UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

Научный журнал
Издается ежемесячно с ноября 2013 года
Является печатной версией сетевого журнала
Universum: химия и биология

Выпуск: 5(59)

Май 2019

Москва
2019

УДК 54+57
ББК 24+28
U55

Главный редактор:

Козьминых Владислав Олегович, д-р хим. наук;

Члены редакционной коллегии:

Аронбаев Сергей Дмитриевич, д-р хим. наук;

Безрядин Сергей Геннадьевич, канд. хим. наук;

Борисов Иван Михайлович, д-р хим. наук;

Винокурова Наталья Владимировна – канд. биол. наук;

Гусев Николай Федорович, д-р биол. наук;

Ердаков Лев Николаевич, д-р биол. наук;

Козьминых Елена Николаевна, канд. хим. наук, д-р фарм. наук;

Кунавина Елена Александровна, канд. хим. наук;

Ларионов Максим Викторович, д-р биол. наук;

Левенец Татьяна Васильевна, канд. хим. наук;

Муковоз Пётр Петрович, канд. хим. наук;

Саттаров Венер Нуруллович, д-р биол. наук;

Сулеймен Ерлан Мэлсулы, канд. хим. наук, PhD;

Ткачева Татьяна Александровна, канд. хим. наук;

Харченко Виктория Евгеньевна, канд. биол. наук;

U55 Universum: химия и биология: научный журнал. – № 5(59). М., Изд. «МЦНО», 2019. – 68 с. – Электрон. версия печ. публ. – <http://7universum.com/ru/nature/archive/category/5-60>

ISSN (печ.версии): 2500-1280

ISSN (эл.версии): 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2019.59.5

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2019 г.

Содержание	
Биологические науки	5
Физико-химическая биология	5
Биофизика	5
ХАРАКТЕРИСТИКА ИНОТРОПНОЙ АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ ИЗОХИНОЛИНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ	5
Жумаев Иноят Зулфикарович	
Усманов Пулат Бекмуратович	
Курбанова Шахноза Бахтиёр кизи	
Есимбетов Адилбай Тлепович	
Рустамов Шавкат Юсубович	
Журакулов Шерзод Ниятқобилович	
Виноградова Валентина Ивановна	
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВЫХОДА ГЛУТАТИОНА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ КЛЕТОК	9
Меланова Назира Рашидовна	
Химические науки	13
Биоорганическая химия	13
КАЧЕСТВЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ФЛАВОНОИДОВ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ РАСТЕНИЯ <i>URTICA DIOICA</i> L.	13
Раимова Камола Вахабджанова	
Собирова Фотима Азамжоновна	
Эсанов Рахмат Султон угли	
Матчанов Алимжан Давлатбаевич	
Абдуллажонова Нодира Ганиевна	
Тошпулатов Фаррух Назимович	
Гафуров Махмуджон Бакиевич	
ИЗУЧЕНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ПРОЦЕСС ЭКСТРАКЦИИ АЛКАЛОИДА ЗОНГОРИНА ИЗ НАДЗЕМОЙ ЧАСТИ РАСТЕНИЯ <i>ASONITUM MONTICOLA</i>	18
Жураев Обиджон Тухлиевич	
Ботиров Рўзали Анварович	
Валиев Неъматжон Валижон ўғли	
Джураева Лола Турабоевна	
КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ПЛОДОВ ГРЕЦКОГО ОРЕХА <i>JUGLANS REGIA</i> , ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В УСЛОВИЯХ КАРАКАЛПАКИИ	22
Генжемуратова Гулхан Пердебаевна	
Танатаров Откир Рашидович	
Назира Кудратовна Хидирова	
Неорганическая химия	26
ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ ОБЖИГЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	26
Сидикова Тахира Далиевна	
ПРОТИВОГОЛОЛЕДНЫЙ ПРЕПАРАТ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ	32
Васина Светлана Михайловна	
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМ ОКСАДИАЗОЛИНА МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ	38
Кадинова Шахноза Абдухалиловна	
Раззокова Сурайё Раззоковна	
Зияев Абдухаким Анварович	
Органическая химия	43
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 5-(4-ПИРИДИЛ) -1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ-2(3Н)-ТИОНА С АЛКИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ ХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ	43
Тожиев Ибодулла Фатуллаевич	
Зияев Абдухаким Анварович	
Зияева Мавлюда Абдуллаевна	
Курбанова Эльвира Рашидовна	

ГУАНИДИНСУЛЬФАНИЛАМИДЫ – СИНТОНЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ГЕТАРИЛСУЛЬФАМИДОВ Мамедова Севгили Исмаил	48
ХЛОРАЦЕТИЛИРОВАНИЕ ГИДРОКИНОНА И ЕГО ЭФИРОВ КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА Садикова Сабохат Бабаевна Абдушукуров Анвар Кабирович Чориев Азимжон Уралович	52
РЕАКЦИЯ ДИНАТРИЙФТАЛАТА С МЕТОКСИФЕНИЛХЛОРАЦЕТАТАМИ Чориев Азимжон Уралович Юсупова Ферузабону Зафар қизи	56
Физическая химия	59
ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ АМИНО-И ФОСФАТСОДЕРЖАЩИХ ИНГИБИТОРОВ В КИСЛЫХ И СОЛЕВЫХ СРЕДАХ Осербаева Альфия Курбанбаевна Нуруллаев Шавкат Пайзиевич Фузайлова Феруза Нормуродовна Гуро Виталий Павлович	59

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ****БИОФИЗИКА****ХАРАКТЕРИСТИКА ИНОТРОПНОЙ АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ
ИЗОХИНОЛИНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ****Жумаев Иноят Зулфикарович**

*мл. науч. сотр., Институт биофизики и биохимии при Национальном университете Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: inoyat8585@mail.ru*

Усманов Пулат Бекмуратович

*гл. науч. сотр., профессор Институт биофизики и биохимии при Национальном университете Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: pulat.usmanov@mail.ru*

Курбанова Шахноза Бахтиёр кизи

*магистр, Национальный университет Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sh.qurbonova@bk.ru*

Есимбетов Адилбай Тлепович

*старший научный сотрудник, Институт биофизики и биохимии при Национальном университете Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: adil_et78@mail.ru*

Рустамов Шавкат Юсубович

*младший научный сотрудник, Институт биофизики и биохимии при Национальном
университете Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: rustamov.sh.yu@mail.ru*

Журакулов Шерзод Ниятқобилович

*старший научный сотрудник, Институт химии растительных веществ при Академии наук
Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: j.sherzod.78@mail.ru*

Виноградова Валентина Ивановна

*старший научный сотрудник, Институт химии растительных веществ при Академии наук
Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: cnc@icps.org.uz*

CHARACTERISTIC OF INOTROPIC ACTIVITY OF SOME ISOQUINOLINE ALKALOIDS

Inoyat Jumayev

Junior researcher, Institute of Biophysics and Biochemistry at the National University of Uzbekistan, Uzbekistan, Tashkent

Pulat Usmanov

Professor, Institute of Biophysics and Biochemistry at the National University of Uzbekistan, Uzbekistan, Tashkent

Shakhnoz Kurbonova

Master, National University of Uzbekistan, Uzbekistan, Tashkent

Adilbay Esimbetov

Senior researcher, Institute of Biophysics and Biochemistry at the National University of Uzbekistan, Uzbekistan, Tashkent

Shavkat Rustamov

Junior researcher, Institute of Biophysics and Biochemistry at the National University of Uzbekistan, Uzbekistan, Tashkent

Sherzod Jurakulov

Senior researcher, Institute of Chemistry of plant substance, Academy of Sciences, Republic of Uzbekistan, Uzbekistan, Tashkent

Valentina Vinogradova

Senior researcher, Institute of Chemistry of plant substance, Academy of Sciences, Republic of Uzbekistan, Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В данном исследовании изучены механизмы инотропного действия некоторых изохинолиновых алкалоидов 1-(4-диметиламинофенил)-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (F-24), 1-(2-хлор-4,5-метилendioксифенил)-2-гидроксиэтил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (N-14) и 1-(2-хлор-4,5-метилendioксифенил)-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (F-14) были изучены. Установлено, что отрицательный инотропный эффект алкалоидов на СР (саркоплазматический ретикулум) связано со снижением концентрации ионов Ca^{2+} .

ABSTRACT

In this study, the mechanisms of the inotropic action of some 1- (4-dimethylaminophenyl) -6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline isoquinoline alkaloids (F-24), 1- (2-chloro-4,5- methylenedioxyphenyl) -2-hydroxyethyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline (N-14) and 1- (2-chloro-4,5-methylenedioxyphenyl) -6,7-dimethoxy-1, 2,3,4-tetrahydroisoquinoline (F-14) has been studied. It has been established that the negative inotropic effect of alkaloids on SR (sarcoplasmic reticulum) is associated with a decrease in the concentration of Ca^{2+} ions.

Ключевые слова: папиллярная мышца, инотропный эффект, изохинолиновые алкалоиды.

Keywords: papillary muscle, inotropic effect, isoquinoline alkaloids.

Известно, что многие кардиоваскулярные патологии связаны с изменением функциональной активности Ca^{2+} -транспортной системы (RyR2, SERCA2a) СР. В связи с этим действия изучение биологически активных соединений на динамику Ca^{2+} является актуальной с точки зрения разработки методов фармакологической коррекции патологических состояний [Meyer et al., 2001; с.1169–1178].

Среди химических соединений с гетероциклической структурой изохинолиновые алкалоиды обладают широким спектром физиологического действия [Schiff, 1991; Lau et al., 2001; Kashiwada et

al., 2005; Аветисян, 2007; Jin–Jian Lu et al., 2012]. В частности, изохинолиновые алкалоиды обладают антиаритмическим и кардиотропным действием на при заболеваниях сердечно-сосудистой системы [Zaima et al., 2012; с. 482–486]. В связи с эти в рамках наших исследований изучено инотропное действие некоторых изохинолиновых алкалоидов.

Материалы и методы исследования. Эксперименты проводились на препаратах папиллярной мышцы правого желудочка сердца крысы. Препарат мышцы закрепляли в экспериментальной камере,

перфузируемой физраствором Кребса, а другой конец подсоединяли к датчику натяжения F30 (Hugo Sachs; Германия). Мыщцу раздражали с помощью платановых электродов и стимулятора ЭСЛ-2 импульсами прямоугольной формы частотой 0.1-5 Гц, длительностью 10 мс и амплитудой, превышающей пороговую на 20%. Сигнал с датчика натяжения подавался на усилитель, регистрировался с помощью самописца и параллельно обрабатывался с помощью компьютера. Амплитуда сократительных ответов выражалась в процентах от максимального ответа и рассчитывалась как среднее для 5-8 различных экспериментов ($n=4-6$). Значения $P<0.05$ и $P<0.01$ указывают на статистически значимые различия.

Результаты и их обсуждение. В начальных экспериментах изохолиновые алкалоиды - F-24 (10-60 мкМ), F-14 (5-40 мкМ) и N-14 (5-30 мкМ) показали отрицательный инотропный эффект на папиллярных мышцах сердца крыс, было обнаружено, что сила сокращения снижается до $92,4 \pm 6,4\%$ ($IC_{50}=15,1$ мкМ) $66,3 \pm 2,9\%$ ($IC_{50}=23,9$ мкМ) и $72,4 \pm 3,7\%$ ($IC_{50}=18,6$ мкМ).

Как отмечено выше, изменение количества Ca^{2+} в кардиомиоцитах имеет важное значение при инотропном эффекте в кардиомиоцитах [Schwinger et al., 2000; с. 700-707, Neubach et al., 2002; с. 39-48].

RyR2 играет важную роль в механизме возбуждения кардиомиоцитов и увеличивает значение $[Ca^{2+}]_{in}$ в цитозоле. Поэтому мы

исследовали влияние изохинолиновых алкалоидов на влияние RyR2 в последующих экспериментах. Первоначально было исследовано влияние изохинолиновых алкалоидов на сокращение мышц, вызванное кофеином, которое было обеспечено активацией RyR2 [Dibb et al., 2007; с. 579-592].

При добавлении кофеина в среду инкубации без стимуляторов в препарате папиллярной мышцы образуется единственное сокращение. Данное единственное сокращение осуществляется за счет транспорта ионов Ca^{2+} через RyR2 CP и даёт возможность определения количества $[Ca^{2+}]_{CP}$. В таких условиях в течении 30 сек. после спокойного периода не наблюдается пост-рест потенция и наблюдается полное высвобождение $[Ca^{2+}]_{CP}$ в цитозоль под воздействием кофеина [Bouchard, 1990; с. 280, Park et al., 2007; с. 956-966]. Увеличение концентрации $[Ca^{2+}]_{in}$ под воздействием кофеина нормализуется посредством функции Na^+/Ca^{2+} -обмена [Maier et al., 2005; с. 636-646, Bassani et al., 1992; с. 591-608].

В экспериментах кофеин (20 мМ) увеличивал силу сокращения папиллярных мышц на $28 \pm 4,4\%$ относительно контроля. Присутствие в инкубационной среде изохинолиновых алкалоидов F-14 (40 мкМ), N-14 (30 мкМ) амплитуда силы сокращения, вызванная кофеином, снизилась на $29,3 \pm 3,7\%$ и $35,6 \pm 4,1\%$ соответственно относительно контроля (рис. 1).

Рисунок 1. Действие алкалоидов F-14, N-14 на активность сокращения папиллярной мышцы под воздействием RyR2 активатора – кофеина

По оси ординат – максимальное значение силы сокращения папиллярной мышцы, принятая за 100%. Частота стимуляции 0,5 Гц ($t=+36 \pm 0,5^\circ C$). – нпо отношению к контролю – $p<0,01$ ($n=3-5$).

Полученные результаты свидетельствуют об уменьшении концентрации ионов Ca^{2+} в CP в условиях отрицательного инотропного действия алкалоидов F-14, N-14. Кроме этого в экспериментах

было установлено, что алкалоид F-24 (60 мкМ) переводит однофазное сокращение, вызванное кофеином, в тоническое сокращение и амплитуда сохраняется устойчиво (рис.-2).

Рисунок 2. Действие F-24 на активность сокращения папиллярной мышцы в среде инкубации с кофеином. Стрелкой указано добавление кофеина (210 мМ). Начальная частота стимуляции 1 Гц

Данный случай характеризуется модуляцией RyR2, блокадой системы $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ -обмена, в результате которого увеличивается концентрация

$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{in}}$ а также сохранением устойчивости амплитуды силы сокращения.

Список литературы:

1. Meyer M., Trost S.U., Bluhm W.F., Knot H.J., Swanson E., Dillmann W.H. Impaired sarcoplasmic reticulum function leads to contractile dysfunction and cardiac hypertrophy // *Am. J. Physiol. Heart Circ. Physiol.* – 2001. – V.280(5). – P.H2046–H2052.
2. Schiff P.L. Bisbenzylisoquinoline Alkaloids // *J. Nat. Prod.* – 1991. – V.54(3). – P.645–749.
3. Lau C.W., Yao X.Q., Z. Y. Chen, W. H. Ko, Y. Huang. Cardiovascular actions of berberine // *Cardiovascular Drug Reviews.* – 2001. – V.19(3). – P.234–244.
4. Kashiwada Y., Aoshima A., Ikeshiro Y., Chen Y.P., Furukawa H., Itoigawa M., Fujioka T., Mihashi K., Cosentino L.M., Morris-Natschke S.L., Lee K.H. Anti-HIV benzylisoquinoline alkaloids and flavonoids from the leaves of *Nelumbo nucifera*, and structure–activity correlations with related alkaloids // *Bioorg. Med. Chem.* – 2005. – V.17(13:2). – P.443–448.
5. Аветисян С.В. Синтез, строение, свойства и биологическая активность производных 4–спироциклопентан–1,2,3,4–тетрагидроизохинолинов и их ациклических аналогов // Автореферат дисс.... к.хим.н. – Санкт–Петербург, 2007. – С.3–20.
6. Jin–Jin Lu, Jiao–Lin Bao, Xiu–Ping Chen, Min Huang, Yi–Tao Wang. Alkaloids isolated from natural herbs as the anticancer agents // Hindawi Publishing Corporation. Evidence–Based Complementary and Alternative Medicine. – 2012. – V.2012. – P.1–12.
7. Zaima K., Takeyama Y., Koga I., Saito A., Tamamoto H., Azziz S.S., Mukhtar M.R., Awang K., Hadi A.H., Morita H. Vasorelaxant effect of isoquinoline derivatives from two species of *Popowia perakensis* and *Phaeanthus crassipetalus* on rat aortic artery // *J. Nat. Med.* – 2012. – V.66(3). – P.421–427.
8. Schwinger R.H., Pietsch M., Frank K., Brixius K. Crataegus special extract WS 1442 increases force of contraction in human myocardium cAMP–independently // *J. Cardiovasc. Pharmacol.* – 2000. – V.35. – P.700–707.
9. Heubach J.F., Rau T., Eschenhagen T., Ravens U., Kaumann A.J. Physiological antagonism between ventricular β_1 –adrenoceptors and α_1 –adrenoceptors but no evidence for β_2 – and β_3 –adrenoceptor function in murine heart // *British Journal of Pharmacology.* – 2002. – V.136. – P.217–229.
10. Dibb K.M., Eisner D.A., Trafford A.W. Regulation of systolic $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{in}}$ and cellular Ca^{2+} flux balance in rat ventricular myocytes by SR Ca^{2+} , L–type Ca^{2+} current and diastolic $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{in}}$ // *J. Physiol.* – 2007. – V. 585(2). – P.579–592.
11. Bouchard R.A. Effects of changes in the rate and rhythm of stimulation on excitation–contraction coupling in mammalian ventricular muscle // A Thesis Presented to the University of Manitoba In partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy (Canada). – 1990. – P.280.
12. Park W.K., Kim M.H., Ahn D.S., Chae J.E., Jee Y.S., Chung N., Lynch C. Myocardial depressant effects of desflurane mechanical and electrophysiologic actions in vitro // *Anesthesiology.* – 2007. – V.106. – P.956–966.
13. Maier L.S., Wahl–Schott C., Horn W., Weichert S., Pagel C., Wagner S., Dybkova N., Müller O.J., Näbauer M., Franz W.–M., Pieske B. Increased SR Ca^{2+} cycling contributes to improved contractile performance in SERCA2a–overexpressing transgenic rats // *Cardiovasc. Res.* – 2005. – V.67(4). – P.636–646.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВЫХОДА ГЛУТАТИОНА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ КЛЕТОК

Меланова Назира Рашидовна

*доктор философии (PhD) по биологическим наукам, преподаватель
Наманганского инженерно-технологического института,
Узбекистан, г. Наманган
E-mail: melanova@mail.ru*

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF THE LEAVING OF GLUTATHIONE FROM CELLS OF DIFFERENT TYPES

Nazira Melanova

*PhD in biological sciences, teacher, Namangan Institute of Engineering and Technology,
Uzbekistan, Namangan region,
Uzbekistan, Namangan*

АННОТАЦИЯ

Глутатион (GSH) – это трипептид (γ -глутамилцистеилглицин), который является основным свободным тиолом и низкомолекулярным антиоксидантом в большинстве живых клеток. В работе впервые продемонстрировано, что значительные количества внутриклеточного глутатиона вбрасываются из цитозоля тимоцитов, человеческих эритроцитов и раковых клеток меланомы во внеклеточную среду как в нормальных изотонических условиях среды, так и при воздействии гипосмотического стресса.

ABSTRACT

Glutathione (GSH) is a tripeptide (γ -glutamylcysteylglycine), which is the main free thiol and low molecular weight antioxidant in most living cells. It was for the first time demonstrated that significant amounts of intracellular glutathione are transferred from the cytosol of thymocytes, human erythrocytes and cancer melanoma cells to the extracellular environment both under normal isotonic environmental conditions and under the influence of hypoosmotic stress.

Ключевые слова: Глутатион, апоптоз, тимоцит, гипосмотик.

Keywords: Glutathione, apoptosis, thymocyte, hypoosmotic

Глутатион (GSH) – это трипептид (γ -глутамилцистеилглицин), который является основным свободным тиолом и низкомолекулярным антиоксидантом в большинстве живых клеток. Внутриклеточный глутатион участвует во многих биологических процессах, таких как восстановление ксенобиотиков, устранение гидропероксидаз и поддерживает восстановленное состояние белковых сульфогидрильных групп в цитозоле. Концентрация внутриклеточного глутатиона в большинстве типов клеток составляет около 1-2 мМ. Небольшое количество глутатиона может находиться также и в межклеточной среде. В интерстициальной жидкости концентрация глутатиона оставляет несколько мкМ, а в плазме эта величина обычно вдвое выше. Хотя роль внутриклеточного глутатиона в поддержании иммунного статуса организма хорошо известна, роль внеклеточного глутатиона и пути его выхода из лимфоидных клеток практически не изучены.

Лимфопоэтические клетки-предшественники закладываются в костном мозге, откуда вместе с кровотоком они поступают в тимус. Здесь они пролиферируют и подвергаются процессу позитивной и негативной селекции. Большая часть погибает путем

апоптоза, и только зрелые клетки, имеющие на своей поверхности Т-рецептор, но не реагирующие на собственные антигены, выходят в кровоток в качестве зрелых Т-лимфоцитов [7]. В настоящее время известно, что как пролиферация, так и апоптоз требуют наличия эффективной системы регуляции клеточного объема, который претерпевает значительные изменения при этих процессах. Ранее было показано, что лимфоциты тимуса обладают эффективной системой регуляторного уменьшения объема в условиях гипосмотического стресса [1,4,5,6,7,9,10]. Является ли осмотический стресс сигналом для выброса глутатиона из тимоцитов? В настоящей работе мы впервые продемонстрировали, что при осмотическом набухании тимоцитов происходит массовый выброс глутатиона во внеклеточную среду.

В наших экспериментах, нормальный раствор Рингера содержал (мМ): 135 NaCl, 5 KCl, 10 HEPES, 2 CaCl₂, 1 MgCl₂, 5 глюкозы, pH 7,4 (290 $\pm$ 2 мОсм/кг H₂O). Гипотонические растворы различной осмоляльности (от 40 до 290 мОсм/кг H₂O) готовились путем разведения нормального раствора Рингера в различных соотношениях буфером следующего состава (мМ): 5 KCl, 10 HEPES, 2 CaCl₂, 1 MgCl₂, 5 глюкозы,

pH 7,4 (40 ± 2 мОсм/кг H_2O). Опыты проводили на 6-8 недельных белых крысах линии Вистар. Выделение тимоцитов проводили по стандартной методике как описано ранее [4,6,7] и их жизнеспособность определяли по исключению трипанового синего. Конечную суспензию, содержащую не более 5% погибших клеток, хранили в растворе Рингера и использовали в течение 3-5 ч.

Количественное колориметрическое определение глутатиона проводили по методу, основанному на окислении GSH до дисульфида GSSG при взаимодействии с реагентом 5,5'-дитиобис 2-нитробензойной кислотой (5,5'-dithiobis 2-nitrobenzoic acid, DTNB), который, в свою очередь, восстанавливается до 5-тио-2-нитробензойной кислоты (5-thio-2-nitrobenzoic acid, TNB). Продукт реакции (TNB) имеет жёлтую окраску и определяется фотометрически при λ 412 нм [2]. В присутствии глутатионредуктазы и НАДФН происходит непрерывная рециклизация GSSG, который при этом восстанавливается до исходного GSH. Поэтому, в комбинированной реакции глутатион играет роль катализатора в общей реакции восстановления DTNB до TNB за счёт НАДФН, скорость которой прямо пропорциональна концентрации глутатиона в микромолярном диапазоне.

В наших экспериментах мы зарегистрировали заметные количества глутатиона во внеклеточной

среде даже в отсутствии стимуляции при инкубации тимоцитов в нормальных изотонических условиях. Базовый выход глутатиона составил $0,29 \pm 0,07$ мкМ при концентрации клеток в суспензии, равной 12,5 млн/мл и $1,11 \pm 0,04$ мкМ в суспензии, содержащей 100 млн/мл клеток после 10-мин инкубации. В условиях гипотонического стресса (147 мОсм/кг H_2O) мы наблюдали резкое увеличение скорости выхода глутатиона, которая составила $1,23 \pm 0,09$ мкМ и $6,37 \pm 0,04$ мкМ в суспензии с концентрацией клеток 12,5 млн/мл и 100 млн/мл после 10-мин инкубации, соответственно. Зависимость содержания глутатиона во внеклеточной среде от числа клеток в суспензии была близка к линейной как при нормальных изотонических условиях, так и в условиях гипотонического стресса, как это показано на рисунке 1А. Это является доказательством того, что именно тимоциты являются источником глутатиона во внеклеточной среде в наших экспериментальных условиях.

