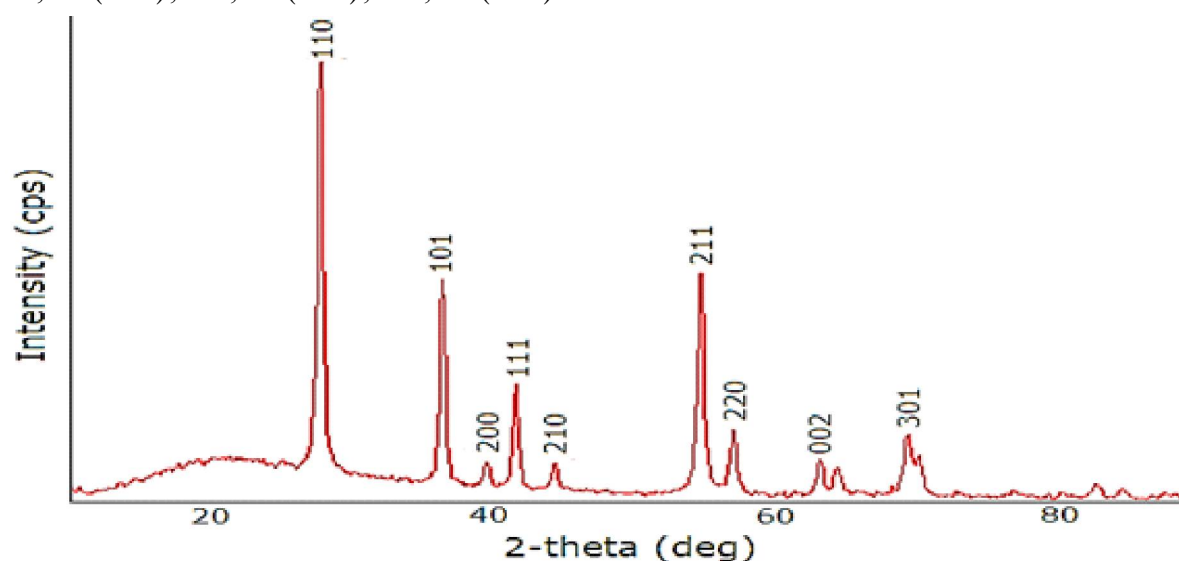
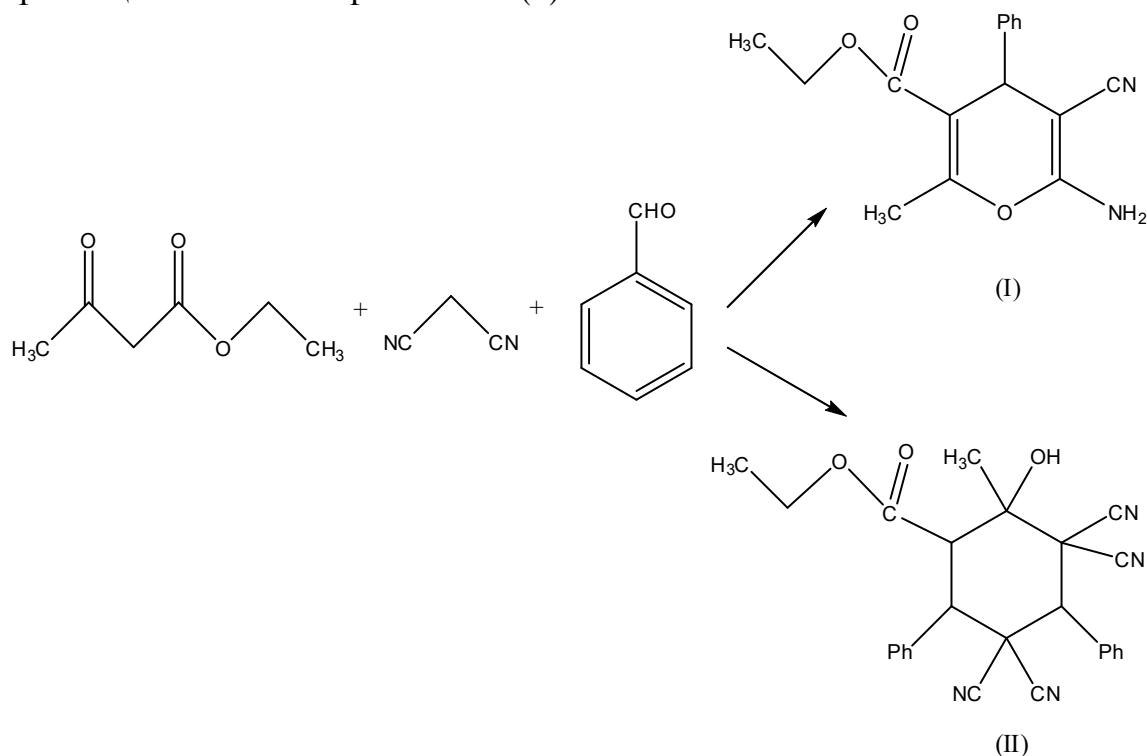


