UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

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

Выпуск: 9(63)

Сентябрь 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. – № 9(63). М., Изд. «МЦНО», 2019. – 52 с. – Электрон. версия печ. публ. – <http://7universum.com/ru/nature/archive/category/9-63>

ISSN (печ.версии): 2500-1280

ISSN (эл.версии): 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2019.63.9

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2019 г.

Содержание	
Биологические науки	5
Физико-химическая биология	5
Биофизика	5
РЕЛАКСАНТНОГО ДЕЙСТВИЕ ФЛАВОНОИДА ДИАЦЕТАТ–ПУЛИКАРИНА НА СОКРАТИТЕЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ ГЛАДКОМЫШЕЧНЫХ КЛЕТОК АОРТЫ КРЫСЫ Омонтурдиев Сирожиддин Заирович Хушматов Шункор Садуллаевич Усманов Пулат Бекмуратович Эшбакова Камила Камилов Бахром	5
Химические науки	9
Аналитическая химия	9
ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПОДЗЕМНЫХ СОЛЕННЫХ ВОД СКВАЖИНЫ «КАТТАКУМ-2» МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХАУДАГ Умбаров Ибрагим Амонович Тураев Хайит Худайназарович	9
СОЗДАНИЕ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА МОТОРНЫХ МАСЕЛ Имомова Мукаммал Ёрмахамматовна Абдуганиев Бахтиёр Ёрмахамматович	13
Биоорганическая химия	19
ИЗУЧЕНИЕ МАКРО И МИКРОНУТРИЕНТОВ ЦИСТ АРТЕМИИ АРАЛЬСКОГО МОРЯ Хажибаев Кувват Ганиевич Бердимбетова Гулсара Есеновна Карлыбаева Бахтыгуль Пердебаевана Ощепкова Юлия Игоревна	19
Медицинская химия	25
ФЛАНОРИН КАК ЭФФЕКТИВНОЕ ГЕПАТОЗАЩИТНОЕ И ИММУНОМОДУЛИРУЮЩЕЕ СРЕДСТВО У ЖИВОТНЫХ С ПОРАЖЕНИЕМ ПЕЧЕНИ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ УГЛЕРОДОМ Сыров Владимир Николаевич Юсупова Севара Муминовна Пулатова Лола Таирхановна Поляруш Светлана Витальевна Арипова Тамархон Уктамовна Хушбактова Зайнаб Абдурахмановна	25
Неорганическая химия	29
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ОКСАДИАЗОЛА Парпиев Нусрат Агзамович Кадилова Шахноза Абдухалиловна Раззокова Сурайё Раззоковна Зияев Абдухаким Анварович Рахмонова Дилноза Саломовна	29
Органическая химия	34
РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ α -АМИНОНИТРИЛОВ Чулиев Жамшид Рузибаевич Норбоева Гузал Баходировна Кодиров Абдуахад Абдурахимович Мамарахмонов Мухаматдин Хомидович Аскарлов Ибрагим Рахманович	34
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОЭТАНОЛА ИЗ ОТХОДОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ТРАВ THERMOPSIS ALTERNIFLORA Йулдашев Шокир Уринович Мамарахмонов Мухаматдин Хомидович Аскарлов Ибрагим Рахманович	38

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЭТАНОЛА ИЗ ОТХОДОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ТРАВ THERMOPSIS ALTERNIFLORA Йулдашев Шокир Уринович Аскарлов Ибрагим Рахманович Мамарахмонов Мухаматдин Хомидович	41
ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА АЦЕТОНИТРИЛА Чориев Рустам Эргашевич Турабджанов Садритдин Махаматдинович Турсунов Тулкун Турсунович Пулатов Хайрулла Лутпуллаевич Игитов Фаррух Бахтиярович	44
СИНТЕЗ НОВОГО ПРОИЗВОДНОГО КОЛХАМИНА С ДИМЕТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛОМ Аликулов Рустам Валиевич Маулянов Салихжан Алимжанович Тургунов Эрхан Рузиева Бахтигул Юлдашевна Атамуродова Дилором Маматмуминовна Умирова Гулнора Абдурахмоновна	49

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

БИОФИЗИКА

РЕЛАКСАНТНОГО ДЕЙСТВИЕ ФЛАВОНОИДА ДИАЦЕТАТ–ПУЛИКАРИНА
НА СОКРАТИТЕЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ ГЛАДКОМЫШЕЧНЫХ КЛЕТОК
АОРТЫ КРЫСЫ**Омонтурдиев Сирожиддин Заирович**

мл. науч. сотр., Институт биофизики и биохимии при Национальном университете Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: Omonturdiev.S.Z@bk.ru

Хушматов Шункор Садуллаевич

д-р биол. наук, Институт биофизики и биохимии при Национальном университете Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: Khushmatov.Sh.S@bk.ru

Усманов Пулат Бекмуратович

д-р биол. наук, проф., Институт биофизики и биохимии при Национальном университете Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: Pulat.Usmanov@mail.ru

Эшбакова Камила

канд. хим. наук, Институт химии растительных веществ АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: Eshbakova.K@bk.ru

Камилов Бахром

мл. науч. сотр., Институт химии растительных веществ АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: Komilov.B@bk.ru

RELAXANT EFFECT OF DIACETAT–PULICARIN, A FLAVONOID ON CONTRACTILITY
ACTIVITY OF RAT AORTA SMOOTH MUSCLE CELLS**Sirojiddin Omonturdiev**

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

Shunkor Khushmatov

d.biol.sci., Institute of Biophysics and Biochemistry at the National University of Uzbekistan,
Tashkent city, Uzbekistan

Pulat Usmanov

*d.biol.sci., prof., Institute of Biophysics and Biochemistry at the National University of Uzbekistan,
Tashkent city, Uzbekistan*

Eshbakova Kamila

*cand.chem.sci., Institute of the Chemistry of Plant Substances, Academy of Sciences,
Tashkent city, Uzbekistan*

Bakhrom Kamilov

*junior researcher, Institute of the Chemistry of Plant Substances, Academy of Sciences,
Tashkent city, Uzbekistan*

АННОТАЦИЯ

Изучено действие флавоноида диацетат–пуликарина на сократительную активность гладкомышечных клеток аорты крысы. Регистрацию изометрической силы проводили с помощью преобразователя силы типа FT–03 (*Grass Instrument Co.*, США). Обнаружено, что ацетат–пуликарин (3–50 мкМ) обладают выраженным релаксantным действием и установлено, что релаксantный эффект ацетат–пуликарина обусловлено модуляцией активности Ca^{2+} –каналов сарколеммы ГМК.

ABSTRACT

The effect of diacetat–pulicarin on the contractile activity of the rat aorta smooth muscle cells was studied. Isometric tension forces were recorded using a force transducer FT–03 (*Grass Instrument Co.*, USA). Obtained results suggest that diacetat–pulicarin (3–50 micromol/L⁻¹) relaxed the aorta SMC by supressing the Ca^{2+} entre into SMC both through Ca^{2+} –channels.

Ключевые слова: аорта, ГМК, Ca^{2+} –канал, диацетат–пуликарин, релаксantный эффект.

Keywords: aorta, SMC, Ca^{2+} –channel, diacetat–pulicarin, relaxant effect.

Заболевания сердечно–сосудистой системы продолжают оставаться одной из важнейших проблем современной медицины, так как они являются одной из ведущих причин смертности среди населения развитых стран мира. По данным ВОЗ от этих заболеваний ежегодно умирает до 17,3 миллиона человек, что составляет 31,5% всех смертей населения планеты. Согласно заключению экспертов основными причинами, обуславливающими смертность от сердечно–сосудистых заболеваний, являются артериальная гипертензия, инсульт, ишемическая болезнь сердца и инфаркт миокарда. Причиной подобной ситуации, по мнению специалистов, является низкая эффективность применяемой медикаментозной терапии этих

заболеваний, обусловленная ограниченными возможностями используемых лекарственных средств. Поэтому разработка нового поколения эффективных лекарственных средств для профилактики и лечения заболеваний сердечно–сосудистой системы остается одной из важнейших научных задач современной фармакологии и медицины [1; с.521–555; 2; с.12237–12242; 3; с.353–370; 4; 439–513].

Цель работы – изучение влияния флавоноида диацетат–пуликарина, выделенного из растения *Pulicaria salviifolia* на сократительную активность ГМК аорты крысы (рис. 1).

Рисунок 1. Химическая структура флавоноида диацетат–пуликарина

Материалы и методы. Эксперименты проводились на препаратах, представляющих собой кольца шириной ~3–4 мм, выделенных из аорты белых беспородных крыс (150–200 гр) и помещенных в специальную камеру (5 мл), перфузируемую физиологическим раствором Кребса–Хензеляйта. Эксперименты выполнялись в соответствии с «Международными

рекомендациями по проведению биомедицинских исследований с использованием животных», принятыми Международным советом медицинских научных обществ (CIOMS) в 1985 г. В экспериментах использовали модифицированный раствор Кребса–Хензеляйта следующего состава (мМ): NaCl – 158,3; KCl – 4; $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ – 2; $\text{MgCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ – 1,5; NaHCO_3

– 10; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ – 0,42; глюкоза – 5,6 ($\text{pH}=7,4$). Растворы оксигенировали карбогеном (O_2 –95%, CO_2 –5%), температура раствора поддерживалась на уровне $+37 \pm 0,5^\circ\text{C}$ с помощью ультратермостата U–8 (Болгария). Для регистрации сократительной активности кольца аорты подвешивались с одной стороны к неподвижному крючку ячейки, а с другой стороны – к датчику механотрона FT–03 (Grass Instrument Co., США), предназначенного для измерения изометрического напряжения. Перед экспериментом сегменты аорты предварительно растягивали нагрузкой 1 гр. ($\sim 9,8$ мН) и промывали физиологическим раствором в течение ~ 45 –60 минут для достижения равновесия [5; с.195–203].

Статистическую обработку данных проводили с использованием пакета прикладных программ OriginLab OriginPro v. 8.5 SR1 (EULA, Northampton, MA 01060–4401, США). Полученные результаты в экспериментах подвергали статистической обработке с использованием t -критерия Стьюдента. Данные представлены в виде $M \pm m$, где M – среднее, m – стандартная ошибка. Статистически значимыми считали различия при $p < 0,01$ и $p < 0,05$.

Результаты и обсуждение. Как показали предварительные исследования, диацетат–пуликарин в нормальных условиях в широком диапазоне концентраций (3–100 мкМ) не влияет на тонус препаратов аорты крысы. Эти данные свидетельствуют о том, что в состоянии покоя диацетат–пуликарин не вызывает активацию сократительного аппарата препарата аорты крысы. Однако в дальнейших экспериментах нами было обнаружено, что диацетат–пуликарин эффективно расслабляет препараты аорты крысы, предварительно сокращенные гиперкалиевыми растворами (KCl 50 мМ), т.е. обладает выраженным релаксантным действием. В частности, было обнару-

жено, что эффекты диацетат–пуликарина имеют дозозависимый характер и, начиная с концентрации 3 мкМ, он вызывал подавление силы сокращений на $4,8 \pm 2,3\%$, относительно контроля, степень которых возрастала с увеличением его концентрации и достигала максимума при 50 мкМ (до $83,7 \pm 4,6\%$, относительно контроля; $n=3$ –6). В этих условиях значение EC_{50} (концентрация вызывающая подавление силы сокращения на 50%) для диацетат–пуликарина составляло 8,3 мкМ (рис. 2А).

Известно, что KCl-индуцируемое сокращение ГМК аорты связано с активацией потенциал–зависимых Ca^{2+}_L -каналов плазматических мембран ГМК. При этом, увеличение $[\text{K}^+]_{\text{out}}$ изменяет потенциал мембраны и следовательно вызывает деполяризацию, за счет этого активируется Ca^{2+}_L -каналов, что приводит к увеличению $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{in}}$, которое в свою очередь вызывает сокращения ГМК [5; с.195–203; 6; с.201–206].

Учитывая это и анализируя полученные данные, можно предположить, что механизмы релаксантного эффекта флавоноида диацетат–пуликарина могут быть обусловлены подавлением поступления Ca^{2+} в цитозоле ГМК, в результате блокирования Ca^{2+}_L -каналов сарколеммы. Для проверки этого предположения нами была выполнена специальная серия экспериментов, с использованием от разных концентрации ионов Ca^{2+} в среде инкубации растворов Кребса–Хензелейта. Результаты этих экспериментов показывают, что в реализации релаксантного действия диацетат–пуликарина важную роль играют $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{out}}$, что может указывать на взаимодействие флавоноида с Ca^{2+}_L -каналов плазматических мембран ГМК. Вместе с тем в экспериментах было обнаружено, что релаксантное действие флавоноида диацетат–пуликарин заметно подавлялось верапамилом (0,1 мкМ) – специфическим блокатором Ca^{2+}_L -каналов (рис. 2Б).

Рисунок 2. А. Влияние диацетат–пуликарина на механическое напряжение сегментов ГМК.

Сила сокращения, индуцированная KCl (50 мМ), принята за 100%. (* – $p < 0,01$; ** – $p < 0,05$; $n=3$ –6).

Б. Влияние нифедипина на релаксантное действие флавоноида диацетат–пуликарина. Сила сокращения, индуцированная KCl (50 мМ), принята за 100% (* – $p < 0,01$; ** – $p < 0,05$; $n=3$ –6)

Выводы. В целом, на основании полученных данных можно заключить, что релаксантное действие флавоноида диацетат-пуликарина связано с его влиянием на Ca^{2+} -каналов плазматической мембраны ГМК.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований АН РУз (проект №ФА-Ф-6-004).

Список литературы:

1. Catterall W.A. Structure and regulation of voltage-gated Ca^{2+} -channels // Annu. Rev. Cell Dev. Biol. – 2000. – V.16. – P.521–555.
2. Gao B. Functional properties of voltage-dependent calcium channel // J.Biol.Chem. – 2000. – V.275. – P.12237–12242.
3. Hughes A.D. Calcium channels in vascular smooth muscle cells // J. Vasc. Res. – 1995. – V.32. – P.353–370.
4. Laporte R., Hui A., Laher I. Pharmacological modulation of sarcoplasmic reticulum function in smooth muscle // Pharmacol. Rev. – 2004. – V.56. – P.439–513.
5. Vandier C., Le Guennec J.Y., Bedfer G. What are the signaling pathways used by norepinephrine to contract the artery? A demonstration using guinea pig aortic ring segments // Adv. Physiol. Educ. – 2002. – V.26. – P.195–203.
6. Webb R.C. Smooth muscle contraction and relaxation // Adv. Physiol. Edu. – 2003. – V.27. – P.201–206.

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПОДЗЕМНЫХ СОЛЕННЫХ ВОД СКВАЖИНЫ «КАТТАКУМ-2» МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХАУДАГ

Умбаров Ибрагим Амонович*д-р техн. наук, доц., Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: i_umbarov@mail.ru***Тураев Хайит Худайназарович***д-р хим. наук, проф., Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: hhturaev@rambler.ru*

STUDIES OF THE ELEMENT COMPOSITION OF THE HYDROTHERMAL UNDERGROUND SALT WATER OF THE KATTAKUM-2 WELL OF THE HAUDAG DEPOSIT

Ibragim Umbarov*Doctor of technical sciences, associate professor, Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez***Hayit Turaev***Doctor of Chemical Sciences, Professor, Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez*

АННОТАЦИЯ

Исследования элементного состава гидротермальных подземных соленых вод скважины «Каттакум-2» месторождения Хаудаг проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM (scannedelectron EVO MA 10), при этом составы пленок определялись с помощью энерго-дисперсионного элементного анализатора марки EDX (OxfordInstrument).

ABSTRACT

The elemental composition of the hydrothermal underground salt water of the Kattakum-2 well in the Khudag field was carried out using a SEM scanning electron microscope (scannedelectron EVO MA 10), and the film compositions were determined using an EDX energy-dispersive element analyzer (Oxford Instrument).

Ключевые слова: йод, бром, йодсодержащая вода, месторождения, соленых вод, месторождения.

Keywords: iodine, bromine, iodine-containing water, deposits, salt water, deposits.