Кинетика выхода глутатиона заметно отличалась в изотонических и гипотонических условиях. Так, если базовый выход глутатиона в нормальных условиях плавно увеличивался во времени, то при гипотоническом стрессе мы наблюдали, резкое скачкообразное увеличение содержания глутатиона в среде в начальный момент времени, которое затем сменялось плавным ростом до примерно постоянного уровня, которое достигалось после 20-минутной инкубации (рис. 1Б).

Рисунок 1. Выход глутатиона в нормальной изотонической среде (светлые символы) и в условиях гипотонического стресса (147 мОсм/кг H_2O ; тёмные символы) в зависимости от концентрации клеток в суспензии (А: время инкубации 10 мин) и времени (Б: концентрация клеток 100 млн/мл). Эксперименты проведены при 25°C. Во всех случаях $P < 0,05$ относительно нормы (контроль)

Такая двухфазная кинетика, по-видимому, может свидетельствовать о наличии, по крайней мере, двух механизмов выхода глутатиона из тимоцитов с различными кинетическими параметрами.

Изложенные выше результаты, свидетельствуют о массовом выбросе глутатиона из тимоцитов во внеклеточную среду как в нормальных условиях, так и

при гипотоническом стрессе. Присутствует ли аналогичная система регулируемого выброса глутатиона в других типах клеток? Для ответа на этот вопрос мы исследовали выход глутатиона из нормальных человеческих эритроцитов после 20 минутной инкубации в среде с различной тоничностью при варьировании числа клеток в суспензии. Было установлено, что

концентрация глутатиона во внеклеточной среде в суспензии эритроцитов с концентрацией 100 млн/мл составляет 0.57 ± 0.14 мкМ ($n=5$) при изотонических условиях и 1.33 ± 0.11 мкМ ($n=5$) в гипоосмотической

среде. Концентрация внеклеточного глутатиона росла линейно с ростом числа клеток в суспензии в диапазоне от 100 млн/мл до 1 млрд/мл (Рис. 2).

Рисунок 2. Выход глутатиона из красных кровяных клеток человека в нормальном состоянии ($290 \text{ мОсм/кг H}_2\text{O}$) и в условиях гипоосмотического стресса ($147 \text{ мОсм/кг H}_2\text{O}$)

В расчете на одну клетку, скорость выхода глутатиона из эритроцитов составила в нормальной среде 0.09×10^{-15} г/мин, а и при гипоосмотическом стрессе 0.2×10^{-15} г/мин. Для сравнения этих величин со скоростью выброса глутатиона из тимоцитов мы пересчитали данные, приведенные на рисунке 1, в расчете на одну клетку. Анализ данных показал, что скорость выхода глутатиона из тимоцитов составляет 0.34×10^{-15} г/мин и 1.96×10^{-15} г/мин в нормальных и гипоосмотических условиях, соответственно. Сравнение этих величин с данными для эритроцитов показывает, что скорость выброса глутатиона из красных кровяных клетках примерно в 4 раза медленнее, чем из тимоцитов в нормальной среде и практически в 10 раз медленнее в условиях гипоосмотического стресса. Хотя скорость выброса глутатиона из эритроцитов оказалась достаточно низкой по сравнению с тимоцитами, однако, учитывая то, что эритроциты составляют основную массу форменных элементов крови, этой скорости, по-видимому, вполне достаточно для того,

чтобы обеспечить физиологический уровень глутатиона в плазме. Высокая скорость выхода глутатиона из тимоцитов может свидетельствовать о важной роли этой молекулы в физиологических процессах, протекающих во внеклеточной среде тимуса.

На следующем этапе экспериментов мы исследовали выход глутатиона из раковых клеток меланомы в культуре (линия КМЛ). Клетки выращивались в стеклянных карелях при температуре 37°C до конfluence (т.е. до формирования клеточного монослоя). В этих экспериментах концентрация внеклеточного глутатиона монотонно росла во времени (Рис. 3) и после 40 минут инкубации составила 0.66 ± 0.06 мкМ ($n=5$) в нормальных условиях и 1.26 ± 0.012 мкМ ($n=5$) при гипоосмотическом стрессе. Полученные результаты показывают наличие механизма выхода глутатиона в раковых клетках меланомы и о его возможной роли в процессе канцерогенеза.

Рисунок 3. Выход глутатиона из культуры раковых клеток меланомы в нормальном состоянии (290 мОсм/кг H_2O) и в условиях гипоосмотического стресса (147 мОсм/кг H_2O). Звёздочки означают статистически значимое отличие от контроля на уровне $P < 0.05$.

Список литературы:

1. Arrazola, A., Rota, R., Hannaert, P., Soler, A., Garay, R. P. Cell volume regulation in rat thymocytes // J. Physiol. 1993. Vol.465. P. 403-414.
2. Eyer, P., Podhradsky, D. Evaluation of the micromethod for determination of glutathione using enzymatic cycling and Ellman's reagent // Anal. Biochem. 1986. Vol.153. P. 57-66.
3. Forman, H. J., Zhang, H., Rinna, A. Glutathione: overview of its protective roles, measurement, and biosynthesis // Mol. Aspects Med. 2009. Vol.30. P. 1-12.
4. Курбанназарова Р.Ш., Азимов Р.Р., Ташмухамедов Б.А., Сабиров Р.З. Водная проницаемость лимфоцитов из тимуса крыс: участие водных каналов и пуринэргическая модуляция. 2002. 53-56 с.
5. Kurbannazarova, R. S., Tashmukhamedov, B. A., Sabirov, R. Z. Osmotic water permeability and regulatory volume decrease of rat thymocytes // Gen. Physiol Biophys. 2003. Vol.22. P. 221-232.
6. Kurbannazarova, R. S., Tashmukhamedov, B. A., Sabirov, R. Z. Role of potassium and chlorine channels in the regulation of thymocyte volume in rats // Bull. Exp. Biol. Med. 2008. Vol.145. P. 606-609.
7. Меланова Н.Р. Исследование системы выброса глутатиона из клеток // Автореф. дисс.....PhD по биологическим наукам. – Ташкент, 2018. – 48 с.
8. Savino, W., Dardenne, M. Neuroendocrine control of thymus physiology // Endocr. Rev. 2000. Vol.21. P. 412-443.
9. Sabirov, R. Z., Manjosova, M. A., Tadjibaeva, E. T., Krasilnikov, O. V. The interaction of amphotericin B with cell membrane of rat thymocytes // Gen. Physiol Biophys. 1993. Vol.12. P. 249-257.
10. Soler, A., Rota, R., Hannaert, P., Cragoe, E. J., Jr., Garay, R. P. Volume-dependent K^+ and Cl^- fluxes in rat thymocytes // J. Physiol. 1993. Vol.465. P. 387-401.

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КАЧЕСТВЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ФЛАВОНОИДОВ
НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ РАСТЕНИЯ *URTICA DIOICA* L.**Раимова Камола Вахабджанова**

мл. науч. сотр. лаборатории низкомолекулярных биологических активных соединений
Института Биоорганической химии имени А. Садыкова АН РУз.,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: k.raimova_81@mail.ru

Собирова Фотима Азамжоновна

базовый докторант Института Биоорганической химии имени А. Садыкова АН РУз.,
Узбекистан, г. Ташкент

Эсанов Рахмат Султон угли

базовый докторант Института Биоорганической химии имени А. Садыкова АН РУз.,
Узбекистан, г. Ташкент

Матчанов Алимжан Давлатбаевич

д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник, лаборатории низкомолекулярных биологических активных соединений
Института Биоорганической химии имени А. Садыкова АН РУз.,
Узбекистан, г. Ташкент

Абдуллажоновна Нодира Ганиевна

д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник экспериментально-технологической лаборатории
Института Биоорганической химии имени А. Садыкова АН РУз.,
Узбекистан, г. Ташкент

Тошпулатов Фаррух Назимович

младший научный сотрудник, лаборатории низкомолекулярных биологических активных соединений
Института Биоорганической химии имени А. Садыкова АН РУз.,
Узбекистан, г. Ташкент

Гафуров Махмуджон Бакиевич

д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник, лаборатории низкомолекулярных биологических активных соединений
Института Биоорганической химии имени А. Садыкова АН РУз.,
Узбекистан, г. Ташкент

QUALITY STUDY OF PHENOL COMPONENTS AND FLAVONOIDS
OF THE ULTRA-TERM PART OF PLANT *URTICA DIOICA* L**Kamola Raimova**

Junior Researcher, Laboratory of Low Molecular Biological Active Compounds,
Institute of Bioorganic Chemistry named after A.Sadykov ASRUz,
Uzbekistan, Tashkent

Fotima Sobirova

Basic doctoral student of the Institute of Bioorganic Chemistry named after A.Sadykov ASRUz,
Uzbekistan, Tashkent

Rakhmat Sulton's son Esanov*Basic doctoral student of the Institute of Bioorganic Chemistry named after A.Sadykov ASRUz,
Uzbekistan, Tashkent***Alimjon Matchanov***Dr. of Chemical Sciences, Leading Researcher, Laboratory of Low Molecular Biological Active Compounds
of the Institute of Bioorganic Chemistry named after A.Sadykov ASRUz,
Uzbekistan, Tashkent***Nodira Abdullajonova***Dr. Chemistry. Sci., Leading Researcher at the Experimental Technological Laboratory
of the Institute of Bioorganic Chemistry named after A. Sadykov ASRUz,
Uzbekistan, c. Tashkent***Farrukh Toshpulatov***Junior Researcher, Laboratory of Low Molecular Biological Active Compounds,
Institute of Bioorganic Chemistry named after A.Sadykov ASRUz,
Uzbekistan, c. Tashkent***Makhmudjon Gafurov***Dr. Chemistry. Science, Leading Researcher, Laboratory of Low Molecular Biological Active Compounds,
Institute of Bioorganic Chemistry named after A.Sadykov ASRUz,
Uzbekistan, c. Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Проведены хроматографические и структурные исследования надземной части растения *Urtica dioica* L. на содержание фенольных соединений и флавоноидов. Полученный экстракт разделили на фракции (диэтилэфирная, этилацетатная, н-бутанольная), идентифицировали методом двухмерной бумажной хроматографии. Для определения химической структуры выделенных индивидуальных соединений использовали метод хромато-масс-спектрометрии. Результаты приведенных анализов дают возможность предположить о наличии в растении *Urtica dioica* L. следующих классов флавоноидов: флавонолы, флавононы и гликозиды флавоноидов. Сравнительный анализ полученных результатов показал, что флавоноидный состав надземной части растения *Urtica dioica*, произрастающего в горных районах Республики отличается от данных, представленных в литературе, что по всей вероятности, объясняется различием почвенно-климатических условий произрастания.

ABSTRACT

Chromatographic and structural studies of the aerial part of the plant *Urtica dioica* L. on the content of phenolic compounds and flavonoids were carried out. The extract obtained was divided into fractions (diethyl ether, ethyl acetate, n-butanol), identified by the method of two-dimensional paper chromatography. Chromato-mass spectrometry was used to determine the chemical structure of the isolated individual compounds. The results of these analyzes suggest the presence of the following classes of flavonoids in the plant *Urtica dioica* L.: flavonols, flavonones and flavonoid glycosides. A comparative analysis of the results showed that the flavonoid composition of the aboveground part of the plant *Urtica dioica*, which grows in the mountainous regions of the Republic, differs from the data presented in the literature, which is likely due to the difference in soil and climatic growing conditions.

Ключевые слова: фракция, двухмерная бумажная хроматография, метод хромато-масс-спектрометрии, флавоноид.

Keywords: fraction, two-dimensional paper chromatography, chromatography-mass spectrometry, flavonoid.

ВВЕДЕНИЕ

Крапива двудомная (*Urtica dioica* L., сем. *Urticaceae*-крапивные) - одно из самых популярных лекарственных растений в традиционной и народной медицине [1]. Это многолетнее травянистое растение высотой от 60 до 100 сантиметров. Оно произрастает почти по всей европейской части России и Центральной Азии [2]. Препараты из листьев крапивы используют в качестве кровоостанавливающего, противовоспалительного, противоопухолевого, а также желчегонного средства [3-5]. Лекарственные препараты на основе крапивы двудомной «Простафортон» и

«Базотон» применяются для лечения аденомы предстательной железы и простатита, которые являются одними из наиболее распространенных заболеваний у мужчин [6].

Полезные свойства лекарственных растений зависят от содержания в них так называемых действующих веществ, такие как, макро- и микроэлементы, витамины, флавоноиды, сапонины, алкалоиды, эфирные масла, органические вещества. Настой, жидкий экстракт, порошок и сок листьев крапивы применяют при острых и хронических энтероколитах при кишечных, маточных кровотечениях и в качестве поливитаминного и мочегонного средства [7].

У крапивы двудомной наиболее используемой частью являются листья. В листьях крапивы двудомной содержатся витамины К, В2, С, флавоноиды, каротин, пантотеновая кислота, фитонциды, белки, сахара, хлорофилл, дубильные вещества, кремниевая и муравьиная кислоты, макро- и микроэлементы (железо, ванадий, марганец, хром, медь, алюминий) [8].

В качестве лекарственного сырья используют как отдельные части растения, так и все растение в целом, с учетом антропогенных воздействий. На химический состав лекарственного растения существенное влияние оказывает состояние окружающей среды, место произрастания и природно-климатические условия [9].

Исходя из вышеизложенного изучение, в сравнительном аспекте, минерального и химического состава вегетативных органов растения *Urtica dioica* L., произрастающего в горных районах Республики Узбекистана является актуальной задачей.

Целью работы является качественное сравнительное химическое исследование растения *Urtica dioica* L., произрастающего в горных районах Джизакской области.

Объектом исследования служила крапива двудомная (*Urtica dioica* L.), собранная в период цветения, то есть в апреле месяце, 2018 года. Место отбора, проб высокогорные районы Республики Узбекистан (1500-2000м).

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ:

150 г сырья высушивали до постоянного веса в сушильном шкафу и измельчали до размера не более 2-4 миллиметра. Высушенное сырьё экстрагировали в 90% этиловом спирте, в соотношении сырья и экстрагента 1:10. Экстракция проводилась на водяной бане, снабженной обратным холодильником в течение 12 часов при температуре 40-50 °С. Процесс экстракции повторялся 5-6 раз, до исчезновения цвета экстрагента. Далее объединенные экстракты (этиловый спирт) концентрировали на ротаторном испарителе до остатка 1/10 части растворителя. Затем в концентрат заливали 150 мл горячей воды (водное извлечение) и охлаждали до комнатной температуры. Для извлечения остатка липофильных веществ и хлорофилла, водное извлечение экстрагировали хлороформом в соотношении 1:2. Образующиеся расслоенные части растворителей разделяли на делительной воронке. Очищенное водное извлечение 2 раза фракционировали сначала эфиром, этилацетатом и н-бутанолом. Диэтил эфирную фракцию перемешивали в соотношении растворителей 1:2 и разделили на делительной воронке. После этого этилацетатные и бутанольные фракции в соотношении 1:2 разделены таким же способом, как и диэтил эфирная фракция. Все вышеперечисленные фракции концентрировали на ротаторном испарителе до остатка 1/10 [10]. Полученные экстракты идентифицировали методом двухмер-

ной бумажной хроматографии (Filtrak FN/16) в системе (III), (IV). Высушивали и обрабатывали раствором гексацианоферрата (III) калия (растворённой в 70% этиловом спирте). После обработки все пятна приобретают жёлто-зелёную флюоресценцию. По величине R_f и характеру флюоресценции идентифицированные вещества были экстрагированы из хроматографической бумаги и дальнейший анализ проводили методом хромато-масс-спектрометрии. По молекулярному распаду анализируемых веществ были идентифицированы индивидуальные соединения.

Хроматографические условия были подобраны следующим образом:

Подвижная фаза (в градиенте с ацетонитрилом):

0,5 мин. 0% В;

0,5-10 мин. 60% В;

10-12 мин. 85% В;

12-13 мин. 90% В;

13-14 мин. 0% В;

Температура колонки была 35°C.

Масс-спектрометрию с ионизацией электронным ударом (HESI-II) проводили в следующих условиях:

Спрей напряжение – 4000 V, при мониторинге отрицательных ионов;

Температура испарителя – 250 °C,

Давление газа оболочки – 20 psi,

Давление вспомогательного газа – 10 psi ;

Температура капилляра – 100 °C;

Давление столкновения– 1.5 mTorr;

Энергия ионизации – 20 eV.

Для идентификации флавоноидов использована ТСХ хроматография на пластинках марки «SILUFOL». Системы растворителей для ТСХ: хлороформ: метанол 3:1 (I) или хлороформ: этанол 9:2 (II). В качестве проявителя применяли пары йода. Для бумажной хроматографии была использована хроматографическая бумага Filtrak FN/16. Для колоночной хроматографии применяли силикагель (L) размером частиц 40\100. А для определения молекулярных масс флавоноидов *Urtica dioica* использовалась ультра высокоэффективная жидкостная хроматография - масс спектрометрии (УВЭЖХ-МС/МС). УВЭЖХ Ultimate 3000, Thermo Fisher Scientific (США), снабженный автоматическим пробоотборником, колонка Hypersil GOLDaQ 100мм x 2.1мм, размер частиц 1,9мкм. В качестве подвижной фазы использована ультрачистая вода, подкисленная 0,01% муравьиной кислотой (А) и ацетонитрил (В), скорость потока 0,1 мл/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследований были использованы стебли и листья растения *Urtica dioica* L.. Качественные реакции на фенольные соединения проводили по общепринятой методике [10]. Общая схема выделения фенольных соединений из растения *Urtica dioica* L. приведена на схеме 1.

Рисунок 1. Схема выделения фенольных соединений крапивы двудомной

Измельченное до 2-4 мм сырьё высушивали под навесом. Экстракцию проводили в соотношении сырья и экстрагента 1:10. В качестве экстрагента использовали этиловый спирт 90%, при температуре 40-50°C. Полученный экстракт концентрировали на роторном испарителе и остаток растворяли в горячей воде с последующей декантацией хлороформом. Далее суммы флавоноидов извлекали последовательно,

с использованием диэтилового эфира, этилацетата и н-бутанола [7]. Полученные экстракты концентрировали в роторном испарителе. Концентраты экстрактов идентифицировали методом двухмерной бумажной хроматографии. Полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Некоторые физико-химические показатели экстрактов *Urtica dioica* L.

Фракция	R _f	M/z	Название
Диэтил эфир	R _f =0,61	223	3-фенилхромен-4-он
	R _f =0,73	270	4',5,7 тригидроксифлаво
	R _f =0,88	242	5,6,7 тригидроксифлаво
	R _f =0,95	340	5,7-дигидрокси 2-(4-гидроксифенил)
	R _f =0,73	448	3,3',4',5,7 пента-гидроксифлаво
	R _f =0,52	464	гиперин
	R _f =0,68	170	Эфир галловой кислоты
	R _f =0,62	149	Эфир коричной кислоты
	R _f =0,27	110	Резорцин
	R _f =0,36	148	Фенилпропановая кислота
Этилацетат	R _f =0,66	222	2-фенил4-бензопирон
	R _f =0,72	302	кверцетин
	R _f =0,84	464	гиперин
	R _f =0,58	270	апигенин
Н-бутанол	R _f =0,68	302	Кверцетин
	R _f =0,41	270	Апигенин

Система: бутанол:уксусная кислота:вода (4:1:5)
 (III), 2%-ная уксусная кислота (IV)

Проведенные исследования показали, что листья и стебли крапивы двудомной содержат флавоноиды, которые также были изучены методом тонкослойной хроматографии и сопоставлены с литературными данными [10].

По литературным данным разделение и идентификация проводилась методом колоночной хроматографии на силикагеле марки 100/160 [9]. Для определения химических структур выделенных индивидуальных соединений использовали метод хромато-масс-спектрометрии [9]. Следует отметить, что в нашем случае использование силикагеля марки 100/160 при колоночной хроматографии оказалось не эффективной. Поэтому нами был использован силикагель (L) марки 40/100, при которой было получено кристаллическое вещество с R_f 0,65 в системе (I).

Результаты проведенных качественных анализов дают возможность предположить о наличии в растениях *Urtica dioica* L. следующих флавоноидов: флавонолы, флавононы и гликозиды флавоноидов.

Для идентификации флавоноидов методом бумажной хроматографии разработан оптимальный состав растворителей и показано, что оптимальной системой растворителей является система III. Методом бумажной хроматографии идентифицирована эфирная фракция. После обработки их раствором гексацианоферрата (III) калия (в 70% этиловом спирте), обнаружено вещество со значением R_f 0,61, с характерным молекулярным ионом m/z 223, которое соответствует изофлаванону (3-фенилхромен-4-он). Также идентифицировано вещество со значением R_f 0,73 с молекулярной массой m/z 270, которому соответствует 4',5,7- тригидроксифлаван. Вещество со значением R_f 0,88 и с характерным молекулярным ионом m/z 242, которое соответствует веществу 5,6,7-тригидроксифлаван. Следующее вещество с R_f 0,95 с характерным молекулярным ионом m/z 340 соответствует 5,7-дигидрокси-2-(4-гидроксифенил). Вещество со значением R_f 0,73 с молекулярным ионом m/z 448, идентифицировано как 3,3',4',5,7-пентагидроксифлаван. Вещество с R_f 0,41 идентифицировано как гиперозид, которое характеризуется молекулярным

ионом m/z 464, соответствующее к гиперину. В литературных источниках показано, что эфирная фракция растения *Urtica dioica* L. содержит следующие флавоноиды: резорцин, эфир коричной кислоты, эфир галловой кислоты, и фенилпропановая кислоты [10]. В нашем случае эти вещества были определены и кроме этого были идентифицированы 3-фенилхромен-4-он, 4',5,7 тригидроксифлаван, 5,6,7 тригидроксифлаван, 5,7-дигидрокси 2-(4-гидроксифенил), 3,3',4',5,7 пента-гидроксифлаван и гиперин в эфирной фракции исследуемого растения.

В этилацетатной фракции наблюдалось вещество со значением R_f 0,66 и с характерным молекулярным ионом m/z 222, которое идентифицировано как 2-фенил-4-бензопирен. Также определено вещество со значением R_f 0,72 с молекулярным ионом m/z 302, которое по молекулярному распаду соответствует кверцетину. Следующее вещество с R_f 0,84 и характерным молекулярным ионом m/z 464, которое согласно молекулярному распаду соответствует гиперину. Также определено вещество со значением R_f 0,58 с молекулярной массой m/z 270, которое соответствует апигенину. По литературным данным показано, что этилацетатная фракция растения *Urtica dioica* L. содержит следующие флавоноиды: гиперозид m/z 464 и кверцетрин m/z 302 [10]. В нашем случае кроме них были обнаружены 2-фенил-4-бензопирон, кверцетин, гиперин и апигенин.

В н-бутанольной фракции растения идентифицировано вещество со значением R_f 0,68 с молекулярным ионом m/z 302, соответствующий кверцетину, также определено вещество со значением R_f 0,41 и молекулярной массой m/z 270, которое представляет собой апигенин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Сравнительный анализ полученных результатов показал, что флавоноидный состав надземной части растения *Urtica dioica* произрастающего в горных районах Республики отличается от данных, представленных в литературе, что по всей вероятности, объясняется различием почвенно-климатических условий произрастания.

Список литературы:

1. Государственная фармакопея СССР. Одиннадцатое издание. МЗ СССР. Вып.2. М.: Медицина, 1990. С. 400.
2. Акопов И.Э. «Важнейшие отечественные лекарственные растения и их применение» Медицина. 1986 год. С. 414-415.
3. Куркин В.А. Фармакогнозия. Учебник для студентов фармацевтических вузов (факультетов). 2-е изд., перераб. и доп. Самара; ООО «Офорт», ГОУ ВПО «Сам ГМУ Росздрав», 2007. С. 1239.
4. Муравьева Д.А., Самылина И.А., Яковлев Г.П. Фармакогнозия. Учебник. М. Медицина, 2002 С. 656
5. Пастушенков Л.В., Пастушенков А.Л., Пастушенков В.Л. Лекарственные растения: использование в народной медицине и быту// Л. Лениздат, 1990 С. 284.
6. Тринеева О.В., Сливкин А.И. Исследование микроэлементного состава листьев крапивы двудомной // Фармация. 2015. Вып. №22 (219).
7. Кирьякова В.О. Фармакогностическое изучение некоторых видов рода *Urtica*, произрастающих на территории Алтайского края.// Вып. 14.04.02 - фармацевтическая химия, фармакогнозия. Пермь-2013. С. 3-14.
8. Балагозян Э.А. Фармакогностическое исследование корневищ с корнями крапивы двудомной (*Urtica dioica*) // Спец. Вып. Самарского государственного медицинского университета. Самара-2017. С.26-27.
9. Ушанова В.М., Лебедева О.И., Репих С.М. Исследование влияния условий произрастания на химический состав крапивы двудомной (*Urtica dioica* L.) // Вып. Химия растительного сырья. 2001. №3. С.98.
10. Федосеева Л.М., Кирьякова В.О. Изучение некоторых фенольных соединений крапивы коноплевой травы, произрастающей на территории Алтайского края// Химия растительного сырья. 2012. Вып. №2. С133-134.

ИЗУЧЕНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ПРОЦЕСС ЭКСТРАКЦИИ АЛКАЛОИДА ЗОНГОРИНА ИЗ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ РАСТЕНИЯ *ACONITUM MONTICOLA*

Жураев Обиджон Тухлиевич

мл. науч. сотр. экспериментально-технологической лаборатории
Института химии растительных веществ Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент,
E-mail: juraevobidjan@gmail.com

Ботиров Рўзали Анварович

д-р философии по техн. наук, мл. науч. сотр. экспериментально-технологической лаборатории
Института химии растительных веществ Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент,

Валиев Нейматжон Валижон ўгли

д-р философии по техн. наук, мл. науч. сотр. экспериментально-технологической лаборатории
Института химии растительных веществ Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент,

Джурсева Лола Турабоевна

канд. хим. наук, доцент кафедры математики, физики и химии Ташкентского Государственного
Аграрного Университета,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: doctor.dusmatova@mail.ru

THE STUDY OF THE FACTORS INFLUENCING THE EXTRACTION PROCESS OF THE SONGORINE ALKALOID FROM THE AERIAL PARTS OF THE PLANT *ACONITUM MONTICOLA*

Obidjon Juraev

junior researcher of the experimental technological laboratory,
Institute of the Chemistry of Plant Substances, Academy of science of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Ro'zali Botirov

doctor of philosophy in technical sciences, junior researcher of the experimental technological laboratory,
Institute of the Chemistry of Plant Substances, Academy of science of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Nematjon Valiev

doctor of philosophy in technical sciences, junior researcher of the experimental technological laboratory,
Institute of the Chemistry of Plant Substances, Academy of science of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Lola Juraeva

PhD, docent of the Department of Mathematics, Physics and Chemistry of the Tashkent State Agrarian University,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В настоящей статье приведены результаты исследований, проведенные по выделению алкалоида зонгорина, являющийся первичным продуктом при производстве субстанции препарата 1-о-бензоилнепиллина гидрохлорида, обладающего выраженным антиаритмическим действием.

Показаны результаты по изучению таких факторов, как степень измельченности сырья, вид экстрагента и ее концентрация, количество извлечений и температура процесса, влияющие на процесс экстрагирования при получении алкалоида зонгорина из надземной части *Aconitum monticola* методом водно-спиртовой экстракции.

ABSTRACT

This article presents the results of studies on the allocation of songorine alkaloid, is the primary product in the manufacture of the drug substance 1-on-benzoylnapelline hydrochloride, which has a marked antiarrhythmic effect.

The results of the study of factors such as the degree of fineness of the raw material, the type of extractant and its concentration, the quantity of extractions and the temperature of the process affecting the extraction process when obtaining the songorine alkaloid from the aboveground part of *Aconitum monticola* by water-alcohol extraction are shown.

Ключевые слова: *Aconitum monticola*, сырье, алкалоид, зонгорин, экстракция, экстрагент, экстракт, технология, температура.

Keywords: *Aconitum monticola*, raw material, alkaloid, songorine, extraction, extracting, extract, technology, temperature.

Фармакологические исследования, проведенные сотрудниками Института химии растительных веществ Академии наук Узбекистана показали, что 1-О-бензолнапеллина гидрохлорид обладает выраженным противоаритмическим действием и значительно превосходит по активности лекарства, используемые в настоящее время. Антиаритмическое действие препарата выделяется быстротой наступления терапевтического эффекта, высокой антифибрилляторной активностью и отсутствием инотропного действия [1].

1-О-бензоилнапеллин не является природным соединением, поэтому его получают модифицированием алкалоида напеллина. Алкалоид напеллин содержится в таких аконитовых растениях, как *Aconitum altaicum*, *Aconitum baicalense*, *Aconitum czekanovskyi*, *Aconitum karakolicum*, *Aconitum soongaricum*, *Aconitum volubile*. В перечисленных выше растениях алкалоид напеллин содержится в минорных количествах, поэтому, они не могут быть использованы в качестве промышленного сырья. В результате исследований выявлено, что напеллин с высоким выходом и можно получить из алкалоида зонгорина, содержащийся в растении *Aconitum monticola*.

Также, выявлена, что алкалоид зонгорин (рис.1) быстро восстанавливает кожную ткань [2].

М.м. 367 г/моль

Рисунок 1. Структурная формула зонгорина

Растение *Aconitum monticola* (борец горный) в своей надземной части содержит несколько алкалоидов, среди которых процентное содержание алкалоида зонгорина является относительно высоким [3]. Содержание зонгорина в растительном сырье колеблется от 0,1% до 0,3% от массы сырья, в зависимости от места произрастания, периода вегетации, условиям сбора и сушки растения.

Нами проведены исследования по разработке технологии производства алкалоида зонгорина из надземной части растения *Aconitum monticola*.

Цель исследований: Разработка технологии выделения алкалоида зонгорина из надземной части растения *Aconitum monticola*, в рамках которой, изучение таких факторов, влияющие на процесс, как: степень измельченности сырья, тип экстрагента и ее концентрация; температура, продолжительность и кратность экстракции.

Подбор эффективного растворителя, для использования в качестве экстрагента. По 0,5 кг сухого растительного сырья, измельченные в размере 5-8 мм, загружали в 8 экстракторов. В экстракторы заливали этанолом разных концентраций, а также, хлороформом (при использовании хлороформа сырье предварительно смачивают щелочным раствором) до образования «зеркала» и оставили настаиваться при комнатной температуре на 8 часов (до отрицательной реакции с кремневольфрамовой кислотой). Полученные экстракты упаривали до 10% объема от первоначальной. С целью извлечения суммы алкалоидов, водно-кубовые остатки подщелачивали до pH 9-10 и экстрагировали хлороформом. Хлороформные извлечения стужали и экстрагировали 5%-ным раствором серной кислоты. Полученные кислотные экстракты подщелачивали до pH 9-10 и экстрагировали хлороформом. Хлороформные экстракты упаривали досуха, получили суммы алкалоидов. Содержание зонгорина в сумме алкалоидов определяли методом хроматоспектрофотометрии. Результаты показаны на таблице 1.

Таблица 1.

Влияние различных растворителей на выход суммы алкалоидов и зонгорина от содержания в сырье

Растворитель	Концентрация, %	Выход суммы алкалоидов от содержания в сырье, %	Выход зонгорина от содержания в сырье, %
Этанол	50	61	58
	60	65	64
	70	79	76
	80	88	87
	90	87	86
Хлороформ		85	83

Как видно из таблицы 1, при использовании 80%-ного водного раствора этилового спирта для экстрагирования растительного сырья, получен алкалоид зонгорин с относительно высоким выходом.

Изучение степени измельченности сырья на выход алкалоидов. По 0,5 кг сухого растительного сырья измельчали на лабораторной мельнице размерами частиц по 2-4 мм, 5-8 мм, 9-12 мм и до 2 мм. В 1-экстрактор загружали неизмельченное (порезанное по 4-5 см) сырье, 2-3-4-5-экстракторы загружали сырье со степенью измельчения 9-12, 5-8, 2-4 и до 2 мм соответственно. Экстракторы заливали 80%-ным этиловым спиртом до образования «зеркала», оставили настаиваться на 8 часов, экстракты сливали. Спиртовые экстракты упаривали до водно-кубового остатка. Извлечение алкалоидов из водно-кубового экстракта и определение количества извлеченного

зонгорина проводили по описанному выше (опыт по подбору экстрагента). Результаты показаны на таблице 2.

Как видно из таблицы 2, при использовании сырья, со степенью измельчения до 2-5 мм, содержание основного алкалоида в экстракте относительно высок. Но при этом, экстракт получается загрязненным механическими примесями, тем самым препятствуя фильтрацию экстракта для последующей обработки. Это предоставляет определенных затруднений для проведения дальнейших технологических процессов. При использовании

неизмельченного сырья выход основного алкалоида остается на низком уровне. Наиболее приемлемый результат получен при использовании сырья размером 2-5 мм.

Таблица 2.

Влияние степени измельчения сырья на выход алкалоида зонгорина

№	Степень измельченности сырья, мм	Выход суммы алкалоидов от содержания в сырье, %	Выход зонгорина от содержания в сырье, %
1	Неизмельченное	65	62
2	9-12	74	70
3	5-8	83	79
4	2-4	92	91
5	до 2	92	89

Влияние температуры на процесс экстракции алкалоида зонгорина.

По 0,5 кг сырья со степенью измельчения 2-5 мм загружали в экстракторы. В экстракторах поддерживали температурные режимы: 1-экстрактор оставили при комнатной температуре, 2-3-4-экстракторы

нагревали по 30-40°C, 40-50°C, 50-60°C соответственно.

При настаивании 8 часов, экстракты сливали. Обрабатывали и проанализированы по описанному выше приведенных опытов. Результаты показаны на таблице 3.

Таблица 3.

Влияние температуры на выход алкалоида зонгорина

№	Температура процесса, °C	Выход суммы алкалоидов от содержания в сырье, %	Выход зонгорина от содержания в сырье, %
1	20-30	94	92
2	30-40	90	90
3	40-50	85	75
4	50-60	80	70

Как видно из табл. 3, влияние изменения температуры на выход алкалоида зонгорина имеет незначительные различия. Кроме того, с повышением температуры экстракт загрязняется примесями других

экстрактивных веществ. Также, для проведения процесса экстракции при высоких температурах требуется дополнительные энергозатраты, тем самым сде-

лав технологию экономически нерентабельным. Исходя из этого, проведение процесса экстракции следует провести при комнатной температуре.

Влияние продолжительности экстракции на выход алкалоида зонгорина. С этой целью по 0,5 кг измельченного сырья (2-5 мм) загружали в экстракторы, заливали 80%-ным раствором этилового спирта. Все опыты проводили при комнатной температуре. Процесс экстракции проводили 1, 2, 3, 4, 5, 6

и 7 часов в экстракторах с соответствующей нумерацией. Экстракты из 7-ми экстракторов обрабатывали, проанализировали. Результаты из 6- и 7- экстракторов практически не отличались, поэтому, эксперимент под 7-номером не стали продолжать. Исходя из результатов анализов установили время первого слива при экстрагировании (таблица 4).

Таблица 4.

Изменение выхода алкалоида зонгорина по истечении времени

Время, час	Выход алкалоида зонгорина от содержания в сырье, %				
	1-контакт фаз	2-контакт фаз	3-контакт фаз	4-контакт фаз	5-контакт фаз
1	21,10 ± 3,0	13,34 ± 2,0	7,62 ± 2,50	4,35 ± 1,50	2,50 ± 1,0
2	32,50 ± 3,0	17,54 ± 2,0	9,48 ± 2,50	5,57 ± 1,50	3,12 ± 1,0
3	37,20 ± 3,0	20,80 ± 2,0	11,20 ± 2,50	6,32 ± 1,50	3,44 ± 1,0
4	42,80 ± 3,0	22,75 ± 2,0	12,56 ± 2,50	6,40 ± 1,50	3,58 ± 1,0
5	46,11 ± 3,0	24,82 ± 2,0	13,10 ± 2,50		
6	47,94 ± 3,0	25,10 ± 2,0			
7	48,10 ± 3,0				

Для определения времени второго слива экстракта проводили эксперимент по нижеследующему: по 0,5 кг сырья к 6 экстракторам загружали сырье, экстрагировали в течении 6 часов. По истечении 6 часов, экстракт сливали, затем в экстракторы заливали свежей порцией 80%-ного раствора этилового спирта. По истечении 1, 2, 3, 4, 5 и 6 часов, экстракты сливали, обрабатывали, проанализировали по отдельности. Исходя из результатов анализов установили время 2-слива экстракта. Далее, в таком порядке установили время 3-, 4-, 5- и 6-сливов.

Выводы: Для достижения высокого выхода алкалоида зонгорина, следует использовать сырье со степенью измельчения 2-5 мм; использование в качестве экстрагента 80%-ным этиловый спирт; провести процесс при комнатной температуре; 5-кратное экстрагирование по 6, 5, 4, 3 и 3 часов при 1-5 контактах фаз соответственно. При соблюдении данных технологических норм, выход алкалоида зонгорина составляет 95% от содержания в сырье.

Список литературы:

1. Шахидоятова Н.Х. фармакологическое исследование антиаритмической активности алкалоидов напеллина и 1-бензоилнапеллина // Дис. на соиск. уч. ст. канд. мед. наук. Ташкент: ИХРВ АН РУз. – 2001. – 107 с.
2. Машковский М.Д. Лекарственные средства: 15-е изд. - М.: ОО «Изд-во Новая Волна», 2008. - 1206 с.
3. Зюзьков Г.Н., Крапивин А.В., Нестерова Ю.В. и др. Механизмы регенераторного действия дитерпеновых алкалоидов аконита байкальского // Бюл. эксперим. биол. и медицины. - 2012 - № 6. - С. 823-827.
4. Natural Compounds. Alkaloids. Plant Sources, Structure and Properties // Under correction Sh.S.Azimova, M.S.Yunusov. -New York.: Springer Sciences + Business Media New York, -2013. -760 p.
5. Садилов А.З. Технология производства алкалоидов протопина, d-β- гидрастина и лаппаконитина // Дис. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Ташкент: ИХРВ АН РУз. – 1983. – 110 с.

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ПЛОДОВ ГРЕЦКОГО ОРЕХА *JUGLANS REGIA*, ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В УСЛОВИЯХ КАРАКАЛПАКИИ

Генжемуратова Гулхан Пердебаевна

канд. хим. наук, старший преподаватель
Каракалпакского Государственного Университета РУз,
Узбекистан, г. Нукус

Танатаров Откир Рашидович

магистрант Каракалпакского Государственного Университета РУз,
Узбекистан, г. Нукус

Хидирова Назира Кудратовна

канд. хим. наук, старший научный сотрудник,
ведущий научный сотрудник института химии растительных веществ АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: nhidirova@yandex.ru

COMPONENT COMPOSITION OF WALNUT FRUITS OF *JUGLANS REGIA*, GROWING IN THE CONDITIONS OF KARAKALPAKIA

Gulxan Genjemuratova

PhD on Chemistry, Senior Lecturer of the Karakalpakiya State University RUz
Uzbekistan, Nukus

Otkir Tanatarov

MSc of Karakalpakiya State University RUz
Uzbekistan, Nukus

Nazira Khidirova

PhD on Chemistry, Senior Researcher,
Institute of the Chemistry of Plant Substances Academy of Science of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Изучен компонентный состав ядра плодов грецкого ореха *Juglans regia*, произрастающего в условиях Каракалпакии. Показано, что масличность грецкого ореха Каракалпакии на 5,97% больше, чем произрастающей в Самаркандской области. Определен жирнокислотный состав масла ядер *Juglans regia*, произрастающего в условиях Каракалпакии. Показано, что содержание суммы насыщенных кислот составляет 12,84%, а ненасыщенных кислот 87,16%.

ABSTRACT

The component composition of the kernel of the fruit of the walnut *Juglans regia*, which grows in conditions of Karakalpakia, has been studied. It is shown that the oil content of Karakalpakia walnut is 5.97% more than that growing in the Samarkand region. The fatty-acid composition of the oil of *Juglans regia* kernels grown in Karakalpakia was determined. It is shown that the content of the sum of saturated acids is 12.84%, and that of unsaturated acids is 87.16%.

Ключевые слова: *Juglans regia*, Juglandaceae, грецкий орех, белки, азот, зольность, масличность, жирнокислотный состав.

Keywords: *Juglans regia*, Juglandaceae, walnut, proteins, nitrogen, ash content, oil content, fatty acid composition.

Введение

Грецкий орех *Juglans regia* семейства *Juglandaceae* широко распространен в горных территориях Узбекистана. Республика Каракалпакстан

расположена в северной части Узбекистана и является зоной экологического бедствия. В связи с высыханием Аральского моря, усилено засоление и деградация почвенного покрова. На территории Каракалпакстана произрастает не менее 444 видов растений,

относящихся к 69 семействам [1]. Один из редко встречающихся растений является грецкий орех *Juglans regia* семейства *Juglandaceae*, естественные места, произрастания которого находятся только в районах, прилегающих к Бостандыку [2], в других местах растение культивируется.

Известно, что ядра плодов грецкого ореха, обладает замечательным вкусовым качеством, высокой питательностью и употребляется в качестве полезного продукта в натуральном виде.

Целью данной работы является изучение химического состава ядер плодов грецкого ореха, произрастающего на территории Республики Каракалпакстан.

Методы и материалы

Плоды грецкого ореха, собирали на территории Республики Каракалпакстан в окрестностях г. Нукуса в октябре 2018г. Плоды сушили, ядра отделяли от скорлупы и подвергали исследованиям. Для сопоставления использовали плоды грецкого ореха, собранных на территории Самаркандской области.

Определение золы проводили путем сжигания навески, содержания белка определяли методом [3,4].

Определение масличности семян проводили по методу [5,6].

Образцы измельченных ядер плодов грецкого ореха в кофемолке тщательно перемешивали шпателем и взвешивали навеску 8-10 г на аналитических весах. Навеску помещали в взвешенный экстракционный патрон из фильтровальной бумаги, сверху него клали небольшой слой ваты, затем края патрона завертывали и помещали его в экстрактор - аппарат Сокслета. К экстрактору присоединяли чистую колбу, предварительно высушенную в течение часа при 100-105°C и взвешенную после охлаждения в эксикаторе. Через водяной холодильник при помощи маленькой воронки наливали в экстрактор необходимое количество предварительно перегнанного экстракционного бензина (фракция 75-80°C).

Экстракцию масла вели в течение 20-22 часов. Пробу на полноту экстракции производили через 12 ч путем проверки капли экстракта на фильтровальной бумаге по отсутствию жирного пятна после высыхания на ней экстракта. После полного извлечения масла приемную колбу с экстрактом масла отсоединяли, и бензин отгоняли на роторном испарителе. Остатки бензина удаляли высушиванием масла в сушильном шкафу при температуре 100-105 °C до постоянного веса.

Первое взвешивание производили через 1 час сушки, последующие - через каждые 30мин. Сушку

считали законченной, если разница между двумя последними взвешиваниями составляла 0,0002-0,0004 г.

Содержание масла в семенах в % (X) вычисляли по формуле:

$$X = \frac{(P_1 - P_2) \cdot 100}{P},$$

где, P₁ - вес колбы с маслом, в г,

P₂ - вес пустой колбы, в г,

P - навеска семян, в г.

Для определения состава жирных кислот образец масла гидролизвали 10%-ным метанольным раствором КОН в соотношении образец: раствор 1:10, при кипячении на водяной бане в течение 1 часа. Полученные мыла разлагали 50% водным раствором H₂SO₄. Жирные кислоты экстрагировали трижды диэтиловым эфиром. Далее эфирные вытяжки промывали дистиллированной водой до нейтральной среды, сушили над сульфатом натрия, затем эфир отгоняли. Жирные кислоты метилировали свежеприготовленным диазометаном. Очистку полученных метиловых эфиров проводили в тонком слое силикагеля в системе растворителей гексан: диэтиловый эфир 4:1, зону МЭ проявили в парах J₂ и метиловые эфиры десорбировали с силикагеля хлороформом. После удаления хлороформа МЭ растворяли в гексане и анализировали на приборе *Agilent Technologies* 6890 N с пламенно-ионизационным детектором, используя капиллярную колонку длиной 30м с внутренним диаметром 0.32мм с нанесенной фазой HP-5 при температуре от 150 до 270 °C. Газ-носитель – гелий.

Обсуждение результатов

Известно, что химический состав ядра плодов грецкого ореха содержат жиры (до 60—76 %), белки (до 21 %), углеводы (до 7 %), каротиноиды, витамины Е, К и Р в зависимости от места произрастания [7]. Поэтому представляло интерес изучить компонентный состав ядра плодов грецкого ореха произрастающего на территории Каракалпакстана.

Определение содержания белка показали, что в ядрах плода грецкого ореха произрастающий в Саракандской области содержатся 18.8%, когда это значение в втором варианте составляет 17.8%. А содержание азота соответственно меньше во втором варианте. Это показывает, что засоление почвы способствует уменьшению накопления белков в ядрах ореха, хотя это уровень в норме.

Таблица 1.

Содержание белка и азота в ядрах плода *Juglans regia* произрастающего на территориях Каракалпакстана

Место произрастания	Зольность, %	Белки, %	Азот, %
Самаркандская обл.	2.4	18.8	3.01
Каракалпакстанская Автономная Республика	2.1	17.8	2.85

Далее с целью изучению масличности измельченные ядра плодов грецкого ореха экстрагировали

экстракционным бензином в аппарате Сокслета в течение 20-22 часов. После извлечения масла растворитель отгоняли на роторном испарителе. Полученные данные приведены в табл. 2

Таблица 2.

Сравнительная маслячность ядра плодов *Juglans regia*, %

№	Место произрастание	Влажность, %	Масличность при факт. влажности, %	Масличность на а.с.в., %
1.	Самаркандская обл.	4,02	60,48	63,01
2.	Каракалпакстанская Автономная Республика	4,04	66,20	68,98

Приведенные данные показывают, что маслячность в ядрах ореха, произрастающего на территории Каракалпакстана больше на 5,97%. В связи с этим изучен жирнокислотный состав выделенного масла из ядра грецкого ореха. Для определения состава жирных кислот образец масла подвергали щелочному гидролизу. Жирные кислоты метилировали диазометаном. Очистку полученных метиловых эфиров

(МЭ) проводили в тонком слое силикагеля в системе растворителей гексан: диэтиловый эфир 4:1. МЭ жирных кислот растворяли в гексане и анализировали на приборе *Agilent Technologies* 6890 N с пламенно-ионизационным детектором. Полученные данные приведены в табл.3.

Таблица 3.

Жирнокислотный состав исследуемых образцов ядра плодов *Juglans regia*, % от массы кислот

Кислота	Образцы	
	Самаркандская обл.	Каракалпакстанская АР
Миристиновая 14:0	-	0,06
Пальмитиновая 16:0	5,96	8,92
Пальмитолеиновая 16:1	0,08	0,1
Маргариновая 17:0	0,07	0,07
Стеариновая 18:0	3,33	3,67
Олеиновая + Линоленовая 18:1 + 18:3	26,98	29,56
Линолевая 18:2	63,20	57,34
Арахидиновая 20:0	0,11	0,12
Эйкозеновая 20:1	0,27	0,16
Σ насыщенных ЖК	9,47	12,84
Σ ненасыщенных ЖК	90,53	87,16

Известно, что в составе масла грецкого ореха произрастающего в других регионах обнаружены как насыщенные, так и ненасыщенные кислоты [7,8].

Полученные данные таблицы 3 показывают, что по качественному составу жирных кислот они почти не отличаются, хотя во втором образце имеется незначительное количество 14:0 кислоты. В обоих образцах доминирует 18:2, 18:1, 18:3 и 16:0 кислоты, хотя доля омега-3- во втором образце больше, а доля омега-6 ненасыщенных и общая сумма ненасыщенных жирных кислот больше в первом образце.

Выводы:

1. Изучено содержание белка, азота ядер плодов *Juglans regia*, произрастающего на территории Каракалпакстана, по содержанию белка который

уступает ореху произрастающего Самаркандской области.

2. В результате изучения маслячности ядра плодов *Juglans regia*, произрастающей на территориях Каракалпакстана, показано, что по маслячности он доминирует. Изучением жирнокислотного состава масла показано, что в образце грецкого ореха, собранного в Каракалпакской автономной республике на 3,37% сумма насыщенных жирных кислот больше, а сумма ненасыщенных жирных кислот на столько же меньше.

3. Выявлено, что белковый и жирно-кислотный состав грецкого ореха, произрастающий на засоленной почве Каракалпакии находится в пределах нормы.

Список литературы:

1. Шербаев Б.Ш. Флора и растительность Каракалпакии. - Нукус: Каракалпакстан, 1988. - 304 с.

