ISNN 3030-3907

2026/3
VOLUME 2

DEVELOPMENT OF SCIENCE

ILMIY JURNAL



Development of science

Ilmiy jurnal

2026/3 VOLUME 2

ISSN 3030 -3907

Ilmiy jurnal OAK rayosatining 2024 yil 27 sentabrdagi 361-son qaroriga asosan 02.00.00 kimyo fanlari hamda 2025 yil 12 fevral 367- son qaroriga asosan 05.00.00 texnika fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD) va fan doktori (DSc) ilmiy darajasiga talabgorlarning dissertatsiya ishlari yuzasidan dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan milliy ilmiy nashrlar ro‘yxatiga kiritilgan.

BOSH MUHARRIR:
Temirov Alisher Hoshim o‘g‘li – texnika fanlari falsafa doktori (PhD),Dotsent.
TAHRIRIYAT KENGASH RAISI:
Fozilov Sadriddin Fayzullayevich – texnika fanlari doktori, professor
TAHRIRIYAT KENGASH A’ZOLARI

TEXNIKA FANLARI/ TECHNICAL SCIENCES/ ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

Bozorov G‘ayrat Rashidovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, professor
Abdurahmonov Olim Rustamovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, professor
Adizov Bobur Zamirovich
O‘zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi Umumiy va noorganik kimyo instituti, professor
Hayitov Ruslan Rustamjonovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, professor
Jumayev Qayum Karimovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, professor.
Berdiyev Dorob Murodovich
Islom Karimov nomidagi Toshkent Davlat Texnika Universiteti, professor
Maxmudov Rafiq Amonovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, professor.
Tilloyev Lochin Ismatilloyevich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Raxmonov Qahramon Sanakulovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Barakayev Nusratullo Rajabovich
Islom Karimov nomidagi Toshkent Davlat Texnika Universiteti, professor.
Jo‘rayev Xayrullo Fayziyevich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, professor.
Panoyev Erali Rajabboyevich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Ataullayev Sherzod Nabiullyevich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Murodov Malik Negmurodovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Axmedova Ozoda Bahronovna
Islom Karimov nomidagi Toshkent Davlat Texnika Universiteti.
Safarov Bahri Jumayevich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Xaydarov Axtam Amonovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Safarov Jasur Alijon o‘g‘li
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Асадова Раъно Дилмуратовна
Тошкент Давлат техника университети доценти

KIMYO FANLARI/ CHEMICAL SCIENCES/ ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Axmedov Voxid Nizomovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, professor
Umarov Baqo Bafoyevich
Buxoro Davlat Universiteti, professor
Kodirov Abduaxad Abduraximovich
Qarshi davlat Universiteti, professor
Qurbonov Mingniqul Jumagulovich
Qarshi davlat Universiteti, dotsent
Turemuratov Sharibay Naurizbaevich
O‘zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi Qoraqalpog‘iston bo‘limi Bosh ilmiy kotibi, professor
Tursunov Kaxor Shonazarovich
Qarshi davlat Universiteti, professor
Do‘stov Hamro
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, professor
Panoyev Nodir Shavkatovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Olimov Bobur Bahodir o‘g‘li
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Kasimov Sherzod Abduazimovich
Termiz Davlat Universiteti, professor.
Aliqulov Rustam Valiyevich
Termiz Davlat Universiteti, professor
Tropov Xamza Tursunovich
Samarqand Davlat Universiteti, professor

IQTISODIYOT FANLARI/ ECONOMICS/ ЭКОНОМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Nizamov Aslitdin Badreddinovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, professor.
Boboyev Akmal Choriyevich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, professor.
Ergashxojayeva Shaxnoza Djasurovna
Toshkent davlat iqtisodiyot universiteti, professor
Saidaxmedova Nodira Ilxomovna
Toshkent davlat iqtisodiyot universiteti, professor
Muxsinov Bekzod Toxirovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Shakarov Qulmat Ashirovich
Renessans ta'lim universiteti,dotsent.
Jumaeva Zulfiya Qayumovna
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Norova Salomat Yusupovna
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Avezova Shaxnoza Maxmudjonovna
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Jalilov Jamshid G‘anijonovich
Toshkent davlat iqtisodiyot universiteti, dotsent
Xasanova Gulruh Djumanazarovna
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.

PEDAGOGIKA FANLARI/ PEDAGOGICAL SCIENCES / ПЕДАГОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

Siddiqova Sadoqat G‘afforovna
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Zoyirov Erkin Xalilovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, DSc, professor
Gaffarov Feruz Hasanovich
Puchon Universiteti, *professor*
Ruziyev Davron Yuldashevich
Buxoro Davlat Universiteti, professor
Muradova Firuza Rashidovna
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, professor.
Yunusova Gulandon Samiyevna
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, professor.
To‘xtayeva Zebo Sharifovna
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, professor.
Navro‘zova Gulchixra Nigmatovna
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Uzoqova Laylo Polvonovna
Buxoro muhandislik – texnologiya instituti, dotsent.
To‘raqulova Marjona Qiyom qizi
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Muradova Zarina Rashidovna
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Murodov Sanjar Aslonovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Shodiyev Jahongir Jo‘raqulovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent
Gaffarov Laziz Hasanovich
Buxoro muhandislik – texnologiya instituti, dotsent.