Рис.2. Рентгеновская структура PCA (XRD) nano частиц TiO_2

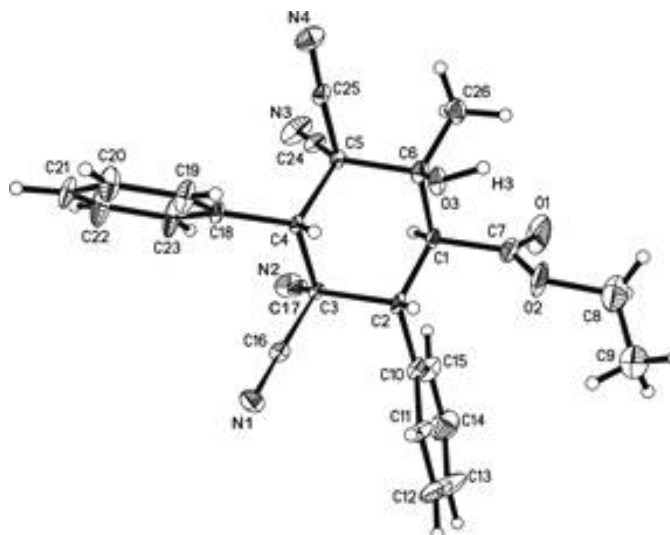
Нами впервые был получен этил-3,3,5,5-тетрациано-2-гидрокси-2-метил-4,6-дифенилциклогексан карбоксилат (2):



Исследования показали, что перемешивание реакционной смеси в этаноле с обратным холодильником в течение 1-2 часов приводит к образованию этил 6-амино-5-циано-2-метил-4-фенил-4Н-пиран-3-карбоксилата (1). В отличие от ожидаемого продукта (1) новое соединение этил-3,3,5,5-тетрациано-2-гидрокси-2-метил-4,6-дифенилциклогексан карбоксилат (2) был синтезирован при комнатной температуре в течение 7-9 часов. За ходом реакции наблюдали методом ТСХ. Структура синтезированных соединений было доказано ИК и ЯМР спектроскопией, а также методом PCA.

Рис. 1. Молекулярная структура соединения (2)

Кристал соединения (2) для проведения РСА был получен двукратной кристаллизацией из этанола. Рентгеноструктурное исследование соединения (2) проведено на дифрактометре "Bruker APEX II CCD" ($T = 100 \text{ K}$, $\lambda \text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монокроматор, φ - и ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$). Структура соединения расшифрована прямым методом и уточнены методом наименьших



квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода гидрокси-групп выявлены объективно в разностных Фурье-синтезах и уточнены в изотропном приближении с фиксированными позиционными и тепловыми параметрами. Координаты остальных атомов водорода рассчитаны из геометрических соображений и уточнены с фиксированными позиционными и тепловыми параметрами. Все расчеты проведены с помощью комплекса программ SHELXTL PLUS и SADABS [7,8]. Полный набор кристаллографических данных депонирован в Кембриджской базе структурных данных под номером CCDC 1839026 и может быть запрошен по адресу: www.ccdc.cam.ac.uk.