2. Кайимов А. Дендрология. – Ташкент: “ILM-ZIYO”, 2008. – 180 б.
3. Кретович В.Л. Биохимия зерна и продуктов его переработки” М.: Колос. 1989, - 368 с.
4. Ермаков А.И., Арасимович В.В. Методы биохимического исследования растений. М.: Агропромиздат. 1982.
5. Липиды и липофильные компоненты надземной части *Daucus sativus* / Ульченко Н.Т., Беккер Н.П., Глушенкова А.И. // Химия природ. соедин. -2000. №6.-С. 456-458.
6. Хромато-масс-спектрометрическое исследование ненасыщенных жирных кислот масла семян *Carthamus tinctorius* / Ульченко Н.Т., Гусакова С.Д., Хидоятова Ш.К. // Химия природ.соедин. -2013.№1.-78-80.
7. Химический состав плодов грецкого ореха. <http://www.activestudy.info/ximicheskij-sostav-plodov-greckogo-orexa/> © Зооинженерный факультет МСХА.
8. Лекарственные свойства сельскохозяйственных растений / под ред. Борисова М.И. — Мн.: Ураджай, 1974. — С. 244. — 336 с.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ ОБЖИГЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Сидикова Тахира Далиевна

канд. техн. наук, доц. кафедры естественных наук,
Ташкентский институт по проектированию, строительству и эксплуатации автомобильных дорог,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: Taxira-dalievna@mail.ru

SOLID PHASE REACTIONS DURING CERAMIC MATERIALS OBTAINED
BY USING INDUSTRIAL WASTE

Taxira Sidikova

Candidate of technical sciences, Associate professor the department of «Natural science»
of Tashkent Institute of design, construction and maintenance of automobile roads,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Приведены обобщенные данные по синтезу керамических материалов на основе флотоотходов. Установлено, что исследуемый материал отходов МОФ может быть использован в качестве основного сырья для новых структур керамических материалов. В частности, разработаны оптимальные структуры керамики для облицовочных плиток и получения технологических параметров из спеченных материалов на основе композиции «Каолин-шамот Алмалыкской медно-обогатительной фабрики (МОФ)». Определены физико-химические свойства спеченных образцов. Полученные результаты позволяют расширить сырьевую базу керамического производства, а также решить вопрос утилизации производственных отходов при снижении стоимости конечного продукта.

ABSTRACT

The generalized data on the synthesis of ceramic materials are presented based on float waste. It is established that investigated waste material МОФ can be used as the basic raw material for the new structures of ceramic materials. In particular, optimum structures of the ceramic are developed for facing tiles and technological parameters receptions of sintered materials on the basis of a composition "Kaolin- chamotte- МОФ". The physicochemical properties of the sintered samples were determined. The obtained results allow expanding the raw material base of ceramic production, as well as solving the issue of recycling industrial waste while reducing the cost of the final product.

Ключевые слова: керамические материалы, спекание, физико-химические свойства, микроструктура.

Keywords: ceramic materials, sintering, physicochemical properties, microstructure.

Одной из самых обсуждаемых тем первых месяцев 2019 года были вопросы о переработке отходов [1; 5; 6; 11; 15].

Каждый год в государствах – членах Европейского союза (ЕС) производится более 2 млрд т отходов, в том числе опасных, и эта цифра неуклонно растет. Ситуация выглядит еще более тревожно в странах ВЕКЦА (Восточная Европа, Кавказ и Центральная Азия). За длительный период в промышленных районах Республики Узбекистан накоплены огромные количества производственных отходов. К ним ежегодно добавляется соответственно 25 млн м³ вскрышных пород, 42 млн тонн отходов обогащения и 300 тыс. тонн шлаков металлургических предприятий. Согласно имеющимся данным, в большинстве

стран крупнейшая доля отходов, получаемых в результате экономической деятельности, приходится на сектор «Горнодобывающая промышленность и разработка карьеров», «Обогатительные предприятия» [9].

Природные ресурсы составляют основу глобальных и национальных систем экономического производства и лежат в основе качества нашей жизни, так как они необходимы для производства товаров и услуг для удовлетворения потребностей человека. Улучшение эффективности ресурса означает производство повышения качества жизни при меньшем потреблении ресурсов и снижения воздействия на окружающую среду. Понятие эффективности ресурса свя-

зано с более широкой концепцией устойчивого развития, которое может восприниматься как желаемый результат для достижения.

Разнообразие вторичных сырьевых ресурсов по химическому и минералогическому составу подчас не уступает добываемому из недр земли сырью, а иногда по технологической кондиции превосходит его, что требует высококвалифицированного подхода к применению инструментальных средств анализа, обеспечивающего должное качество аналитической оценки и эффективности использования этих ресурсов в строительстве.

Отходы флотации медных руд некоторых горно-обогатительных предприятий по своему химическому составу близки к глинистому сырью и являются одним из наиболее дешевых компонентов керамических масс.

Изучение литературных данных и накопленный опыт по использованию различных отходов производства показывают техническую возможность и экономическую целесообразность применения различных видов промышленных отходов для изготовления керамических материалов [2; 7].

Современная технология производства огнеупорных, керамических, вяжущих, оксидных и ряда других материалов в подавляющем большинстве случаев основана на несложных физико-химических процессах, протекающих в многокомпонентных композициях при высоких температурах. Эти процессы, как известно, состоят из твердофазных превращений, таких как дегидратация и диссоциация, полиморфные превращения, разложение и химические

взаимодействия соединений, сопровождающихся образованием новых фаз [9]. При этом наряду с реакциями в твердых фазах основным процессом при термической обработке порошковых веществ является спекание, обеспечивающее формирование структуры изделий с необходимой плотностью и другими физическими свойствами.

В результате спекания керамический материал (сырец), подвергнутый термической обработке, превращается из конгломерата частиц, слабо связанных между собой преимущественно силами трения и адгезии, в единое твердое тело, скрепленное вновь возникшими прочными связями межатомными силами, действующими в кристаллической решетке, в стекло-видном веществе и пограничных слоях.

Широко применяемым в настоящее время методом получения спеченных керамических материалов является термическая обработка смеси оксидов и природных сырьевых материалов заданного химического состава по определенному термическому режиму, обеспечивающему высокую плотность и прочность спеченных образцов.

Обоснование возможности регулирования процессов структурообразования в алюмосиликатных системах играет определенную роль при получении изделий с высокими физико-механическими свойствами. Исследование структурообразования при спекании глинистофлотоотходных систем различного химико-минералогического состава в последнее время получило значительное развитие [8]. В связи с этим проведены исследования твердофазных превращений и свойств спеченных материалов в композиции «каолин – шамот – флотоотход МОФ».

Таблица 1.

Химический состав исходных материалов, масс. %

Исходные материалы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	п.п.п.	Сумма
Ангренский каолин обогатенный	62,36	23,44	1,26	0,20	1,84	0,1	0,6	0,24	9,96	100
Флотоотходы (МОФ)	63,88	12,34	5,82	1,54	2,81	1,66	5,80	1,88	4,27	100
Шамот	65,89	29,39	0,83	0,58	1,64	0,48	1,19	-	-	100

Нами изучены твердофазные реакции этой композиции с целью выяснения возможности получения керамических плиток для пола.

С целью разработки способа утилизации флотоотходов Алмалыкской меднообогатительной фабрики (МОФ) и возможности получения плиток для пола на основе ангренинских каолиновых глин изготовили серию образцов на их основе. Исходным сырьем послужили ангренинские каолиновые глины, шамот в качестве отощающего компонента и флотоотходы МОФ.

Результаты исследования химико-минералогического состава изучаемых проб с добавкой флотоотхода показали, что в их составе содержится 13-14% флюсующих компонентов (более 8,0% Fe₂O₃ и RO, R₂O ≈ 5,5), позволяющих использовать их в качестве плавня.

В научной литературе указано, с одной стороны, нежелательное содержание в сырье больших количеств оксидов железа в связи с его окрашивающим действием, а с другой, отмечается сильное флюсующее действие окиси железа на спекаемость керамических масс. Однако механизм интенсификации спекания с участием высокожелезистых отходов не раскрыт. Необходимо также учитывать, что использование некондиционного сырья в настоящее время неизбежно. Следует отметить, что высокожелезистые добавки способствуют окрашиванию керамического черепка и снижению расхода дорогих пигментов.

Особенности химического состава, технологических свойств и термического превращения флотоотходов показали, что отходы можно утилизировать в качестве основного компонента исходных шихт взамен полевошпатовых концентратов.

Таблица 2.

Состав и свойства образцов, спеченных при различных температурах

Номер образца	Содержание компонентов, %			Огневая усадка,%				Водопоглощение,%			
	Каолин	МОФ	Шамот	Температура обжига, °С							
				950	1000	1050	1100	950	1000	1050	1100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	50	40	10	2,5	2,8	2,9	4,2	19,2	16,1	12,3	7,5
2	30	55	15	2,25	2,5	2,8	4,8	20,5	17,2	12,7	7,6
3	35	60	5	2,8	3,0	3,4	4,8	18,7	15,9	12,0	7,3
4	10	70	20	2,9	3,2	4,5	5,5	14,4	9,2	10,6	6,6
5	11	74	15	2,7	3,6	3,8	5,1	10,2	6,5	5,2	3,0
6	20	76	4	2,9	3,5	3,7	4,85	10,1	6,0	4,4	2,2
7	10	80	10	3,0	4,0	вспуч.	вспуч.	9,8	10,6	вспуч.	вспуч.

Спекание приготовленных составов масс с различными соотношениями ингредиентов (рис. 1) осуществляли в интервале температур 900-1100°С с температурным интервалом 50°С. Затем определяли физико-механические (табл. 2) и химико-минералогические характеристики.

На основе экспериментальных исследований доказано, что образцы, содержащие более 60% флотоотхода в исходной смеси, имеют большие показатели усадки по сравнению с образцами, содержащими 40-55% (табл. 2).

Рисунок 1. Состав исследуемых масс в композиции «каолин – шамот – МОФ»

Определение водопоглощения обожженных образцов показало, что по мере повышения температуры обжига пористость постепенно уменьшается и при температуре 1050-1100°С, в зависимости от содержания флотоотхода, колеблется в пределах 7,4-12,3 и 2,9-3,0%. В случае когда содержание флотоотхода достигает 74-76 масс.% при температуре обжига 1100°С, образцы обладают минимальным водопоглощением, равным 2,2-3,0% (составы 5 и 6). Полученные данные свидетельствуют о том, что в керамической массе, состоящей из 11-12% флотоотхода, твердофазные процессы протекают наиболее интенсивно, вследствие чего спеченные образцы характеризуются высокой плотностью – 2700-2720 кг/м³. При спекании образцов в интервале температур 1050-1100°С, содержащих 80% флотоотхода, наблюдали вспучивание, что приводит к ухудшению некоторых физико-механических свойств спеченных образцов. Например, резкому повышению усадочных деформаций и водопоглощению (табл. 2).

Наблюдаемые изменения зависимости физико-химических свойств от состава исследуемых керамических масс (табл. 2) показывают, что оптимальной температурой для формирования спеченной структуры является 1100°С, выше которой благодаря увеличению содержания жидкой фазы быстро развиваются деформационные процессы и вспучивание образцов.

Таблица 2.

Физико-химические свойства опытных образцов

Номер образца	Предел прочности образцов (1050 °С) МПа при		Предел прочности образцов (1100°С) МПа при		Температура плавления, Т°С	Плотность кг/м³	ТКЛР 10 ⁻⁷ ×градус ⁻¹	Истирание
	изгибе	сжатии	изгибе	сжатии				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	11,89	44,7	14,94	46,3	1360	2100	50,1	0,18
2	11,6	40,5	15,46	50,2	1340	2200	52,5	0,18
3	10,16	38,2	16,07	50,6	1320	2210	54,9	0,16
4	26,23	88,6	29,34	99,3	1260	2300	57,2	0,16
5	22,50	74,6	26,9	91,2	1250	2720	57,8	0,12
6	25,72	86,7	27,24	92,4	1240	2720	58,2	0,10
7	11,1	59,63	10,0	52,7	1240	Вспучив.	60,2	0,16

В зависимости от состава, толщины слоя и равномерности распределения стеклофазы образцы упрочняются за счет тонкой структуры и поликристаллических минералов.

Это подтверждается результатами экспериментальной оценки прочностных показателей при сжатии и изгибе

Рисунок 2. Зависимость свойств спеченных образцов от изменения температуры обжига:

- Водопоглощение, %
- Предел прочности при изгибе МПа
- △ Огневая усадка, %

Установлено, что прочность исследуемых образцов при температуре обжига 950°C имеет небольшое изменение в сторону увеличения. Начиная с температуры выше 950°C, прочность исследуемых образцов

возрастает и при температуре 1100°C достигает максимума (табл. 1, 2; рис. 3).

Рисунок 3. Зависимость свойств спеченных образцов от изменения температуры обжига:

- * Водопоглощение, %;
- Предел прочности при изгибе МПа;
- Огневая усадка, %

Резкий рост прочности и плотности образцов в области температур интенсивного спекания, очевидно, обусловлен упрочняющим эффектом стеклофазы.

Изложенного выше следует, что наилучшими физико-механическими и технологическими свойствами обладают образцы масс № 5, № 6.

Методами ДТА, рентгенофазового и микроскопического анализов, ИК-спектроскопии изучены твердофазные взаимодействия в системе «каолин – шамот – МОФ».

Изучение процесса формирования структуры керамических материалов, синтезированных на основе МОФ, проводилось петрографическим анализом

прозрачных и полированных шлифов, изготовленных из опытных образцов, обожженных при температурах 1100-1150°C [5; 6; 11].

Электронномикроскопическое исследование структуры всех керамических образцов проводили в

идентичных условиях. Реплика угольная самооттененная при 35-40°. Электронномикроскопические снимки подтверждают результаты ДТА и рентгенофазового анализа (рис. 4-5).

Рисунок 4. Микроструктура образца № 1, обожженного при 1100°C. Увеличение (× 600)

Полученные данные свидетельствуют о сложном характере твердофазных реакций, сопровождающихся образованием в продуктах обжига муллита,

Рисунок 5. Микроструктура образца № 5, обожженного при 1100°C. Увеличение (× 600)

гематита, кварца, кристобалита, а также стеклофазы, заполняющей пористую структуру указанных соединений.

Рисунок 6. Микроструктура образца № 1, обожженного при 1100°C. Увеличение (× 4000)

Выявлены температурные интервалы спекания и взаимосвязь физико-химических свойств спеченных образцов. В результате определения фазовых превращений в широком диапазоне температур керамических масс установлено образование призматического анортита и таблитчатого волластонита.

В керамических образцах, содержащих 74-76% флотоотходов МОФ, спеченных при температуре 1100-1150°C, выявлено образование кристаллической фазы игольчатого муллита, скаленоэдрического гематита и чешуйчатого кристобалита.

Установлены особенности процесса спекания керамических масс в изученной композиции и пока-

Рисунок 7. Микроструктура образца № 1, обожженного при 1100°C. Увеличение (× 3000)

заны различия в характере их спекания, обусловленные различным видом и содержанием флотоотхода МОФ. Определены такие физико-химические свойства спеченных образцов, как плотность, прочность, термический коэффициент линейного расширения, в зависимости от их фазового состава и микроструктуры.

Таким образом, выявленные закономерности свойств изученных опытных образцов предоставляют возможность разработки новых составов керамических плиток для полов и других керамических строительных материалов на основе системы «каолиновые глины Ангренского месторождения – шамот – флотоотходы МОФ».

Список литературы:

1. Кабинетное исследование по оценке потенциала стран Восточной Европы, Кавказа и Центральной Азии в области разработки статистических данных для измерения устойчивого развития и экологической устойчивости по линии Счета развития Организации Объединенных Наций (СРООН) Женева 13.04.2012 // Unesco [Электронный ресурс] — Режим доступа: http://www.unesco.org/fileadmin/DAM/stats/documents/ece/ces/ge.33/2013/mtg4/Desk_study_RU.pdf (дата обращения: 07.04.2019).

2. Лемешев В.Г., Петров С.В., Лемешев О.В. Утилизация техногенных продуктов в производстве керамических строительных материалов // Стекло и керамика. – 2001. – № 3. – С. 17-20.
3. Материалы конференции «Экологическая безопасность и бизнес» в Москве 31 января 2019 г. © ФГБУ «Институт глобального климата и экологии имени академика Ю.А. Израэля», 2019. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.facebook.com/> (дата обращения: 07.04.2019).
4. Материалы международной конференции «Seymartec Промышленные выбросы. Отходы и вторичные ресурсы-2019» Челябинск 28.02. 2019. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://seymartec.ru/calendar.html> (дата обращения: 07.04.2019).
5. Методы электронной микроскопии минералов / Г.С. Грицаенко и др. – М.: Наука, 1969. – 308 с.
6. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Изд. физ.-мат. лит., 1961. – 63 с.
7. Мухамеджанова М.Т., Иркаходжаева А.П. Керамические массы с отходами цветной металлургии // Стекло и керамика. – 1994. – № 5-6. – С. 41-43.
8. Мухамеджанова М.Т., Иркаходжаева А.П., Сидикова Т.Д. Керамическая масса для пола // Патент РУз, № 5705, 1998.
9. Сидикова Т.Д. Производство строительной керамики из отходов производства // Строительство: новые технологии – новое оборудование. 2010. – № 12. – С. 34-36.
10. Сидикова Т.Д. Технология получения стекла и стеклокристаллических материалов с применением отходов производства // Universum: химия и биология. – 2018. – № 4 (46). – С. 13-16.
11. Толкачев С.С. Таблицы межплоскостных расстояний – Л.: Химия, 1968. – 131 с.
12. Proceedings of the 2019 Energy from Waste Conference in London, one of the most important UK conferences dedicated to the waste and energy market and technology monitoring. United Kingdom – 27.02.2019. Available at: <https://> (accessed 07 April 2019).
13. Stolboushkin A.Yu., Ivanov A.I., Fomina O.A. Use of Coal-Mining and Processing Wastes in Production of Bricks and Fuel for Their Burning/ International Conference on Industrial Engineering, ICIE 2016. Available at: <https://WWW.Elsevier.com/locate/Procedia> Engineering 150 (2016) 1496 – 1502 (accessed 07 April 2019).
14. Storozhenko G.I., Stolboushkin A.Yu., Mishin A.P. Prospects of domestic production of ceramic bricks based on waste coal. Building Materials. 2013. No. 4. P. 57-61.
15. The World Conference on Waste Management (WCWM 2019) «Towards a Sustainable future through strategic waste management» 7-8 March 2019 Colombo, Sri Lanka. Available at: <https://wastemanagementconferences.com/registration-fees/> (accessed 07 April 2019).

ПРОТИВОГОЛОЛЕДНЫЙ ПРЕПАРАТ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

*Васина Светлана Михайловна**доцент, химический факультет, Самаркандский государственный университет,
Узбекистан, г. Самарканд
E-mail: vasinas2003@mail.ru*

ANTI-ICING AGENT BASED ON INDUSTRIAL WASTE.

*Svetlana M. Vasina**Associate Professor, Department of Chemistry, Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand*

АННОТАЦИЯ

Разработан метод получения нового противогололедного препарата на основе модифицированного хлористого кальция с использованием осадков, образующихся при нейтрализации отработанных травильных растворов. Изучены фазовые превращения полученного противогололедного препарата и определен его химический состав. Изучена плавящая способность препарата и показана зависимость скорости коррозии от концентрации противогололедного препарата. Методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых изучено поведение стали в суспензиях противогололедного препарата.

ABSTRACT

A method has been developed for the preparation of an anti-icing agent based on modified calcium chloride using precipitation formed during the neutralization of spent pickling solutions. Phase transformations of the anti-icing agent obtained were studied and its chemical composition was determined. Investigated the melting ability of the formulation was shown. The dependence of the corrosion rate on the concentration of the anti-icing agent. By removing the polarization curves, the behavior of steel in suspensions of the anti-icing agent has been studied.

Ключевые слова: хлористый кальций, противогололедный препарат, травильный раствор, термографический анализ, теплота растворения, плавящая способность, коррозия.

Keywords: calcium chloride, anti-icing composition, pickling solution, thermographic analysis, heat of dissolution, melting ability, corrosion.

Введение

Использование противогололедных реагентов на сегодняшний день является наиболее эффективным способом быстро избавиться от зимнего гололеда и различных видов обледенения [1]. Совершенствование формулы противогололедных реагентов, повышая уровень их полезного действия и экологической безопасности, является весьма актуальной задачей.

Особой популярностью пользуются противогололедные реагенты, в основе которых лежит разрушительное действие на структуру льда путем его плавления [2;3;4], и возможность их использования в экстремально низких температурных режимах. Наиболее эффективными из них являются реагенты на основе хлористого кальция, отличающиеся незначительным воздействием на окружающую среду [5;6;7].

Целью данной работы является изучение возможности применения солянокислых травильных растворов для получения противогололедного препарата и обоснование его применения для борьбы с гололедом.

Экспериментальная часть

Для получения противогололедного препарата использован отработанный солянокислый травильный раствор, применяемый для изготовления радио-технических изделий.

Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе Q – 1500 системы Паулик-Паулик-Эрдеи [8]. Образцы нагревали на воздухе при атмосферном давлении в открытых платиновых тиглях со скоростью со скоростью 5 град/мин с навеской 100 мг при чувствительности гальванометров Т-900, ТТ100, ДТГ-1/10, ДТА -1/10. В качестве эталона использовали оксид алюминия, предварительно прокаленный при температуре 1000 С⁰, термopара Pt-Rh [9].

Коррозионную активность препарата изучали с использованием потенциостата ПИ-50-1 электрохимическим способом, путем снятия потенциодинамических кривых поляризации в анодной области потенциалов электрода, представляющего собой пластину из стали марки 3 в суспензии противогололедного препарата. Полученные результаты сравнивали с таковыми при контакте такого же электрода с модельными растворами хлорида кальция с известными концентрациями.

Результаты и обсуждение

Основными методами обезвреживания травильных растворов является нейтрализация щелочными реагентами. Однако данный метод нейтрализации характеризуется образованием больших объемов не утилизирующихся в большинстве случаев и содержащих ценные компоненты осадков, выделение и хранение которых представляет серьезные трудности и приводит к загрязнению окружающей среды [2;7].

Для получения противогололедного препарата нами разработан способ нейтрализации отработанного травильного раствора, не требующий дополнительных капиталовложений для строительства осадительных установок и шламонакопителей. Для этого предлагается проводить нейтрализацию солянокис-

лого травильного раствора с использованием мраморной пыли. Образующаяся при этом пульпа, содержащая, в основном, хлорид кальция и гидроксид железа (III), после выпарки и обжига может использоваться в качестве противогололедного препарата [10;11].

Отработанный травильный раствор (ОТР), используемый нами в процессе получения противогололедного препарата, в своем составе содержал (% масс.): FeCl_3 – 37,1; CuCl_2 – 1,30; HCl – 1,1; FeCl_2 – 1,8; органические примеси – 0,09.

После нейтрализации ОТР мраморной пылью, обычно проводимой при 20°C, высушивания и прокаливании с целью удаления общей кристаллизационной влаги, препарат измельчали в шаровой мельнице.

Определен химический состав препаратов, полученных из ОТР и модельных композиций (таб.1)

Таблица 1.

Химический состав противогололедных препаратов

№	Условия получения противогололедного препарата	Состав, % масс.							
		Fe_2O_3	CaO	CuO	MgO	CO_2	Cl^-	H_2O	н.о.
1.	ОТР + мраморная пыль + $\text{Ca}(\text{OH})_2$	22,76	37,99	1,40	0,42	6,68	30,31	0,96	1,16
2.	ОТР + CaCO_3 + $\text{Ca}(\text{OH})_2$	23,49	38,09	1,45	-	5,51	31,27	0,93	-
3.	Раствор FeCl_3 + мраморная пыль + $\text{Ca}(\text{OH})_2$	23,93	37,07	-	0,45	4,68	31,47	1,08	1,27
4.	Раствор FeCl_3 + CaCO_3 + $\text{Ca}(\text{OH})_2$	24,19	38,30	-	-	4,26	32,21	1,0	-

Некоторые различия в химическом составе готового препарата можно объяснить наличием примесей в ОТР, которые оказывают влияние на процесс нейтрализации.

Для определения оптимальной температуры прокаливании и изучения фазовых превращений препарата проведен термографический анализ.

На рисунке 1 приведена дериватограмма полученного противогололедного препарата. На ДТА в интервале 40-300 С° фиксируется глубокий эндоэффект, который связан, по-видимому, с дегидратацией хлорида кальция и частично хлорида магния. Потеря массы начинается при температуре 27- 37С° и составляет к концу эффекта 15,5 – 21,8 %. Эндотермические эффекты в области 340-590С° связаны с дегидратацией гидроксидов железа (III) и кальция [11]. Эндотермические эффекты с минимумом при 665-1759С° и 1995-2025С° обусловлены плавлением продуктов дегидратации и разложения CaCO_3 с выделением CO_2 и образованием CaO . Таким образом, на основании термографического анализа установлено, что оптимальная температура прокаливании препарата – 300-350 С°.