Tahririyat a’zolarning to‘liq ro‘yxati jurnalning www.devos.uz saytida keltirilgan.

Tahririyat hay’ati a’zolarining tarkibini o‘zgartirish hamda qo‘shimcha kiritish yoki tahririyat a’zoligidan chiqarish bosh muharrir tomonidan amalga oshiriladi.

ISSN 3030-3907

Development of science ilmiy jurnali 2024 yil 15 aprel kuni №256445 sonli guvohnoma bilan Davlat ro‘yxatidan o‘tgan.

To‘plam elektron ko‘rinishda (pdf formatida) mualliflarga taqdim etiladi. To‘plamga kiritiladigan maqolalarning mazmuni, ulardagi statistik ma’lumotlar va me’yoriy hujjatlarning to‘g‘riligiga hamda har qanday fikr - mulohazalarga mualliflarning o‘zlari mas’ul hisoblanadilar. Talablarga javob bermaydigan maqolalar to‘plamga kiritilmaydi. Tashkiliy qo‘mita maqola matnini qisqartirish, qisman tuzatish kiritish, seksiyalarga joylashtirish huquqiga ega.

ISSN 3030-3907

OLTINGUGURT–KUNGABOQAR YOG‘I ASOSIDAGI KOMPOZIT SORBENT POLISULFID FRAGMENTLARINI DFT USULIDA O‘RGANISH: OLTINGUGURT ZANJIRI UZUNLIGINING TUZILISH, REAKSION QOBILIYAT VA Pb(II), Cu(II) NI BOG‘LASHGA TA’SIRI

Halimova Rayhon Amin qizi
Buxoro davlat universiteti 2-kurs kimyo ta’lim yo‘nalishi talabasi

Annotatsiya. Ushbu tadqiqot ishida elementar oltingugurt va kungaboqar yog‘idan teskari vulkanizatsiya usulida olinadigan kompozit sorbentning polisulfid fragmentlari zichlik funksionali nazariyasi (DFT) yordamida o‘rganilgan. Triglitserid zanjirlarini bog‘lovchi oltingugurt ko‘prikchalari $CH_3S_nCH_3$ (n = 1–4) molekulalari bilan modellashtirilib, B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP//def2-SVP darajasida ularning geometriyasi, S–S bog‘ dissotsiatsiya energiyasi, chegaraviy orbitallari hamda $PbCl_2$ va $CuCl_2$ bilan bog‘lanishi hisoblangan. Olingan natijalarga ko‘ra, S–S bog‘ energiyasi disulfidda 267,5 kJ/mol, trisulfidda 208,3 kJ/mol, tetrasulfidning markaziy bog‘ida esa 143,0 kJ/mol ni tashkil etadi; di- va trisulfid orasidagi farq (0,61 eV) tajribaviy qiymatga (~0,6 eV) mos keladi. Zanjir uzayishi bilan HOMO–LUMO farqi 6,67 eV dan 4,79 eV gacha kamayadi. $PbCl_2$ bitta chetki oltingugurt atomiga bog‘lanib, BSSE bilan tuzatilgan bog‘lanish energiyasi monosulfid uchun −92,9 kJ/mol, trisulfid uchun −74,6 kJ/mol ni tashkil etadi. Tadqiqot natijalari oltingugurtga boy polimerlardan erkin oltingugurt ajralib chiqishining molekulyar sababini tushuntiradi va sorbent sintezida oltingugurt ulushini taxminan 50 mass.% bilan cheklash maqsadga muvofiqligini ko‘rsatadi.

Kalit so‘zlar: teskari vulkanizatsiya, polisulfid, kungaboqar yog‘i, DFT, bog‘ dissotsiatsiya energiyasi, chegaraviy molekulyar orbitallar, qo‘rg‘oshin, mis, sorbent.

Аннотация. В работе методом теории функционала плотности (DFT) изучены полисульфидные фрагменты композиционного сорбента, получаемого обратной вулканизatsieй элементной серы подсолнечным маслом. Серные мостики между цепями триглицеридов смоделированы молекулами $CH_3S_nCH_3$ (n = 1–4); на уровне B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP//def2-SVP рассчитаны их геометрия, энергия диссоциatsii связи S–S, граничные орбитали и связывание с $PbCl_2$ и $CuCl_2$. Энергия связи S–S составляет 267,5 кДж/моль в дисульфиде, 208,3 кДж/моль в трисульфиде и 143,0 кДж/моль для центральной связи тетрасульфида; разность для ди- и трисульфида (0,61 эВ) согласуется с экспериментальной оценкой (~0,6 эВ). С удлинением цепи энергетическая щель ВЗМО–НСМО уменьшается с 6,67 до 4,79 эВ. $PbCl_2$ координируется одним концевым атомом серы; энергия связывания с поправкой на BSSE равна −92,9 кДж/моль для моносульфида и −74,6

ISSN 3030-3907

кДж/моль для трисульфида. Результаты объясняют выделение свободной серы из полимеров с высоким содержанием серы и указывают на целесообразность ограничения доли серы при синтезе сорбента примерно 50 мас.%.