Введение. В мире йод используется в пищевой и фармацевтической промышленности, медицине и ветеринарии, производстве минеральных удобрений, применяется в химической промышленности в качестве катализатора, при получении некоторых особо чистых материалов, специального стекла и синтетических каучуков. Кроме того, йод является основным фактором для предотвращения эндемического зоба и других видов заболеваний. Поэтому для обеспечения

потребности в йоде в республике приоритетной задачей становится разработка совершенной технологии получения йода в промышленных масштабах из основных источников, таких как подземные гидротермальные воды. Дефицит йода в питании может не иметь ярко выраженных проявлений. Поэтому он получил название «скрытый голод». 5 октября 1999 г. Правительством Российской Федерации было принято Постановление № 1119 «О мерах по профилактике заболеваний, связанных с дефицитом йода».

Общее содержание йода в организме человека – около 25 мг, из них больше половины (~15 мг) входит в состав щитовидной железы. Щитовидная железа вырабатывает в течение 3 суток 1 мг тироксина (вещество, содержащее свыше 60% йода), для синтеза которого необходимо 0,65 мг йода, т. е. около 200 мкг в сутки.

По предварительным данным Геологической службы США, мировая добыча йода в 2011 г. увеличилась на 1% – до 29,0 тыс. т, а ее географическая структура, в т. ч. и мировая добыча йода по годам, приводится в таблице 1.

Чили – мировой лидер по производству йода (доля в 2010 г. – более 58%), его добыча в 2011 г. увеличилась почти на 3% относительно показателя 2010 г. В стране базируются два крупнейших в мире производителя йода, которые в 2011 г. эксплуатировали свои предприятия на уровне, близком к проектной мощности, и планировалось расширить мощности с целью удовлетворения повысившегося спроса на продукцию и получения дополнительной прибыли в условиях ее подорожания.

Таблица 1.

Мировая добыча йода

	2007 г.	2009 г.	2010 г.	2011 г.*
Всего**	25700	28500	28700	29000
Чили	15500	17400	17500	18000
Япония	8700	9600	9700	9800
КНР	570	580	590	590
Азербайджан	300	300	300	300
Россия	300	300	300	300
Туркменистан	270	270	270	270
Индонезия	75	75	75	75
Узбекистан	2	2	2	2

* – предварительные данные; ** – округленные показатели без учета США.

Третий из крупнейших в стране производителей йода намерен реализовать проект по строительству нового йодного предприятия, которое должно заменить ныне действующее (оба расположены на территории Чили).

Второй крупнейшей в мире страной-производителем йода является Япония, где производство ассоциировано с месторождениями газа на соляных озерах; в 2011 г., по предварительной оценке, она повысила выпуск йода на 1% по сравнению с предыдущим годом [1, с. 45].

Актуальная задача современности – расширение границ использования минеральных ресурсов как путем повышения полноты и комплексности их извлечения из недр, так и за счет освоения нетрадиционных видов полезных ископаемых, к которым можно отнести и воду.

Потенциальные ресурсы подземных промышленных гидротермальных вод, подземных промышленных гидротермальных вод на территории Сурхандарьинской области, оцененных в 1998-2017 гг., представлены в таблице 2 [2, с. 366].

Таблица 2.

Потенциальные ресурсы попутных подземных гидротермальных вод и редких элементов по некоторым наиболее перспективным платформенным артезианским бассейнам

№	Месторождения	Мин-я, г/л	pH	T, °C	Содержание, мг/л		Эксплуатация запасы, тыс. м ³	
					I ₂	Br ₂	I ₂	Br ₂
1	Кокайты: ГТВ ПНВ	142,9 136,5	6,7 6,2-7,2	39 40	14,8	265,93	286,7	5151,4
2	Хаудаг: ГТВ ПНВ	219,7 178,6	5,2-5,6 7,0-7,4	72-76 27	21,32 15,4	414,99 325,5	143,3 23,5	2784,7 496,7
3	Учкызыл: ГТВ	319,9	4,7-5,1	40	20,7	470,09	78,8	1789,4
4	Уртабулак: ГТВ	113,1	6,8	45	24,43	376,24	73,4	1798,7

Примечание: ГТВ – гидротермальные воды; ПНВ – попутно нефтяные воды.

Экспериментальная часть. Природные месторождения, содержащие йод, бром и другие ценные

компоненты, являются объектами для их промышленного производства. Видно, что в полученных экспериментальных данных при изучении объектов Хаудаг содержание йода в водах колеблется от 17,4-24,43 мг/л, а брома – 313,2-426,4 мг/л при pH от 5,1-6,8, температуре 39-76°C, а минерализация составляет 113,0-283,0 г/л в зависимости от месторождения.

Результаты и их обсуждение.

Определение элементного состава гидротермальных подземных соленых вод скважины «Каттакум-2» месторождения Хаудаг

Исследования элементного состава гидротермальных подземных соленых вод скважины «Каттакум-2» месторождения Хаудаг проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM (scannedelectron EVO MA 10), при этом составы пленок определялись с помощью энерго-дисперсионного элементного анализатора марки EDX (OxfordInstrument).

Электронное изображение 26

Рисунок 1. Данные электронно-микроскопического анализа

Таблица 3.

Химический состав соли иссушенных подземных вод

№	Элемент	Вес, %	Сигма, вес. %
1	O	30.52	2.09
2	Na	6.23	0.61
3	Mg	3.38	0.47
4	Cl	41.79	1.66
5	Ca	15.86	1.10
6	Br	0.61	0.63
7	I	1.61	1.43
8	Сумма:	100.00

Рисунок 2. Данные элементного анализа

Результаты анализа сканирующего электронного микроскопа с энерго-дисперсионным элементным анализатором показали, что для спектра 52 полученного образца элементы I₂ и Br₂ составляли (в вес. %) 0.61 и 1.61 соответственно (рис. 2).

На основе полученных нами многолетних экспериментальных данных удалось выявить, что изученные подземные воды по содержанию йода и их запасов вполне пригодны для использования в целях промышленного извлечения йода.

Однако представляет интерес изучение формы нахождения йода в подземных водах. Знание формы нахождения йода позволяет разработать и применить доступные дешевые технологические способы извлечения йода из соленых подземных вод.

Выводы.

Природные месторождения, содержащие йод, бром и другие ценные компоненты, являются объектами для их промышленного производства. Видно, что в полученных экспериментальных данных при изучении объектов Хаудаг содержание йода в водах колеблется от 17,4-24,43 мг/л, а брома – 313,2-426,4 мг/л при pH от 5,1-6,8, температуре 39-76°C, а минерализация составляет 113,0-283,0 г/л в зависимости от месторождения.

Результаты анализа сканирующего электронного микроскопа с энерго-дисперсионным элементным анализатором показали, что для спектра 52 полученного образца, для элементов I и Br составляли (в вес.%) 0.61 и 1.61 соответственно (рис. 2).

Список литературы:

1. Мировой и американский рынки йода. <https://ukrchem.dp.ua/2012/05/07/mirovoj-i-amerikanskij-rynki-joda-2011-god.htm>
2. Умбаров И.А. Комплексная переработка природных подземных вод // Горно-металлургический комплекс: достижения, проблемы и перспективы инновационного развития: Тез. докл. Республ. науч.-техн. конф. – Навои, 2016. – С. 366.

СОЗДАНИЕ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА МОТОРНЫХ МАСЕЛ

Имомова Мукаммал Ёрмахамматовна*старший преподаватель кафедры химии факультета Естественных наук Ферганского государственного университета**Узбекистан, г. Фергана**E-mail: mukammahon75@mail.ru***Абдуганиев Бахтийёр Ёрмахамматович***канд. мед. наук, начальник химической лаборатории государственного таможенного комитета Республики Узбекистан, г. Ташкент**Узбекистан, г. Ташкент**E-mail: baxlab2mail.ru*

CREATION OF METHOD OF QUANTITATIVE ANALYSIS OF MOTOR OILS

Mukammal Imomova*Senior Lecturer, Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Fergana State University
Uzbekistan, Fergana***Bakhtiyor Abduganiev***Ph.D. Head of the chemical laboratory of the State Customs Committee Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В нашей исследовательской работе представлена методика определения количественного состава и содержание в массе% нефти или нефтепродуктов в моторных маслах «Shell» Ultra и «Shell»X-100. Проведен аналитический метод количественного анализа нефти в моторном масле. Этот аналитический метод применяется для определения содержания нефтяных масел в моторном масле, классифицируемом в субпозиции 2710 или 3403 по ГС.

ABSTRACT

In our research work, the methodology for determining the quantitative composition and the percentage content of petroleum or petroleum products in Shell and Ultra X-100 engine oils are presented. An analytical method for the quantitative analysis of oil in engine oil has been carried out. This analytical method is used to determine the content of petroleum oils in engine oil, classified in subheading 2710 or 3403 according to the Harmonized System.

Ключевые слова: моторное масло, спектр, нефтяные масла, двигатель, количественный анализ, летучие вещества.

Keywords: motor oil, spectrum, petroleum oils, engine, quantitative analysis, volatile substances.

Моторное масло является важным элементом конструкции двигателя. Оно может длительно и надежно выполнять свои функции, обеспечивая заданный ресурс двигателя, только при точном соответствии его свойств тем термическим, механическим и химическим воздействиям, которым масло подвергается в смазочной системе двигателя и на поверхностях смазываемых и охлаждаемых деталей. Взаимное соответствие конструкции двигателя, условий его эксплуатации и свойств масла — одно из важнейших условий достижения высокой надежности двигателей. Современные моторные масла должны отвечать многим требованиям(1).

В данное время не имеются ГОСТы и методики по определению количественного состава и содержание в массе% нефти или нефтепродуктов в

моторных маслах. Решение данной проблемы можно только на основании прилагаемых к образцам документов, но оно тоже не будет достоверным.

Цель исследования является создание методики определения количественного состава и содержание нефтяных масел в смазочных материалах «Shell»X100 и«Shell»Ultra.

Экспериментальная часть

Количественный анализа нефтяных масел проводили с использованием непрерывной элюционной колоночной хроматографии.

Отвесили 50г. силикагеля в колонку сухим методом. Покрыли верх и низ колонки фильтровальной бумагой. Промыли адсорбент избытком петролейного эфира. Удалили промывочный петролейный

эфир. Отмерили тестируемого материала: масла X=1,5536г и масла B=1,5730г по резиновой мембране внутрь бумажного фильтра колонки. Верхнюю сторону резиновой мембраны привязывали к аэрационному держателю ниткой. Уровень узла настраивают таким образом, чтобы он был выше самой высокой части поверхности жидкости в экстракторе Сокслета, и помещают внутрь делительной колонки.

Добавляют приблизительно 120 мл. петролейного эфира в приемник и соединяют с экстрактором. Помещают на водяную баню и прогоняют (обеспечивают циркуляцию) эфир приблизительно 10 часов. Настраивают температуру водяной бани таким образом, чтобы скорость диализа была 6-8 циркуляций в час. Очищенный петролейный эфир в приемнике используют как тест материал для 2.2.

Примечание 1) Полиакриловый эфир может быть разделен и количественно определен, используя гель проникающую хроматографию.

Ход анализа: Добавить приблизительно 100 мл. петролейного эфира в предварительно взвешенную до анализа колбу. Соединить делительную колонку, приготовленную по пункту 1. Растворить образец в небольшом количестве петролейного эфира. Перенести весь образец на верхнюю часть колонки. Соединить конденсатор (холодильник) и поставить на водяную баню. Настроить температуру водяной бани, таким образом, чтобы петролейный эфир циркулировал с такой скоростью, чтобы скорость капель вытекающих из нижнего конца колонки составляла 100-120 капель в минуту. Проводить циркулирование в течении 16 часов. Делительная колба высушивается на водяной бане при температуре $100 \pm 2^\circ\text{C}$ до достижения постоянного веса. Определить вес, чтобы получить вес петролейно-эфирно-элюируемых (извлекаемых) веществ. Определяют ИК-спектр петролейно-эфирно-элюируемых веществ. После подтверждения отсутствия абсорбционного пика добавок, рассчитывают содержание нефти как по пункту 3.

Примечание 2). Если ИК спектры петролейно-эфирно-элюируемого вещества, при использовании силикагеля в качестве адсорбента, все равно показывают абсорбцию (пик поглощения) добавок, необходимо уменьшить количество тестируемого материала или использовать алюминий (окись алюминия) вместо силикагеля.

Примечание 3) если тестируемый материал содержит: метал фенолаты (феноляты) или метал сульфаты как добавки, то желательно добавить 0,2-0,3г. образца к 50г алюминия (оксида алюминия).

Примечание 4) если содержание нефтяных масел ниже, но близко к определяемой классификации, то сначала используйте этот метод, затем после элюции петролейным эфиром смените колбу и снова элюируйте бензолом в течении 8 часов. После определения количества бензоло-извлекаемых веществ, снимите ИК-спектр элюированных веществ. Если обнаруживаются ароматические вещества, то добавьте это количество к нефтяным маслам.

Результаты и обсуждения

В результате экспериментов установлены показатели смазочного масла при помощи метода непрерывной элюции.

Петролейный эфир/элюция в течении 16 часов, установленные показатели (%)

Адсорбент Нейтральные масла Светлые масла
 Силикагель 99,4-99,8 98,1-98,5
 Алюминий (окись) 98,2-98,4 91,7-93,6
 (99,4)* (97,998)*

* примечание: использованное количество элюата с бензолом в течении 8 часов

На рисунках 1-6 показаны результаты количественного анализа определение содержания летучих веществ.

Рисунок 1. ИК-спектры образца №1 «Shell» Ultra

Рисунок

2. Идентификация полученного ИК-спектра образца №1 «Shell» Ultra

Рисунок 3. ИК-спектры образца № 2 «Shell» X-100

Рисунок 4. Идентификация полученного ИК-спектра образца № 2 «Shell» X-100

Рисунок 5. ИК-спектры экстрактов в образце 1 (ShellUltra)

Рисунок 6. Идентификация полученного ИК-спектра экстрактов в образце 1 (ShellUltra)

Рисунок 7. ИК-спектры экстрактов в образце 2 (Shell X-100)

Рисунок 8. Идентификация полученного ИК-спектра экстрактов в образце 2 (Shell X-100)

Рисунок 9. ИК-спектры остатка в образце 1 (ShellUltra)

Рисунок 10. ИК-спектры остатка в образце 2 (Shell X-100)

Это определение проводится для корректирования количества основы масел в смазочном масле, и определения потерь в процедуре 1 (9).

В одно время с процедурой 2.2. аккуратно отвешивают около 1,5536 и 1,5730г тестируемого материала и переносят в колбу экстрактора Сокслета. Доводят до постоянного веса при температуре 100°C. Определяют потерю веса и рассчитывают содержание летучих веществ по формуле указанной ниже. Прибавляют эти данные к содержанию нефтяных масел как экспериментальные потери во время процедуры по пункту I., за исключением случаев, когда при сравнение ИК-спектров до и после количественного анализа показывает, что летучие вещества точно (определенно) не являются нефтяными веществами.

Образец X100 A

Содержание летучих веществ (%)

L – количество потери, г.

S₁ – вес тестируемого материала, г

Примечание 9) В общих случаях, основа масел, использующихся в смазочных маслах показывает 0,1% потерь после сушки при 100°C в течении 5 часов.

3. Расчет содержания нефтяных масел

Расчет содержания нефтяных масел в тестируемом материале по следующей формуле

Содержание нефтяных масел (%)

S – вес тестируемого материала, г.

P – вес петролейно-эфирно – элюируемых веществ, г.

Результаты: Образец X100 = 95,51% -2710

Образец Ultra = 45,1% -3403

Таким образом, в смазочном материале «Shell»X100 содержание нефтяных масел 95,51%, в смазочном материале «Shell»U- 45,1

ВЫВОДЫ.

1. Создана методика по определению количественного состава и содержание в мас.% нефти или нефтепродуктов в моторных маслах «Shell» Ultra и «Shell»X-100

2. Установлено, что аналитический метод можно применить для определения содержания нефтяных масел в смазочном масле, классифицируемом в субпозиции 2710 или 3403 по HS.

3. Созданная методика была внедрена в практику лаборатории государственного таможенного комитета Узбекистана и лаборатории центрального государственного таможенного комитета Японии.