Химический состав полученного противогололедного препарата имеет следующий состав (% масс) : Fe_2O_3 - 22,76; CaO -37,99; CuO -1,40; MgO – 0,42; CO_2 - 6,68; Cl^- - 30,31; H_2O - 0,96; н.о.-1,16.

Рисунок 1. Дериватограмма противогололедного препарата, полученного из отработанного травильного раствора (нейтрализатор мраморная пыль)

Поскольку в предлагаемом противогололедном препарате помимо хлористого кальция могут содержаться и другие компоненты, то представляет практический интерес определения суммарной теплоты, выделяющейся при взаимодействии препарата со льдом.

Установлено, что теплота, выделяющаяся при взаимодействии 5 г препарата со льдом, составляет – 0,646 кДж /г при изменении температуры 1,72 градуса. Как видно, $\Delta H < 0$, т.е. процесс взаимодействия

препарата со льдом носит экзотермический характер. Выполненные исследования показывают, что теплота, выделяющаяся при взаимодействии препарата со льдом, близка по своей величине к теплоте растворения безводного хлорида кальция (– 0,677 кДж /г) [12].

Эффективность применения противогололедных химических веществ зависит от их плавящей способности, проявляющейся при взаимодействии системы вещество-лед.

Рисунок 2. Плавящая способность противогололедного препарата и хлорида кальция

а - при температуре 0 С° •- противогололедный препарат

*б - при температуре - 5 С° *-хлорид кальция*

Экспериментально установлено, что наиболее интенсивно лед плавится в течение первого часа и составляет около 70% льда. Исследования показали, что с уменьшением температуры плавящая способность препарата уменьшается. Так, при изменении температуры всего на 1 градус, плавящая способность уменьшается на 20 %. Аналогичная зависимость наблюдается и для модельного раствора хлорида кальция.

Химические материалы, применяемые для борьбы с зимней скользкостью дорожных покрытий, попадая в виде мельчайших частиц или брызг на металлические поверхности автомобилей, проезжающих по дороге, создают пленку активного электролита, под влиянием которой металл начинает корродировать [13;14;15]. Наиболее распространенным видом коррозии металлов является электрохимическая коррозия, когда металл рассматривается как совокупность огромного количества микрогальванических элементов, в которых посторонняя примесь, всегда

содержащаяся в металле, является катодом, а анодом – сам металл.

Такой вид коррозии усугубляется в присутствии кислорода, растворенного в пленке раствора, покрывающего поверхность металла. При этом на катодных участках поверхности металлического образца происходит процесс образования гидроксид-ионов, а на анодных ионов Fe(II). Последующее взаимодействие этих ионов в присутствии кислорода приводит к образованию гидроксида железа (III).

Учитывая то, что основным недостатком применяемых противогололедных препаратов является их коррозионная активность в отношении металлических частей автомобилей, была исследована скорость коррозии металла марки Ст.3. в суспензии полученного противогололедного препарата.

На рис.3 представлены зависимости скорости коррозии стали от концентрации раствора противогололедного препарата и модельного раствора с одинаковыми концентрациями CaCl₂.

Рисунок 3. Зависимость скорости коррозии стали от концентрации раствора противогололедного препарата (1) и хлорида кальция (2) с одинаковым содержанием CaCl_2 .

В таблице 2 показана зависимость скорости коррозии и pH суспензии от концентрации противогололедного препарата.

Таблица 2.

Влияние концентрации противогололедного препарата на скорость коррозии (Ст. 3)

Концентрация препарата по сод. в растворе CaCl_2 , % масс.	Скорость коррозии, мг/см²·сут	pH	
		до коррозии	После коррозии
5	0,21	10,50	10,20
10	0,25	10,25	9,95
15	0,36	9,75	9,40
20	0,42	9,45	9,15
25	0,30	8,85	8,35
30	0,24	7,25	7,00

Как следует из данных, представленных в таблице 2, с увеличением концентрации препарата с 5 до 20% скорость коррозии увеличивается в 2 раза, дальнейшее увеличение концентрации приводит к уменьшению коррозии. Наличие максимума на кривой объясняется тем, что с повышением концентрации возрастает удельная электропроводность раствора и активизируется анодный процесс. Однако, при этом уменьшается растворимость кислорода, что приводит к снижению скорости коррозии. Последний фактор определяет скорость коррозии на нисходящем участке кривой (см. рис.3). Наряду с вышеуказанными факторами на скорость коррозии влияет pH раствора, поскольку известно, что при значениях pH меньше 4,0 скорость коррозии увеличивается. При средних значениях pH 4-9 она мало зависит от величины pH. В щелочных областях pH 9,5 наблюдается падение скорости коррозии. Данная зависимость объясняется образованием нерастворимых продуктов коррозии железа – гидратов закиси и окиси железа, обладающих хорошим сцеплением металла и

защищающих его от коррозии. Вероятно, этим фактором объясняется то, что коррозия железа (Ст.3) в суспензии полученного противогололедного препарата в 5-10 раз меньше, чем в растворе хлорида кальция той же концентрации.

Для изучения электрохимического поведения стали в модельном растворе хлорида кальция и в суспензии противогололедного препарата были сняты потенциодинамические анодные поляризационные кривые со скоростью смещения потенциала 0,05 В/ч при температуре 25 °С.

Полученные данные показали, что в пассивной области плотность катодного тока резко возрастает. Область растворения стали (Ст.3) в растворе хлорида кальция (5% масс.) наступает при более отрицательных значениях потенциала ($-0,3\text{В}$), чем в суспензии противогололедного препарата (5% по CaCl_2) – $-0,15\text{В}$, т.е. эффективность катодного процесса в растворе CaCl_2 выше, чем в суспензиях препарата.

Рисунок 4. Потенциодинамические кривые поляризации железа (Ст.3) в 5% (по CaCl_2) растворе противогололедного препарата (1) и растворе хлорида кальция (2)

Тафелевский участок в растворе CaCl_2 от $-0,35$ до $-0,05$ В, а в суспензии препарата от $-0,15$ В до $0,00$ В. В дальнейшем скорость растворения стали практически не зависит от плотности тока и не пассивируется, а монотонно растворяется. Равновесный потенциал стали в растворе хлорида кальция очень близок к потенциалу анодного растворения ($-0,43$ В), а в суспензии препарата $-0,28$ В, объясняется это, по-видимому тем, что рН изучаемого препарата щелочной ($10,65 - 10,95$), а раствора CaCl_2 практически нейтральный. Поскольку потенциал электрода в суспензии препарата положительней, то процесс окисления металла идет по схеме:

Образующийся при этом окисел металла пассивирует процесс растворения металла.

Таким образом, проведенные лабораторные исследования показали, что осадок, образующийся при нейтрализации ОТР мраморной пылью, после термической обработки может быть использован в качестве противогололедного препарата.

Список литературы:

1. Бялобжеский Г.В., Дербенева М.М., Мазепова В.И., Рудаков Л.М. Борьба с зимней скользкостью на автомобильных дорогах. - М.: Транспорт, 1975. - 47 с.
2. Азовцева Н. А. Влияние солевых антифризов на экологическое состояние городских почв // Дис... канд. биол. наук: 03.00.27. М., 2004. 122 с.
3. Водянова М.А., Ушакова О.В., Донерьян Л.Г., Евсеева И.С. Проблема применения и оценки противогололедных препаратов в условиях мегаполисов // Современные проблемы науки и образования. – 2018. – № 5. URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=28059> (дата обращения: 14.04.2019).
4. Требования к противогололедным материалам: ОДН 218.2.027-2003 / Минтранс России, Гос. служба дор. хоз-ва. - ГП «Информавтодор», 2003. // https://znaytovar.ru/gost/2/Obzornaya_informaciyaAvtomobil9.html. (дата обращения: 14.04.2019).
5. Аржанухина С.П. Отраслевые особенности применения хлорида кальция // Строительные материалы. - 2010. - № 10. - С. 60 – 61.
6. Стародубов А.Г., Чудакова С.Б. Эколого-гигиеническая оценка опасности антигололедных реагентов // Сборник докладов 4-ого Международного конгресса по управлению отходами. – 2005. - 20-32 с.
7. Крятов И.А., Тонкопий Н.И., Водянова М.А., Русаков Н.В. и др. Методические подходы к обоснованию гигиенических требований к применению противогололедных материалов // Гигиена и санитария. – 2014. №6. - С.52-54.
8. Paulik F., Paulik J., Erdey L. Der derivatograph. I. Mitteilung Ein automatisch registrierender Apparat zur gleichzeitigen Ausfuehrung der Differential – ther – mogravimetrischen Untersuchungen // Z.Anal. Chem. – 1958. – v. 160. – N4. - P. 241-250.
9. ГОСТ Р 8.585-2001. ГСИ. Термопары. Номинальные статические характеристики преобразования.

10. Широ́ва С.А., Васи́на С.М. Исследование физико-химических основ процесса нейтрализации отработанного травильного раствора мраморной пылью // Всеросс. журнал научных публикаций. Химические науки. - 2014, №1. - С.2-4.
11. Васи́на С.М. Отходы местной промышленности - сырье в дорожном строительстве // Материалы I Международной научной конференции «Современные проблемы органической химии, экологии и биотехнологии» - Луга (Россия).- 2001.- т.2. - С. 108-109.
12. Химия. Справочное руководство. пер. нем. – Л.: Химия, 1975. – 181с.
13. Худякова Т.С., Купрейчик И.М. Влияние антигололедного реагента «Нордвей-Супер» на асфальтобетон //Наука и техника в дорожной отрасли. – 2009. - № 4. – С.36-37.
14. Евтюков С.А. Влияние факторов на сцепные качества покрытий автомобильных дорог // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 3. URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=6099> (дата обращения: 14.04.2019).
15. Автомобильные дороги и мосты. Противогололедные материалы для борьбы с зимней скользкостью на автомобильных дорогах и городских улицах. Обзорная информация. Выпуск 4. // https://znaytovar.ru/gost/2/Obzornaya_informaciyaAvtomobil9.html (дата обращения: 10.04.2019).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ 3D-МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМ ОКСАДИАЗОЛИНА МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ

Кадирова Шахноза Абдухалиловна

профессор химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, Ташкент, Вузгородок НУУЗ,
E-mail: kadirova.shakhnoza@mail.ru

Раззокова Сурайё Раззоковна

преподаватель химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУЗ,
E-mail: razzokova89@mail.ru

Зияев Абдухаким Анварович

старший научный сотрудник институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз,
Узбекистан, Ташкент,
E-mail: aziyaev05@rambler.ru

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF COMPLEXES OF 3D-METALS WITH OXADIAZOLINE DERIVATIVE BY SPECTROSCOPIC METHODS

Shahnoza Kadirova

Professor of the Chemistry Department, the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU

Surayyo Razzokova

lecturer of the Chemistry Department, the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU

Abdukhakim Anvarovich Ziyaev

Senior Researcher, Institute of Chemistry of Plant Substances named after Academician S.Yu. Yunusov,
Academy of Sciences of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Синтезированы новые комплексные соединения Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с 5-(п-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тионом. На основании ИК и ПМР спектроскопического исследования строения полученных соединений показано, что полидентатный лиганд координируется к комплексообразователю посредством атома серы –C=S группы. При этом образуются смешаннолигандные молекулярно-ионные комплексные соединения с тетраэдрической конфигурацией.

ABSTRACT

New complex compounds of Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) with 5-(p-nitrophenyl)-1,3,4-oxadiazolin-2-thione were synthesized. On the basis of IR and PMR spectroscopic studies of the structure of the obtained compounds, it was shown that the polydentate ligand is coordinated to the complexing agent by the sulfur atom of –C = S group. In this case, mixed-ligand molecular-ionic complex compounds with a tetrahedral configuration are formed.

Ключевые слова: переходные металлы, оксадиазол, 5-(п-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тион, лиганд, ИК спектр, ПМР спектр, строение, состав.

Keywords: transition metals, oxadiazole, 5-(p-nitrophenyl)-1,3,4-oxadiazolin-2-tione, ligand, IR spectrum, PMR spectrum, structure, composition.

Координационные соединения 3d-металлов с физиологически активными органическими лигандами обладают, как правило, малой токсичностью и высокой биологической активностью [11, с. 122; 12, с.7].

Поэтому синтез на их основе новых координационных соединений металлов предопределяет расширение ассортимента биологически активных веществ, используемых в качестве лекарств и химических

средств защиты от болезней, вредителей и сорняков, а так же регуляторов роста растений, малотоксичных и безопасных для человека и окружающей среды. В сельском хозяйстве производные оксадиазола нашли свое применение в качестве дефолиантов, фунгицидов и гербицидов [8, с. 600]. Несмотря на высокую практическую значимость этих соединений, они практически не изучены при реакциях комплексообразования в качестве лигандов переходных металлов [9, с. 501]. Однако, вследствие синергизма у комплексных соединений могут проявиться новые биологически активные свойства.

Целью работы являлся синтез и спектроскопическое исследование комплексных соединений хлоридов, ацетатов и нитратов Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с 5-(п-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тионом (L).

Экспериментальная часть

Реактивы, приборы и методы. В работе использованы хлориды, ацетаты и нитраты цинка(II), меди(II), кобальта(II) и никеля(II) квалификации "ч.д.а." Анализ синтезированных комплексных соединений на содержание металла проводили на приборе "3030B" фирмы Perkin-Elmer (США), элементный анализ на содержание углерода, водорода, азота и серы - на приборе "EA 1108" фирмы Carlo-Erba (Италия). ИК-спектры поглощения соединений регистрировали в области 400-4000 см^{-1} на спектрофотометре Avatar System 360 FT-IR и Protege 460 Magna-IR technology фирмы "Nicolet Instrument Corporation" (США), используя образцы в виде таблеток с KBr диаметром 7 мм и с разрешением-4 см^{-1} . Спектры ПМР лигандов и диамагнитных комплексов сняты на спектрометре "TESLA BS-567A (100 МГц)" в виде 5-10%-ных растворов в присутствии гексаметилдисилоксан (ГМДС) в качестве внутреннего стандарта. Растворитель пиридин.

Методика синтеза комплексного соединения ацетата Zn(II): в колбу, снабженную обратным холодильником, вливали горячий раствор 0,219 г (0,001 моль) ацетата цинка (II) в 15 мл этанола. К раствору соли металла при постоянном перемешивании по каплям добавляли горячий раствор 0,356 г (0,002 моль) лиганда в 20 мл этанола. Смесь кипятили в течение 1,5 ч, отфильтровывали в горячем виде и оставляли на кристаллизацию. Через 4 суток выпадал светло-оранжевый мелкокристаллический осадок, который отфильтровывали, несколько раз промывали этанолом и сушили на воздухе. Выход 74 %; Т. пл. 300-301°C.

Аналогично получены комплексные соединения хлоридов, ацетатов и нитратов Co(II), Ni(II) и Cu(II).

Результаты и их обсуждение

Анализ ИК-спектра лиганда показал, что в области длинных волн при 3000-3100 см^{-1} проявляется интенсивная несколько уширенная сложная полоса, которая согласно [13] отнесена к валентным колебаниям связи N-H. Уширение происходит, очевидно, из-за присутствия в образце остаточной влаги. Деформационные колебания связи N-H отмечены в низкочастотной части спектра при 720 см^{-1} . При 2915 и 2720 см^{-1} проявляются мало интенсивные полосы поглощения СН- групп 1,4-замещенного бензольного

кольца. Вне плоскостные деформационные колебания этих групп отмечены в области низких частот при 840 см^{-1} интенсивной узкой полосой, ответственные за скелетные колебания связи C-C, 4-замещенного ароматического кольца. В области средних частот при 1600-1580 см^{-1} отмечены сложные полосы различной интенсивности, отнесенные согласно [4,10] к колебаниям связей C=N, H-N, C=S. Две полосы с одинаковой интенсивностью, отмеченные при 1160 и 1050 см^{-1} , отнесены к валентным колебаниям связи C=S. Валентные колебания NO₂ группы замещенного ароматического кольца проявляются в области при 1290-1340 см^{-1} в виде сильной сложной полосы.

В ПМР спектре лиганда в области слабого поля при 8.12, 8.15, 8.38 и 8.41 м.д. зафиксированы мультиплетные сигналы с интенсивностью в четыре протона от протонов СН- групп 1,4-замещенного ароматического кольца. В этой же области при 7.94 м.д. наблюдается синглетный сигнал с интенсивностью 1Н от протона иминогруппы. В области сильного поля наблюдаются два синглетных сигнала с центрами при 2,67 и 2,84 м.д. отнесенные, согласно [5], к сигналам от протонов растворителя. По результатам ПМР-спектроскопического изучения строения лиганда можно сделать вывод о том, что в растворе лиганд имеет строение идентичное строению в твердом виде, таутомерные изменения не наблюдались. По результатам ИК- и ПМР-спектроскопии синтезированному лиганду приписано следующее строение:

Рисунок 1.

В ИК спектре (рис.1) комплекса ацетата Zn(II) с L обнаружена характеристическая полоса поглощения при 1701 см^{-1} , отнесенная к ассиметричным валентным колебаниям C-N группы оксадиазольного кольца, симметричные валентные колебания обнаружены при 1564 см^{-1} . Полоса поглощения, ответственная за валентные колебания C-O группы, обнаружена при 1655-1577 см^{-1} . В области низких частот, в отличие от ИК спектра свободного лиганда, при 709 см^{-1} проявляется новая уширенная полоса поглощения, ответственная за валентные колебания связи S-M (таблица). В среднечастотной области при 1339-1302 см^{-1} наблюдается проявление новой интенсивной полосы, отнесенной к валентным колебаниям связанной ацетатной группы ацидолиганда [1-3, 7]. Из расшифровки ИК спектров всех синтезированных комплексов можно сделать вывод о том, что координация лиганда к комплексообразователю происходит через атом серы тиольной группы лиганда, о чем свидетельствуют изменения в положениях колебаний – C=S группы (см. таблицу). Все ацидолиганды вне зависимости от их строения находятся во внутренней сфере комплексов, тем самым образуя

смешаннолигандные молекулярно – ионные комплексы с тетраэдрической конфигурацией.

Рисунок 1. ИК спектры лиганда L (а) и на его основе комплекса $Zn(CH_3COO)_2$ (б)

Таблица 1.

Характеристические частоты и их отнесения в ИК спектрах лиганда L и его комплексов, см⁻¹

Соединения	ν_s -C-N	ν_{as} -C-N	ν HN-C=S	ν -C=S	ν NO ₂	ν N-H	ν S-M
L	1580	1600	1470 1505	1160 1050	1290 1340	3000- 3100	-
ZnL_2Cl_2	1563	1636	1427 1525	1179 1073	1107 1348	3015- 3109	709
$ZnL_2(NO_3)_2$	1559	1693	1477 1534	1186 1062	1293 1346	3005 3108	708
$ZnL_2(CH_3COO)_2$	1564	1701	1426 1525	1182 1074	1107 1348	3010 3178	709
CuL_2Cl_2	1515	1632	1405 1509	1180 1070	1230 1347	3085 3190	701
$CuL_2(NO_3)_2$	1523	1635	1407 1526	1185 1075	1235 1350	3025 3197	702
$CuL_2(CH_3COO)_2$	1520	1602	1410 1507	1170 1056	1285 1340	3100 3185	705
CoL_2Cl_2	1510	1610	1480 1508	1175 1059	1284 1335	3075 3195	707
$CoL_2(NO_3)_2$	1524	1627	1412 1524	1187 1009	1292 1384	3015 3195	710
$CoL_2(CH_3COO)_2$	1578	1630	1476 1502	1150 1052	1280 1343	3080 3190	711
NiL_2Cl_2	1575	1620	1475 1500	1165 1055	1295 1345	3020 3180	700
$NiL_2(NO_3)_2$	1580	1638	1485 1503	1183 1065	1299 1342	3078 3124	704
$NiL_2(CH_3COO)_2$	1564	1655	1426 1510	1167 1019	1286 1345	3278 3250	709

ПМР спектр комплекса ацетата Zn(II) с L отличается от ПМР спектра свободного лиганда. Положение мультиплетных сигналов метиленовых групп бензольного кольца немного смещаются в область слабого поля, проявляясь при δ 7,50-7,65 и δ 7,80-7,94 м.д. (см. рис.2.). В области сильного поля синглетный сигнал при δ 1,89 м.д. отнесен к сигналу от протонов

CH₃ группы ацетатного ацидолиганда. Смещение всех сигналов, ответственных за водородсодержащие функциональные группы в молекуле лиганда в область слабого поля, а также появление нового сигнала от протонов ацетатного ацидолиганда, свидетельствует о происходящей координации к иону комплексообразователю.

Рисунок 2. ПМР спектр комплекса $Zn(CH_3COO)_2$ с *L*

Результаты ПМР спектроскопического исследования строения синтезированных комплексов подтвердили выводы, полученные методом ИК-спектроскопии в части расположения ацидолигандов во внутренней сфере комплексного соединения [5,13].

По результатам физико-химических исследований синтезированным комплексам приписано следующее строение:

где $M = Co(II), Ni(II), Cu(II)$ и $Zn(II)$
 $X = Cl^-, CH_3COO^-, NO_3^-$,

Таким образом, на основании данных изучения синтезированных комплексных соединений ИК- и ПМР спектроскопическими методами, можно сделать вывод, что при комплексообразовании к атому металла лиганд координируется атомом серы $-C=S$

группы оксадиазолинного цикла, ацидолиганды находятся во внутренней координационной сфере комплексных соединений. Вероятно, что комплексы имеют тетраэдрическое строение.

Список литературы:

1. Алиева М.Т., Кулмирзаева О.Д., Кадирова Ш.А., Парпиев Н.А., Зияев А.А. Синтез и спектроскопическое изучение комплексов некоторых d-металлов с 5-фенил-1,3,4-оксадиазолин-2-тионом // Матер. науч-практ. конф. молодых ученых и проф.-препод. состава химфака НУУз. –Ташкент. –2009. –14-15 мая.–С.80-81.
2. Алиева М.Т., Парпиев Н.А., Кадирова Ш.А., Кулмирзаева О.Д. Изучение строения комплексных соединений некоторых d-металлов с 5-нитрофенил-1,3,4-оксадиазолин-2-тионом // Таш ФарМИ. “Таълим, фан ва ишлабчиқаришда фармациянинг долзарб муаммолари” илмий-амалий конференция матер.–Ташкент. –2008.–10-11 декабря.–С.353.
3. Алиева М.Т., Зияев А.А., Парпиев Н.А. Исследование комплексного соединения ацетата $Zn(II)$ с 5-фенил-1,3,4-оксадиазолин-2-тионом // «Актуальные проблемы химии природных соединений». акад. С.Ю. Юнусовнинг 100-йиллигига бағишланган конфер. материал.–Ташкент. –2009. –18-19.–марта.– С. 270.
4. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. – М.: Мир, 1971. – 318 с.
5. Казицына Л.А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектроскопии в органической химии. – М.: Высш. школа, 1971. – 264 с.
6. Накамото К. ИК спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1996.–204 с.
7. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строения органических соединений // М.: Наука, 1981.–216 с.
8. Парпиев Н.А., Кадирова Ш.А., Зияев А.А., Раззокова С.Р. Синтез и исследование комплексных соединений переходных металлов с йод фенил оксадиазалин тионом // Вестник НУУз.–Ташкент.–2018. –№ 1/3.–С. 501-505.
9. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. - М.: Химия, 1987.–С.600-612.

10. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. - М.: Мир, 1985.–229 с.
11. Раззокова С.Р., Кадилова Ш.А., Парпиев Н.А, Зияев А.А. Исследования координационных соединений 3d-металлов 2-амино-1,3,4-оксадиазолом // Вестник НУУз.–Ташкент.–2012.–№ 1/3.–С. 122-125.
12. Раззокова С. Р. 2-амино-1,3,4 - оксадиазолни баъзи 3d-металлари билан комплекс бирикмалари синтези ва тадқиқоти. –Ташкент, 2011.– С. 50. Режим доступа <http://uz.denemetr.com/docs/769/index-31711>. Дата обращения: 03.04. 2019.
13. Юнусов Т.К., Зайнутдинов У.Н., Утениязов К.У., Салихов Ш.И. Кимёда физикавий усуллар. –Ташкент: Университет, 2007. –331с.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 5-(4-ПИРИДИЛ)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ-2(3Н)-ТИОНА С АЛКИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ ХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Тожиев Ибодулла Фатуллаевич*мл. науч. сотр., Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент***Зияев Абдухаким Анварович***ст. науч. сотр., Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: aziyaev05@rambler.ru***Зияева Мавлюда Абдуллаевна***ст. преподаватель, Ташкентский Государственный технический университет им. И. Каримова,
Узбекистан, г. Ташкент***Курбанова Эльвира Рашидовна***мл. науч. сотр., Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент*INTERACTION OF 5-(4-PYRIDYL)-1,3,4-OXADIAZOL-2(3H)-THIONE
WITH ALKYL ESTERS OF CHLOROACETATE ACID**Ibodulla Togiye***Junior scientific researcher, Acad. S.Yu. Yunusov Institute of the Chemistry of Plant Substances,
Academy Sciences Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Abdukhakim Ziyaev***senior scientific researcher, Acad. S.Yu. Yunusov Institute of the Chemistry of Plant Substances,
Academy Sciences of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Mavlyuda Ziyaeva***senior teacher Tashkent state Technical University named after I. Karimov,
Uzbekistan, Tashkent***Elvira Kurbanova***Junior scientific researcher, Acad. S.Yu. Yunusov Institute of the Chemistry of Plant Substances,
Academy Sciences of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Проведено взаимодействие 5-(4-пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2(3Н)-тиона с алкиловыми эфирами монохлоруксусной кислоты, где были получены только S-алкилпроизводные. Изучены физико-химические характеристики и строение синтезированных соединений, а также оценено их биологическая активность на примере бактерий *Xanthomonas malvacearum* (Smith) Dawson.