Ключевые слова: обратная вулканизatsiя, полисульфид, подсолнечное масло, DFT, энергия диссоциatsii связи, граничные молекулярные орбитали, свинец, медь, сорбент.

Abstract. Polysulfide fragments of a composite sorbent obtained by inverse vulcanization of elemental sulfur with sunflower oil were studied by density functional theory (DFT). The sulfur bridges linking triglyceride chains were modelled by $CH_3S_nCH_3$ (n = 1–4), and their geometry, S–S bond dissociation energy, frontier orbitals and binding of $PbCl_2$ and $CuCl_2$ were calculated at the B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP//def2-SVP level. The S–S bond energy is 267.5 kJ/mol in the disulfide, 208.3 kJ/mol in the trisulfide and 143.0 kJ/mol for the central bond of the tetrasulfide; the di-/trisulfide difference (0.61 eV) agrees with the experimental estimate (~0.6 eV). The HOMO–LUMO gap decreases from 6.67 to 4.79 eV as the chain grows. $PbCl_2$ binds to a single terminal sulfur atom, with counterpoise-corrected binding energies of −92.9 kJ/mol for the monosulfide and −74.6 kJ/mol for the trisulfide. The results explain the release of free sulfur from sulfur-rich polymers and support limiting the sulfur content of the sorbent to about 50 wt.%.

Keywords: inverse vulcanization, polysulfide, sunflower oil, DFT, bond dissociation energy, frontier molecular orbitals, lead, copper, sorbent.

KIRISH.

Neft va tabiiy gazni qayta ishlash jarayonida har yili o‘n millionlab tonna elementar oltingugurt hosil bo‘ladi va unga talab cheklangani sababli katta qismi omborlarda to‘planib qoladi. 2013-yilda taklif etilgan teskari vulkanizatsiya usuli suyuq oltingugurtni to‘yinmagan organik birikmalar bilan bevosita sopolimerlash orqali bu ortiqcha mahsulotni barqaror yuqori oltingugurtli polimerlarga aylantirish imkonini beradi [1]. O‘simlik yog‘lari bu jarayon uchun qulay komonomer hisoblanadi, chunki ularning triglitseridlari har bir molekulada bir nechta C=C bog‘ tutadi, arzon va qayta tiklanadigan xomashyodir [2, 3]. Olingan polisulfidlar Hg(II), Pb(II), Cu(II) kabi «yumshoq» metall ionlarini bog‘laydi va suvni tozalash uchun sorbent sifatida sinovdan o‘tkazilgan [3–5].

ISHNING MAQSADI – DFT usulida model polisulfid ko‘prikchalaridagi oltingugurt darajasining ularning geometriyasi, S–S bog‘ dissotsiatsiya energiyasi, elektron tuzilishi hamda $PbCl_2$ va $CuCl_2$ ni bog‘lash qobiliyatiga ta’sirini aniqlash

ISSN 3030-3907

va bu natijalarni oltingugurt–kungaboqar yog‘i kompozit sorbentlarining sintezi va sorbsion xossalari bilan bog‘lash.

Teskari vulkanizatsiya usuli Chung va hammualliflari tomonidan taklif etilgan bo‘lib, unda suyuq oltingugurt to‘yinmagan monomer bilan katalizatorsiz va erituvchisiz sopolimerlanadi [1]. Keyingi yillarda bu usul uchun yuzlab komonomerlar sinab ko‘rilgan va olingan materiallar optika, energetika va ekologiya sohalarida qo‘llanilgan [2]. Worthington va hammualliflari oltingugurt va ishlatilgan oshxona yog‘idan arzon simob sorbenti olish mumkinligini ko‘rsatgan [3]. Tikoalu va hammualliflari raps, kanakunjut va guruch kepagi yog‘lari asosida 50 mass.% oltingugurtli polisulfidlar olib, yog‘ triglitseridining tuzilishi simobni yutish tezligiga sezilarli ta’sir qilishini aniqlagan [4]. Müller va hammualliflarining sharhida teskari vulkanizatsiyalangan polimerlarning turli metallarga nisbatan tanlovchanligi, qayta ishlatilishi va zaharliligi tahlil qilinib, komonomer tanlash sorbent samaradorligini belgilovchi asosiy omil ekani ta’kidlangan [5].

Bu materiallarning xossalari sintez sharoitlariga kuchli bog‘liq: taxminan 159 °C dan past haroratda S_8 halqasi sezilarli tezlikda ochilmaydi [6], oltingugurt ulushi yuqori bo‘lganda esa uning bir qismi kristallanib qoladi va uzun zanjirli polimerlar vaqt o‘tishi bilan oltingugurt ajratadi [2, 7]. Bu hodisalar ko‘prikchalar uzunligi (n) va S–S bog‘ mustahkamligi bilan bog‘liq, biroq choklangan, erimaydigan to‘rdagi alohida ko‘prikchalarni tajribada o‘rganish qiyin.

Dialkilpolisulfidlar polisulfid choklarining modeli sifatida keng qo‘llaniladi va ularning termokimyosi tajriba hamda hisoblash usullari bilan o‘rganilgan [8, 9]. Biroq yog‘ asosidagi oltingugurtli sorbentlar uchun ko‘prikcha tuzilishi, reaksion qobiliyat va metallarni bog‘lashni tizimli taqqoslagan DFT tadqiqoti bizga ma’lum emas.