Список литературы:

1. Громова В.В. Технология производства и применения товарных продуктов переработки природных энергоносителей: учебное пособие // В.В.Громова. –СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2011.– С. 35 – 45.
2. Капустин В.М., Карпов С.А. //Биодизельное топлива – 2012. –Т. 16. –№3. – С. 240 – 247.
3. Романова Е.Д., Романов И.Д., Васильев В.А., Чернишева Е.А. Развитие технологии получения синтетических и альтернативных моторных топлив // Альтернативная энергетика и экология. – 2000. –№2.
4. Тупотилов Н.Н., Остриков В.В., Корнев А.Ю. Производные растительных масел как добавки к смазочным материалам// ХТТМ. -2006 №3. – С. 36 – 42.
5. Nishimura Y., Yukimoto T., Osaki N., Teshigawara N. (2013) Report of the Central Customs Laboratory, Japan 53: 89 (in Japanese).

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**ИЗУЧЕНИЕ МАКРО И МИКРОНУТРИЕНТОВ ЦИСТ АРТЕМИИ АРАЛЬСКОГО МОРЯ****Хажигаев Кувват Ганиевич**

базовый докторант, Каракалпакский научно-исследовательский институт естественных наук ККО АН РУз,
Узбекистан, г. Нукус
E-mail: Khajibayev_93@mail.ru

Бердимбетова Гулсара Есеновна

канд. хим. наук, ст. научн. сотр., Каракалпакский научно-исследовательский институт естественных наук
ККО АН РУз,
Узбекистан, г. Нукус
E-mail: Gulsara2@rambler.ru

Карлыбаева Бахтыгуль Пердебаевна

базовый докторант Каракалпакский научно-исследовательский институт естественных наук ККО АН РУз,
Узбекистан, г. Нукус
E-mail: bqarlibaeva@inbox.ru

Ощепкова Юлия Игоревна

д-р хим. наук, ст. науч. сотр., Институт биоорганической химии АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: Joshepkova05@rambler.ru

STUDY OF MACRO- AND MICRONUTRIENTS OF ARTEMIA CYSTS IN THE ARAL SEA**Quvvat Khajibayev**

basic doctoral student Karakalpak Branch Academy of Sciences of Uzbekistan Karakalpak,
Uzbekistan, Nukus

Gulsara Berdimbetova

PhD in chemistry, senior researcher of the Karakalpak Branch Academy of Sciences of Uzbekistan Karakalpak,
Uzbekistan, Nukus

Baxtigul Qarlibayeva

basic doctoral student Karakalpak Branch Academy of Sciences of Uzbekistan Karakalpak,
Uzbekistan, Nukus

Yuilia Oshchepkova

doctor of chemical science, senior researcher of the Institute of Biorganic chemistry AS RUz, Uzbekistan,
Uzbekistan, Nukus

АННОТАЦИЯ

Представлены результаты изучения макро- и микронутриентов цисты *Artemia parthenogenetica* Аральского моря (А. моря), измельчённой до 40 мкм. Установлено содержание общего белка (49,2%), жира (15,8%) и углеводов (30,6%). Методом ВЭЖХ определено количество водорастворимых витаминов В1, В2, РР, В6, С. Методом ИСП-МС установлено содержание 29 макро- и микроэлементов. Показано высокое содержание эссенциальных макро- (К, Са, Mg, Na, Р) и микроэлементов (Fe, Zn и Se). Особо токсичные элементы кадмий, свинец и мышьяк отсутствуют или находятся в пределах, допустимых нормой.

ABSTRACT

The results of the study of macro- and micronutrients of the Aral Sea (A. sea) cysts *Artemia parthenogenetic*, crushed to 40 microns are presented. The content of total protein (49.2%), fat (15.8%) and carbohydrates (30.6%) was determined. The amount of water-soluble vitamins B1, B2, PP, B6, C was determined by HPLC. ICP-MS determined the content of

29 macro- and microelements. A high content of essential macro- (K, Ca, Mg, Na, P) and micro-elements (Fe, Zn, and Se) is shown. The especially toxic elements cadmium, lead and mousy are missing or are within normal limits.

Ключевые слова: циста, Артемия, макро- и микронутриентов, белок, липид, углевод, витамин, макро-и микроэлементы, масс-спектрометрия, Аральское море.

Keywords: cysts, Artemia, macro- and micronutrients, protein, lipids, carbohydrate, vitamin, macro- and microelement, mass spectrometry, Aral Sea.

Введение

Экологический кризис Приаралья, аридизация, загрязнение окружающей среды, низкий уровень профилактической медицины являются серьезными угрозами для здоровья местного населения, приводящими к распространению инфекционных, обострению хронических заболеваний и резкому снижению иммунитета человека.

Для минимизации негативных антропогенных факторов, во всем мире специалистами ведется активное изучение лечебного и профилактического действия нутрицевтиков и лекарственных средств на основе природного сырья растительного и животного происхождения.

Статистические данные доказывают, что оптимальное питание, которое будет включать сбалансированное соотношение макро- и микронутриентов, окажет существенное влияние на изменение и сохранение здоровья населения в целом.

Одним из перспективных сырьевых источников для получения БАДов, премиксов, нутрицевтиков в Каракалпакстане становятся цисты рачка *Artemia parthenogenetica*, которые были обнаружены в акватории А. моря в конце 20 века [2, с. 42; 3, с. 62], и сейчас, вследствие высокой минерализации водной среды, стали единственным, успешно размножающимся видом в А. море, запасы которого в настоящее время достигают промысловых объемов.

Особую ценность представляют цисты, которые как известно, содержат высокий уровень полноценного белка, весь комплекс незаменимых аминокислот, водо- и жирорастворимых витаминов, легкоусвояемых липидов, полиненасыщенных жирных кислот, макро- и микроэлементов, стимуляторов роста, антиоксидантов, что позволяет создать широкий ассортимент биопродуктов.

Достоверно известно из литературных данных, что благодаря высоким адаптационным свойствам, Артемия может динамично менять внешние признаки, и в особенности биохимический состав в зависимости от таких факторов как место обитания, качество пищи, время сбора [1, с. 6-23]. Учитывая эти особенности и широкие возможности местного сырья – возникает необходимость тщательного и сравнительного исследования его химических составных, их оценки в качестве источников природных нутрицевтиков.

Целью исследования является количественное изучение макро- и микронутриентов цист рачка *Artemia parthenogenetica* А. моря.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлись цисты рачка артемии, собранные осенью 2018 г. с побережья А.

моря, предварительно обессоленные (промытые от морских солей на его поверхности), измельченные на шаровой мельнице до размера частиц 40 мкм, при влажности $5,1 \pm 0,2\%$. Полученная мука цист представляет собой порошок темно-коричневого цвета, со специфическим рыбным запахом.

Макронутриенты.

Одним из основных макронутриентов цисты являются белки, липиды и углеводы.

В муке цист артемии, общие липиды определяли экстракцией смесью хлороформ-метанол (2: 1, об/об.) по методу Folch et al. (1957) [4, с. 497-509], количество общего белка – по методу Кьельдаля [5, с. 22-27], определение количества общего сахара проведено фенол-сернокислотным методом [6, с. 350-356] и золы по ГОСТу 26226-95 [7].

Микронутриенты

Водорастворимые витамины определяли методом ВЭЖХ [8, с. 315-324] в обращенно-фазовом, ионпарном варианте, в изократическом режиме со спектрофлуориметрическим детектированием. Массовую концентрацию витаминов определяли по площади пика при соответствующих длинах волн спектрофотометрического детектирования после введения в хроматографическую систему анализируемых проб и градуировочных растворов.

Для определения градуировочного коэффициента готовили серию калибровочных растворов (не менее 5) тиамин и пиридоксин с концентрациями в интервале от 0,01 до 0,200 мкг/мл, рибофлавин с концентрациями от 0,02 до 0,100 мкг/мл, аскорбиновой кислоты с концентрациями в интервале от 0,01 до 0,200 мкг/мл.

ВЭЖХ- анализ стандартных растворов витаминов и испытуемых образцов проводили на колонке Zorbax SB-C18 (4,6 x 75 мм), 3,5μm. Буфер А: 0.05 М раствор KH_2PO_4 , pH-2,5; В: CH_3CN . Программа градиента - 0,6% В 0-0,5мин; 6% В – 4 мин; 30% В – 12 мин, 60% В – 16 мин. Скорость потока 1 мл/мин, поглощение 254 нм.

Количественное определение микро- и макроэлементов проведено с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), позволяющей одновременно определять почти все химические элементы с низкими пределами обнаружения и широким диапазоном концентрации в рамках одного измерения [9, с. 45-57].

Навеску сухой пробы исследуемого вещества 0,0500-0,5000 г взвешивали на аналитических весах и помещали в тефлоновые вкладыши, добавляли соответствующие количества очищенных концентрированной минеральной кислоты (азотной кислоты (х/ч)

и перекиси водорода (х/ч). Сосуды помещали в автоклавы, закрывали и ставили на прибор микроволнового разложения Berghof с программным обеспечением MWS-3+. Определяли программу разложения исходя из типа исследуемого вещества, указывали степень разложения и количество автоклавов (до 12 шт).

После разложения содержимое в автоклавах количественно переносили в 50 или 100 мл мерные колбы и доводили объем до метки с 0,5% азотной кислотой.

Анализ исследуемого вещества проводили на приборе – оптико-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной аргонной плазмой (ОЭС с ИСП). В методе определения указывали оптимальную длину волны определяемых микро- или макроэлементов, при которой они имеют максимальную эмиссию. В построении последовательности анализов указывали количество в мг и степень его разведения в мл. После получения данных, прибор автоматически вычисляет количественное содержание вещества в исследуемом образце и вводит в виде мг/кг или мкг/г с пределами ошибки и RSD в %.

Определение количества общего сахара фенол-серноокислотным методом предусматривает построение калибровочной кривой по РСО глюкозы. Стандартный раствор глюкозы (1мг/мл) готовили в мерной колбе, растворяя 100мг глюкозы в 50мл H₂O и далее доведя водой до метки (100мл). Методом раз-

бавления исходного раствора были получены растворы разной концентрации для построения калибровочной кривой.

Для определения общего количества сахара фенол-серноокислотным методом к 0,5 мл стандартных образцов глюкозы концентрации 10, 20, 40, 80, 100, 120 мкг/мл и исследуемому раствору добавляли по 0,5мл 5% раствора фенола и 2,5 мл конц. H₂SO₄. Определяли показания светопоглощения оптического прибора (спектрофотометра) при длине волны 480 нм и температуре 10⁰С.

Результаты исследования и их обсуждение

Ценность любого пищевого продукта заключается в его способности удовлетворять потребность организма в белках, незаменимых аминокислотах, липидах, углеводах, витаминах, макро- и микроэлементах. В работе проведена оценка количественного содержания макронутриентов (углеводов, липидов, белка) мукообразного образца цисты артемии А. моря.

При определении содержания общего количества сахара фенол-серноокислотным методом была построена калибровочная кривая стандартных образцов глюкозы различной концентрации. Калибровочная кривая и уравнение линии тренда приведены на рис.1.

Количество общего сахара в исследуемом образце водного экстракта муки цисты Аральского моря, определенное калибровочной кривой по глюкозе и рассчитанное по уравнению, соответствует $30,6 \pm 0,2$ %.

Рисунок 1. Калибровочная кривая для определения количества глюкозы фенол-серноокислотным методом

Для оценки белковой ценности нашего образца, мы провели анализ литературных данных по содержанию белка в основных пищевых продуктах.

Согласно этим данным, максимальное содержание отмечается в сое (34-35%), говядине (19-22%), баранине (16-21%). В рыбных и других морепродуктах содержание белка колеблется в пределах 10-22%. Причем, при содержании белка в пределах 10-13%,

рыба классифицируется как малобелковая, а выше – как высокобелковая. Так, например, самое высокое содержание белка до 32% присутствует в икре осетровых.

Как видно из таблицы 1, содержание белка в цисте составляет примерно 50%. Высокое содержание белка в цисте артемии А. моря характеризует про-

дукт как высокобелковый сырьевой продукт, который можно использовать для дополнительного обогащения рациона белком и незаменимыми аминокислотами.

О биологической ценности продуктов питания также судят по их липидному компоненту. Так, например, запасные жиры в растениях аккумулируются в основном в семенах. Для зерновых культур содержание жира в семенах составляет в среднем: 2 - 6%. Масличные культуры содержат значительно больше жиров: подсолнечник 30 - 50%, соя 20 - 30%, клещевина 50 - 60%. Учитывая, что циста по своей природе является морепродуктом, проведено сравнение количественного содержания жира (около 16%) с

данными для рыб. Жирность рыб колеблется в весьма широких пределах от 0,5 до 20 %. Обычно ее по жирности разделяют на группы: нежирная — до 5 %, среднежирная 5—15 % и жирная, свыше 15 %.

По результатам анализа нашего образца по количественному содержанию жиров (липидов) циста относится к группе жирных продуктов среди рыб, а сравнительно с растениями приближена к масляной культуре сое – продукции средней жирности.

В таблице 1 приведены определенные количественные показатели макронутриентов цисты Артемии А. моря [4-7].

Таблица 1.

Количество макронутриентов цисты артемии А. моря
 ($M \pm n$, $n=3$), %

	Влажность	Жир	Белок	Углеводы	Зола
Цисты, мука	5,1 ± 0,2	15,8 ± 0,5	49,2 ± 0,4	30,6 ± 0,2	7,01 ± 0,3

Как видно из результатов анализа, цисты артемии по своим количественным показателям макронутриентов можно отнести к числу ценного природного сырья в качестве источника получения белка, жира и углеводов.

Не менее важными компонентами продукта питания являются и микронутриенты: витамины, макро- и микроэлементы.

Согласно требованиям и методикам Государственной фармакопеи, при анализе каждый витамин определяется отдельно. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) – один из самых популярных методов определения водорастворимых витаминов, благодаря возможности одновременного определения сразу нескольких соединений. Но одновременное определение всех водорастворимых витаминов в изократическом варианте затруднительно. Решить данную проблему можно, используя либо ион-парные реагенты, либо градиентное элюирование. Для одновременного определения нескольких

витаминов традиционно используется вариант ион-парной хроматографии.

Извлечения водорастворимых витаминов из муки цисты артемии проводили дистиллированной водой при комнатной температуре и перемешивании в течение 2-х часов. Центрифугированием отделяли экстракт от осадка.

При анализе водорастворимых витаминов цисты артемии А. моря массовую концентрацию витаминов определяли по площади пика при соответствующих длинах волн спектрофотометрического детектирования после введения в хроматографическую систему анализируемых проб и градуировочных растворов витаминов (тиамина, пиридоксина, рибофлавина и аскорбиновой кислоты).

На рисунке 2 представлена хроматограмма смеси исследуемых стандартных витаминов и время их удерживания в аналитической колонке.

Рисунок 2. ВЭЖХ- анализ стандартной смеси водорастворимых витаминов на колонке 4,6 x 75 мм Zorbax SB-C18, 3,5μm. Буфер А: 0.05 М раствор KH_2PO_4 pH-2,5; В: CH_3CN . Программа градиента - 0,6% В 0-0,5мин; 6% В 4мин; 30% В 12мин. Скорость потока 1мл/мин, поглощение 254 нм.

Проведенный анализ показал наличие витаминов В1, В2, В6, РР, С. Полученные данные по содержанию водорастворимых витаминов представлены в таблице 2.

Таблица 2.

**Количество водорастворимых витаминов цисты артемии
А. моря мг/кг ($M \pm n$, $n=3$)**

	В1	В2	РР	В6	С
Цисты, мука	12,25±0,7	27,42±0,8	150,7±0,1	18,40±0,3	425,2±0,5

Минеральные вещества наряду с белками, жирами, углеводами и витаминами являются жизненно важными компонентами пищи человека, необходимыми для построения структур живых тканей и осуществления биохимических и физиологических процессов, лежащих в основе жизнедеятельности любого организма. Кроме того, элементный состав природных объектов может также отражать воздействие окружающей среды и определять уровень их экологической чистоты, способности накапливать токсические элементы, для оценки качества и безопасности применения в качестве биопродуктов [11, с. 79-84].

Для получения достоверной информации об элементном составе цисты артемии А. моря был использован метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Это современный, высокочувствительный метод анализа, способный определять одновременно почти все химические элементы с низкими пределами обнаружения и широким диапазоном концентрации в рамках одного измерения [9, с. 45-57].

Изучение элементного состава цисты артемии и его золы показало наличие 29 элементов. Среди них, в наибольшем количестве содержатся эссенциальные (жизненно-важные для человека) макроэлементы, та-

кие как К, Са, Mg, Na, Р, а из эссенциальных микроэлементов следует отметить высокое содержание Fe и Zn.