ABSTRACT

Have been provided interaction of 5-(4-pyridyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thione with alkyl esters of monochloroacetic acid and were obtained S-alkyl derivatives only. The physicochemical characteristics and the structure of the synthesized

compounds was studied and their biological activity in bacteria *Xanthomonas malvacearum* (Smith) Dawson was evaluated.

Ключевые слова: 5-(4-пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2(3H)-тион, реакции алкилирования, S-алкилпроизводные, биологическая активность, ИК-, ^1H ЯМР спектры.

Keywords: 5-(4-pyridyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thion, alkylation reactions, S-alkyl derivatives, biological activity, IR-, ^1H NMR spectra.

Введение

Один из самых широко изучаемых представителей пятичленных гетероциклических соединений являются 5-замещенные-1,3,4-оксадиазол-2-тионы содержащие в своей молекуле атомы кислорода, серы и два атома азота, что дает большие синтетические возможности, связанные с химической природой этих соединений. Вещества, содержащие 1,3,4-оксадиазолное ядро имеют широкий спектр биологической активности, включая антибактериальную, противогрибковую, анальгетическую, противовоспалительную, противовирусную, противоопухолевую, гипотензивную, противосудорожную, анти-туберкулезную и другие виды активности [1, с. 790-799; 2, с. 2-25; 3, с. 53-75]. Объект наших исследований своеобразный и очень интересный представитель этого

класса – 5-(4-пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2-тион, состоящий из важных фармакофорных групп, пиридина и оксадиазолтиона. Один из них это пиридин, шестичленный гетероцикл с одним гетероатомом и другой, гетероцикл 1,3,4-оксадиазол-2-тион имеющий в своей молекуле несколько гетероатомов (азот, кислород, сера). Расположением оксадиазол-2-тионной группы по отношению к атому азота в пиридиновом цикле отличаются три возможные изомеры, которые обозначаются нумерацией или его буквенным вариантом с помощью греческих букв (α , β , γ). Соответственно в литературе встречаются варианты 5-(2-пиридил)- или 5-(α -пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2-тион **1**, 5-(3-пиридил)- или 5-(β -пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2-тион **2** и 5-(4-пиридил)- или 5-(γ -пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2-тион **3**:

В литературе имеются данные по изучению биологической активности и в том числе фармакологической активности как по всем этим тионам, так и по производным на их основе. Анализ литературы по этим соединениям показал, что большинство исследований проводятся с 5-(4-пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2-тионом которого многие исследователи считают производными препарата изоназида, широко используемого в химиотерапии. Например, в работе авторов [4, с. 1401-1410] сообщается о синтезе 5-(4-пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиона **3** и об изучении его антибактериальной (грамотрицательная бактерия *Escherichia coli*), анальгезирующей (стандарт Диклофенак), противовоспалительной (стандарт индометацин) и антитуберкулезной (*Mycobacterium tuberculosis*) активности, где было установлено, что во всех испытанных видах активности оксадиазол-тион **3** показал умеренную или среднюю активность.

Другие авторы [5, с. 1303-1305] также изучили антибактериальную активность 5-(4-пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиона **3** против микроорганизмов *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* и нашли, что она

составляет 29 и 50% соответственно от активности стандарта Norfloxacin в дозе 100 мг/мл. Кроме этого сообщается о противовоспалительной активности (45-50%) тиона **3**, по сравнению с индометацином взятым в качестве стандарта. Надо отметить, что показатели антибактериальной и противовоспалительной активности согласуется с данными авторов [4, с. 1410] по этому тиону.

Синтезированные авторами [6, с. 297-299] S-замещенные-5-(4-пиридил)-1,3,4-оксадиазолы общей формулы **4** были испытаны на тестах *in vitro* на антибактериальную активность против микроорганизмов *Escherichia coli*(NCTC 10418), *Staphylococcus aureus*(ATCC 29737), *Bacillus subtilis*(ATCC 6633) – стандарт для сравнения ципрофлоксацин и фунгицидная активность на тест организмах *Candida albicans*(ATCC 10231) и *Aspergillus niger*(ATCC 16404) – стандарт *Griseofulvin*. Эти же соединения испытаны на тестах антитуберкулезной активности против палочек *Mycobacterium tuberculosis H37Rv* где стандартом был стрептомицин:

По мнению авторов среди испытанных веществ, есть соединения, проявляющие перспективной антибактериальной, фунгицидной, а также антитуберкулезной активности.

Исходя из вышеприведенных примеров видно, что синтез производных 5-(4-пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2(3H)-тиона и поиск среди них биологически активных соединений является интересным и перспективным.

Методика исследования

ИК-спектры синтезированных соединений снимали на фурье-спектрометре Perkin Elmer-2000 в таблетках с KBr, УФ-спектры зарегистрированы на спектрометре Lambda-16 Perkin Elmer в этаноле. Спектры ^1H ЯМР записаны на приборе Unity + 400 (400 МГц) при 20-25°C для соединения **3** растворитель $\text{DMSO}-d_6$, остальные спектры в CDCl_3 , внутренний стандарт ГМДС (δ 0.05 м.д.).

Контроль за ходом реакции и индивидуально-стью синтезированных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (Чехия) и Merck silicagel 60F₂₅₄ (Германия) в системе CHCl_3 - EtOH, 24:1, проявление в УФ свете, пары иода. Температура плавления всех синтезированных веществ определена на приборе "BOETIUS".

5-(4-пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2-тион (3) синтезирован по методике [7].

Синтез алкиловых эфиров α -[5-(4-пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2-илтио] уксусной кислоты 5-10 (общая методика).

Эквивмолярное количество 5-(4-пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиона, алкилового эфира хлоруксусной кислоты и K_2CO_3 кипятят в 20 мл сухого ацетона в течение 7ч. После удаления растворителя остаток промывают водой, раствором щелочи для удаления остатков исходного оксадиазолтиона, затем ещё холодной водой до нейтральной реакции. Чистота полученных веществ в виде белых или бело-молочных порошков не требует дополнительной очистки путем перекристаллизации.

Метилловый эфир α -[5-(4-пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2-илтио] уксусной кислоты (5). Выход 82%, порошок бледно кремового цвета, т.пл. 111-112°C. $R_f=0.62$, УФ-спектр, λ_{max} , нм, 279.6; спектр ^1H ЯМР, δ , м.д. (J, Гц): 3.71(3H, с, $-\text{OOCCH}_3$), 4.35(2H, с, $\text{S}-\text{CH}_2$), 7.90(2H, д, $J=6.2$, пиридил-3,5), 8.83(2H, д, $J=6.1$, пиридил-2,6). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1713(COOCH_3), 1168(C-O-C, оксадиазол).

Этиловый эфир α -[5-(4-пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2-илтио] уксусной кислоты (6). Выход 80%, бело-молочный порошок, т.пл. 84-85°C. $R_f=0.64$, УФ-спектр, λ_{max} , нм, 279.1; спектр ^1H ЯМР, δ , м.д. (J,

Гц): 1.20 (3H, т, $J=7.3$, $-\text{OOCCH}_3$), 4.17 (2H, кв, $J=7.1$, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 4.33(2H, с, $\text{S}-\text{CH}_2$), 7.91(2H, д, $J=5.7$, пиридил-3,5), 8.83 (2H, д, $J=5.8$, пиридил-2,6). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1721(COOC_2H_5), 1177(C-O-C, оксадиазол).

Пропиловый эфир α -[5-(4-пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2-илтио] уксусной кислоты (7). Выход 81%, бело-молочный порошок, т.пл. 64-65°C. $R_f=0.61$, УФ-спектр, λ_{max} , нм, 280.1; спектр ^1H ЯМР, δ , м.д. (J, Гц): 0.86(3H, т, $J=7.4$, $-\text{OOCCH}_3$), 1.59(2H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.08(2H, т, $J=6.6$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.08 (2H, с, $\text{S}-\text{CH}_2$), 7.90(2H, д, $J=5.9$, пиридил-3,5), 8.32(2H, д, $J=5.9$, пиридил-2,6). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1718(COOC_3H_7), 1175(C-O-C, оксадиазол).

Изо-пропиловый эфир α -[5-(4-пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2-илтио] уксусной кислоты (8). Выход 78%, бело-молочный порошок, т.пл. 83-84°C. $R_f=0.63$, УФ-спектр, λ_{max} , нм, 281.1; спектр ^1H ЯМР, δ , м.д. (J, Гц): 1.23(6H, д, $J=6.2$, $(\text{CH}_3)_2$), 4.05(2H, с, $\text{S}-\text{CH}_2$), 5.09(1H, септет, $J=6.3$, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 7.81(2H, д, $J=6.2$, пиридил-3,5), 8.68(2H, д, $J=6.2$, пиридил-2,6). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1731($\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$), 1177(C-O-C, оксадиазол).

Бутиловый эфир α -[5-(4-пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2-илтио] уксусной кислоты (9). Выход 80%, бело-молочный порошок, т.пл., 44-45°C, $R_f=0.65$. УФ-спектр, λ_{max} , нм, 279.5; спектр ^1H ЯМР, δ , м.д. (J, Гц): 0.86(3H, т, $J=7.4$, $-\text{OOCCH}_3$), 1.34(2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.63(2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.08 (2H, с, $\text{S}-\text{CH}_2$), 4.18(2H, т, $J=6.6$, $\text{O}-\text{CH}_2$), 7.81(2H, д, $J=6.1$, пиридил-3,5), 8.78(2H, д, $J=6.1$, пиридил-2,6). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1741(COOC_4H_9), 1172(C-O-C, оксадиазол).

Бензиловый эфир α -[5-(4-пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2-илтио] уксусной кислоты (10). Выход 85%, белые кристаллы, т.пл., 103-104°C, $R_f=0.63$. УФ-спектр, λ_{max} , нм, 280.2; спектр ^1H ЯМР, δ , м.д. (J, Гц): 4.11(2H, с, $\text{S}-\text{CH}_2$), 5.17(2H, с, $\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7.27-7.35(5H, м, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7.76(2H, д, $J=6.0$, пиридил-3,5), 8.74(2H, д, $J=5.9$, пиридил-2,6). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1727($\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 1173(C-O-C, оксадиазол).

Результаты исследования и их обсуждение.

Отличительной структурной особенностью 5-арил-1,3,4-оксадиазол-2-тионов является наличие в их молекуле амбифункциональной тиоамидной группировки $\text{NH}-\text{C}=\text{S}$, где в зависимости от природы атакующего электрофильного агента, условий реакций можно получать производные как по экзоциклическому атому серы так и эндоциклическому атому азота или одновременно по обоим реакционным центрам (S- или N-).

ских свойств и строения синтезированных 2-алкилтио-5-(4-пиридил)-1,3,4-окса디아золов, а также оценить антибактериальную активность. Синтез исходного тиона **3** осуществлён из гидрида изо-никотиновой кислоты взаимодействием с бутилксантогенатом калия, который использован как циклизующий агент. При этом достигнуто более высокий выход тиона чем, при обычно использующийся в подобных реакциях гетероциклизации – дисульфид углерода (CS₂):

K_2CO_3) при температуре кипения растворителя, соотношение реагентов, эквимольная (1:1:1 - тион, алкиловый эфир, K_2CO_3):

R= CH₃(**5**), C₂H₅(**6**), C₃H₇(**7**), i-C₃H₇(**8**), C₄H₉(**9**), CH₂C₆H₅(**10**);

(*Smith*) Dawson. Оценка действия исследуемых веществ на бактерицидную активность проводилась методом бумажных дисков по Красильникову [12, с. 285]. Эталоном служило ингибирующее действие коммерческого препарата Витавакса. Полученные результаты первичного скрининга показали, что все S-алкилпроизводные оказывают слабую (20-30% от показателя эталона) бактерицидную активность по отношению к бактерии *Xanthomonas malvacearum*.

Таким образом, при взаимодействии 5-(4-пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2(3Н)-тиона с алкиловыми эфирами монохлоруксусной кислоты (МХУК) получены исключительно S-производные - алкиловые эфиры α -[5-(4-пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2-илтио]уксусной кислоты, возможные N-алкилизомеры не были обнаружены (данные ТСХ и ^1H ЯМР спектров): природа алкилирующего агента (длина и разветвленность алкильной цепи эфиров МХУК) имеет незначительное влияние на выходы целевых продуктов, тогда как на направление реакции такое влияние не наблюдается. Все синтезированные соединения имеют слабую бактерицидную активность по отношению к бактерии *Xanthomonas malvacearum*.

Список литературы:

1. Khalilullah H., Ahsan M.J., Hedaitullah Md., Khan S. 1,3,4-Oxadiazole: A Biologically Active Scaffold // Mini-Reviews in Medicinal Chemistry. -2012. -12. -P. 789-801.
2. Sharma R., Kumar N., Yaday R. Chemistry and pharmacological importance of 1,3,4-oxadiazole derivatives // Research & Reviews: Journal of Chemistry -2015. -Vol. 4. -Issue. 2. -P. 1-27.
3. ZIYAEV A.A., ISMAILOVA D.S. BIOLOGICAL ACTIVITY OF 5-(2,3,4-PYRIDYL)-1,3,4-OXADIAZOL-2-THIONES AND THEIR DERIVATIVES // WORLD JOURNAL OF PHARMACEUTICAL RESEARCH -2017. -VOL. 6. -№. 4. -P. 52-77.
4. Dewangan D., Pandey A., Sivakumar T., Rajavel R. Synthesis of some novel 2, 5-disubstituted 1,3,4-oxadiazole and its analgesic, anti-inflammatory, anti-bacterial and anti-tubercular activity // International Journal of Chem. Tech. Research -2010. -Vol. 2. -№ 3. -P. 1397-1412.
5. Khan M.S.Y., Chawla G., Mueed M.A. Synthesis and biological activity of some isoniazid based 1,3,4-oxadiazole derivatives // Indian Journal of Chemistry -2004. -Vol. 43B. -P. 1302-1305.
6. Pattan S., Musmade D., Muluk R., Pawar S., Daithankar A. Synthesis, antimicrobial and antitubercular activity of some novel [3-isonicotinoyl-5-(4-substituted)-2,3-dihydro-1,3,4-oxadiazole-2-yl] and substituted 5-(pyridin-4-yl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol derivatives // Indian Journal of Chemistry -2013. -Vol. 52B. -P. 293-299.
7. Ismailova D.S., Ziyayev A.A. at all. Targeted synthesis and in vitro bactericidal and fungicidal activities of 2-alkylthio-5-(p-aminophenyl)-1,3,4-oxadiazoles // Journal of Basic And Applied Research -2016. Vol.2. №4. -P. 476-479.
8. Тожиев И.Ф., Зияев А.А., Шахидоятов Х.М. 5-(α,β,γ -пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2(3Н)-тионы в реакциях с алкиловыми эфирами α -галогенкарбоновых кислот // Конференция молодых ученых ИХРВ, 2011г., Ташкент. С. 68.
9. Зияев А.А., Тожиев И.Ф., Шахидоятов Х.М. 5-Арил-1,3,4-оксадиазолин-2(3Н)-тионы в реакциях с алкиловыми эфирами α -галогенуксусных кислот // Хим. гетероцикл. соедин. - 2012.-№3. -С.520-523.
10. Sandstrom J., Wennerdeck I. Tautomeric Cyclic Thiones. Part II. Tautomerism, Acidity and Electronic Spectra of Thioamides of the Oxadiazole, Thiadiazole and Triazole Groups // Acta Chem. Scand. -1966. -Vol. 20. -№1. -P.57-71.
11. Рожкова Н.К., Сабиров К., Сейтаниди К.Л. О реакции бензотиазолин-2-тиона с 1-хлор-2,3-эпоксипропаном. // Хим. гетероцикл. соедин. -1983. -№11. -С. 1479-1482
12. Красильников Н.А. Микроорганизмы почвы и высшие растения / М.: издательство АН СССР, 1966. - 465 с.

ГУАНИДИНСУЛЬФАНИЛАМИДЫ – СИНТОНЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ГЕТАРИЛСУЛЬФАМИДОВ

Мамедова Севгили Исмаил

д-р филос. по химии, Институт химии присадок Национальной академии наук Азербайджана,
Азербайджанская Республика, г. Баку
E-mail: alximikseva@mail.ru

GUANIDINSULPHANYLAMIDES – SYNTHONES FOR HETARYLSULFAMIDES SYNTHESIS

Sevgili Mamedova

PhD in chemistry, Institute of Chemistry of Additives of ANAS,
Azerbaijan Republic, Baku

АННОТАЦИЯ

Исследована реакция гетероциклизации сульфамидов, содержащих гуанидин, карбонилгуанидин, и N-ацетонитрилсодержащих гидразинсульфамидов с полиарофилами. Реакция проходит синхронно с получением функционально замещенных гетарилсульфамидов с высокими выходами. Синтезированные имидазол-, пиримидин-, пиразолинсульфамиды обладают высокой антимикробной активностью.

ABSTRACT

Reaction of heteroring formation of the sulphamides containing guanidine, a carbonyl guanidine and N-acetonitrile-containing hydrazinsulfonamides from polyarofila is investigated. Reaction takes place synchronously with receiving functionally replaced hetarylsulfonamides with high yields. Synthesized an imidazole - a pyrimidine - pyrazolinsulphamides have high antimicrobial activity.

Ключевые слова: сульфамиды, гуанидинсульфамиды, карбонилгуанидинсульфамиды, гидразинсульфамиды, гетарилсульфамиды.

Keywords: sulfonamides, guanidine sulfamides, carbonylguanidine sulfamides, hydrazinsulfonamides, hetarylsulfamides.

Гуанидинсульфанилами́ды широко применяются в медицине в качестве лекарственных препаратов. Как известно, 4-аминобензолсульфанилгуанидин под названием «сульгин» обладает очень высокой эффективностью против дизентерии. Синтез N-замещенных производных гуанидинсульфаниламидов и исследование их в качестве бактерицидов очень актуальны.

Кроме того, гуанидин-производные являются синтонами для синтеза пиримидинов, которые, в свою очередь, являются структурной основой алкалоидов, витаминов, ферментов, нуклеиновых кислот, коферментов, а имидазол- и пиразол- производные известны как бактерициды. Синтезу гуанидинсульфаниламидов посвящено много работ. Основным методом их получения является реакция арилсульфохлоридов с N-замещенным гуанидином [4-6]. По литературным сведениям [1; 2], при реакции образуются монозамещенные производные сульфамидов и они находятся в таутомерном состоянии:

Имеется и нестандартный метод синтеза, в котором проведена реакция N-сульфонилтрифторсульфонамида $\text{CF}_3\text{N}=\text{S}=\text{O}$ с мочевиной или с дициклогексилкарбодиимидом [3].

Экспериментальная часть.

Спектры ПМР некоторых синтезированных сульфамидов регистрировали на спектрофотометре «Tesla 467» с рабочей частотой 90 мГц, ИК-спектры – на приборе «Nicolet IS-10».

Аренсульфонил-2-карбамидо-3-аминоимидазолы (Ia Ib). 0,03 моля 4-метил- или 4-бромфенил-N-2-карбонилгуанидина и 0,035 моля хлорацетонитрила растворяли в 30 мл абсолютного этанола. К этому раствору добавляли по каплям 0,038 моль (1,5 г) 20%-ного раствора NaOH в этаноле. Кипятили до полного осаждения кристаллов, охлаждали, фильтровали, промывали водой и сушили под вакуумом. Полученные кристаллы перекристаллизовывали из этанола.

Аренсульфонил-2-карбамидо-4,5-дифенил-имидазолы (Ic Id). Способы получения аналогичны методам синтеза (Ia-Ib), однако вместо щелочи было добавлено 10 капель морфолина, а вместо хлорацетонитрила был взят бензоин.

Физико-химические характеристики соединений Ia-Id приведены в табл. 1.

В ПМР-спектре (4-метилфенилсульфонил)-2-ацетамидо-4-аминоимидазола (Ia) протоны метильной группы проявляются в виде триплета 1,3 м.д. Протоны аминогруппы ацетамида проявляются в области 4,25 м.д., аминогрупп имидазола – при 5,05 м.д., водород электроакцепторной сульфамидной группы находится в более сильном поле при 6,3 м.д. Протон имидазольной группы проявляется после протонов 1,4-ароматических протонов в области 8,1 м.д.

Аренсульфонилпиримидины (IIa-e). Общая методика. 10 ммоль аренсульфонилгуанидина или карбонилгуанидина и 10 ммоль 4-метоксифенилметилмалонодинитрила растворяли в 20 мл абсолютного этанола, добавляли 1 мл спиртового раствора (10%-ный) NaOH. Реакционную смесь кипятили 20-30 мин., охлаждали, после чего нейтрализовывали ледяной уксусной кислотой, а образующиеся кристаллы отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из этанола. Физико-химические характеристики соединения IIa-e приведены в табл. 1.

В ПМР-спектре (рис. 3) 4-метилфенилсульфонил-2-ацетамид-3,5-диметилпиримидина протоны двух метильных групп пиримидина проявляются наложением друг на друга триплетов в области 1 м.д., протоны метильной группы сульфаниламида – при 1,8 м.д. Протоны аминогрупп ацетамида находятся в области 5,02 м.д., а протон сульфамидного азота – в области 6,4 м.д. Протон пиримидинового фрагмента проявляется при 8,2 м.д.

Пиразолинсульфамиды (IIIa, в). 0,02 моль N-ацетонитрилтолилсульфо-нилгидразида и 0,025 моль ацетилацетона или бензоина растворяли 40-50 мл этанола и добавляли 0,01 г NaOH. Смесь кипятили до полного образования кристаллов (в течение 30-35 мин.) Охлаждали и отфильтровывали полученные желтые кристаллы. Промывали водой, сушили под вакуумом и перекристаллизовывали из этанола. Физико-химические характеристики продукта приведены в табл. 1.

Исходный продукт N-ацетонитрил-п-толилгидразид синтезирован реакцией толилсульфонилгидразида с хлорацетонитрилом по методике, приведенной ниже.

Таблица 1.

Физико-химические параметры полученных соединений

№ соединения	Выход, %	Т _{пл.} , °C	Брутто формула	Анализ, %	
				N	S
				найд. вычисл.	найд. вычисл.
Ia	71,3	272-273	C ₁₁ H ₁₃ N ₅ O ₃ S	<u>23,98</u> 23,78	<u>10,49</u> 11,84
Ib	69,6	295-297	C ₁₀ H ₁₀ N ₅ O ₃ S	<u>25,32</u> 25,07	<u>11,21</u> 11,42
Ic	67,9	155-157	C ₂₃ H ₂₀ N ₄ O ₃ S	<u>13,29</u> 12,99	<u>7,16</u> 7,41
Id	69,8	243-244	C ₂₂ H ₁₇ N ₄ O ₃ S	<u>11,68</u> 10,97	<u>6,79</u> 6,44
IIa	70,7	188-190	C ₁₂ H ₁₁ N ₅ O ₂ S	<u>24,43</u> 24,21	<u>11,26</u> 11,07
IIb	72,5	162-163	C ₁₉ H ₁₇ N ₅ O ₂ S	<u>17,97</u> 17,78	<u>8,43</u> 8,11
IIe	87,6	259-260	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₂ S	<u>11,98</u> 11,54	<u>11,79</u> 11,56
IIIa	67,9	225-227	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₃ S	<u>15,58</u> 15,84	<u>8,69</u> 8,46
IIIb	78,6	137-139	C ₂ H N ₆ O ₃ S	<u>10,27</u> <u>10,56</u>	<u>8,39</u> <u>8,02</u>

N-ацетонитрил-4-метилфенилсульфонилгидразид 0,01 моль металлического натрия (2,3 г) медленно растворяли в 60 мл свежеперегнанного изопропанола и к нему добавляли 0,071 моля (13,2 г) 4-метилфенилсульфонилгидразид. Нагревали до полного растворения. К смеси при 20-30°C добавляли по каплям 0,071 моля (5,36 г) хлорацетонитрила. Кипятили 3 часа. Затем отгоняли изопропанол до половины объема и реакционную смесь нейтрализовывали 0,1 нормальным раствором HCl (по фенолфталеину). Осажденные кристаллы отфильтровывали,

промывали водой, сушили и перекристаллизовывали из этанола. Выход – 76,8%. Т_{пл.} – 178-180°C. Процентное содержание азота в образце составляло 19,7%. Расчетное содержание азота в веществе с брутто-формулой C₉H₁₁N₃O₂S – 18,7%.