METODOLOGIYA.

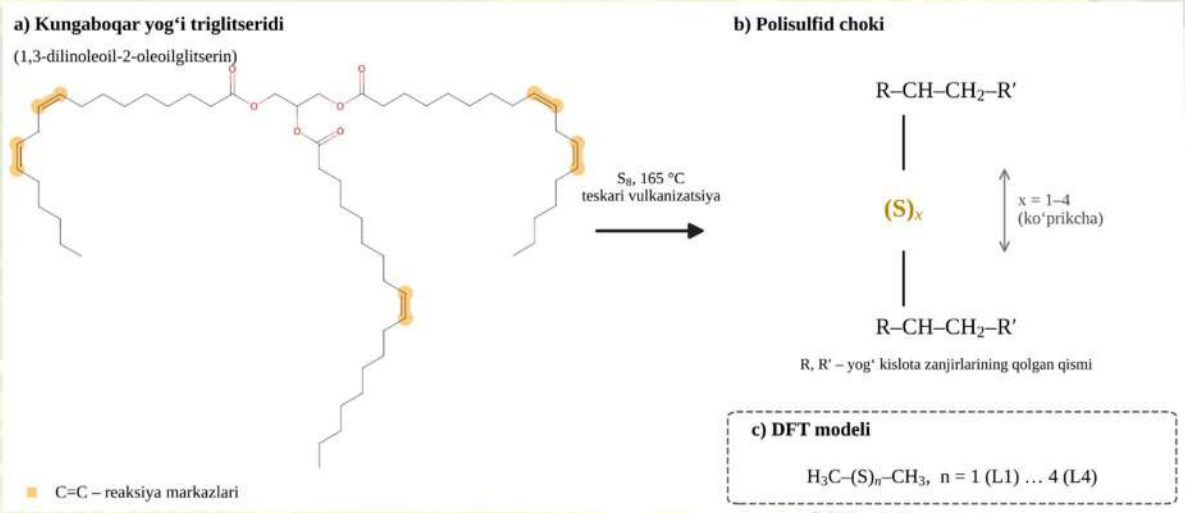
Oltingugurt–kungaboqar yog‘i sopolimerining tuzilishi va model tanlash

Kungaboqar yog‘i asosan to‘yinmagan yog‘ kislotalarining triglitseridlaridan iborat. Codex standartiga ko‘ra, uning tarkibida linol kislota (C18:2) 48,3–74,0 %, olein kislota (C18:1) 14,0–39,4 %, palmitin kislota 5,0–7,6 % va stearin kislota 2,7–6,5 % ni tashkil etadi, yod soni esa 118–141 g I_2/100 g oralig‘ida bo‘ladi [10]. Shunday qilib, bitta triglitserid molekulasida o‘rtacha 4–5 ta C=C bog‘ mavjud bo‘lib, ular teskari vulkanizatsiyada reaksiya markazlari vazifasini bajaradi (1a-rasm).

165 °C atrofida S_8 halqasi gomolitik ochilib, uchlarida radikal markazlar bo‘lgan polisulfid zanjirlar hosil qiladi. Bu radikallar yog‘ kislota qoldiqlaridagi C=C bog‘larga birikadi, natijada turli triglitserid zanjirlari –CH–$(S)_x$–CH–

ISSN 3030-3907

ko‘prikchalari orqali uch o‘lchamli to‘rga birlashadi (1b-rasm) [1, 3]. Hosil bo‘lgan sopolimerda oltingugurt ikki shaklda bo‘ladi: uglerod atomlari orasidagi turli uzunlikdagi (x) ko‘prikchalar va reaksiyaga kirishmagan erkin oltingugurt.



1-rasm. Oltingugurt–kungaboqar yog‘i sopolimerining hosil bo‘lish sxemasi: a) kungaboqar yog‘ining asosiy triglitseridi, C=C reaksiya markazlari ajratib ko‘rsatilgan; b) triglitserid zanjirlari orasidagi polisulfid choki; c) DFT hisoblashlarida qo‘llanilgan model.

Ko‘prikchalar dimetilpolisulfidlar $CH_3S_nCH_3$ bilan modellashtirildi: n = 1 (L1), 2 (L2), 3 (L3) va 4 (L4) (1c-rasm). Metil guruhlari sobiq C=C bog‘ning ikkilamchi uglerod atomlarini ifodalaydi. Boshlang‘ich konformerlar RDKit (ETKDG) dasturida olinib, MMFF94 kuch maydonida dastlabki optimallashtirildi.

Hisoblashlar PySCF 2.14 dasturida bajarildi. Geometriyalar B3LYP funksionali va D3(BJ) dispersion tuzatmasi bilan def2-SVP bazisida optimallashtirildi; energiyalar, orbitallar va dipol momentlar def2-TZVP bazisida bir nuqtali hisoblashdan olindi. Pb uchun def2 samarali yadro potensiali, ochiq qobiqli zarrachalar (radikallar va Cu(II), dublet holat) uchun cheklanmagan Kon–Sham usuli qo‘llanildi. Atom zaryadlari Mulliken usulida (def2-SVP) topildi; barcha hisoblashlar gaz fazasiga tegishli.