В процессе использовались 20 мл 1мг/л раствора фенола, 5 мл раствора, содержащего 0,05 г равномерно распределенного TiO_2 и 0,05 г $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3$.

На графике 1 показано сравнение кривых, полученных после 5-ой, 25-ой и 45-ой минуты процесса фотолиза. При сравнении кривых, полученных на 5-ой и 45-ой минутах видно, что характерная для фенола при 270 нм выпуклость на кривых постепенно уменьшается, что указывает на разложение фенола.

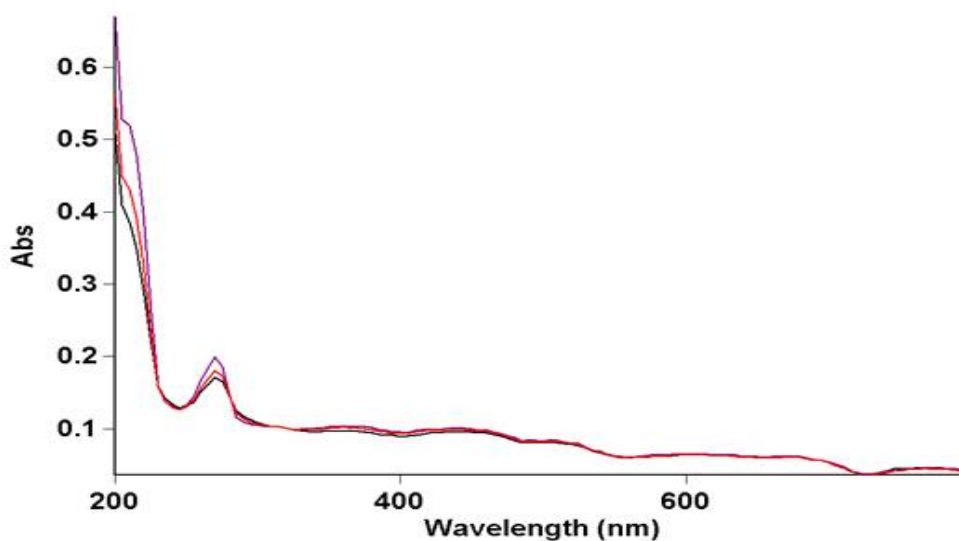
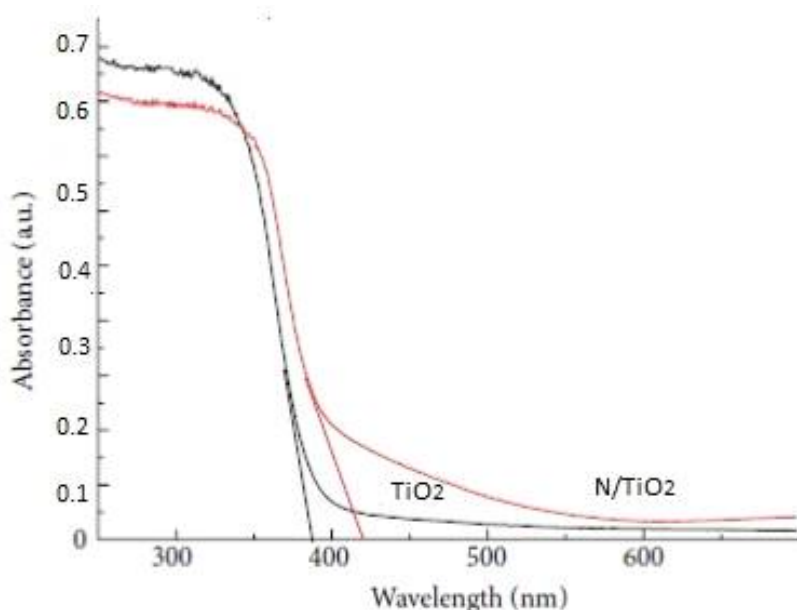