Обсуждение.

Гуанидинпроизводные сульфамиды являются 1,3-диполярными соединениями и поэтому с полярными они легко могут образовывать гетероциклы.

Действительно, гуанидин и карбонилгуанидинсульфамиды синхронно гетероциклизуются. Они с хлор-ацетонитрилом и бензоином в присутствии основания образуют имидазолсульфамиды.

$R^1=CH_3$, $R^2=CONH_2$, $R^3=H$, $R^4=NH_2$ (Ia),
 $R^1=Br$, $R^2=CONH_2$, $R^3=H$, $R^4=NH_2$ (Ib),
 $R^1=CH_3$, $R^2=CONH_2$, $R^3=R^4=C_6H_5$ (Ic),
 $R^1=Br$, $R^2=CONH_2$, $R^3=R^4=C_6H_5$ (Id)

(I a-d)

Реакция гуанидинсульфамидов с 1,3-диполяро-филами-4-метокси-фенилметилмалонитрилом и ацетилацетоном приводит к пиридинам (IIa-c), а с карбонилгуанидином – к гидропиридинам (IId, IIe):

$R^1=H$, $R^2=NH_2$, $R^3=CN$, $R^4=C_6H_4OCH_3-4$ (IIa),
 $R^1=CONH_2$, $R^2=NH_2$, $R^3=CN$, $R^4=C_6H_4OCH_3-4$ (IIb),
 $R^1=H$ (IIc), $R^1=CONH_2$ (IIe),

Для сравнения антимикробного действия синте-зированы функциональнозамещенные пиразолсуль-фамиды реакцией N-ацетонитрилгидразинсульфамида диоксисоедине-ниями:

$R^1=NH_2$, $R^2=COCH_3$, $R^3=CH_3$ (IIIa), $R^1=R^2=C_6H_5$, $R^3=CN$ (IIIb)

Синтезированные гетарилсульфамиды исследо-ваны в качестве антимикробных соединений в систе-мах, содержащих смеси грибов и смеси бактерий, приведенных ниже.

Смесь грибов: *Aspergillus niger* van Tieghem
Penicillium chrysogenum Thom
Penicillium cyclopium Westliug
Scopulariosis Brevicanlis (sacc)

Bainier u *Pacclomyces Varioti* Bainier

Бактерии: *Pseudomonas aeruginosa* Mycobacterium
 Исследования показали, что среди синтезированных гетарилсульфамидов самой высокой антибакте-риальной активностью обладают соединения IIa и IIb. Это, вероятно, связано, с содержанием в составе гетероцикла в 2-положении к амину нитрильной

группы. Полное уничтожение бактерий составляет $0,26-0,28 \text{ моль/л} \cdot 10^{-3}$. Таким же высоким антибактериальным эффектом обладает соединение I a, содержащее в гетероцикле аминогруппу ($30 \text{ моль/л} \cdot 10^{-3}$). Антимикробное действие пиразолсульфамида (соедин. IIIa) составляет $0,5 \text{ моль/л} \cdot 10^{-3}$. Это умеренный эффект, но выше, чем у известных антимикробных препаратов (Vazin при 1% $0,43 \text{ моль/л} \cdot 10^{-3}$). Остальные гетарилсульфамиды (Id, Ic, Id) показали низкое антимикробное действие. Их концентрации составили $0,52-0,8 \text{ моль/л} \cdot 10^{-3}$.

Следует отметить, что соединения, показывающие низкие антибактериальные свойства, обладают

высокими фунгицидными свойствами. Так, соединения Ic, Id – высокоэффективные фунгициды. Самой высокой грибковой активностью обладает соединение IIIa, что можно объяснить содержанием амин- и ацетильной группы.

Таким образом, можно заключить, что содержание аминогрупп в гетероцикле придает соединениям высокие антибактериальные свойства, а при отсутствии этого обладают противогрибковыми свойствами. Среди исследованных сульфамидов соединение 2-амино-3-ацетил-3-метил-1-(4-метилфенилсульфонил) пиразол (IIIa) обладает высокой антибактериальной и противогрибковой активностью, и поэтому рекомендуется к применению.

Рис. 1. Оптимальная концентрация гуанидинсульфамидов для полного уничтожения микроорганизмов

Список литературы:

1. Grunental G.H., Chich B., Gerlack M., Hauranol M., Moul C., Rutz C.R., Ureqq H. Сульфонилгуанидины // Заявка 10048716 (Герм.). Заявл. 30.09.2000. Оpubл. 18.04.2002. РЖХим 03.07-19.93П.
2. Grunental G.H. Chich B., Gerlacu M., Hauranol M. Сульфонилгуанидины // Заявка 10112068 (Герм.). Заявл. 12.09.2001. Оpubл. 26.09.2002. РЖХим 2003. 19-19О90П.
3. Klemann X.B. Пентафторсульфонилбензоилгуанидины, способ их получения и лекарственные средства // Пат. России 2115752. Заявл. 05.05.2003. Оpubл. 27.01.2008. РЖХим 2008. 13-19О. 45П.
4. Lu Chi-yanq, Zhanq Hui-bin, Huat inq Wen-long, Huanq Yinq, Li Yun-man. Синтез и гипогликемическая активность сульфонаминогетероциклической и сульфонаминатангуанидина // Y. China Pharm Unto. – 2008. № 39 (1). – С. 7- 11. РЖХим. 09.01-19О. 47
5. Sanofiaventis D.G., Kleeman H. W. Пентафторсульфонилзамещенные бензоилгуанидины, метод их получения, их применение в качестве медицинских (композиций), содержащих эти соединения // Пат. США 7446226. Заявл. 09.03.07. Оpubл. 09.11.08. РЖХим 2009. 20-19О 56П.
6. Warch C., Bolm C. Эффективный синтез сульфонилимидоилгуанидинов с сочетанием сульфонилимидов с реактивами урония // Synthesis. – 2007. – № 9. – С. 1355-1358.

ХЛОРАЦЕТИЛИРОВАНИЕ ГИДРОКИНОНА И ЕГО ЭФИРОВ КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА**Садикова Сабохат Бабаевна***докторант, Ургенчский государственный университет,
Узбекистан, г. Ургенч
E-mail: sadikova-ximik@mail.ru***Абдушукуров Анвар Кабирович***д-р хим. наук, профессор, Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: abdushukurov-ximik@mail.ru***Чориев Азимжон Уралович***канд. хим. наук, старший преподаватель, Каршинский государственный университет,
Узбекистан, г. Карши
E-mail: azimjon-organik@mail.ru***CHLOROACETYLATION OF HYDROQUINONE AND ITS ETHERS WITH LEWIS ACIDS****Sabohat Sadikova***Doctorant of Urgench State University,
Uzbekistan, Urgench***Anvar Abdushukurov***Doctor of Chemical sciences, professor, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent***Azimjon Choriyev***senior lecturer of Karshi State University,
Uzbekistan, Karshi***АННОТАЦИЯ**

В статье представлены результаты изучения реакций хлорацетилирования гидрохинона и его эфиров в присутствии кислот Льюиса и проанализированы факторы, влияющие на ход реакций. Определены оптимальные условия О- и С-хлорацетилирования гидрохинона и его эфиров в присутствии новых кислот Льюиса в качестве катализаторов. При реакции без катализатора в среде растворителя синтезирован единственный продукт О-хлорацетилирования – бис-1,4-О-хлорацетилгидрохинон и разработан новый способ получения этого соединения.

ABSTRACT

The article presents the results of the study of hydrochloride and its effect on Lewis acids with chloroacetylacetic reactions and factors affecting on the performance of reactions. There are new Lewis acids were used as catalysts, and optimal conditions were found for regeoselective O- and C-chloroacetylation of hydroquinone and its ethers. Without catalysis the reaction was carried out only in the diluent environment and was synthesized bis-1,4-O-chloroacetylhydroquinone, only product of O-chloroacetylation, as well as it is created a new method of obtaining this substance.

Ключевые слова: гидрохинон, кислоты Льюиса, хлорацетилхлорид, хлорацетилирование, бис-1,4-О-хлорацетилгидрохинон.

Keywords: hydroquinone, Lewis acids, chloroacetylchloride, chloroacetylation, bis-1,4-O- chloroacetylhydroquinone.

В настоящее время основную часть препаратов, применяемых в различных областях народного хозяйства составляют органические вещества и спрос на них возрастает с каждым днём. По этой причине

разработка эффективных способов получения органических соединений и поиск их экономически выгодных источников является одной из важных задач

науки химии. По этому направлению проделано множество работ и нашей республике.

На основе многолетних исследований группы ученых Узбекского Национального университета широко изучены реакции ацилирования ароматических соединений, фенолов и их эфиров. По литературным данным реакции хлорацетилирования двухатомных фенолов проводились в различных условиях и в зависимости от условий были получены О- или С-продукты хлорацетилирования или их смеси. В литературе не имеются сведения о хлорацетилировании гидрохинона, поэтому учеными были изучены эти реакции в присутствии каталитических

количеств кислот Льюиса. В ходе исследований были изучены направление реакций, зависимость состава и количества образующихся хлорацетилпроизводных от природы и количества катализатора, а также от температуры. В частности выявлены оптимальные условия проведения реакций хлорацетилирования монометилловых и диметилловых эфиров пирокатехина, гидрохинона.

При проведении хлорацетилирования монометилового эфира гидрохинона без катализатора в гептане в течение 24 часов при 99°C с выходом 89,7% был получен продукт О-хлорацетилирования – п-метоксифенилхлорацетат:

В целях изучения влияния катализаторов на ход и выход хлорацетилирования монометилового эфира гидрохинона реакция проводилась в присутствии катализатора MoCl_5 в гептане в течение 4 часов, при

этом с 87% -ным выходом были получены п-метоксифенилхлорацетат и 2-гидрокси-5-метоксифенацилхлорид [1]:

Результаты оказывают, что реакция без катализатора протекает значительно медленнее (24 часа), чем в при участии катализатора (4 часа).

Выявлено, что в присутствии малых количеств кислот Льюиса образуется смесь п-метоксифенилхлорацетата и 2-гидрокси-5-метоксифенацилхлорида [2].

Кроме этого для сравнения реакционной способности эфиров двухатомных фенолов были также проведены реакции хлорацетилирования диметилового эфира гидрохинона с каталитическими количествами FeCl_3 , ТАА, ТСА и молярным количеством AlCl_3 . В изысканиях благоприятных условий для повышения выхода реакции было

найденно, что выход реакции С-хлорацетилирования в присутствии FeCl_3 относительно высок (50%). В приутствии молярных количеств AlCl_3 выход реакции составляет 44%. Полученные в результате реакций с каталитическими количествами катализаторов продукты были проанализированы ГЖХ, при этом было найдено что продукт состоит из продукта С-хлорацетилирования – 2,5-диметоксифенацилхлорида (85-97%), диметилированного продукта 2,5-дигидроксифенацилхлорида (2-10%) и малых количеств (1-5%) веществ неопределенного состава [3]:

В присутствии AlCl_3 образуется одно вещество – 2,5-диметоксифенацилхлорид.

Таблица 1.

Результаты хлорацетилирования диметилового эфира гидрохинона (ДМЭГ)

№	Катализатор	ДЭГ:ХАХ:кат	Температура, °С	время (час)	выход, %	Состав продуктов реакции по ГЖХ, %		Неопределенный продукт, %
						2,5-ди-метокси	2,5-дигидрокси	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	FeCl ₃	4:1:6•10 ⁻³	100-150	4	50	93	6	1
2	FeCl ₃	2:1:6•10 ⁻³	100-150	1	28	90	8	2
3	FeCl ₃	3:1:3•10 ⁻³	120-130	3	38	97	2	1
4	ZnCl ₂	4:1:9•10 ⁻³	100-150	3	72	85	10	5
5	ZnCl ₂	3:1:3•10 ⁻³	120-130	3	46	95	4	1
6	TAA	4:1:1,1•10 ⁻⁴	100-150	4	46	96	3	1
7	TAA	3:1:3•10 ⁻³	120-130	3	40	95	4	1
8	TCA	4:1:2•10 ⁻³	100-150	4	48	98	2	-
9	TCA	3:1:3•10 ⁻³	120-130	3	43	97	3	-
10	AlCl ₃	3:1:1,2	5-7	3	44	100	-	-
11	AlCl ₃	3:1:0,85	0-20	3	42	100	-	-

Хлорацетилфенолы являются промежуточными продуктами при важных органических синтезах и вещества, синтезированные на их основе проявляют высокую биологическую активность [4].

В целях более глубокого изучения реакций ацилирования фенолов и их производных были проведены реакции хлорацетилирования двухатомных фенолов. Изомеры дигидроксibenзола обладают несколькими реакционными центрами,

поэтому реакции проводились при различных условиях. Выявлено, что при использовании хлороформа в качестве растворителя образуется только продукт О-хлорацетиллаш.

При нагревании гидрохинона с хлорацетилхлоридом в хлороформе в течение 25 часов образуется бис-1,4-О-хлорацетилгидрохинон. Реакция протекает по следующему уравнению:

Синтезированный продукт – бис-1,4-О-хлорацетилгидрохинон был выделен, определены его физико-химические константы ($T_{пл} = 96-97^{\circ}\text{C}$). Выход продукта реакции составляет 83%. Строение продукта было доказано ИК-спектрами.

В ИК-спектре бис-1,4-О-хлорацетилгидрохинона видны полосы поглощения ароматического кольца, карбонильной группы, связей C-Cl, -C-O-C, -CH₂CO-, типов замещения в кольце:

Валентные колебания карбонильной группы в синтезированном бис-1,4-О-хлорацетилгидрохиноне дают пики при 1768-1751 см⁻¹, связи C-O-C – при 1089-1143 см⁻¹, связи =CH в ароматическом кольце – при 3072-3002 см⁻¹, связей C=C – при 1597-1505 см⁻¹. Деформационные колебания группы двух соседних СН-групп в ароматическом кольце (замещения 1,4) образуют частоты поглощения в области 832-812 см⁻¹.

Рисунок 1. ИК-спектр бис-1,4-О-хлорацетилгидрохинона

Экспериментальная часть

Синтез п-метоксифенилхлорацетата. В круглодонной колбе, снабженную трубкой для отведения хлороводорода и обратным холодильником растворяют в 30 мл гептана 24,8 г п-метоксифенола, после полного растворения п-метоксифенола к раствору приливают 15,6 мл хлорацетилхлорида, полученная реакционную смесь нагревают 4 часа. Окончание реакции определяют прекращением выделения хлороводорода. Реакционную смесь промывают 25 мл воды и экстрагируют 60 мл хлороформа. Хлороформ отгоняют водяным насосом и полученный продукт перекристаллизовывают в гептане. Выход реакции 34,9 г (87%). $T_{пл}=86^{\circ}\text{C}$. Строение полученного при реакции соединения определяют методом ИК-спектроскопии.

Синтез бис-1,4-О-хлорацетилгидрохинона. В круглодонной колбе, снабженную трубкой для отведения хлороводорода и обратным холодильником растворяют 11 г (0,1 моль) гидрохинона в 15 мл хлороформа. После полного растворения гидрохинона по каплям добавляют 22,6 г (0,2 моль) хлорацетилхлорида и реакционную смесь нагревают 25 часов. Окончание реакции определяют

прекращением выделения хлороводорода. Растворитель отгоняют водяным насосом, выделенный продукт очищают перекристаллизацией.

Чистота полученного в результате реакции О-дихлорацетилпродукта – бис-1,4-О-хлорацетилгидрохинона контролировалась методом тонкослойной хроматографией (Silufol UB-254, в системе хлороформ:метанол 15:1; проявитель – пары йода), а также высокоэффективной жидкостной хроматографией. ИК-спектры соединений были получены в спектрометре UR-20 на таблетке KBr.

Исследования реакций хлорацетилирования гидрохинона и его эфиров в присутствии кислот Льюиса показали, что в этих реакциях благодаря подвижности атома водорода гидроксильной группы фенола и высокой реакционной способности хлорацетилхлорида был достигнут высокий выход продукта О-хлорацетилирования без катализатора. Относительно низкий выход продукта С-хлорацетилирования и в присутствии катализаторов показывает малую подвижность водорода при атоме углерода в кольце гидрохинона. Значит, кислоты Льюиса как катализаторы понижают энергетический порог в реакциях хлорацетилирования.

Список литературы:

1. Садикова С.Б., Абдушукуров А.К. «Хлорацетилирование монометилового эфира гидрохинона в присутствии кислот Льюиса». Мат. конф. мол. учён. «Актуальные проблемы химии природных соединений» посвящ. памяти акад. С.Ю.Юнусова. Ташкент, 2012. –С. 151.
2. Абдушукуров А.К., Ахмедов Қ.Н., Маматкулов Н.Н., Чориев А.У. “п-Метоксифенолни каталитик микдордаги катализаторлар иштирокида хлорацетиллаш”. ЎзМУ хабарлари. Тошкент, 2010 й. №4. 101 б.
3. Абдушукуров А.К. Ароматик углеводородлар, феноллар ва уларнинг эфирларини каталитик микдордаги Льюис кислоталари иштирокида хлорацетиллаш. Ким. фан. док. дис. –Тошкент,- 2008.- 178, 203 б.
4. Borate H.B., Gaikwad A.G., Maujan S.R., Sawargave S.P., Kalal K.M. One-step preparation of α -chlorostyrenes // Tetrahedron Lett. -London-New-York, 2007. -V.48, -P. 4869-4872.

РЕАКЦИЯ ДИНАТРИЙФТАЛАТА С МЕТОКСИФЕНИЛХЛОРАЦЕТАТАМИ**Чориев Азимжон Уралович**

кан. хим. наук, старший преподаватель, Каршинский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Карши
E-mail: azimjon-organik@mail.ru

Юсупова Ферузабону Зафар қизи

студент, Каршинский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Карши
E-mail: feruzabonu@mail.ru

REACTION OF THE DISODIUM PHTHALATE METHOXYPHENYLCHLORACETATE**Azimjon Choriev**

Senior Lektorer of Karshi State university,
Uzbekistan, Karshi city

Feruzabonu Yusupova

Student of Karshi State university,
Uzbekistan, Karshi city

АННОТАЦИЯ

Изучены реакции динатриевой соли фталевой кислоты с орто-, мета- и пара-метоксифенилхлорацетатом в присутствии диметилформамида и диметилсульфоксида. Высокие выходы достигнуты в реакции диалкилфталатов в присутствии диметилформамида в качестве растворителя. Строение полученных веществ установлено методами ИК- и ПМР- спектроскопии.

ABSTRACT

A study of the reaction of the sodium salt of phthalic acid ortho-, meta- and para-methoxyphenylchloracetate in presence of dimethylformamide and dimethylsulfoxide. The experiments attained the best exposures in the presence of dimethylformamide. The structure of the obtained materials are installed by means of IR and NMR spectroscopy.

Ключевые слова: фталевая кислота, фталевая ангидрид, динатрийфталат, орто-, мета- и пара-метоксифенилхлорацетате, алкилгалогенид, нуклеофильное замещение, диметилформамид, спектроскопия.

Keywords: phthalic acid, phthalic anhydride, disodium phthalate, ortho-, metha- and para-methoxyphenylchloracetate, nucleophilic substitution, dimethylformamide, spectroscopy.

Эфиры фталевой кислоты используются в промышленности в качестве пластификаторов полимерных материалов. Часто используется в этих целях диэфиры бутилового и гексилового спиртов. Метиловый эфир фталевой кислоты применяется в качестве репеллента против насекомых.

Около 90% производимых пластификаторов относится к группе сложноэфирных пластификаторов. Доминирующую часть этой группы составляют эфиры фталевой кислоты, которые занимают более 80% рынка, при этом свыше 90% производимых фталатов используется для пластификации полимеров.

Другие сложные эфиры, применяются в промышленности в значительно меньших объемах, они представлены тримеллитатами, тетраметеллитатами, терефталатами, адипинами, себацинатами, азелаинами, акрилатами, метакрилатами, малеатами, фосфатами. Так, из 1,3 млн. т пластификаторов, производимых в Западной Европе, около 1 млн. т приходится

на фталаты, из них – более 900 тыс.т. применяются для пластификации полимеров [1].

В промышленности эфиры фталевой кислоты получают взаимодействием фталевой кислоты или фталевого ангидрида со спиртами [2-5].

На основе раньше разработанной методики получения сложных эфиров [6], взаимодействием солей кислот с орто-, мета- и пара-метоксифенилхлорацетатами, были получены орто-, мета- и пара-метоксифенилхлорацетатные эфиры замещенных бензойных кислот с высоким выходом.

Как известно, в реакциях нуклеофильного замещения первичных алкилгалогенидов часто используют апротонные растворители. Для из ученных нами реакций были использованы апротонные растворители как диметилформамид и диметилсульфоксид, которые хорошо растворяют соли карбоновых кислот.

Проведены реакции динатриевой соли фталевой кислоты с орто-метоксифенилхлорацетатом в диметилсульфоксиде (ДМСО) и диметилформамиде (ДМФА). Опыты проводились путём кипячения реакционной смеси с различной продолжительностью.

Самый высокий выход ди(орто-метоксифенилхлорацетат)фталата составил 40%. В этих условиях в реакциях мета- и пара-метоксифенилхлорацетата выход ди(мета-метоксифенилхлорацетат)фталата и ди(пара-метоксифенилхлорацетат) фталата составил соответственно 57 и 75%.

Таблица 1.

Зависимость выхода продукта реакции динатрийфталата с орто-, мета- и пара-метоксифенилхлорацетатами в растворе ДМСО от продолжительности

(мольные соотношения реагентов динатрийфталат: алкилгалогенид: ДМСО- 1:3:5)

Продолжительность реакции, Час	Выход ди(орто-метоксифенилхлор-ацетат)фталата в %	Выход ди(мета-метоксифенилхлор-ацетат)фталата в %	Выход ди(пара-метоксифенилхлор-ацетат)фталата в %
1	33	37	46
2	37	41	54
3	43	47	60
4	45	55	68
5	40	57	75
6	40	57	75

Из данных таблицы видно, что в опытах с участием мета- и пара-метоксифенилхлорацетата, выходы эфиров заметно выше по сравнению с реакциями орто-метоксифенилхлорацетата.

Проведение реакций в растворе диметилформамида дает более высокие выходы по сравнению с реакциями в ДМСО. В этих опытах самый высокий выход диалкилфталатов составил соответственно 60, 62, и 76 %. Результаты опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Влияние продолжительности реакции динатрийфталата с орто-, мета- и пара-метоксифенилхлорацетатами в растворе ДМФА на выход продуктов

(мольные соотношения реагентов динатрийфталат: алкилгалогенид : ДМФА=1:3:5)

Продолжительность реакции, час	Выход ди(орто-метоксифенилхлор-ацетат)фталата в %	Выход ди(мета-метоксифенилхлорацетат)фталата в %	Выход ди(пара-метоксифенилхлор-ацетат)фталата в %
1	40	43	48
2	45	47	50
3	53	54	61
4	60	60	75
5	60	62	76
6	60	62	76

Как известно, биполярные апротонные растворители (ДМСО, ДМФА, ТГФ, ацетон, диоксан), облегчают реакцию бимолекулярного нуклеофильного замещения в алкилгалогенидах за счёт сольватации катиона солей карбоновых кислот этими растворителями.

В связи с этим уравнение и механизм реакции пара-метоксифенилхлорацетата с динатрийфталатом в присутствии диметилформамида сольватация катиона натрия дает возможность проникновения $C_6H_4(COO)^{-2}$ иона в органической слой и облегчает реакцию.

Физические константы полученных эфиров соответствуют литературным данным: ди (пара-метоксифенилхлорацетат) фталат - белое кристаллическое

вещество с т.пл. $36^{\circ}C$; ди (мета-метоксифенилхлорацетат) фталат – бесцветная маслянистая жидкость с

т.кип 340°C ; ди(орто-метоксифенилхлорацетат) фталат – бесцветная маслянистая жидкость с т.кип. 318°C .