S–S bog‘ dissotsiatsiya energiyasi (BDE) va ligandning metall xloridi bilan bog‘lanish energiyasi quyidagicha hisoblandi:

$$D_e(\mathrm{S–S}) = E(\mathrm{R_1S_a\bullet}) + E(\mathrm{R_2S_b\bullet}) - E(\mathrm{R_1S_a–S_bR_2}); \quad \Delta E_b = E(\mathrm{MCl_2\cdot L}) - E(\mathrm{L}) - E(\mathrm{MCl_2})$$

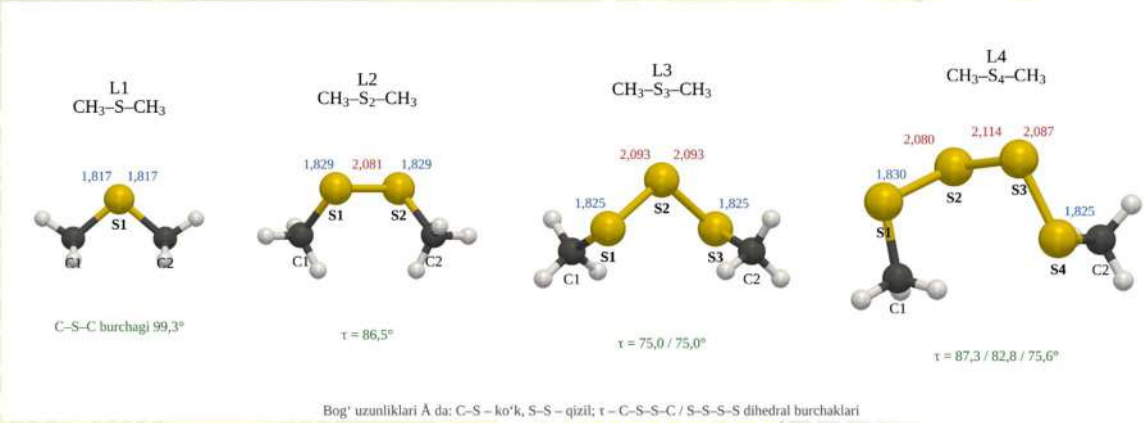
Nol nuqta tuzatmalari hisobga olinmadi. Bazis superpozitsiya xatosi (BSSE) kontrpuaz usulida [17] baholandi. Global deskriptorlar Kupmans yaqinlashuvida topildi: $\chi = -(E_{HOMO} + E_{LUMO})/2$, $\eta = (E_{LUMO} - E_{HOMO})/2$, $\omega = \chi^2/(2\eta)$ [18].

NATIJALAR VA MUHOKAMA

Model ko‘prikchalarning molekulyar tuzilishi

ISSN 3030-3907

L1–L4 ning optimallashgan tuzilishlari 2-rasmda, asosiy geometrik parametrlari esa 1-jadvalda keltirilgan. C–S bog‘ uzunliklari oltingugurt darajasiga deyarli bog‘liq emas va 1,817–1,830 Å oralig‘ida yotadi. Aksincha, zanjir uzaygan sari S–S bog‘lari uzayadi: L2 da 2,081 Å, L3 da 2,093 Å, L4 ning markaziy S–S bog‘ida esa 2,114 Å. Barcha polisulfidlar spiralsimon konformatsiyaga ega bo‘lib, ularning C–S–S–C va S–S–S–S dihedral burchaklari 75,0–87,3° ni tashkil etadi. Bu qiymat qo‘shni oltingugurt atomlaridagi bo‘linmagan elektron juftlarning itarilishi eng kam bo‘ladigan 90° ga yaqin.



2-rasm. $CH_3S_nCH_3$ (n = 1–4) model ko‘prikchalarining optimallashgan tuzilishlari, bog‘ uzunliklari (Å) va dihedral burchaklar (°), B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP.

1-jadval.

Model ko‘prikchalarning tanlangan geometrik parametrlari (B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP)

Model	*n*	*r*(C–S), Å	*r*(S–S), Å	∠C–S–S / ∠S–S–S, °	τ(C–S–S–C / S–S–S–S), °
L1	1	1,817	–	99,3 (C–S–C)	–
L2	2	1,829	2,081	102,2	86,5
L3	3	1,825	2,093	101,3–105,5	75,0
L4	4	1,825–1,830	2,080–2,114	101,7–107,0	75,6–87,3

Oraliqlar molekula ichidagi eng kichik va eng katta qiymatlarni bildiradi; L4 da markaziy S–S bog‘ eng uzun.

S–S bog‘larining dissotsiatsiya energiyalari

S–S bog‘ dissotsiatsiya energiyalari 2-jadvalda keltirilgan. L2 uchun hisoblangan qiymat 267,5 kJ/mol (2,77 eV) dimetildisulfid uchun tajribadagi taxminan 2,8 eV ga mos keladi [8]. Bitta oltingugurt atomi qo‘shilishi BDE ni 0,61 eV ga kamaytiradi, bu elektron qamrash tajribalaridagi taxminan 0,6 eV farqqa juda yaqin [9]; trisulfid uchun mutlaq qiymat (2,16 eV) tajribaviy 1,9 ± 0,1 eV dan nol nuqta energiyasi hisobga olinmagani sababli biroz yuqori.