Особо следует отметить наличие среди них селена (Se). Новейшие результаты научных исследований показали, что селен является одним из наиболее перспективных антиканцерогенных факторов пищи [10, с. 34-42].

Среди микроэлементов присутствуют и условно-эссенциальные (жизненно-важные, но вредные в определенных дозах) - (As), (Ga), (Li), (Ni), (Si), (V), (Cs), токсичные - (Al), (Ba), (Be), (Bi), (Cd), (Pb), (Tl) и потенциально-токсичные микроэлементы - (Ag), (Rb), (Sr).

Для оценки экологической чистоты цист особое значение имеют результаты определения в них особо токсичных металлов, таких как кадмий, свинец и мышьяк. Результаты проведенных исследований показали отсутствие кадмия в муке цисты и невысокое содержание остальных особо токсичных элементов.

В таблице 3 отражены данные, полученные при анализе, для измельченной (муки) цисты и золы.

Как видно из результатов анализа, содержание макро- и микроэлементов в муке цист достаточное для обеспечения суточной потребности организма.

Содержание тяжелых и особо токсичных металлов в исследуемом образце находится в пределах допустимых норм.

Таблица 3.

Количество макро- и микроэлементов цисты артемии А. моря ($M \pm n$, $n=3$)

№	Наименование показателей	Фактически, мг/кг	
		Цисты, мука	Цисты, зола
Макроэлементы			
1	(Ca)	2081.02	25607,7
2	(K)	5438.05	170219,12
3	(Mg)	1739.51	52025,18
4	(Na)	870.393	71552,22
5	(P)	8560,612	239579
6	(Si)	0,89125	601,721
Микроэлементы			
1	(Al)	153.601	2364,71
2	(As)	9.45395	31,1481
3	(Ag)	0.152687	0,0193505
4	(Ba)	6.50094	21,4876
5	(Be)	0.016988	0,8912
6	(Bi)	0.957058	23,2913
7	(Cd)	0	0,6815
8	(Co)	0.980075	31,6473

9	(Cr)	2.83083	14,6677
10	(Cs)	2.51530	18,2596
11	(Cu)	7.46502	104,807
12	(Fe)	646.810	14491,3
13	(Ga)	0,09812	11,2794
14	(Li)	0.574831	48,9486
15	(Mn)	11.2307	217,633
16	(Ni)	3.64529	35,7078
17	(Pb)	63.1838	5,80466
18	(Rb)	3.40011	85,2015
19	(Se)	14.6589	0,019894
20	(Sr)	39.7572	924,035
21	(Tl)	8.29429	35,2571
22	(V)	2.65396	5,15474
23	(Zn)	110.989	1696,08

Таким образом, цисты артемии Аральского моря в виде мукообразного порошка включают в себя все основные виды макро- и микронутриентов – белки, углеводы, липиды, водорастворимые витамины,

макро- и микроэлементы в достаточно большом количестве, и могут послужить сырьевым источником для создания нутрицевтиков.

Список литературы:

1. Rudneva. I.I. Artemia Prospects for use in the national economy// Kiev naukova dumka (1991) 6-23
2. Brad Marden, Gilbert Van Stappen, Ablatdyin Musaev, Iskandar Mirabdullayev, Iliya Joldasova, Patrick Sorgeloos. Assessment of the production potential of an emerging Artemia population in the Aral Sea, Uzbekistan// Journal of Marine Systems 92 (2012) 42–52
3. Musaev A.K., Abdurahimova A.H., Mirabdullaev I.M. Quality of cysts of *Artemia* of the Aral// Вестник Каракалпакского отделения Академии наук Республики Узбекистан. №1, 2012-г, 62-64
4. Folch J., Lees M., Stanley G.H., 1957, A simple method for isolation and purification of total lipids from animal tissues// J. Biol. Chem. 226, 497-509
5. Khajibayev Q. G', Olimjonov Sh.S., Oshchepkova Y.I., Berdimbetova G.E. Determination of the quality and chemical composition of the Aral Sea Artemia cysts// Science and Education in Karakalpakstan 2018 №4 22-27
6. Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J., Robers P.A., Smith F. Colorimetrik method for determination of sugars and related substances// Analyt. Chem. 1956. V.28. P.350-356.
7. ГОСТ 26226-95. Межгосударственный стандарт. Методы определения сырой золы.
8. Бендрышев А.А., Пашкова Е.Б., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Определение водорастворимых витаминов в витаминных премиксах, биологически - активных добавках и фармацевтических препаратах методом ВЭЖХ с градиентным элюированием// Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2010. Т. 51. №4 315-324стр.
9. Смирнова Е. В., Зарубина О. В. Определение Макро- и микроэлементов в биологических стандартных образцах растительного и животного происхождения методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой// Стандартные образцы 2014г. №3 45-57стр.
10. Полянская И.С. Новая классификация биоэлементов в биоэлементологии// Молочно-хозяйственный вестник, №1(13), 1кв.2014
11. Слепян., Ивановна Л.К., Евгеньевна И.Г., Николаевна О.П., Сергеевна Н.В., Александровна М.Я., Владимировна М., Шантырь И.И. Биоэлементы в листьях тропических лекарственных растений *Polyscias filicifolia* (Moore ex Fournier) Bailey(Araliaceae), *Ginkgo biloba* L (Ginkgoaceae) и биологически активных добавок// butlerov.com © Butlerov Communications. 2014. Vol.37. No.3. P.79-84

МЕДИЦИНСКАЯ ХИМИЯ**ФЛАНОРИН КАК ЭФФЕКТИВНОЕ ГЕПАТОЗАЩИТНОЕ
И ИММУНОМОДУЛИРУЮЩЕЕ СРЕДСТВО У ЖИВОТНЫХ
С ПОРАЖЕНИЕМ ПЕЧЕНИ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ УГЛЕРОДОМ****Сыров Владимир Николаевич***академия наука Республики Узбекистан Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова,
Узбекистан, г. Ташкент***Юсупова Севара Муминовна***академия наука Республики Узбекистан, Институт химии растительных веществ
им. акад. С.Ю. Юнусова,
Узбекистан, г. Ташкент***Пулатова Лола Таирхановна***профессор, доктор технических наук, Таможенный институт,
Узбекистан, г. Ташкент***Поляруш Светлана Витальевна***академия наука Республики Узбекистан, Институт иммунологии и геномики человека,
Узбекистан, г. Ташкент***Арипова Тамархон Уктамовна***академия наука Республики Узбекистан, Институт иммунологии и геномики человека;
Узбекистан, г. Ташкент***Хушбактова Зайнаб Абдурахмановна***академия наука Республики Узбекистан, Институт химии растительных веществ
им. акад. С.Ю. Юнусова;
Узбекистан, г. Ташкент;
E-mail: zilolauralova97@gmail.com***FLANORIN AS AN EFFECTIVE HEPATOPROTECTIVE AND IMMUNOMODULATING AGENT
IN ANIMALS WITH LIVER DAMAGE OF CARBON TETRACHLORIDE****Vladimir Syrov***The Academy of Science of the Republic of Uzbekistan, Institute of the Chemistry of Plant Substances
named after the Academician S. Yu. Yunusov,
Uzbekistan, Tashkent***Sevara Yusupova***The Academy of Science of the Republic of Uzbekistan, Institute of the Chemistry of Plant Substances
named after the Academician S. Yu. Yunusov,
Uzbekistan, Tashkent***Lola Pulatova***Professor, Doctor of Technical Science, Customs Institute,
Uzbekistan, Tashkent*

Svetlana Poiyarush*The Academy of Science of the Republic of Uzbekistan, Institute of Immunology and Human Genomics, Uzbekistan, Tashkent***Tamarkhon Aripova***The Academy of Science of the Republic of Uzbekistan, Institute of Immunology and Human Genomics, Uzbekistan, Tashkent***Zaynab Hushbaktova***The Academy of Science of the Republic of Uzbekistan, Institute of the Chemistry of Plant Substances named after the Academician S. Yu. Yunusov, Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В статье детально рассмотрены вопросы, связанные с определением гепатопротективных и иммуномодулирующих свойств фланорина в отношении животных, имеющих поражённую печень четырёххлористым углеродом. Была установлена фармакотерапевтическая эффективность фланорина, а также его имунотропное действие фланорина, в сравнении с силибором, в условиях токсического поражения печени.

ABSTRACT

The article deals with issues in detail related to the determination of hepatoprotective and immunomodulating properties of flonorin in relation to animals with liver damage of carbon tetrachloride. The flonorin pharmacotherapeutic effectiveness has been established, as well as its immunotropic effect of flonorin in comparison with silibor in conditions of toxic liver damage.

Ключевые слова: флавоноидный препарат, гепатопротекторное действие, интактные животные, полифенольные соединения, гипопротейнемия, желчсекреторные процессы, маркеры синдрома цитолиза гепатоцитов, метаболические процессы в печени.

Keywords: flavonoid medicine; hepatoprotective effect; intact animals; polyphenol compounds; hypoproteinemia; bile secretory processes; markers of hepatocyte cytolysis syndrome; liver metabolic processes.

Фланорин суммарный флавоноидный препарат, выделенный из *Vexibia* (*Pseudosophora*) *alopescuroides* (L.) Yakov., содержит в своем составе глаброл, вексипинол, вексипидин, лютеолин и другие соединения этого ряда. Его стандартизация проводится по лютеолину, которого должно быть не менее 0,2% (метод ВЖХ) [1, 2]. Учитывая, что многие лекарственные препараты, содержащие флавоноиды и близкие к ним по структуре полифенольные соединения, обладают выраженным гепатопротекторным действием [3] представляло определенный интерес рассмотреть в этом плане фланорин, особенно в сравнительном аспекте с уже известными средствами, используемыми при поражении гепато-билиарной системы. В качестве модели оценки фармакотерапевтического эффекта фланорина при патологии печени выбрано ее поражение четырёххлористым углеродом, являющимся довольно сильным гепатотропным ядом [4]. Референт препаратом в проводимых экспериментах служил силибор, содержащий сумму флавонолигнанов (силибина, силидионина, силихристина,) и флавонолов (таксифолина и кверцетина) [5,6].

Материалы и методы исследования.

Эксперименты по изучению гепатопротективного действия фланорина выполнены на белых крысах-самках массой 180 – 200 г., которым на протяжении 5 суток этот препарат вводили ежедневно орально в дозе 50 мг/кг в виде водной эмульсии с абрикосовой камедью. Аналогичным образом крысам вводили препарат сравнения силибор в дозе 200 мг/кг. На 6-ые

сутки всем животным для воспроизведения острого токсического поражения печени вводили однократно, также внутривентрикулярно 50% масляный раствор четырёххлористого углерода (CCL₄) в дозе 1 мл на 100 г массы тела [7], а через 2 часа последний раз крысам давали тестируемые препараты. Контрольные животные получали (CCL₄) и эквивалентное с вводимыми препаратами количество водной абрикосовой камеди. Параллельно имелась также группа интактных животных. Все животные содержались в обычных условиях вивария с соблюдением правил принятыми международной конвенцией по защите позвоночных животных, используемых для экспериментальных и других научных целей (Страсбург, 1986).

О фармакотерапевтической эффективности фланорина судили по содержанию в сыворотке крови крыс (забивали мгновенной декапитацией под легким эфирным наркозом) общего белка, активности аланин – и аспаратаминотрансферазы (АлАТ и АсАт) щелочной фосфатазы [8]. Непосредственно в ткани печени определяли содержание гликогена [9], молочной и пировиноградной кислот (МК и ПВК) [8], малонового диальдегида (МДА) [10]. Окислительно-восстановительный потенциал системы МК – ПВК рассчитывали по [11]. У части крыс, находящихся под наркозом находящихся под наркозом (1% раствор барбитала в дозе 1,0 мл на 100 г. Массы, внутрибрюшинно), через катетр вставленный в общий желчный проток, собирали желчь часовыми порци-

ями в течение 4 часов. В собранной желчи определяли концентрацию желчных кислот [12], холестерина [13] и билирубина [14] и рассчитывали их общее содержание.

Для оценки иммуотропного действия фланорина (в сравнении с силибором) в условиях токсического поражения печени использовали мышей – самцов массой 19 – 20 г. CCl_4 в этом случае им вводили ежедневно подкожно в течение 3^х суток в виде 20% масляного раствора по 0,2 мл [15]. В день последнего введения CCl_4 животных иммунизировали эритроцитами барана (2×10^8 на мышь) и еще раз через 5 дней определяли число антителообразующих клеток (АОК) в селезенке по методу [16]. Фланорин и силибор вводили в вышеуказанных дозах на всем протяжении эксперимента.

Одновременно с определением количества АОК в селезенке подсчитывали общее количество клеток в центральных (тимус, костный мозг) и периферических (селезенка, брыжеечные лимфатические узлы) обще принятым методом.

Статистическую обработку данных проводили с использованием *t* - критерия Стьюдента.

Результаты и их обсуждение

Как видно из табл. 1, у крыс с острым токсическим поражением печени CCl_4 в сыворотке крови развивалась гипопроотеинемия – содержание общего белка уменьшалось на 13,9%. При этом активность ферментов маркеров цитолиза гепатоцитов (АлАТ и АсАТ) повышалось на 277,1% и 58,1% соответственно. Существенным звеном в патогенезе поражения печени различными гепатотоксинами является холестаза. На его выраженность в проводимых экспериментах указывал рост активности желчной фосфатазы и нарушение желчеобразования (табл. 1). Применение фланорина способствовало уменьшению выраженности гипопроотеинемии (содержание белка было выше, чем в контроле на 12,95 и почти не отличалось от его уровня у интактных животных). Значительно понижалась активность АлАТ и АсАТ (на 65,7 и 25,6% соответственно). На фоне введения фланорина показатели, характеризующие выраженность холестазы также имели явную тенденцию к нормализации.

Введение крысам CCl_4 способствовало резкому снижению содержания гликогена в печени (на 54,4%), повышению содержания МК на 57,6% и снижению ПВК на 40,5%. В результате ОВП системы МК – ПВК уменьшался на 13 мВ, что свидетельствовало об ухудшении процессов аэробного окисления углеводов и соответственно уменьшению энергопродукции в клеточных системах. У животных, получавших CCl_4 , выявлено также значительное увеличение содержания в печени одного из конечных продуктов перекисного окисления липидов (ПОЛ) – малонового диальдегида.

Введение животным фланорина способствовало поддержанию на достаточно высоком уровне содержания гликогена в печени (ниже интактного уровня всего на 7,5%), практически восстанавливало до

нормы ОВП МК/ПВК (разница с интактными животными составляла 2,2 мВ) ингибировало процессы ПОЛ (содержание МДА ниже, чем в контроле на 54,3%). Последнее обстоятельство, по-видимому, связано с выраженной антиоксидантной активностью некоторых, входящих в состав фланорина флавоноидов [17].

Интенсивность секреции желчи у крыс, получавших перед введением CCl_4 фланорин, нарушалась менее значительно (табл.1). В результате у контрольных крыс общее количество желчи, выделенное за 4 часа опыта, было ниже чем у интактных животных на 35,5%, а у получавших тестируемый препарат это снижение составляло только 1,4%. Под действием фланорина происходили положительные сдвиги и в химическом составе желчи, у крыс опытной группы превышало контрольные значения на 140,6%. При этом отмечено также восстановление экскреции холестерина. Крайне благоприятно сказалось предшествующее токсическому воздействию CCl_4 на печень введение фланорина и на печеночном звене обмена билирубина.

Сравнение фланорина в проведенных экспериментах с силибором показало его определенные преимущества по влиянию на метаболические процессы в печени и особенно по влиянию на желчсекреторные процессы.