График 1. Сравнение кривых УФ излучения, полученных при процессе фотолиза

Согласно показаниям УФ-излучательного прибора, коэффициент Abs на 5-ой, 25-ой и 45-ой минутах составил для фенола 0,278 нм, 0,215 нм и 0,164 нм. На основании этого была рассчитана концентрация фенола, оставшегося в растворе после фотолиза, и она составила 48% от первичной концентрации.

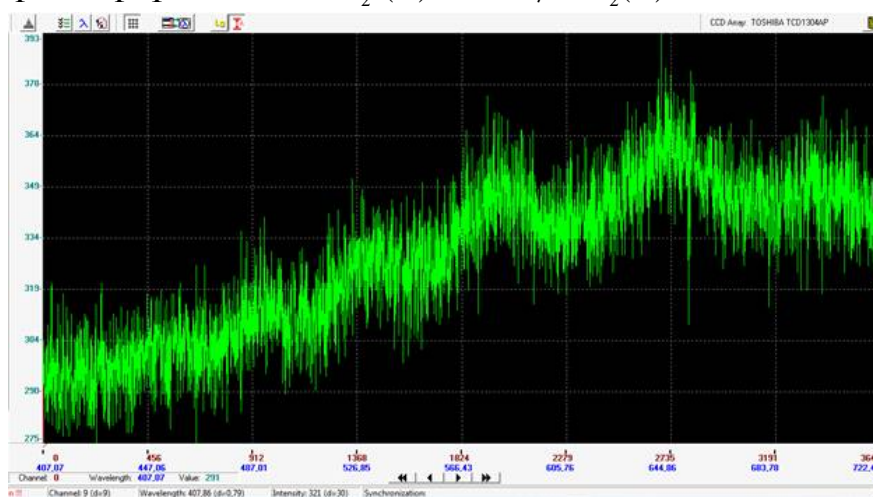
Как видно из зависимости коэффициента Abs от длины волны на графике 2, в области длин волн до 400 нм показана кривая, характерная лишь для TiO_2 , тогда как в области после 400 нм - кривая поглощения для системы N/TiO_2 .

**График 2. Зависимость коэффициента абсорбции систем фенол+ TiO_2 и фенол+N/ TiO_2 от длины волны**

Известно, что свет поглощение системы с TiO_2 наблюдается только в УФ-области, тогда как поглощение системы с N/TiO_2 приходится на видимую область спектра. В первом случае поглощение приходится на 380 нм, а во втором - на 420 нм.

Ниже на рис.3. показано изображение зависимости свет поглощения от длины волны систем раствор фенола + TiO_2 (A) и N/TiO_2 (B).