ISSN 3030-3907

Eng kuchsiz bog‘ tetrasulfidning markaziy bog‘idir (143,0 kJ/mol): uning uzilishida hosil bo‘ladigan ikkita $CH_3SS•$ radikalida juftlashmagan elektron ikki oltingugurt atomi bo‘ylab delokallashib, barqarorlashadi. Chetki bog‘ (214,0 kJ/mol) esa trisulfiddagi bog‘ bilan deyarli bir xil.

2-jadval.

Model ko‘prikchalardagi S–S bog‘larining dissotsiatsiya energiyalari (B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP//def2-SVP, nol nuqta tuzatmasisiz)

Model	Uziladigan bog‘	Mahsulotlar	D_e, kJ/mol	D_e, eV
L2	$CH_3S–SCH_3$	2 $CH_3S•$	267,5	2,77
L3	$CH_3S–SSCH_3$	$CH_3S•$ + $CH_3SS•$	208,3	2,16
L4	$CH_3S–SSSCH_3$ (chetki)	$CH_3S•$ + $CH_3SSS•$	214,0	2,22
L4	$CH_3SS–SSCH_3$ (markaziy)	2 $CH_3SS•$	143,0	1,48

Demak, C=C bog‘lar soniga nisbatan oltingugurt ortiqcha bo‘lsa, markaziy S–S bog‘i kuchsiz uzun zanjirlar hosil bo‘ladi; ular nisbatan past haroratda uziladi va halqasimon oltingugurt ajratadi, bu esa erkin kristall oltingugurt sifatida kuzatiladi [2, 7].

Ko‘prikchalarning o‘rtacha uzunligini tarkibdan baholash mumkin. Yog‘ning o‘rtacha molyar massasi taxminan 877 g/mol, bir molekuladagi C=C bog‘lar soni o‘rtacha 4,5 ta bo‘lsa, 1 g yog‘da 5,1 mmol C=C bog‘ bo‘ladi. Har bir C=C bog‘ ikkala uglerodi orqali S bilan bog‘lansa, bu 5,1 mmol ko‘prikchaga mos keladi, S : yog‘ = 50 : 50 tarkibda esa 1 g yog‘ga 31,2 mmol S to‘g‘ri keladi:

$$x_{o‘rt} \approx 31{,}2 / 5{,}1 \approx 6$$

Demak, barcha C=C bog‘lar reaksiyaga kirishganda ham ko‘prikchalarning o‘rtacha uzunligi L4 dan katta bo‘ladi va ulardagi markaziy S–S bog‘lari 143 kJ/mol dan ham kuchsiz bo‘lishi kutiladi. Bu oltingugurtga boy sopolimerlarda erkin oltingugurt qolishini miqdoriy jihatdan tushuntiradi.

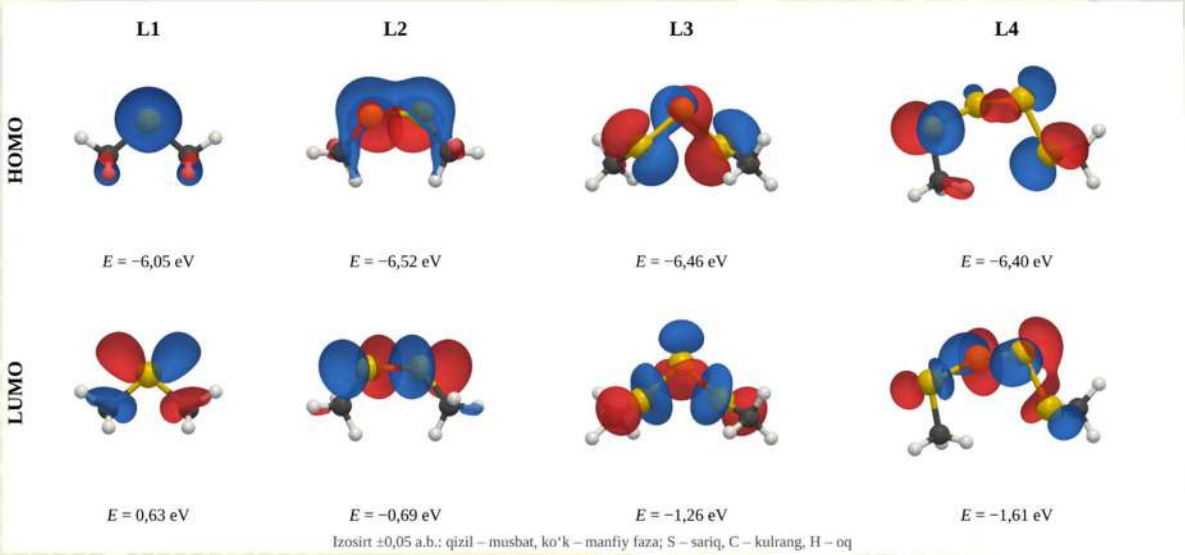
Chegaraviy molekulyar orbitallar va reaksion qobiliyat deskriptorlari

Chegaraviy orbital energiyalari va global reaksion qobiliyat deskriptorlari 3-jadvalda keltirilgan. HOMO energiyasi tor oraliqda (−6,05 dan −6,52 eV gacha) o‘zgaradi, LUMO esa kuchli barqarorlashadi: L1 da 0,63 eV, L4 da −1,61 eV. Natijada HOMO–LUMO energetik farqi 6,67 eV dan 4,79 eV gacha monoton kamayadi, kimyoviy qattiqlik 3,34 eV dan 2,39 eV gacha pasayadi, elektrofillik indeksi esa taxminan uch marta ortadi.