В связи с тем, что при токсическом гепатите развивается вторичное иммунодефицитное состояние, а для флавоноидов описано существенное иммуностимулирующее действие [18], в работе также проведен анализ влияния фланорина (в сравнении с силибором) на процессы первичного антителообразования у животных пораженных CCl_4 . Об изменениях в этой сфере судили по образованию антителообразующих клеток в селезенках мышей в ответ на введение им тимус – зависимого антигена – эритроцитов барана. Из таблицы 2 видно, что в селезенках мышей пораженных CCl_4 образуется АОК на 82,9% меньше, чем у интактных животных. Под действием CCl_4 применение фланорина реакции иммунитета сохранялись на повышенном уровне – число АОК в селезенках животных с острым токсическим поражением печени по сравнению с контролем увеличивалось в 5,3 раза и оставалось ниже этого показателя у интактных животных всего на 9,6%. Сходные результаты получены и при расчете числа АОК на 1 млн спленоцитов. Полученные данные свидетельствуют как о гепатозащитной активности фланорина, так и о способности предотвращать нарушения в иммунной системе, вызываемые CCl_4 . При этом следует отметить, что фланорин не только стимулирует специфическую иммунологическую реактивность на антигенный стимул, но и активизирует пролиферативные свойства клеток селезенки. У животных с острым токсическим поражением печени CCl_4 также отмечено заметное снижение общего количества клеток в тимусе, костном мозге и брыжеечных лимфатических узлах на 55,3; 52,9 и 37,9% соответственно. Введение фланорина практически полностью восстанавливает число клеток этих органов. Силибор в плане поддержания иммунологического состояния организма на должном

уровне при интоксикации мышей действовал аналогично фланорину, хотя в этом случае (как и при сравнительной оценке их гепатозащитного действия) его эффект был выражен слабее (табл.2).

Таким образом, фланорин можно рассматривать как эффективное гепатозащитное средство при его остром токсическом поражении печени CCl_4 . При его предшествующем введении не развивается гипопроteinемия, не наблюдается резкого повышения активности ферментов сыворотке крови – маркеров синдрома цитолиза гепатоцитов и холестаза, поддерживается на уровне близком к интактным животным углеводный обмен и процессы ПОЛ. Фланорин предупреждает нарушение секреции желчи, процесса синтеза желчных кислот, обмена билирубина и выделение холестерина, индуцируемые CCl_4 . Фланорин в условиях вторичного иммунодефицита развивающегося при поражении печени CCl_4 стимулирует

иммунореактивность организма. По своей эффективности в рассматриваемых аспектах фланорин не уступает силибору, а в ряде случаев оказывает более выраженное действие.

Выводы:

1. Фланорин вводимый в превентивном режиме, в значительной степени ограничивает проявление гепатотоксичности четыреххлористого углерода, нивелирует метаболические нарушения в печени и поддерживается на должном уровне ее функциональная активность.

2. Фланорин восстанавливает иммунологическую активность организма при вторичном иммунодефицитном состоянии, формирующемся после введения животным четыреххлористого углерода.

3. По гепатозащитной и иммуностимулирующей активности в условиях поражения печени четыреххлористым углеродом, фланорин имеет определенные преимущества перед силибором.

Список литературы:

1. Халилов Р.М., Маматханов А.У., Сотимов Г.Б., Маматханова М.А. Разработка технологии получения фланорина из *Pseudosophora alopecuroides* // Химия растительного сырья– Барнаул, 2009.–С. 93 – 96.
2. Котенко Л.Д., Эргашева Ш.А., Халилов Р.М., Максумова Д.К., Маматханов А.У. Стандартизация корней с корневищами псевдософоры лисохвостной (*Pseudosophora alopecuroides*) // Фармацевтический журнал. – Ташкент, 2017. - № 3.- С. 66 – 70.
3. Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Музычкина Р.А., Толстиков Г.А. Природные флавоноиды. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2007, - 232 с.
4. Абдуллаев Н.Х. Патохимия и патогенетическая терапия хронических гепатитов и цирроза печени. – Ташкент: Медицина. – 1968. – 244 с.
5. Sannenblicher J. Flavonoids and biolavonoids. – Budapest: Medica, 1982. – p. 475 – 478.
6. Машковский М.Д. *Лекарственные средства*. - Москва, РИА “Новая волна”, 2008. – С. 526 – 529.
7. Сальников В.В., Савченко А.Г., Гужева Н.Н., // Украинская респ. конф. по актуальным вопросам гастроэнтерологии 8-я: Тезисы докладов. – Днепропетровск, 1987. С. 38 -39.
8. Камышников В.С. Справочник по клинико-биохимическим исследованиям и лабораторной диагностике. - М.: МЕД пресс информ, 2009. – 896 с.
9. Lo S., Rusell J.C., Taylor A.W. Determination of glycogen in small tissue samples // J. Appl. Physiol.- 1970.- Vol. 28 (2).- P. 234-236.
10. Стальная И. Д., Гаришвили Т.Г. Метод определения малонового диальдегида с помощью тиобарбитуровой кислоты // Современные методы в биохимии / Под ред. В.Н. Ореховича.- М.: Медицина, 1977.- С. 66-68.
11. Райскина М.Е., Онищенко Н.А., Шаргородский Б.М. и др. Методы прижизненного исследования метаболизма сердца /Под ред. М.Е. Райскиной. - М.: Медицина, 1970.- 264 с.
12. Карбач Я.И. Количественное определение желчных кислот в желчи и крови с применением хроматографического метода // Биохимия.- 1961.- Т. 26, N 2.- С. 305-309.
13. Дрогвоз С.М. Нарушение интенсивности желчеотделения и химического состава желчи при дистрофии печени, вызванной четырех хлористым углеродом // Вопр. мед. химии.- 1971.- N 4.- С. 397-400.
14. Скакун Н.П. Нейро-гуморальный механизм желчегонного действия инсулина // Пробл. эндокринол. - 1956. - N 6.- С. 75-80.
15. Материалы по экспериментальному (фармакологическому) испытанию иммуномодулирующего действия , фармакологических средств/ Р.В. Петров др. – Москва, 1984. – 35 с.
16. Jerne N.K., Nardin A.A. Plague forma in agar by single antibody – producing cells. - Selence.- 1963.- Vol. 140 – p. 405 - 407.
17. Хушбакова З.А., Юсупова С.М., замараева М.В., Таджикибаева Э.Т., Сыров В.Н., Батыров Э.Х., Юлдашев М.П. Взаимосвязь структуры и антиоксидантной активности некоторых флавоноидов из растений центральной азии. – Химия природ. соедин. – 1996. - №3. – С. 350 – 357.
18. Сыров В.Н., Батырбеков А.А., Киличева Г.Х., Иммуномодулирующие свойства флавоноидов из флоры среднеазиатского региона.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ОКСАДИАЗОЛА****Парпиев Нусрат Агзамович**

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

Кадилова 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, г. Ташкент
E-mail: aziyaev05@rambler.ru

Рахмонова Дилноза Саломовна

доцент химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, Ташкент, Вузгородок НУУз,
E-mail: rahmova@mail.ru

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF COMPLEX COMPOUNDS
OF TRANSITION METALS WITH OXADIAZOLE DERIVATIVES****Nusrat Parpiev**

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

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 Ziyaev

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

Dilnoza Rakhmonova

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

АННОТАЦИЯ

Синтезированы новый лиганд - 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тион и его комплексные соединения с хлоридами, нитратами и ацетатами Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II). Состав и строение синтезированных соединений изучены методами элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии.

ABSTRACT

A new ligand - 5-(3-iodophenyl)-1,3,4-oxadiazoline 2-thione and its complex compounds with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) chlorides, nitrates and acetates were synthesized. The composition and structure of the synthesized compounds were studied by elemental analysis, IR and PMR spectroscopy.

Ключевые слова: координационные соединения, переходные металлы Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тион, элементный анализ, ИК-спектр, ПМР-спектр, строение, состав.

Keywords: coordinated compounds, transitional metals, Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), 5-(3-iodophenyl)-1,3,4-oxadiazoline-2-thione, elemental analysis, IR spectrum, PMR spectrum, structure, composition.

Наиболее важной проблемой современной координационной химии является направленный синтез веществ с заданными свойствами и строением. Решение этой проблемы в применении к координационной химии невозможно без проведения систематических исследований взаимосвязи состава, структуры и свойств комплексных соединений.

Комплексные соединения переходных металлов с полифункциональными производными оксадиазолов широко используются в науке, технике, медицине, сельском хозяйстве, металлургии, химической промышленности и других отраслях.

Несмотря на высокую практическую значимость, производные оксадиазола практически не изучены с точки зрения лигандов в координационных соединениях 3d-металлов. Имея ввиду вышесказанное, нами была предпринята попытка синтеза и исследования комплексных соединений некоторых переходных металлов с новым производным оксадиазола - 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тионом.

В настоящей работе приведены результаты синтеза 5-метил-2-(2'-гидроксифенил-азометин)-1,3,4-тиадиазола (L) и его комплексов, а также изучения их строения методами ИК- и ПМР-спектроскопии.

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 "ЕА 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.

Взаимодействием этанольных растворов лиганда (L) с соответствующими хлоридами, нитратами и ацетатами металлов в мольном соотношении L:M 2:1 получены комплексы с общей для всех синтезированных соединений формулой ML₂X₂, где М - Co(II) и Cu(II); L - 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тион; X - Cl⁻, NO₃⁻ и CH₃COO⁻. Результаты ИК-спектроскопических исследований приведены в таблице.

Сравнительный анализ ИК-спектров комплексов со спектром свободного лиганда показал, что значительным изменениям подвергаются положения полос поглощения колебаний связей C=S, C-N, C-O-C в высокочастотную область на ~51-14 см⁻¹ по сравнению с их положением в спектре свободного лиганда. Так же претерпевают изменения положение полос поглощения валентных и деформационных колебаний иминогруппы, что вероятно, происходит вследствие перераспределения электронной плотности при комплексообразовании. Указанные изменения, а также появление новых отсутствующих в ИК спектре лиганда полос поглощения отмеченных в области коротких волн при 451-466 см⁻¹, обусловленные согласно [2] валентными колебаниями связи S-M свидетельствуют о происходящей координации через атом серы C=S группы лиганда. Положения валентных колебаний СН групп бензольного ядра остаются неизменными, располагаясь в области при 2949-3058 см⁻¹ деформационный колебания данных групп так же практически не изменяясь проявляются в области при 716-962 см⁻¹.

Таблица 1.

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

Соединения	ν C=S	ν_{as} C-N ν_s C-N	ν_{as} C-O-C ν_s C-O-C	ν N-N	ν NH δ_{NH}	ν C-J	ν S-M
Лиганд	1132	1411 1230	1255 1023	1084	3268 1542	512	-
CoL ₂ (NO ₃) ₂	1183	1469 -	1279 1056	1087	3394 1553	538	452
CoL ₂ (CH ₃ COO) ₂	1180	1463 -	1276 1055	1083	3390 1551	531	450
CoL ₂ Cl ₂	1178	1467 -	1280 1057	1086	3387 -	535	453
NiL ₂ (NO ₃) ₂	1173	1428 -	1263 -	1080	3379 1552	541	456
NiL ₂ (CH ₃ COO) ₂	1171	1425 1296	1266 1059	1085	3381 1551	543	451
NiL ₂ Cl ₂	1177	1427 1299	1264 1056	1082	3383 -	540	460
CuL ₂ (NO ₃) ₂	1184	1429 1302	1271 1058	1084	3433 1545	521	455
CuL ₂ (CH ₃ COO) ₂	1187	1431 1296	1266 1058	1083	3440 1546	529	466
CuL ₂ Cl ₂	1186	1430 1300	1268 1057	1086	3437 -	526	461
ZnL ₂ (NO ₃) ₂	1190	1433 1298	1270 1055	1082	3428 1550	531	458
ZnL ₂ (CH ₃ COO) ₂	1193	1429 1297	1268 1058	1085	3430 1547	537	462
ZnL ₂ Cl ₂	1189	1430 1296	1271 1059	1083	3432 1549	534	459

Согласно [2] для свободного нитратного иона характерны следующие колебания: 1050 см⁻¹ (симметричные валентные колебания, ν_1), 830 см⁻¹ (внеплоскостные деформационные колебания, ν_2) 1390 см⁻¹ (валентные колебания, ν_3), 720 см⁻¹ (плоскостные деформационные колебания, ν_4). При координации нитратного иона симметрия понижается. Для координационного нитратного лиганда ν_1 проявляется в виде интенсивной полосы в области 970-1035 см⁻¹, ν_2 проявляется в области 815-830 см⁻¹, ν_3 расщепляется на две полосы: 1480-1530 см⁻¹ и 1250-1290 см⁻¹. Плоскостные деформационные колебания ν_4 проявляются в области 760-800 см⁻¹. Кроме того, согласно [2], в области 685-730 см⁻¹ должна проявиться полоса, ответственная за валентные колебания связи М-О.

В ИК спектре нитрата меди наблюдается новые полосы, отсутствующие в ИК спектре лиганда. При 994 см⁻¹ отмечена полоса симметричных валентных колебаний координированной нитратной группы при 790 см⁻¹ отмечена полоса плоскостных деформационных колебаний и при 677 см⁻¹ наблюдается полоса валентных колебаний связи М-О. Согласно приведенным данным, анион NO₃⁻ является координированным ацидолигандом.

Анализ ИК спектра CuL₂(CH₃COO)₂ показал, что валентные колебания некоординированной COO⁻ -

группы должны проявляться при 1750-1700 см⁻¹. В ИК спектре обсуждаемого комплекса эти полосы не обнаружены. Кроме того, согласно [2], полосы поглощения для ассиметричных валентных колебаний координированной COO⁻ - группы должны проявляться при 1650-1500 см⁻¹, для симметричных валентных колебаний 1400-1300 см⁻¹. Известно [2], что частота ассиметричного валентного колебания более чувствительна к влиянию координации, чем частота симметричного; при этом частота ассиметричного колебаний возрастает, а симметричного убывает. В спектре анализируемого комплекса проявились интенсивные полосы симметричного валентного колебания группы COO⁻ при 1368 см⁻¹ и ассиметричного валентного колебания ацетатного иона при 1578, 1599 см⁻¹ и полоса колебаний связи М-О при 667 см⁻¹. Таким образом, согласно данным ИК-спектроскопии, ацетатный ион является монодентатно координированным к центральному атому ацидолигандом.

Таким образом, по результатам ИК-спектроскопического исследования синтезированных комплексов можно сделать вывод о том, что гетероциклический лиганд координируется атомом серы тиольного заместителя в оксадиазольном. Ацидолиганды так же

являются координированными и находятся во внутренней сфере координационных полиэдров. Отсюда вытекает вывод, что влияние объемистого в случае нитритного ацидолиганда и разветвленного в случае ацетатного ацидолиганда строения анионов на реализацию определенного координационного узла не наблюдается. По результатам элементного анализа показано, что в реакциях комплексообразования участвуют две молекулы гетероциклического лиганда и один атом комплексообразователя, образуя

моноядерные комплексы. Вероятно, синтезированные комплексные полиэдры имеют тетраэдрическое строение, где два места в координационных емкостях занимают молекулы гетероциклического лиганда и третье и четвертое места вне зависимости от своего строения занимают ацидолиганды.

Изучение диамагнитных комплексов хлорида, нитрата и ацетата цинка с L проведено методом ПМР [3-5]. Данные спектров ПМР комплексов цинка(II) с L в растворе пиридина приведены на рис.

Рисунок 1. ПМР спектры диамагнитных комплексов цинка с L

ПМР спектры хлоридных, нитратных и ацетатных комплексов немного отличается от ПМР спектра свободного лиганда (рис.) в ПМР спектре комплексов все сигналы водородсодержащих функциональных групп немного смещены в область слабого поля по сравнению с их расположением в ПМР спектре лиганда, что свидетельствует о произошедшей реакции комплексообразования. 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. В области сильного поля синглетный сигнал при δ 1,89 м.д. отнесен к сигналу от протонов CH_3 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. Результаты ПМР спектроскопического исследования строения синтезированных комплексов подтвердили выводы полученные методом ИК спектроскопии в части расположения ацидолигандов во внутренней сфере комплексного соединения.