A



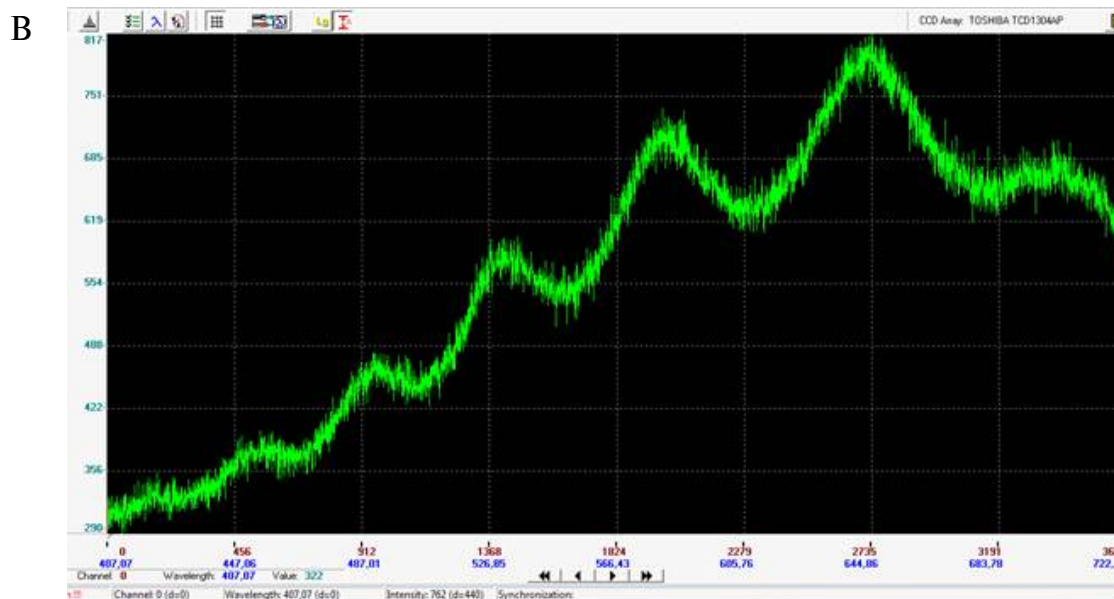


Рис.3. Изображение зависимости светопоглощения от длины волны систем раствор фенола +TiO₂ (А) и фенола+N/TiO₂ (В).

Повышение эффективности фотохимической диссоциации композитов, полученных модификацией азотсодержащих соединений nano частицами TiO₂ в видимой области, характеризуется внешними энергетическими уровнями атомов N и O. При этом происходит нарушение электронного баланса на границе 2 p e-зоны возбужденного атома O, уменьшение количества атомов O и вхождение атомов азота в пустоты. Предполагаемый механизм процесса можно представить в следующем виде(схема 1):

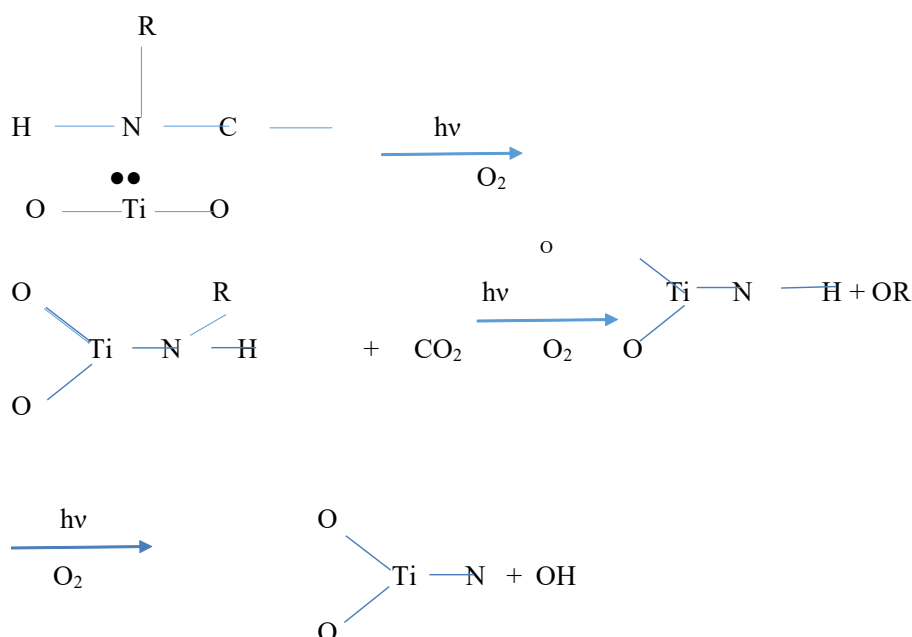


Схема 1: Вероятный механизм процессов, происходящих в системе N /TiO₂ при УФ-облучении

Кроме этого, дано графическое описание протекающего фото-литического процесса в затемненной и светлой областях. Как видно из графика, в затемненной области фотохимическое разложение не происходит и концентрация раствора фенола, как и в начале процесса, остается равной 1 мг/г. В светлой же области происходят изменения. Если в системе фенол+TiO₂ в УФ области облучения разложение фенола происходит немного лучше, то в видимой области в системе фенол +

N/TiO₂ разложение происходит очень активно (график 3).