HOMO asosan oltingugurtning 3p bo‘linmagan elektron juftidan iborat (orbital populyatsiyasining 87–93 %), L2–L4 ning LUMO si esa 94–98 % oltingugurtga tegishli σ*(S–S) orbitaldir (3-rasm). S–S bog‘lari uzayib, zaiflashgan

ISSN 3030-3907

sari aynan shu orbital barqarorlashadi. Demak, uzun zanjirlar yumshoqroq va osonroq qaytariladi, biroq quyida ko‘rsatilganidek, bu har bir oltingugurt atomini kuchliroq donorga aylantirmaydi.



3-rasm. $CH_3S_nCH_3$ (n = 1–4) ning chegaraviy molekulyar orbitallari va ularning energiyalari, B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP; izosirt ±0,05 a.b.

3-jadval.

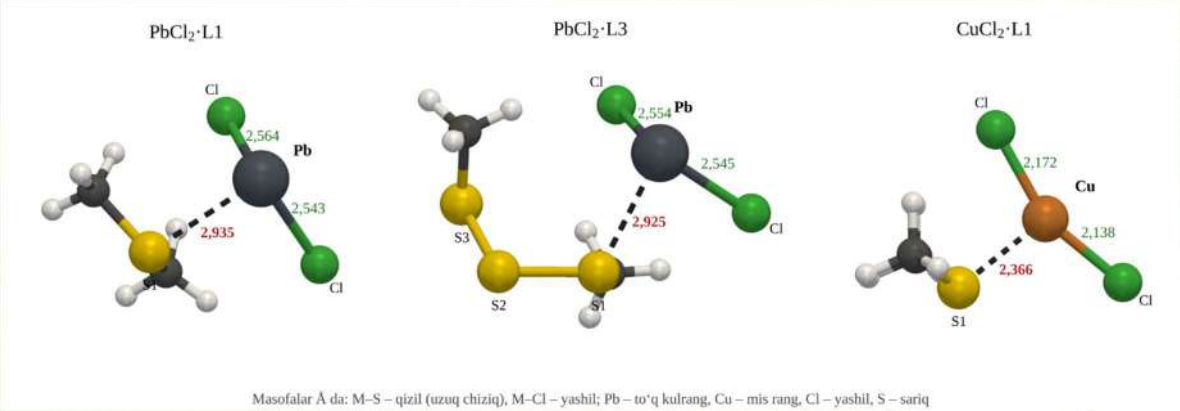
Chegaraviy orbital energiyalari, global reaksion qobiliyat deskriptorlari, dipol momentlar (def2-TZVP) va oltingugurt atomlaridagi Mulliken zaryadlari (def2-SVP)

Model	E_{HOMO}, eV	E_{LUMO}, eV	ΔE_{gap}, eV	χ, eV	η, eV	ω, eV	μ, D	q(S), e
L1	−6,05	0,63	6,67	2,71	3,34	1,10	1,53	−0,116
L2	−6,52	−0,69	5,83	3,61	2,91	2,23	1,99	−0,093
L3	−6,46	−1,26	5,20	3,86	2,60	2,86	1,38	−0,078…−0,052
L4	−6,40	−1,61	4,79	4,00	2,39	3,35	2,55	−0,071…−0,034

$PbCl_2$ va $CuCl_2$ ning bog‘lanishi

Metallarni bog‘lovchi markazlarni baholash uchun $PbCl_2$·L1, $PbCl_2$·L3 va $CuCl_2$·L1 komplekslari optimallashtirildi; gaz fazasida M^{2+} ionlari bog‘lanish energiyasini keskin oshirib ko‘rsatgani uchun neytral xloridlar olindi (4-rasm, 4-jadval).

ISSN 3030-3907



4-rasm. $PbCl_2$·L1, $PbCl_2$·L3 va $CuCl_2$·L1 komplekslarining M–S va M–Cl masofalari (Å) ko'rsatilgan optimallashgan tuzilishlari, B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP.

4-jadval.

$PbCl_2$ va $CuCl_2$ ning model ligandlar bilan bog'lanish parametrlari (B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP//def2-SVP)

Kompleks	*r*(M–S), Å	ΔE_b, kJ/mol	BSSE, kJ/mol	ΔE_b^{CP}, kJ/mol	Δq, e
$PbCl_2$·L1	2,935	−96,0	3,1	−92,9	0,142
$PbCl_2$·L3	2,925	−77,8	3,2	−74,6	0,120
$CuCl_2$·L1	2,366	−126,3	6,1	−120,2	0,330

Δq – liganddan MCl_2 fragmentiga o'tgan zaryad (Mulliken, def2-SVP); ΔE_b^{CP} – BSSE bilan tuzatilgan bog'lanish energiyasi.