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

где M = Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II)
 X = Cl⁻, CH₃COO⁻, NO₃⁻,

Список литературы:

1. Балашова И.О., Якущенко И.К., Каплунов М.Г., Ключев М.В. Новые металлокомплексы на основе оксадиазолов как люминесцентные электронотранспортные материалы для органических светоизлучающих диодов // Тез. Докл. XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. 2009, Санкт-Петербург, С.231-232
2. Накамото К. ИК спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1996.—204 с.
3. Казицына Л.А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектроскопии в органической химии. – М.: Высш. школа, 1971. – 264 с.
4. Юнусов Т.К., Зайнутдинов У.Н., Утениязов К.У., Салихов Ш.И. Кимёда физикавий усуллар. –Ташкент: Университет, 2007. –331с.
5. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. Пер. с англ. М.: Мир, 1992, 403 с.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ α -АМИНОНИТРИЛОВ**Чулиев Жамшид Рузобаевич**

преподаватель кафедры химической технологии Каршинского инженерно-экономического института,
Узбекистан, г. Карши,
E-mail: jamshid028@mail.ru

Норбоева Гузал Баходировна

магистр Каршинского госуниверситета,
Узбекистан, г. Карши
E-mail: xurshidabotirova@gmail.ru

Кодиров Абдурахад Абдурахимович

канд. хим. наук, доцент кафедры химии Каршинского госуниверситета
Узбекистан, г. Карши
E-mail: kodirov.abduaxad@mail.ru

Мамарахмонов Мухаматдин Хомидович

д-р филос. по хим. наукам, ст. преподаватель кафедры химии, Андijanский госуниверситет,
Узбекистан, г. Андijan
E-mail: muhamatdin@mail.ru

Аскарлов Ибрагим Рахманович

д-р хим. наук, проф. кафедры химии, Андijanский госуниверситет
Узбекистан, г. Андijan
E-mail: stek@inbox.ru

REACTIONS ACIDYLATING OF α -AMINONITRILES**Jamshid Chuliyev**

Senior lecturer of Karshi engineering-economical institute,
Uzbekistan, Karshi

Guzal Norbayeva

Master Student of Karshi State University
Uzbekistan, Karshi

Abduaxad Kodirov

Docent of Karshi State University
Uzbekistan, Karshi

Muxamatdin Mamaraxmonov

PhD. Head teacher, Department of Chemistry, Andijan State University,
Uzbekistan, Andijan

Ibragim Askarov

Doctor of chemical Sciences, professor, Department of Chemistry, Andijan State University,
Uzbekistan, Andijan

АННОТАЦИЯ

В статье приведены реакции ацилирования и бензоилирования с уксусным и бензойным ангидридом различных α -аминонитрилов. Изучено влияние некоторых факторов на ход реакции. Осуществлен синтез моно и бис ацил- и бензоил α -аминонитрилы.

ABSTRACT

To the article reactions are driven acylating and benzoylating with the vinegar and benzoic anhydride of different α -aminonitriles. Influence of some factors is studied on motion of reaction. A synthesis is carried out mono and encore acid- and benzoyl of α -aminonitriles.

Ключевые слова: α -аминонитрил, уксусный ангидрид, бензойный ангидрид, товарный код, таможенная пошлина.

Keywords: α -aminonitrile, acetyloxide, benzoic anhydride, commodity code, customs duty.

Применение химических средств защиты растений является одним из важнейших агропромышленных приемов повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Использование их, в том числе регуляторов роста растений, способствует повышению устойчивости растений к болезням и неблагоприятным условиям, раннему созреванию урожая, увеличению урожайности и получению более высококачественного продукта. К одному из перспективных классов соединений в качестве стимуляторов роста растений можно отнести α -аминонитрилы - нитрилы жизненно важных α -аминокислот. В ряду последних выявлены высокоэффективные препараты. Вместе с этим α -аминонитрилы имеют в своей молекуле несколько реакционных центров (нитрильную, амино- и активированную метиленовую группы, а также (β -углеродные атомы), которые могут подвергаться раз-

личным химическим превращениям. Широко известно, что α -аминокислоты играют важную роль в жизненных процессах. Они входят в состав пептидов, белков, а в свободном виде проявляют различные фармакологические свойства.

В литературе известен метод синтеза N,N-бис(α -цианизопро-пил)этилендиамин из ацетонциангидрина и этилендиамина. Это соединение получено как взаимодействием ацетона с цианистым калием и водным раствором этилендиамина, так и из ацетонциангидрина и этилендиамина [1-4].

α -Аминонитрилы, имеющие подобную свободную аминогруппу представляют большой теоретический интерес, поскольку они могут служить в качестве исходных веществ для изучения разнообразных химических превращений, из-за наличия в их молекуле NH-, NH₂ и CN групп. Кроме того они интересны и с практической точки зрения.

В литературе отсутствуют какие-либо сведения о моноаминонитрилах типа I.

Следует отметить, что при реакции N,N'-бис-(α -цианизопропил)-этилендиамина с ангидридами кислот структура образующегося продукта зависит от

мольного соотношения применяемых реагентов. При соотношении α -аминонитрил-ангидрид-1:1 образуется N-моноацилпродукты, а при взаимодействии реагентов в мольных соотношениях 1:2 - бисацилпродукты.

При реакции N,N'-бис-(α -цианипропил)этилендиамина с ангидридами алифатических кислот в качестве последних мы использовали уксусный ангидрид. При этом был получен N-моноацетиламинитрил.

Реакция N,N'-бис-(α -цианипропил)этилендиамина с ангидридами ароматических кислот была

рассмотрена на примере бензойного ангидрида. Реакция идет в аналогичных условиях, проведенных с уксусным ангидридом и дает N-монобензоил-N,N'-бис(α -цианипропил)этилендиамин с 77 % ным выходом (таблица №1).

При этом надо отметить, что реакции во всех случаях проводились в присутствии триэтиламина.

Таблица 1.

Некоторые физико-химические данные α -аминонитрилов

Соединение	Выход продуктов / %	Т _{пл.} °C	R _f	Мол. масса	Брутто формула
I	89	53-55	0.50	127	C ₆ H ₁₃ N ₃
II	94	47-48	0.41	194	C ₁₀ H ₁₈ N ₄
III	75	162-164	0.65	236	C ₁₂ H ₂₀ N ₄ O
IV	80	174-175	0.78	278	C ₁₄ H ₂₂ N ₄ O ₂
V	80	150-152	0.46	298	C ₁₀ H ₁₉ N ₃ O
VI	81	245-247	0.38	402	C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O

Анализ полученных результатов (табл. №1) показывают, что продукты реакции во всех случаях образуются с хорошими выходами.

Надо отметить, полученные результаты современными физико-химическими методами анализе будет обсуждаться в отдельных научных работах.

В результате изучения химического состава для ацил- и бензоил- α -аминонитрилов нами предлагается товарный код 292250001. Этот товарный код нам поможет точно определить таможенной пошлины по экспорту товара: для защиты экономики Республики Узбекистан, а также научно-практическое значение при разработке экологически чистых различных препаратов.

Экспериментальная часть

ИК-спектры синтезированных соединений получены на Фурье-спектрометре модели 2000 (Perkin Elmer) в таблетках KBr, масс-спектры сняты на приборе MX-1303, ПМР на приборе JNM-4H-100 Varian Unity 400 (+) в CD₃OD, внутренний стандарт ГМДС. Частота продуктов и ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в разных системах растворителей.

Проявители: пары йода и УФ-свет. Температура плавления полученных соединений определили в микроскопе Бюэтуса.

Получение исходных соединений

Этилендиамин и ацетонциангидрин очистили перегонкой в вакууме или при атмосферном давлении. В отдельных случаях этилендиамин использован в виде 50% и 70% -ного водного раствора. В некоторых случаях безводный этилендиамин получен перегонкой под вакуума, и после сушки над сульфата натрия или хлорида кальция.

Растворители очищены и абсолютированы по методике [5].

Методика синтеза ацил и бензоил замещенных аминонитрилов:

N-Ацетил-N,N'-бис-(α -цианипропил)этилендиамина (III)

В колбу емкостью 250 мл, снабженной магнитной мешалкой, помещали 20 мл бензола и 3 г (0.01 моль) N,N'-бис(α -цианипропил)этилендиамина. При перемешивании, добавляли 1.0 г (0.01 моль, 0.9 мл) уксусного ангидрида. Реакцию продолжали при этой температуре 2-3 часа. Смесь оставляли на ночь. Выпавшие белые кристаллы отфильтровали, перекристаллизовали из спирта. Выход продукта составил 2.7 г (75 %). Т. пл. = 162-164 °C, R_f = 0.65, ИК-спектр ν_{CN} 2231 см⁻¹, ν_{NH} 3162 см⁻¹, ν_{CO} 1682 см⁻¹. Масс-спектр m/z, (%) M⁺ = 236 (28), 131 (100), 111 (70), 83 (38), 27 (24).

N,N'-Бисацетил-бис-(α -цианипропил)этилендиамина (IV)

В колбу емкостью 250 мл, снабженной магнитной мешалкой, помещали 20 мл бензола и 3 г (0.01 моль) N,N-бис(α-цианизопропил)этилендиамин. При перемешивании добавляли 2.0 г (0.02 моль, 1,8 мл) уксусного ангидрида. Реакцию продолжали при этой температуре 2-3 часа. Смесь оставляли на ночь. Выпавшие белые кристаллы отфильтровали, перекристаллизовали из спирта. Выход продукта составил 3.4 г (80 %). Т. пл. = 174-175 °C, $R_f = 0.78$ ИК-спектр ν_{CN} 2229 cm^{-1} , ν_{NH} 3296 cm^{-1} , ν_{CO} 1656 cm^{-1} . Масс-спектр m/z , (%) $M^+ = 278$ (16), 235 (100), 168 (72), 86 (46), 27 (23).

N-Бензол-NN¹-бис-(α-
цианизопропил)этилендиамин (V)

В колбу емкостью 250 мл, снабженной магнитной мешалкой, помещали 20 мл бензола и 3 г (0.01 моль) N,N¹-бис(α-цианизопропил)этилендиамин. При перемешивании добавляли 2.2 г (0.01 моль) бензойного ангидрида. Реакцию продолжали при этой температуре 3-4 часа. Смесь оставляли на ночь. Вы-

павшие белые кристаллы отфильтровали, перекристаллизовали из спирта. Выход продукта составил 3.5 г (77 %). Т. пл. = 150-152 °C, $R_f = 0.46$ (система Б) ИК-спектр ν_{CN} 2227 cm^{-1} , ν_{NH} 3196 cm^{-1} , ν_{CO} 1627 cm^{-1} . Масс-спектр m/z , (%) $M^+ = 298$ (18), 193 (100), 215 (67), 87(41), 27 (26).

N,N¹-Бисбензоил-N,N¹-бис-(α-
цианизопропил)этилендиамин(VI)

В колбу емкостью 250 мл, снабженной магнитной мешалкой, помещали 20 мл бензола и 3 г (0.01 моль) N,N¹-бис-(α-цианизопропил)этилендиамин. При перемешивании добавляли 4.5 г (0.02 моль) бензойного ангидрида. Реакцию продолжали при этой температуре 4-5 часа. Смесь оставляли на ночь. Выпавшие белые кристаллы отфильтровали, перекристаллизовали из спирта. Выход продукта составил 5.1 г (82 %). Т. пл. = 245-247 °C, $R_f = 0.38$ (система Б). ИК-спектр ν_{CN} 2228 cm^{-1} , ν_{NH} 3296 cm^{-1} , ν_{CO} 1680 cm^{-1} . Масс-спектр m/z , (%) $M^+ = 402$ (19), 297 (100), 215 (70), 68(42), 26 (21).

Список литературы:

1. Tiemann G., Piest K. Ueber Phenylanilidoeisegsaure, ihr Amid und nitril// Chem. Ber. -1888. -Jg.15.- S. 2028
2. Bucherer H., Grolee A. Ueber nitrile arylitter glycine.//Chem. Ber.-1906. -Jg.39. -S. 999
3. Morris G.F., Hayser C.R. Some α-dialkylaminophenyl acetonitriles and corresponding amino acids and aminoamides.// J. Org. Chem. -1961. -V.26.-P. 4741
4. Чулиев Ж.Р., Юсупова Ф.З., Кодиров А.А. и другие. Синтез некоторых α-аминонитрилов. //UNIVERSUM: химия и биология. 2019. 3(57), 61-64
5. Беккер Г., Бергер В., Домшке Г. Органикум // Практикум по органической химии. Пер с нем. Под. ред. Попова В.М., Пономарева СВ. -М.: Мир., 1979. Т.2. С. 353-380.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОЭТАНОЛА ИЗ ОТХОДОВ
ЛЕКАРСТВЕННЫХ ТРАВ THERMOPSIS ALTERNIFLORA****Йулдашев Шокир Уринович**

научный сотрудник, Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова Академии Наук Респуб-
лики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: www.yuy.2014@mail.ru

Мамарахмонов Мухаматдин Хомидович

старший преподаватель, доктор философии по химическим наукам (PhD) кафедра химии,
Андижанский госуниверситет,
Узбекистан, г. Андижан
E-mail: muhamatdin@mail.ru

Аскарров Ибрагим Рахманович

д.х.н., профессор, кафедра химии, Андижанский госуниверситет,
Узбекистан, г. Андижан
E-mail: stek@inbox.ru

**PHYSICAL-CHEMICAL INVESTIGATION BIOETHANOL FROM WASTE OF MEDICAL
HERBS THERMOPSIS ALTERNIFLORA****Shokir Yuldashev**

scientific researcher, Institute chemistry of plant substances Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Mukhamatdin Mamarakhmonov

PhD, the senior lecturer, department of chemistry, Andijan State University,
Uzbekistan, Andijan

Ibragim Askarov

doctor of Chemical Sciences, professor, Department of chemistry, Andijan State University,
Uzbekistan, Andijan

АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты физико-химического исследования биоэтанола из отходов лекарственных трав *Thermopsis alterniflora*. Идентифицировано химическое строение используя результаты газохроматографического анализа.

ABSTRACT

The article presents the results of a physic-chemical study of bioethanol from wastes of medical herbs *Thermopsis alterniflora*. The chemical structure is identified using the results of.

Ключевые слова: физико-химическое исследование, газохроматографический анализ, лекарственные травы, отход, биоэтанол.

Keywords: physic-chemical study, gasochromatography analysis, medicinal herbs, waste, bioethanol,

Для определения оптимальных условий ферментативного гидролиза твердого остатка из биомассы отхода лекарственного растения *Thermopsis alterniflora* исследованы различные нормы расхода ферментного комплекса с варьированием гидромодуля и времени гидролиза. Количество ферментного комплекса варьировалось от 0,1 до 0,3 г/г. а.с.в. субстрата. Варьирование гидромодуля 1:10; 1:20; 1:30 и

времени гидролиза 20; 40; 60; 80; 100; 120; 140 минут температура реакционной среды (50±2)°C. Результаты ферментативного гидролиза предварительно обработанного шрота, сравнивали с результатами ферментализации без предварительной обработки (рис.1).

Известно, что такие компоненты целлюлолитических ферментных комплексов как целлобиогидролазы и эндоглюканазы ингибируются продуктами их гидролиза – целлобиозой и глюкозой [7]. Существует предположение, что в процессе ингибирования нормальный комплекс субстрат-фермент преобразуется

в неэффективный комплекс. Следовательно, при накоплении в гидролизате высокой концентрации глюкозы и целлобиозы, процессы ферментативной конверсии лигноцеллюлозы замедляются.

Рисунок 1. Ферментативного гидролиза твердого остатка при различных гидромодулях

Увеличение гидромодуля в процессе ферментативного гидролиза может способствовать повышению степени конверсии субстрата. Поэтому, для изучения влияния гидромодуля на степень конверсии при ферментативном гидролизе твердого остатка проведен ферментализ при варьировании гидромодуля 1:10; 1:20; 1:30 (рис. 2).

Исследование влияния гидромодуля на степень конверсии при ферментативном гидролизе твердого остатка показало, что увеличение гидромодуля от 1:10 до 1:30 обеспечивает повышение степени конверсии на 12 % от а.с.в. твердого остатка. При этом максимальная степень конверсии достигается при более высокой загрузке фермента (0,3 г/г. а.с.в. субстрата) и составляет 65 % от а.с.в. субстрата.

Сбраживание ферментативного гидролизата осуществлялось в анаэробных условиях, при концентрации *Saccharomyces cerevisiae* не менее 30 г/л, и pH=4,5 при температуре 30 °С. По окончании процесса брожения получали зрелую бражку с содержанием спирта 2,5 – 3,0 об.%, которую отгоняли на вакуум выпарной аппарате. Полученную водно-спиртовую смесь с содержанием спирта 60-80 об.% отгоняли на ректификационной установке. Конечный продукт – этиловый спирт (94 об.%) технического назначения в количестве до 63 % от количества RV гидролизата. Состав полученного спирта определяли с помощью газохроматографического анализа (рис. 2).