В ИК спектре дипропилбензоата: в области 1599 см^{-1} наблюдается сильное поглощение, характерное для дизамещенного ароматического кольца, при 3071 см^{-1} наблюдается слабое поглощение, характерное для дизамещенного ароматического кольца, в области 1470 см^{-1} наблюдается средний максимум поглощения, характерный для дизамещенного ароматического кольца. В области 2900 см^{-1} сильное поглощение соответствует CH_3 -группе, при $1380\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ наблюдается слабые и средние максимумы поглощения. При 1731 см^{-1} наблюдается максимум сильного поглощения, характерное для сложных эфиров фта-

левой кислоты. В ИК спектре ди(мета-метоксифенилхлорацетат)фталата наблюдаются максимумы поглощения, как в ИК-спектре ди(орто-метоксифенилхлорацетат)фталата. В ИК-спектре ди(пара-метоксифенилхлорацетат)фталата в области 1070 см^{-1} , 1450 см^{-1} , 3060 см^{-1} наблюдаются, характерные полосы поглощения для монозамещенного ароматического кольца.

В ПМР-спектрах имеются сигналы, в 7,4 м.у для протонов в 4,5 положениях ароматического ядра при 7,58 м.у для протонов в 3,6 положениях ароматического ядра. В ПМР-спектрах при 4,3 м.у наблюдаются сигналы протонов CH_2 группы, при 7,2 м.у наблюдается сигналы протонов, характерные для монозамещенного ароматического кольца.

Список литературы:

1. Чориев А.У., Хамраева З.Б., Тохирова С.О., Абдушукуров А.К. Синтез 4-метоксифенилхлорацетата и 4-хлорфенилхлорацетата и его реакции с диэтилдитиокарбамат натрия и дифенилтиокарбазонами // Universum: химия и биология, - 2017. - № 5 (35). - С. 32-35.
2. Якубов Э.А., Нуриддинова Д.З., Чориев А.У. Комплексные соединения кобальта(II), меди(II) и цинка с 2-тиоксо- и 2-алкилтиохиназолоном-4 // Universum: химия и биология, - 2017. - № 7 (37). - С. 24-27.
3. Prusa Zbynek, Malik Milos, Krupica Josef. Способ получения сложных эфиров фталевой кислоты. Оpubл. 01.08.87. М.К.Н. С 07 С 69/80 Р.Ж.Хим. 18Н71П. 1988 г.
4. Ward Lennis J. Способ получения моторного топлива, эфиров фталевой кислоты и ациклических спиртов. Оpubл. 21.10.89. Р.Ж.Хим. 15П265. 1981г.
5. Пат. 4767881 С.Ш.А, МКИ C07 C 67/08/ Stautzenberger A. Lee; Hoechst Celanese Corp. Оpubл 30.08.88. Н.К.И. 560/86. Способ получения дифенилфталатов. Р.Ж.Хим. 13 Н 89.1989 г.
6. Холиков Т.С., Бобоназарова С.Х., Таджимухамедов Х.С. Получение бензилбензоата из бензоата натрия и хлористого бензила в присутствии малых количеств диметилформамида// Докл.Акад. наук РУз. – Ташкент, 2005. -№1- С. 34-36.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ АМИНО-И ФОСФАТСОДЕРЖАЩИХ
ИНГИБИТОРОВ В КИСЛЫХ И СОЛЕВЫХ СРЕДАХ****Осербаева Альфия Курбанбаевна***ассистент, Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан г.Ташкент
E-mail: oserbaeva@mail.ru***Нуруллаев Шавкат Пайзиевич***канд.хим.наук, профессор Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан г.Ташкент
E-mail: urullaev@mail.ru***Фузайлова Феруза Нормуродовна***докторант, Институт общей и неорганической химии А.Н Республики Узбекистан
Республика Узбекистан г.Ташкент
E-mail: foojayl-17.06@mail.ru***Гуро Виталий Павлович***д-р хим. наук, профессор, Институт общей и неорганической химии А.Н Республики Узбекистан
Республика Узбекистан г.Ташкент
E-mail: guro@mail.ru***POLARIZATION RESISTANCE OF AMINO-AND PHOSPHATE-CONTAINING INHIBITORS
IN ACID AND SALT MEDIA****Alfiya Oserbaeva***Assistant, Tashkent Chemical – Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Shavkat Nurullaev***candidate of chemical science, professor Tashkent Chemical – Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Feruza Fuzaylova***doctorate of the Institute of General and Inorganic Chemistry of A.N. of the Republic of Uzbekistan
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Vitaly Guro***Doctor of Science, Professor of the Institute of General and Inorganic Chemistry
of A.N. of the Republic of Uzbekistan
Republic of Uzbekistan, Tashkent***АННОТАЦИЯ**

Электрохимическими и гравиметрическими методами исследования определены такие параметры, как ток коррозии, стационарный потенциал, скорость коррозии, степень защиты и установлена оптимальная температура процесса ингибирования и концентрация ингибиторов. Ингибиторное действие азот, амин и фосфорсодержащих соединений при постоянных pH обусловлено их адсорбционными свойствами и зависит от электронной плотности на атоме азота.

Исследованы изменения поляризационных сопротивлений и защитные свойства ингибиторов коррозии, содержащие amino-и фосфатные функциональные группы в солевых и кислых средах. Ингибирующие и остаточное

защитные действия примененных органических ингибиторов–алкиламинов и фосфат диэтиламино-этилметакрилата остается на высоком уровне с изменением кислотности среды.

Основываясь на полученных результатов по изучению поляризационного сопротивления и поляризационных кривых, была поставлена серия опытов по изучению гравиметрических методов в различных солевых и кислых средах, концентрациях, температурах в присутствии различных ингибиторов коррозии сталей. Полученный защитный эффект при применении ингибиторов коррозии составил в зависимости от температуры среды $87,35 \div 98,81\%$.

ABSTRACT

Electrochemical and gravimetric methods of investigation determined such parameters as corrosion current, stationary potential, corrosion rate, degree of protection, and the optimal temperature of the inhibition process and the concentration of inhibitors were established. The inhibitory effect of nitrogen, amine and phosphorus-containing compounds at constant pH is due to their adsorption properties and depends on the electron density on the nitrogen atom. Changes in polarization resistances and protective properties of corrosion inhibitors, containing amino and phosphate functional groups in salt and acidic environments, are investigated. The inhibitory and residual protective effects of the applied organic inhibitors alkylamines and phosphate diethylamino-ethyl methacrylate remain high with changes in the acidity of the medium. Based on the obtained results on the study of polarization resistance and polarization curves, a series of experiments were conducted on the study of gravimetric methods in various salt and acid media, concentrations, temperatures in the presence of various steel corrosion inhibitors. The obtained protective effect with the use of corrosion inhibitors was, depending on the ambient temperature, $87.35 \div 98.81\%$.

Ключевые слова: ингибитор, поляризационная сопротивление, степень защиты, скорость коррозии, коэффициент торможения, кислотная коррозия, защитный эффект.

Keywords: inhibitor, polarization resistance, degree of protection, corrosion rate, drag coefficient, acid corrosion, protective effect.

Введение: В настоящее время применение ингибиторов коррозии признано наиболее эффективным способом снижения интенсивности коррозионного разрушения стальных конструкций и оборудования [1-3]. При этом универсальный ингибитор, отвечающий требованиям высокой эффективности, технологичности, токсико-логической безопасности и при этом получаемый экономически целесообразным способом, получить невозможно.

Ингибиторы коррозии используются для создания стойких покрытий и химических соединений, связывающих кислород или другие ионы, служат в качестве добавок в композициях, для создания покрытий в циркулирующих водных системах и т.п. Современная классификация ингибиторов в себя включает окислителей, т.е. ингибиторов адсорбционного, комплексо-образующего и полимерного типа. Однако изучению амин и фосфат содержащих органических соединений как ингибиторы коррозии сталей и их поляризационные поведение в кислых и солевых средах не уделялось должного внимания.

Для измерения поляризационного сопротивления ($R_{пол}$) при электрохимической коррозии металлов в кислых и солевых средах применен измеритель скорости коррозии **P-5035И**. Этот прибор предназначен для определения скорости коррозии (γ) путем измерения $R_{пол}$ двух электродного коррозионного датчика на постоянном токе. Кроме этого примененный измеритель заменяет используемый в коррозионной практике гравиметрический метод, что он позволяет резко сократить время измерения и ввести экспресс-методы коррозионных испытаний, а также росту производительности экспериментов.

Измеритель предназначен для работы в закрытых помещениях при температурах окружающего воздуха от 20 до 35°C и относительной влажности до

80%. Прибор измеряет поляризационное сопротивление в диапазоне **от 5 до 5000 Ом** на трех диапазонах, т. е. **5÷50 Ом; 50÷500 Ом и 500÷5000 Ом**. Значение напряжения постоянного тока при измерении $R_{пол}$ и амплитуда напряжения переменного тока при компенсации сопротивления раствора на коррозионном датчике не превышает **10 мВ** в момент равновесия в измерительной цепи.

Скорость коррозии зонда из исследуемых растворов рассчитывали по формуле:

$$i_{con} = \frac{P \cdot n \cdot 26,8}{S \cdot \tau \cdot A}, \text{ (г.А/см}^2\text{)} \quad (1)$$

где P – убыль в массе электрода, гр; n – валентность металла,

26,8 – число Фарадея, S – площадь электрода, см^2 ,

τ – время опытов, час; A – атомная масса металла.

Исследования проведены в фоновых растворах состава **3% NaCl (фон-1)** и **5% Na₂SO₄+3% H₂SO₄ (фон-2)** и водопроводной воды (**фон-3**) при различных температурах. Растворы готовили из реактивов марки «х.ч.» на дистилляте. Электроды изготовлены из стали марки состава, %: **Fe=98,36; C=0,20; Mn=0,50; Si=0,15; P=0,04; S=0,05; Cr=0,30; Ni=0,20; Cu=0,20**. В качестве ингибиторов **См.3** использовали азот, амин и фосфорсодержащие соединения которые вводили в количестве **1,0 мг/л**. Коэффициент торможения γ и степень защиты Z рассчитывали по формулам:

$$\gamma = i_c / \tau_{cr} \quad (2)$$

$$Z = \frac{i_c - i_{cl}}{i_c} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где i_c и i'_c – токи коррозии соответственно в отсутствии и присутствии ингибитора.

Исследование антикоррозионных свойств ингибиторов заключается в экспериментальном изучении поляризационного сопротивления стального электрода или зонда в растворе фона и в присутствии различных ингибиторов.

Результаты измерений поляризационного сопротивления стального зонда в слабокислых и солевых средах, а также в присутствии ингибиторов при $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,2$, а также при $T=70^\circ\text{C}$ $\text{pH}=5$ представлены на рисунках 1, 2 и 3. На этих рисунках в качестве примера приведены результаты измерений поляризационного сопротивления ($R_{\text{пол.}}$) стального зонда в присутствии ингибиторов: ИК-4 ($\text{CH}_2\text{NH}_2+\text{H}_3\text{PO}_4$); ИК-5 ($(\text{CH}_3)_2\text{NH}+\text{H}_3\text{PO}_4$); ИК-6 ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}+\text{H}_3\text{PO}_4$); ИК-7 ($(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}+\text{H}_3\text{PO}_4$) и ИК-8 (ДЭАЭМА+ H_3PO_4) (диэтиламино-этилметаакрилат).

Из рис. 1, 2 и 3 видно, что введение в фоновый раствор индивидуальных ингибиторов увеличивает поляризационное сопротивление стального зонда. Такой результат указывает на резкое торможение электрохимического процесса и позволяет получить предварительные результаты об эффективности тех или иных видов ингибиторов. Увеличение температуры и кислотности коррозионной среды незначительно влияет на значение поляризационного сопротивления. Однако повышение температуры более 70°C приводит к уменьшению степени защиты металлов с использованием ингибиторов при коррозионных процессах.

Рисунок 1. Кривые поляризационного сопротивления стального электрода в фоновом растворе Ф-1 NaCl -3% (1) и в присутствии 0,001мг/л растворов ингибиторов: ИК-4 (2); ИК-5 (3); ИК-6 (4); ИК-7 (5) и ИК-8 (6), при $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,2$.

Рисунок 2. Кривые поляризационного сопротивления стального электрода в фоновом растворе Ф-2 (Na_2SO_4 -5%+ H_2SO_4 -3%) при $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,2$.

Рисунок 3. Поляризационные сопротивления (R_n) стального электрода в фоновом растворе и в присутствии 0,001мг/л растворов ингибиторов: ИК-4(2); ИК-5(3); ИК-6(4); ИК-7(5) и ИК-8(6) при $E=80^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5$

Ингибирование аминов при постоянных pH обусловлено их адсорбционными свойствами и зависит от электронной плотности на атоме азота. Пренебрежимо низкий вклад гидрофобности аминов в торможение или депассивации стали может быть связан с тем, что при их адсорбции на металле разрушение гидратной оболочки не затрагивает расположенные на определенном расстоянии от реакционного центра заместители. Основываясь на данных поляризационных измерений, была проведена обработка результатов методом поляризационного сопротивления, данные которых представлены в таблицах 1-10.

Таблица 1.

Зависимость поляризационного сопротивления и скорости коррозии стали от времени в фоновом растворе (Ф-1) и в присутствии амин содержащих ингибиторов (Т=25°C)

τ , (время, сутки)	R_p , [ом/см ²] в среде Ф-1 рН = 6,2	$i_{\text{ск}}$, ч·А/см ²	R_p , [ом/см ²] в среде Ф-1 (рН =6,2) и в присут- ствии ИК-4	i_c , ч·А/см ²	γ	Z, %
0	3	-	5	-	-	-
1	185	7,43	210	0,170	65,58	84,80
4	120	4,71	220	0,130	66,60	84,88
8	204	1,90	300	0,032	66,64	84,94
16	205	0,98	360	0,016	66,08	84,90
32	298	0,48	390	0,008	66,03	84,91

Примечание: где ИК-4-ингибитор –[CH₃NH₂+H₃PO₄] (20:80).

Таблица 2.

Зависимость поляризационного сопротивления и скорости коррозии стали от времени в фоновом растворе (Ф-1) и в присутствии аминсодержащих ингибиторов (Т=25°C)

τ , (время, сутки)	R_p , [ом/см ²] в среде Ф-1 рН = 6,2	$i_{\text{ск}}$, ч·А/см ²	R_p , [ом/см ²] в среде Ф-1 (рН =6,2) и в присутствии ИК-4	i_c , ч·А/см ²	γ	Z, %
0	2	-	4	-	-	-
1	185	7,43	220	0,181	75,58	86,15
4	189	4,71	270	0,125	76,65	86,30
8	204	1,90	310	0,035	78,89	87,35
16	205	0,98	380	0,014	78,86	87,30
32	298	0,48	430	0,004	78,85	87,30

где ИК-5-ингибитор - [(CH₃)₂NH·H₃PO₄] (20:80).

Таблица 3.

Зависимость поляризационного сопротивления и скорости коррозии стали от времени в фоновом растворе (Ф-1) и в присутствии аминсодержащих ингибиторов (Т=25°C)

τ , (время, сутки)	R_p , [ом/см ²] в среде Ф-1 рН = 6,2	$i_{\text{ск}}$, ч·А/см ²	R_p , [ом/см ²] в среде Ф-1 (рН =6,2) и в присутствии ИК-4	i_c , ч·А/см ²	γ	Z, %
0	2	-	4	-	-	-
1	130	11,23	230	0,213	78,84	87,25
4	135	8,48	255	0,103	79,91	87,44
8	160	3,18	320	0,026	80,04	87,58
16	185	2,35	390	0,013	80,01	87,53
32	205	1,03	440	0,007	80,02	87,54

где ИК-6-ингибитор-[(C₂H₅)₂NH·H₃PO₄] (20:80).

Таблица 4.

Зависимость поляризационного сопротивления и скорости коррозии стали от времени в фоновом растворе (Ф-1) и в присутствии аминсодержащих ингибиторов (Т=25°C).

τ , (время, сутки)	R_p , [ом/см ²] в среде Ф-1 рН = 6,2	$i_{\text{ск}}$, ч·А/см ²	R_p , [ом/см ²] в среде Ф-1 (рН =6,2) и в присутствии ИК-4	i_c , ч·А/см ²	γ	Z, %
0	3	-	4	-	-	-
1	132	11,23	260	0,191	79,96	87,44
4	149	5,24	280	0,051	82,23	87,86
8	160	3,18	310	0,024	82,21	87,84
16	185	2,35	330	0,015	82,19	87,81
32	205	1,03	410	0,005	82,20	87,83

где ИК-7-ингибитор-[(C₄ H₉)₃ N·H₃PO₄] (20:80).

Таблица 5.

Зависимость поляризационного сопротивления и скорости коррозии стали от времени в фоновом растворе (Ф-1) и в присутствии аминсодержащих ингибиторов ИК-8 (Т=25°C)

τ , (время, сутки)	R_p , [ом/см ²] в среде Ф-1 рН = 6,2	$i_{\text{ск}}$, ч·А/см ²	R_p , [ом/см ²] в среде Ф-1 (рН =6,2) и в присутствии ИК-4	i_c , ч·А/см ²	γ	Z, %
0	4	-	5	-	-	-
1	124	18,44	220	0,183	75,61	86,51
4	135	10,25	250	0,138	83,41	91,85
8	143	7,38	270	0,125	85,60	93,62
16	152	1,98	360	0,012	85,80	93,64
32	153	0,97	450	0,08	85,70	93,63

где ИК-8-ингибитор-ДЭАЭМА+H₃PO₄(20:80)

Таблица 6.

Зависимость поляризационного сопротивления и скорости коррозии стали от времени в фоновом растворе (Ф-1) и в присутствии аминсодержащих ингибиторов ИК-4 (Т=70 °C)

τ , (время, сутки)	R_p , [ом/см ²] в среде Ф-1 рН = 6,2	$i_{\text{ск}}$, ч·А/см ²	R_p , [ом/см ²] в среде Ф-1 (рН =6,2) и в присутствии ИК-4	i_c , ч·А/см ²	γ	Z, %
0	3	-	6	-	-	-
1	174	8,08	198	0,165	66,03	86,47
4	181	7,71	205	0,143	66,24	86,58
8	185	3,86	308	0,118	66,20	86,52
16	182	1,92	345	0,096	66,19	86,48
32	179	0,48	346	0,053	66,18	86,46

где ИК-4-ингибитор-[CH₃ NH₂+H₃PO₄] (20:80).

Таблица 7.

Зависимость поляризационного сопротивления и скорости коррозии стали от времени в фоновом растворе (Ф-1) и в присутствии аминсодержащих ингибиторов ИК-5 ($T=70^{\circ}\text{C}$)

τ , (время, сутки)	R_n , [ом/см ²] в среде Ф-1 $\text{pH} = 6,2$	$i_{\text{ск}}$, ч·А/см ²	R_n , [ом/см ²] в среде Ф-1 ($\text{pH} = 6,2$) и в присутствии ИК-4	i_c , ч·А/см ²	γ	Z , %
0	2	-	4	-	-	-
1	144	7,05	204	0,141	83,42	91,46
4	142	6,95	213	0,129	83,71	91,83
8	108	5,84	208	0,105	84,32	91,59
16	96	2,68	225	0,094	83,94	91,60
32	75	1,15	234	0,049	83,91	91,58

где ИК-5-ингибитор- $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}+\text{H}_3\text{PO}_4]$ (20:80).

Таблица 8.

Зависимость поляризационного сопротивления и скорости коррозии стали от времени в фоновом растворе (Ф-1) и в присутствии аминсодержащих ингибиторов ИК-6 ($T=70^{\circ}\text{C}$)

τ , (время, сутки)	R_n , [ом/см ²] в среде Ф-1 $\text{pH} = 6,2$	$i_{\text{ск}}$, ч·А/см ²	R_n , [ом/см ²] в среде Ф-1 ($\text{pH} = 6,2$) и в присутствии ИК-4	i_c , ч·А/см ²	γ	Z , %
0	2	-	5	-	-	-
1	128	12,33	203	0,137	84,05	92,44
4	134	10,44	224	0,115	84,88	92,48
8	158	6,54	216	0,102	84,16	92,38
16	161	3,19	219	0,075	84,01	92,39
32	203	1,01	220	0,062	83,54	92,35

где ИК-6-ингибитор $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{H}_3\text{PO}_4]$ (20:80).

Таблица 9.

Зависимость поляризационного сопротивления и скорости коррозии стали от времени в фоновом растворе (Ф-1) и в присутствии аминсодержащих ингибиторов ИК-7 ($T=70^{\circ}\text{C}$)

τ , (время, сутки)	R_n , [ом/см ²] в среде Ф-1 $\text{pH} = 6,2$	$i_{\text{ск}}$, ч·А/см ²	R_n , [ом/см ²] в среде Ф-1 ($\text{pH} = 6,2$) и в присутствии ИК-4	i_c , ч·А/см ²	γ	Z , %
0	3	-	4	-	-	-
1	126	12,13	239	0,204	84,88	93,33
4	134	10,09	205	0,138	85,64	93,38
8	143	6,85	199	0,113	85,61	92,84
16	169	2,25	203	0,104	85,33	93,05
32	195	1,91	204	0,101	85,14	93,11

где ИК-7- ингибитор $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N} + \text{H}_3\text{PO}_4]$ (20:80).

Таблица 10.

Зависимость поляризационного сопротивления и скорости коррозии стали от времени в фоновом растворе (Ф-1) и в присутствии аминсодержащих ингибиторов ИК-8 (Т=70°C)

τ , (время, сутки)	R_n , [ом/см ²] в среде Ф-1 рН = 6,2	$i_{ск}$, ч·А/см ²	R_n , [ом/см ²] в среде Ф-1 (рН =6,2) и в присутствии ИК-4	i_c , ч·А/см ²	γ	Z , %
0	4	-	5	-	-	-
1	129	20,43	179	0,144	87,85	96,54
4	138	10,21	211	0,121	88,04	96,61
8	144	6,82	289	0,098	87,91	96,55
16	159	2,97	314	0,088	87,88	96,51
32	161	0,63	321	0,091	87,69	96,52

где ИК-8-ингибитор–[ДЭАЭМА+Н₃РО₄] (20:80).

Результаты расчетов значений **коэффициента торможения (γ)** и **степени защиты (Z)** приведенные в таблицах 1-10 видно, что наиболее значительные результаты получены в присутствии 0,01 и 0,001 мг/л раствора ИК-5, ИК-6, ИК-7 и особенно при применение ИК-8 (ДЭАЭМА+Н₃РО₄) (при Т=25°C и 70°C) при рН=6,2.

Основываясь на полученных результатов по изучению поляризационного сопротивления и поляризационных кривых, была поставлена серия опытов по изучению гравиметрических методов в различных солевых и **кислых средах, концентрациях, температурах** в присутствии различных ингибиторов коррозии сталей. Полученный защитный эффект при применении ингибиторов коррозии составил в зависимости от температуры среды **87,35÷96,61%**.

Список литературы:

1. Семенова И.В., Флорианович Г. М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. –М., 2002, С.336.
2. Осербаета А.К., Нуруллаев Ш.П. Изучение защитных свойств новых ингибиторов коррозии сталей. Журнал «Точная наука». Сборник статей международной естественнонаучной конференции, Кемерово, 2018, С. 3-8.
3. Осербаета А.К., Калядин В.Г., Акбаров Х.И. Защитны //Узбекский химический журнал, 2013, №2, - С. 34-36.
4. Патент США № 5082592. 21.01.1992. Ингибитор коррозии черных металлов в водных средах.
5. Гуро В.П. и др. Ингибиторы коррозии стали для защиты теплообменного оборудования системы оборотного водоснабжения АНП 3 //Узбекский химический журнал. –Ташкент, 2004. №4, - С. 60-65.
6. Килимник А.Б., Гладышева И.В. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии //Учебное пособие. –Тамбов, 2008, С.80.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 5(59)
Май 2019

Свидетельство о регистрации СМИ: ПИ № ФС 77 – 66239 от 01.07.2016
Свидетельство о регистрации СМИ: ЭЛ № ФС 77 – 55878 от 07.11.2013

Подписано в печать 05.05.19. Формат бумаги 60x84/16.
Бумага офсет №1. Гарнитура Times. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 4,25. Тираж 550 экз.

Издательство «МЦНО»
125009, Москва, Георгиевский пер. 1, стр.1, оф. 5
E-mail: mail@7universum.com
www.7universum.com

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета в типографии «Allprint»
630004, г. Новосибирск, Вокзальная магистраль, 3