Barcha komplekslarda metall bitta oltingugurt atomi bilan koordinatsiyalangan. $PbCl_2$·L3 da qo'rg'oshin chetki S1 atomiga bog'lanadi (Pb–S 2,925 Å), qolgan ikki oltingugurt atomi esa 4,3 Å dan uzoqroqda qoladi, ya'ni trisulfid zanjiri xelat hosil qilmaydi. BSSE kichik (3–6 kJ/mol) bo'lib, qonuniyatlarni o'zgartirmaydi.

Trisulfid $PbCl_2$ ni monosulfidga nisbatan kuchsizroq bog'laydi (−74,6 va −92,9 kJ/mol), metall fragmentiga o'tgan zaryad ham 0,142 e dan 0,120 e gacha kamayadi. Bu L3 ning chetki oltingugurt atomida manfiy zaryad kamroq va HOMO energiyasi pastroq ekani bilan mos keladi. Biroq polimer sorbent uchun massa birligidagi ochiq oltingugurt markazlarining soni hal qiluvchi bo'lib, u oltingugurt ulushi bilan ortadi; shu bois sorbsion sig'im erkin kristall oltingugurt to'rni to'sib qo'yguncha ortib boradi.

Gaz fazasida $CuCl_2$ L1 bilan kuchliroq bog'lanadi (−120,2 kJ/mol), qisqaroq M–S bog' (2,366 Å) hosil qiladi va ikki baravardan ko'proq zaryad qabul qiladi (0,330 e), bu Cu(II) ning yuqori Lyuis kislotaliligini aks ettiradi. Biroq Cu^{2+} ning gidratlanish energiyasi Pb^{2+} nikidan bir necha yuz kJ/mol ga katta [19], shu sababli

ISSN 3030-3907

suvli muhitda desolvatatsiya sarfi va Pb(II) ning yumshoqroq tabiati [20] Pb(II) ning afzalroq yutilishiga olib kelishi kutiladi; buni erituvchi ta'sirini hisobga olgan hisoblashlar bilan tasdiqlash zarur.

XULOSA.

Model polisulfid ko'prikchalaridagi S–S bog'lari oltingugurt darajasi ortishi bilan sezilarli zaiflashadi: hisoblangan dissotsiatsiya energiyasi 267,5 kJ/mol (n = 2) dan 208,3 kJ/mol (n = 3) gacha, n = 4 dagi markaziy bog' uchun esa 143,0 kJ/mol gacha kamayadi. Di- va trisulfid orasidagi hisoblangan farq (0,61 eV) taxminan 0,6 eV bo'lgan tajribaviy qiymat bilan yaxshi mos keladi. Oltingugurt darajasining ortishi HOMO–LUMO farqini 6,67 eV dan 4,79 eV gacha toraytiradi va elektrofillik indeksini 1,10 eV dan 3,35 eV gacha oshiradi. HOMO oltingugurtning bo'linmagan elektron jufti, LUMO esa σ*(S–S) orbitalidir.

3. $PbCl_2$ chetki oltingugurt atomiga monodentat bog'lanadi, Pb–S masofasi 2,925–2,935 Å. BSSE bilan tuzatilgan bog'lanish energiyasi monosulfid uchun −92,9 kJ/mol dan trisulfid uchun −74,6 kJ/mol gacha kamayadi, ya'ni zanjir uzayishi har bir oltingugurt atomining donorlik qobiliyatini susaytiradi. Gaz fazasida $CuCl_2$ kuchliroq bog'lanadi (−120,2 kJ/mol), biroq Cu^{2+} ning ancha yuqori gidratlanish energiyasi suvli muhitda bu tartibni teskarisiga o'zgartirishi kutiladi. Bu oltingugurtli sorbentlarda Pb(II) ning afzalroq yutilishiga olib kelishi kerak.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Chung W.J., Griebel J.J., Kim E.T. et al. The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials // Nature Chemistry. – 2013. – Vol. 5. – P. 518–524.

2. Zhang Y., Glass R.S., Char K., Pyun J. Recent advances in the polymerization of elemental sulphur, inverse vulcanization and methods to obtain functional chalcogenide hybrid inorganic/organic polymers (CHIPs) // Polymer Chemistry. – 2019. – Vol. 10. – P. 4078–4105.

3. Worthington M.J.H., Kucera R.L., Albuquerque I.S. et al. Laying waste to mercury: inexpensive sorbents made from sulfur and recycled cooking oils // Chemistry – A European Journal. – 2017. – Vol. 23. – P. 16219–16230.

4. Tikoalu A.D., Lundquist N.A., Chalker J.M. Mercury sorbents made by inverse vulcanization of sustainable triglycerides: the plant oil structure influences the rate of mercury removal from water // Advanced Sustainable Systems. – 2020. – Vol. 4. – Art. 1900111.

5. Müller F.G., Lisboa L.S., Chalker J.M. Inverse vulcanized polymers for sustainable metal remediation // Advanced Sustainable Systems. – 2023. – Vol. 7. – Art. 2300010.

ISSN 3030-3907

6. Tobolsky A.V., Eisenberg A. Equilibrium polymerization of sulfur // Journal of the American Chemical Society. – 1959. – Vol. 81. – P. 780–782.

ISSN 3030-3907