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\2019\PilotProd\Yuldashev\BSB\
 Data File : 20190212_No-1_2.D
 Acq On : 12 Feb 2019 15:38
 Operator : Bobakulov Kh.M.
 Sample : Sample No 1
 Misc : Yuldashev Sh.
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: D:\DATABASE\W9N11.L Minimum Quality: 50
 D:\DATABASE\NIST08.L Minimum Quality: 50
 D:\DATABASE\W9N05ST.L

Unknown Spectrum: Apex
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

PK#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	1.312	1.09	D:\DATABASE\W9N11.L Ethyl Acetate \$\$ Acetic acid, ethyl ester	5879	000141-78-6	90
2	1.471	88.38	D:\DATABASE\W9N11.L Ethanol (CAS) \$\$ Ethyl alcohol \$ EtOH	379	060064-17-5	78
3	2.036	7.23	D:\DATABASE\W9N05ST.L Water \$ Water vapor \$ Distilled water	450	007732-18-5	85
4	2.341	2.80	D:\DATABASE\W9N11.L 1-Propanol, 2-methyl- (CAS) \$ butyl alcohol 2-Butanol (CAS) \$ sec-Butanol \$ CCS 101 \$	2668	000078-83-1	97
5	3.412	0.50	D:\DATABASE\W9N11.L ISOAMYLALCOHOL 1-Butanol, 3-methyl- \$ Isopentyl alcohol	6357	998006-35-7	90
				6257	000123-51-3	86

Рисунок 2. Хроматограмма полученного спирта

По физико-химическим показателям спирт, полученный из вегетативной части, соответствует содержанию этанол, 1 – пропанол, 2 – метиловый и изобутиловый спирты, а также бутанол.

Выводы:

Таким образом, считается экономически целесообразным проведение предварительной обработки биомассы отхода разбавленной азотной кислотой с концентрацией 7% в течение 120 мин при 100 °С.

1. Наибольшая степень конверсии и содержание РВ в гидролизате наблюдается при обработке биомассы отхода разбавленной азотной кислотой в концентрациях 9 - 7% в течение 180 и 120 мин соответственно. С увеличением продолжительности обработки биомассы отхода разбавленной кислотой с 120 до 180 мин наблюдается незначительное повышение степени его конверсии. С точки зрения экономии целесообразно проведение предварительной обработки биомассы отхода разбавленной азотной кислотой с концентрацией 7% в течение 120 мин при 100 °С.

2. Увеличение гидромодуля от 1:10 до 1:30 обеспечивает повышение степени ферментативной конверсии твердого остатка на 12 % от а.с.в. субстрата. При этом максимальная степень конверсии достигается при более высокой загрузке фермента (0,3 г/г. а.с.в. субстрата) и составляет 65 % от а.с.в. субстрата.

3. Предварительная обработка биомассы растительного сырья способствует повышению степени ферментативной конверсии биомассы отхода на 32 % от а.с.в. субстрата по сравнению с необработанной биомассой.

4. Выход спирта составил в количестве до 63 % от массы РВ ферментативного гидролизата, что подтверждает возможности использования ферментативного гидролизата отходов, как питательной среды для получения продуктов микробиологического синтеза.

5. Гидролизат является отличным субстратом для дальнейшей микробиологической переработки с получением биотоплива и других продуктов микробиологического происхождения.

Список литературы:

1. Трава термопсиса очередноцветкового ВФС 42Уз-2725-2015
2. Гринкевич Н.И., Сафронич Л.Н. Химический анализ лекарственных растений: Учеб. пособие для фармацевтических вузов. М.; Высш. школа, 1983. с.3.
3. Lynd, L.R., Cushman JH, Nichols R.J., Wyman, C.E. Fuel Ethanol from Cellulosic Biomass. Science, 251 (1991), 1318.
4. Химия древесины / под. ред. Б.Л. Браунинга. – М.: Мир. – 1967. – 400 с.
5. Холкин. Ю.И., Технология гидролизных производств: Учебник для ВУЗов. М. 1989. с..
6. Великая Е. И., Суходол В. Ф. Лабораторный практикум по курсу общей технологии бродильных производств. 2е изд., перераб. II доп. М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1983. 312 с.
7. Scheper T., Tsao G. T. Recent progress in bioconversion of lignocellulosics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 1999. 280 p.
8. Оболенская А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЭТАНОЛА ИЗ ОТХОДОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ТРАВ
THERMOPSIS ALTERNIFLORA****Йулдашев Шокир Уринович**

научный сотрудник, Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова Академии Наук
Республики Узбекистан,
Узбекистан, Ташкент
E-mail: www.yuy.2014@mail.ru

Аскарлов Ибрагим Рахманович

д-р хим. наук, профессор, кафедра химии, Андижанский госуниверситет,
Узбекистан, г. Андижан
E-mail: stek@inbox.ru

Мамарахмонов Мухаматдин Хомидович

старший преподаватель, доктор философии по химическим наукам (PhD) кафедра химии,
Андижанский госуниверситет,
Узбекистан, г. Андижан
E-mail: muhamatdin@mail.ru

**TECHNOLOGY FOR PRODUCING BIOETHANOL FROM WASTE
OF MEDICAL HERBS THERMOPSIS ALTERNIFLORA****Shokir Yuldash**

scientific researcher, Institute chemistry of plant substances Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent

Ibragim Askarov

doctor of Chemical Sciences, professor, Department of chemistry, Andijan State University,
Uzbekistan, Andijan

Mukhamatdin Mamarakhmonov

PhD, the senior lecturer, department of chemistry, Andijan State University,
Uzbekistan, Andijan

АННОТАЦИЯ

В статье приведены оптимальные условия и технология получения биоэтанола из отходов лекарственных трав *Thermopsis alterniflora*. Предложен современный метод получения биоэтанола из биомассы отходов.

ABSTRACT

The article discusses methods for producing bioethanol from wastes of medical herbs *Thermopsis alterniflora*. A new one is proposed good code for the resulting product.

Ключевые слова: лекарственные травы, отход, технология получения, биоэтанол, новый метод.

Keywords: medicinal herbs, waste, production technology, bioethanol, a new method.

Продолжая наши систематические изучения химического состава отходов лекарственных трав, в настоящей статье приведены некоторые результаты исследований и предложен новый метод получения биоэтанола из биомассы отходов.

С целью выбора оптимальных условий предварительной обработки и оценки влияния длительности предварительной обработки проведен гидролиз шрота *Thermopsis alterniflora*, разбавленной азотной кислотой при различных концентрациях (от 3%,

5%, 7% и 9%) в течение различных периодов времени (60 мин, 120 мин, 180 мин.), при температуре 100 °C [1-4]. Динамика конверсии биомассы отхода разбавленной азотной кислотой при различных концентрациях представлена в табл. 1.

Наибольшая степень конверсии и содержания РВ в гидролизате наблюдается в условиях предварительной обработки биомассы отхода разбавленной азотной кислотой при концентрациях 9-7 % в течение 180

и 120 минут соответственно. С увеличением продолжительности обработки биомассы отхода разбавлен-

ной азотной кислотой с 120 до 180 минут наблюдается незначительное повышение степени его конверсии.

Таблица 1.

Динамика конверсии биомассы отхода разбавленной азотной кислотой при различных концентрациях

№ Опыта	Условия предварительной обработки			Выход твердого остатка лигноцел-люлозы, % к биомассе шрота	Содержание РВ в гидролизате, % к биомассе шрота
	Реагент	Гидромо-дуль	Время, мин		
1	3% HNO ₃	1:15	60	81	19
2	5% HNO ₃	1:15		79	21
3	7% HNO ₃	1:15		78	22
4	9% HNO ₃	1:15		77	23
5	3% HNO ₃	1:15	120	70	30
6	5% HNO ₃	1:15		69	31
7	7% HNO ₃	1:15		66	34
8	9% HNO ₃	1:15		65	35
9	3% HNO ₃	1:15	180	69	31
10	5% HNO ₃	1:15		67	33
11	7% HNO ₃	1:15		65	35
12	9% HNO ₃	1:15		64	36

Для определения оптимальных условий ферментативного гидролиза твердого остатка исследованы различные нормы расхода ферментного комплекса с варьированием гидро модуля и времени гидролиза [5,6]. Количество ферментного комплекса варьировалось от 0,1 до 0,3 г/г. а.с.в. субстрата. Варьирование гидро модуля 1:10; 1:20; 1:30 и времени гидролиза 20;

40; 60; 80; 100; 120; 140 минут температура реакционной среды (50±2)°C [7,8].

Результаты ферментативного гидролиза предварительно обработанного шрота, сравнивали с результатами ферментализации без предварительной обработки (рис.1).

Рисунок 1. График ферментативного гидролиза субстрата

Как видно из рисунка 1, максимальная степень конверсии достигается к 80 минуте ферментативного гидролиза и достигает 52 и 64 % от а.с.в. субстрата при загрузке ферментного комплекса 0,1 и 0,25 г/г.

а.с.в. субстрата соответственно. Предварительная обработка шрота обеспечивает повышение степени ферментативной конверсии на 32 % от а.с.в. субстрата по сравнению с необработанной биомассой (65 – 33 %).

Таким образом, нами предложенному методу выделения биоэтанола из биомассы отходов растения *Thermopsis alterniflora* достигается высокая эффективность получения продукта в виде готового товара

для дальнейшей реализации в процессе химической технологии.

Список литературы:

1. Травя термопсиса очередноцветкового ВФС 42Уз-2725-2015
2. Гринкевич Н.И., Сафронич Л.Н. Химический анализ лекарственных растений: Учеб. пособие для фармацевтических вузов. М.; Высш. школа, 1983. с.3.
3. Lynd, L.R., Cushman JH, Nichols R.J., Wyman, C.E. Fuel Ethanol from Cellulosic Biomass. Science, 251 (1991), 1318.
4. Химия древесины / под. ред. Б.Л. Браунинга. – М.: Мир. – 1967. – 400 с.
5. Холкин. Ю.И., Технология гидролизных производств: Учебник для ВУЗов. М. 1989. с..
6. Великая Е. И., Суходол В. Ф. Лабораторный практикум по курсу общей технологии бродильных производств. 2е изд., перераб. II доп. М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1983. 312 с.
7. Scheper T., Tsao G. T. Recent progress in bioconversion of lignocellulosics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 1999. 280 p.
8. Оболенская А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА АЦЕТОНИТРИЛА**Чориев Рустам Эргашевич***канд. техн. наук, Ташкентский химико-технологический институт,
Узбекистан, г. Ташкент***Турабджанов Садриддин Махаммаддинович***д-р техн. наук, профессор, Ташкентский химико-технологический институт,
Узбекистан, г. Ташкент***Турсунов Тулкун Турсунович***канд. хим. наук, Профессор, Ташкентский химико-технологический институт,
Узбекистан, г. Ташкент***Пулатов Хайрулла Лутпуллаевич***д-р хим. наук, доцент, Ташкентский химико-технологический институт,
Узбекистан, г. Ташкент***Игитов Фаррух Бахтиярович***доктор философии PhD по химическим наукам, Ташкентский химико-технологический институт,
Узбекистан, г. Ташкент***PROPERTIES RESEARCH OF ACETONITRILE SYNTHESIS CATALYSTS****Rustam Choriyev***Candidate of Technical Sciences, Tashkent Chemical-Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent***Sadritdin Turabdjano***Doctor of Technical Sciences, Professor, Tashkent Chemical-Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent***Tulkun Tursunov***Candidate of Chemical Sciences, Professor, Tashkent Chemical-Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent***Hayrulla Pulatov***Doctor of Chemistry, Associate Professor of Tashkent Chemical-Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent***Farrukh Igitov***Doctor of Philosophy in Chemistry, Tashkent Chemical-Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent***АННОТАЦИЯ**

Изучен процесс каталитического синтеза ацетонитрила из ацетилен и аммиака.

ABSTRACT

The catalytic synthesis process of acetonitrile from acetylene and ammonia has been studied.

Ключевые слова: ацетилен, аммиак, катализатор, ацетонитрил, каталитический синтез, аммонолиза.

Keywords: acetylene; ammonia; catalyst; acetonitrile; catalytic synthesis; ammonolysis.

Широкое промышленное применение ацетонитрила задерживается из-за отсутствия дешевых и удобных методов его получения. Поэтому создание новых методов синтеза ацетонитрила из более доступных соединений и подбор активных катализаторов, обладающих высокой селективностью и производительностью, является актуальной задачей. [1].

Ацетонитрил в основном получают аммонолизом уксусной кислоты при высокой температуре. Недостатком данного метода является то, что применение уксусной кислоты усложняет технологию, корродируют оборудование.

Изучен синтез ацетонитрила из ацетилена и аммиака в присутствии гетерогенного катализатора.

Как отмечено выше, оксид цинка катализирует реакцию образования ацетонитрила из ацетилена и аммиака. С целью получения сравнительных данных нами был приготовлен ряд катализаторов, [6] в котором содержание оксида цинка колебалось от 3,0 до 20,0% вес. При исследовании процесса конденсации

ацетилена с аммиаком в присутствии цинкалюминиевого катализатора (ЦА-1), содержащего оксида цинка 20,0% образование ацетонитрила проходит через максимум (рис. 1.1.) Дальнейшее повышение содержания ZnO в катализаторе приводит к снижению активности. При пропускании смеси ацетилена с аммиаком при соотношении 1:2 об., со скоростью 150 л/л. кат.час. при температурах 400-420°C получен ацетонитрил с выходом 58,0% от теории. Цинкалюминиевый катализатор ЦА-1 работает в интервале температур 380-450°C в течение 8 часов. После этого он существенно теряет свою активность. Конверсия ацетилена в присутствии этого катализатора не превышает 70%. Проведение процесса при относительно повышенных температурах (450° и выше) приводит к снижению селективности катализатора. Если при температурах 380-420°C образуется конденсат, состоящий в основном из ацетонитрила, то с повышением температуры в катализаторе появляются смеси азотсодержащих гетероциклов 2- метилпиридин, 4-диметилпиридины и другие.

Рисунок 1. Зависимость выхода CH_3CN от содержания ZnO в катализаторе

На основании предварительных исследований мы пришли к выводу о том, что оксид цинка на оксиде алюминия не отвечает требованиям, предъявляемым к промышленным катализаторам при синтезе ацетонитрила.

Дальнейшие исследования по синтезу ацетонитрила из ацетилена и аммиака проводили в присутствии хромолюминиевого катализатора (ХА-I). Исследование этого катализатора проводили в интервалах температур 280-480°C. Хромолюминиевые катализаторы широко используются в промышленности и применение их в реакции синтеза ацетонитрила представляет несомненный интерес. Известно, что катализаторы на основе оксида хрома применяются в реакциях дегидрирования. Реакция образования ацетонитрила из ацетилена и аммиака также относится к процессам дегидрирования, поэтому оксид хрома нами использован как контакт в этой реакции.

В ходе исследования изучали влияние температуры, объемного соотношения аммиака к ацетилену, объемной скорости и др. на выход ацетонитрила. Анализ катализат показал, что в присутствии алюмохромового катализатора из ацетилена и аммиака образуется в основном ацетонитрил. При этом температура процесса снижается до 60- 140°C по сравнению с известными катализаторами, например, оксида цинка или оксида алюминия. Катализатор, не снижая свою первоначальную активность, работает в течение 18 часов, после чего требуется его регенерация.

Влияние температуры изучали в интервалах 300-420°C (рис.2.1.). Как видно из данных рис.2.1, повышение температуры до 360°C способствует образованию ацетонитрила. Дальнейший рост температуры приводит к уменьшению выхода ацетонитрила за счет побочных продуктов (образование метилпиридинов, разложение ацетилена и др).

Рисунок 2. Зависимость выхода ацетонитрила от температуры (в % напропуш. ацетилен)

Железохромалюминиевый катализатор ЖХА-1. При синтезе ацетонитрила из ацетилена и аммиака испытан железохромалюминиевый катализатор. Известно, что соединения железа широко используются при синтезе аммиака [3]. Исходя из этого, представлял интерес проведение процесса конденсации ацетилена с аммиаком в присутствии железосодержащих катализаторов. Опыты в присутствии ЖХА-1 катализатора проводили при температуре 300-420°C, соотношении ацетилен: аммиак = 1:3 об., объемной скорости смеси газов - 300 л/л. кат. час. При этом получен катализатор, состоящий из смеси ацетонитрила и пиридиновых оснований. Содержание ацетонитрила в начальное время работы катализатора составляло 65-70,0% остальное - пиридиновые основания. С протеканием времени селективность процесса направлялся в сторону образования пиридиновых оснований. После 15-ти часовой работы в катализаторе содержание ацетонитрила снижалось до минимума и составило 12-15%. Содержание 2- и

4-метилпиридинов при этом достигалось максимума и составило 38,0 и 22,0% соответственно [4].