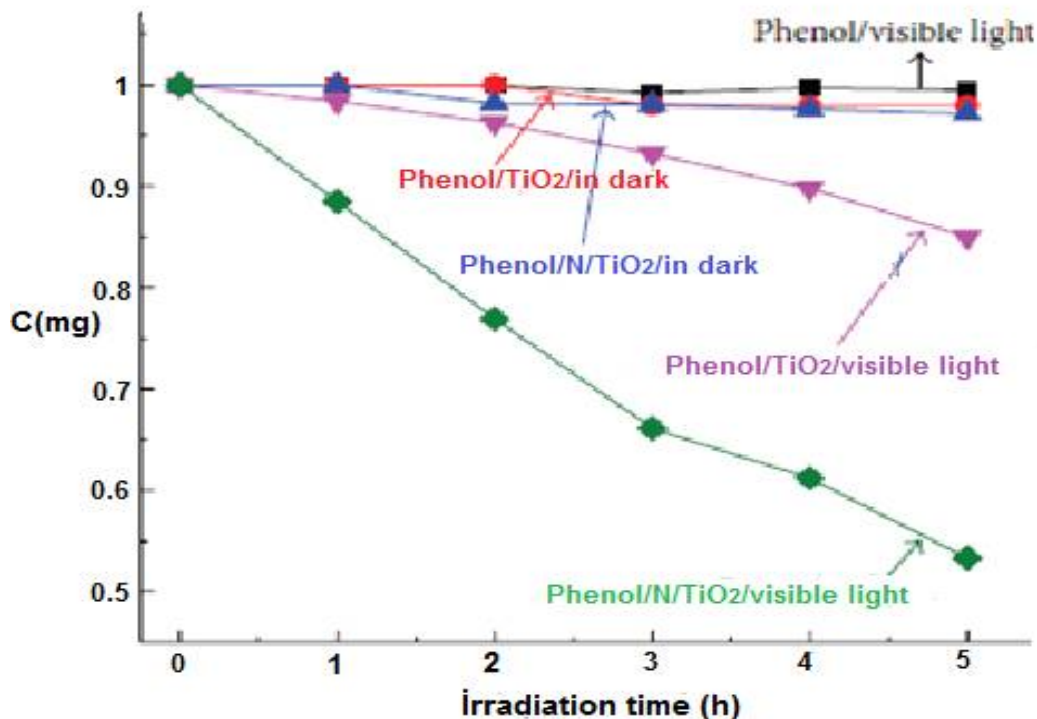


График 3. Диссоциация раствора фенол+N/TiO₂ в видимой области

В представленной статье для разрешения экологических проблем, связанных с загрязнением окружающей среды сточными водами, предложено использование nano частиц. Так, в связи с развитием nano технологий за последние 30 лет использование nano частиц с целью очищения сточных вод от токсичных веществ сегодня считается одной из важнейших и актуальных задач. В настоящее время загрязнение водных бассейнов - одна из важных глобальных экологических проблем. Вследствие постоянного уменьшения запасов пресной воды, разработка методов максимальной очистки сточных вод и сведение содержания в них токсичных веществ до минимума является одной актуальнейших задач.

Выводы.

1. Размеры полученных нами nano частиц TiO₂ меняются в интервале 10-30 нм. Общая площадь nano частиц составляла 159,6 м²/г. Результаты ТЕМ совпадают с результатами анализа XRD.