ЖХА-1 катализатор с постоянной активностью работал до 16 часов, и при этом средняя конверсия ацетилена не превышала 60%.

Во многих работах авторов обнаружены вещества, имеющие различное строение и на основании экспериментальных данных предложена схема, в которой приводится несколько направлений реакции ацетилена с аммиаком (табл. I).

Вышеуказанные катализаторы направляют реакцию конденсации ацетилена с аммиаком в сторону образования пиридиновых оснований. Их сроки службы до регенерации составляют 8-10 часов и общий срок не превышает 200 часов.

Достаточно подробно изучена реакция конденсации ацетилена с аммиаком в присутствии пирофосфата кадмия на оксиде алюминия. Авторы исследовали влияние температуры, объемной скорости, соотношения компонентов и др. на селективность образования ацетонитрила и пиридиновых оснований.

Таблица 1.

Каталитическое взаимодействие ацетилена с аммиаком

Условия реакции			Катализатор и его состав	Продукты реакции и их выход
Температура °C	Давление, МПа	C ₂ H ₂ : NH ₃		
1	2	3	4	5
300 - 400	1		Раскладная трубка оксид алюминия, железа и хрома	Азотсодержащие продукты, Ацетонитрил, пиридиновые основания
290-400	1	2:1	Соединение меди, ртути, кадмия, железа, цинка на носителях	Нитрилы и амины - 15,0 Гомологи пиридина - 65,0
320 - 400	1	1:1	Окиси цинка, кадмия на носителях	Ацетонитрил, этиламин, пиридиновые основания -55,0
200 - 320	1	1:1	Хлориды цинка, кадмия и меди	Смесь ацетонитрила, этил аминов, пиридиновых оснований
350-400	1	1:1	Оксиды цинка, тория, хрома, железа	Ацетонитрил-91
300-400	1	1:1	Хлорид и сульфат цинка на носителях. Хромат, молибдат, вольфрамат, ванадат кадмия на носителях	Ацетонитрил, этиламин, пиридиновые основания на носителях
400-420	1	1:2	CdO, 4CdHP0 ₄ на силикагеле	Ацетонитрил - 90,0

400 - 420	1	1:2	$\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	Ацетонитрил - 55,0 2-метилпиридин-15,0 4-метилпиридин-10,0
420	1	5:1	Оксид цинка и висмута на оксиде алюминия	Ацетонитрил - 60,0
300	1	2:1	Сульфат кадмия на оксиде алюминия	Ацетонитрил 40,0 2-метилпиридин-25,0-30,0 4-метилпиридин -15,0
300 - 360	1	5:1	Оксид на оксиде алюминия	Ацетонитрил - 95,0
300-320	1	2:1	Оксид хрома на оксиде алюминия	Ацетонитрил - 92,0 - 95,0
300-320	1	2:1	Оксид цинка и хрома на силикагеле	Ацетонитрил-96,0
300-320	1	2:1	Cr_2O_3 -10,0; ZnO -10,0; Al_2O_3 - 80,0	Ацетонитрил - 90,0 - 94,0
300-320	1	2:1	ZnO -10,0; Cr_2O_3 -10,0; CdO - 5,0; Al_2O_3 - 75,0	Ацетонитрил - 90,0 - 92,0
450-500	1	5:1	Al_2O_3	Ацетонитрил
400-450	1	5:1	ZnO - 5,0-20,0; Al_2O_3 -80,0-95,0	Ацетонитрил - 60
400-450	1	5:1	Оксид висмута на оксиде алюминия	Ацетонитрил - 55,0-60

Установлено, что при температуре 400°C и при соотношении ацетилен : аммиак = 2:1 и общей объемной скорости газов 80 час⁻¹ образуются ацетонитрил и смесь пиридиновых оснований. Предложен механизм образования реакции ацетонитрила, конденсация которого с ацетиленом приводит к 2-метилпиридину:

Среди испытанных алюмохромовый катализатор ведет процесс конденсации ацетилена с аммиаком с образованием наибольшего количества монометилпиридинов (около 1,5%). Основным продуктом реакции оказывается ацетонитрил (до 98,5% на прореагировавший ацетилен). Было выяснено влияние температуры, объемной скорости ацетилена и соотношения исходных продуктов на выход целевого продукта. Установлено, что на этом катализаторе реакция аммонолиза ацетилена приводит, в основном, к ацетонитрилу. При оптимальных условиях процесса, температуре 360°C, объемной скорости ацетилена 130 л/л.кат. час и соотношении ацетилен : аммиак = 1:4 выход ацетонитрила достигает 98,5% на прореагировавший ацетилен. Конверсия ацетилена при этом достигает 95,0- 98,0%. Алюмохромовый катализатор

с постоянной активностью работает всего 8 часов, после чего требует регенерации.

Проведением реакции конденсации ацетилена с аммиаком установлено, что для синтеза ацетонитрила хорошими контактами могут служить соединения кадмия на носителях. Наилучшими среди соединений кадмия оказались сульфат, фосфат и фторид кадмия.

Для выбора оптимального содержания активного компонента, обладающего наибольшей активностью к реакции аммонолиза ацетилена, с целью получения ацетонитрила проведены опыты с различными образцами, отличающимися содержанием сульфата кадмия. Установлено, что с повышением содержания сульфата кадмия в катализаторе от 5 до 30% веса, выход ацетонитрила проходит через максимум, соответствующий содержанию сульфата кадмия, равному 20% весу.

Изучено влияние температуры на выход ацетонитрила. Показано, что при относительно пониженных температурах (до 350°C) в катализате содержится значительное количество (до 40%) метилпиридинов. С повышением температуры от 350 до 400°C содержание метилпиридинов в катализате уменьшается, одновременно увеличивается выход ацетонитрила.

Изучены влияние температуры на выход ацетонитрилы, объемной скорости, соотношение исходных компонентов и др. на выход ацетонитрила.

Влияние температуры на выход ацетонитрила изучали в интервале температур 260-420°C. (табл.2)

Таблица 2.

**Влияние температуры на выход ацетонитрила
общая объемная скорости газов-50 час -1; C₂H₂: NH₃-, = 1:2.**

№	Температура, °С	Выход ацетонитрила, %	Конверсия ацетилен, %
1	260	32,0	30,0
2	280	41,0	45,0
3	300	70,0	71,0
4	320	82,0	85,0
5	340	91,0	94,0
6	360	96,0	95,0
7	380	98,0	97,0
8	400	72,0	92,0
9	420	65,0	89,0

Таким образом, мы изучали реакцию каталитического синтеза ацетонитрила из ацетилен и аммиака.

Список литературы:

1. Паушкин Я.М., Осипова Л.В.//Успехи химии. 1959. - Т.28. - Вып.3. - С.237-264.
2. Мехтиев С.Д. Нитрилы. Баку: АзГИ. 1966. – 466 с.
3. Лининская В.П. Разработка метода производства железного катализатора синтеза аммиака с четырьмя промоторами. В кн. Научные основы подбора и производства катализаторов. Новосибирск, СО АН СССР, 1964. - С.109-112.
4. Асадуллаев М.А., Чориев Р., Топилов Р.С. Разработка технологии производства ацетонитрила и пиридиновых оснований. // Сборник трудов научно-технической конференции ТашХТИ «Умидли кимёгарлар». Т.: Ташкент, 1996. – С.27.
5. Юсупов Д. Исследование в области каталитического синтеза монометилпиридинов из ацетилен и аммиака. Автореф. дисс. канд. хим. наук, Ташкент, 1973. - С.20.
6. Миркамилов Т.М., Чориев Р.Э., Турабджанов С.М., Юсупов Д. Разработка и исследование свойств катализаторов синтеза ацетонитрила.//ДАН РУз, 1999. - №8. - С.38-39.

СИНТЕЗ НОВОГО ПРОИЗВОДНОГО КОЛХАМИНА С ДИМЕТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛОМ**Аликулов Рустам Валиевич**

канд. хим. наук, доцент, Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез
E-mail: rv_alikulov@rambler.ru

Маулянов Салихжан Алимжанович

доцент кафедры химии природных соединений Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок

Тургунов Эрхан

канд. хим. наук, доцент кафедры «Общая и неорганическая химия» Национального университета им. М. Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент

Рузиева Бахтигул Юлдашевна

преподаватель, Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез

Атамуродова Дилором Маматмуминовна

преподаватель, Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез

Умирова Гулнора Абдурахмоновна

преподаватель, Термезский государственный университет,
Узбекистан, г. Термез

**SYNTHESIS OF A NEW DERIVATIVE COLCHAMINE
WITH DIMETHYLETHINYL CARBINOL****Rustam Alikulov**

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Termez State University,
Uzbekistan, Termez

Salikhzhan Maulyanov

Associate Professor, Department of Chemistry of Natural Compounds, National University
of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok

Erhan Turgunov

Cand. Chem. Sciences, Associate Professor of the Department of General and Inorganic Chemistry
of the National University named after M. Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent

Dilorom Atamurodova

Lecturer, Termez State University,
Uzbekistan, Termez

Bakhtigul Ruzieva

Lecturer, Termez State University,
Uzbekistan, Termez

Gulnora Umirova

Lecturer, Termez State University,
Uzbekistan, Termez

АННОТАЦИЯ

Синтезированы 4-(колхамино N/1,1-диметилбутин-2) карбинол. Строения синтезированных соединений подтверждены данными ИК- и ПМР-спектров.

ABSTRACT

Synthesized 4- (colchamino N / 1,1-dimethylbutin-2) carbinol. The structures of the synthesized compounds are confirmed by the data of IR and PMR spectra.

Ключевые слова: Колхамин, диметилэтинилкарбинол, 4-(колхамино N/1,1-диметилбутин-2) карбинол.

Keywords: Colchamine, dimethylethynylcarbinol, 4- (colchamino N / 1,1-dimethylbutin-2) carbinol.

Колхамин является по распространенности и содержанию вторым, после колхицина трополоновым алкалоидом безвременники. Колхамин отличается от колхицина более выраженной основностью. Это различие используют при их разделении.

Строение и химические превращения основания изучали главным образом Киселев [1, с. 825] и Шантавы сотрудником [2, с. 676]. Колхамин 7-8 раз менее токсичен чем колхицин.

Известно, что введение в молекулу лекарственных веществ групп, содержащих ацетиленовую связь, заметно снижает их токсичность. Ввиду того, что такая работа в области колхициновых алкалоидов ранее не проводилась, нами синтезированы производных колхамина (1) со диметилэтинилкарбинолом (2) [3, с. 53].

Исходные соединения для синтеза ацетиленовых производных колхамина (1) :

Реакцию конденсации колхамина с ацетиленовыми соединениями проводили по Манниху [4, с. 78], в эквимолекулярных соотношениях реагентов:

Основное исходное соединение - колхамин (1) для проведенных синтезов был выделен из *Colchicum luteum baker* произрастающий Сурхандаринской области.

В результате нами синтезированы; 4-(колхамино N/1,1-диметилбутин-2) карбинол (3) [5, с. 125].

Полученные соединения представляют светло-желтого цвета порошки, с близкими между собой значениями R_f . В то же время по хроматографической подвижности они сильно отличаются от исходных колхамина, имея высокое значения R_f .

Характерным для всех ацетиленовых производных является присутствие в их ПМР-спектрах двухпротонного дублета от мостиковой N-CH₂- группы,

который проявляется в области 3,32-3,38 м.д. Мостиковая же OCH₃-группа, имеющаяся в соединениях 4-5, образует узкий двухпротонный дублет в области 4,53-4,70 м.д.

Строения синтезированных соединений подтверждены данными ИК- и ПМР-спектров. В ИК-спектрах соединений со сложноэфирной группировкой (3-4) проявляются полосы поглощения карбонильной группы (1735-1730 см⁻¹).

Колхаминовые фрагменты синтезированных соединений в-ПМР-спектрах существенно не различаются: сигналы N-метильной группы проявляются при 2,20-2,22 м.д., метоксильных групп - 3,56-3,60 (при C-1) и 3,82-3,85 м.д. (при C-2, C-3 C-10), протона H-4 - при 6,44-6,51 м.д., H-8 - 7,90-7,96 м.д., H-11 - 6,68-6,75 м.д. и H-12 - 7,17-7,22 м.д.

Синтезированные ацетиленовые производные

Экспериментальная часть.

а) Производные, колхамина со метилэтилэтинилкарбинолом. Навеску 1,0 г колхамина растворяли в 17 мл высушенного и свежеперегнанного диоксана и

в раствор добавляли 0,12 г пара-форма, 0,01 г гидрохинона и 0,03 г однохлористой меди. После этого добавив в раствор ещё эквимолекулярное количество диметилэтинилкарбинола содержимое колбы хорошо перемешивали. Условия реакции таблица 1.

Таблица 1.

Условия реакции диметилэтинилкарбинола с колхаминном

№	Р е а г е н т	Расчетное количество реагента	Взятое количество реагента	Выход продукта (%)
1.	Колхамин	0,78	1,0	93

Реакционную смесь нагревали на глицериновой бане с обратным холодильником при 70-90° в течение 4-6 часов. Окончание реакции определяли по тонкослойной хроматографии реакционной смеси.

После практического окончания реакции нерастворимые в диоксане вещества отделяли фильтрованием и растворитель (диоксан) отгоняли на ротаторной установке. Остаток растворяли в 20-30 мл хлороформа, полученный очень темный хлороформный раствор трехкратно экстрагировали по 20 мл 5%-ной уксусной кислоты.

Уксуснокислый экстракт содержит непрореагировавший колхамин, который выделили подщелачиванием кислого раствора аммиаком и экстракцией хлороформом.

Хлороформный раствор продукта реакции, после отделения исходного колхамина, сушили над безводным сульфатом натрия, сульфат отфильтровали и фильтрат пропускали через небольшой слой (5-7 г)

окиси алюминия. При этом темный экстракт сильно осветляется. Растворитель отгоняли и продукт реакции сушили в вакуум-эксикаторе.

Конечные продукты реакции получены в виде некристаллических легких желтых порошков.

4-(колхаминN/1,1-диметилбутин-2) карбинол(3).

ИК-спектр: 1100, 1170, 1720, 2570, 2950, 3400, 3540 см⁻¹.

ПМР-спектр: 1,26; 1,45; 1,49 (CH₃CH₂), 1,98 (CH₃), 2,16 (N-CH₃), 3,58; 3,85 x2, 3,88 (3H x 4, сс, 4OCH₃), 5,16 (OH), 6,48 (H-4), 6,94 (H-11), 7,24 (H-12 и H-8) м.д.

Выводы.

1. Синтезированы новые производные колхамина с диметилэтинилкарбинолом.

2. В синтезированных соединениях подтверждены ПМР и ИК спектральными данными.

Список литературы:

1. Киселев В.В., Меньшиков Г.П. Химические свойства колхамина. Докл. АН СССР. 1953. Т. 88. №5. С. 825-827.
2. Santavy F. Substanzen der Herbstzeitlose und ihre Derivate. XXVII. Beitrag zur Konstitution der Substanz F. – Collect. Czech.Chem.Comm., 1951, B.16, №7, s. 676-688.
3. Аликулов Р.В. Алкалоиды Colchicum kesselringii Rgl. И Merendera robusta Bge. Строения новых гомоапроапорфиновых и гомоапорфиновых алкалоидов. Дисс. на соиск.уч.степ. к.х.н., Ташкент, 1993. С. 53-57.
4. Вацуро К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии. М., 1976
5. Юсупов М.К., Аликулов Р.В., Чоммадов Б.Ч., Насирова Б., Закиров С. Новые N-ацильные производные колхамина // Четвертое всесоюзное совещание по химическим реактивам. Тез.докл. и сообщений. Баку. 1991. Т.1. С.125.

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 9(63)
Сентябрь 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 05.09.19. Формат бумаги 60x84/16.
Бумага офсет №1. Гарнитура Times. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 3,25. Тираж 550 экз.

Издательство «МЦНО»
123098, г. Москва, улица Маршала Василевского, дом 5, корпус 1, к. 74
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