2. Было проведено разложение фенола в УФ- видимой области с использованием фото каталитических особенностей синтезированных nano частиц TiO₂ в присутствии этил-3,3,5,5-тетрациано-2-гидрокси-2-метил-4,6-дифенилциклогексан карбоксилата (C₂₆H₂₂N₄O₃) и TiO₂.

3. Разложение фенола лучше происходило в УФ-области в присутствии TiO₂ и

в видимой области в присутствии N/TiO₂.

Литература:

[1] D. Gumus and F. Akbal, "Photocatalytic degradation of textile dye and wastewater," *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 216, no. 1-4, pp. 117-124, 2011.

[2] A. M. De Luis, J. I. Lombrana, A. Menendez, and J. Sanz, "Analysis of the toxicity of phenol solutions treated with H₂O₂/UV and H₂O₂/Fe oxidative systems," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 50, no. 4, pp. 1928-1937, 2011.

[3] .Hu, Xuebing; Yu, Yun; Ren, Shuang; Lin, Na; Wang, Yongqing; Zhou, Jianer/ / Highly efficient removal of phenol from aqueous solutions using graphene oxide/ Al₂O₃ composite membrane- *Journal of Porous Materials*, vol. 25# 3p. 719 -726, 2018.

[4] C. Santhosh, V. Velmurugan, G. Jacob, S.K. Jeong, A.N. Grace, A. Bhatnagar, Role of nanomaterials in water treatment applications: a review. *Chem. Eng. J* 306, 1116-1137, 2016.

[5] F. Wang, Novel high performance magnetic activated carbon for phenol removal: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *J. Porous Mater.* 24,1- 9, 2017.

[6] S.Mohammadi, A.Kargari, H. Sanaeepur, K.Abbassian, A.Najafi, E.Mofarrah. Phenol removal from industrial wastewaters: a short review. *Desalin. Water Treat.* 53, 2215-2234, 2015.

[7] S.N. Gosling, N.W. Arnell, A global assessment of the impact of climate change on water scarcity. *Clim. Change* 134, 371-385, 2016.

[8] Yue D, Qian X, Zhao Y. Photocatalytic remediation of ionic pollutant. *Science Bulletin* 60(21):1791-1806, 2015.

[9] X. Qiu and C. Burda, "Chemically synthesized nitrogen-doped metal oxide nanoparticles," *Chemical Physics*, vol. 339, no. 1-3, pp. 1-10, 2007.

[10] Y. Li, W. Cao, F. Ran, and X. Zhang, "Photocatalytic degradation of methylene blue aqueous solution under visible light irradiation by using N-doped titanium dioxide," *Key Engineering Materials*, vol. 336-338, pp. 1972-1975, 2007

[11] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis," *Journal of Photochemistry and Photobiology*, vol. 1, no. 1, pp. 1-21, 2000.

[12] Yu-Chao Tang, Xian-Huai Huang, Han-Qing Yu, Li-Hua Tang, "Nitrogen-Doped TiO₂ Photocatalyst Prepared by Mechanochemical Method: Doping Mechanisms and Visible Photoactivity of Pollutant Degradation", *International Journal of Photoenergy*, Article ID 960726, 10 p, 2012.

БИОЛОГИЯ ВА ЭКОЛОГИЯ ЖУРНАЛИ

ЖУРНАЛ БИОЛОГИИ И ЭКОЛОГИИ

JOURNAL OF BIOLOGY AND ECOLOGY

№1 (2019)

Контакт редакций журналов. www.tadqiqot.uz
ООО Tadqiqot город Ташкент,
улица Амир Темура пр.1, дом-2.
Web: <http://www.tadqiqot.uz/>; Email: info@tadqiqot.uz
Тел: (+998-94) 404-0000

Editorial staff of the journals of www.tadqiqot.uz
Tadqiqot LLC The city of Tashkent,
Amir Temur Street pr.1, House 2.
Web: <http://www.tadqiqot.uz/>; Email: info@tadqiqot.uz
Phone: (+998-94) 404-0000