UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

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

Выпуск: 10(64)

Октябрь 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. – № 10(64). М., Изд. «МЦНО», 2019. – 72 с. – Электрон. версия печ. публ. – <http://7universum.com/ru/nature/archive/category/10-64>

ISSN (печ.версии): 2500-1280

ISSN (эл.версии): 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2019.64.10

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2019 г.

Содержание	
Биологические науки	5
Общая биология	5
Биологические ресурсы	5
ВИДЫ РОДА GERANIUM L. ВО ФЛОРЕ УЗБЕКИСТАНА: РАСПРОСТРАНЕНИЕ, ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ	5
Жамалова Дилафруз Неъматилла қизи	
Пулатов Сардор Отажонович	
Курбаниязова Гулсауир Танирберген қизи	
Жабборов Анварбек Мунибиллаевич	
Тажиева Феруза Аллаяровна	
Физико-химическая биология	12
Молекулярная биология	12
РОЛЬ MYCOBACTERIUM TUBERCULOSIS Rv2349c ГЕНА В ЛЕКАРСТВЕННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ	12
Маматова Иродахон Юсуповна	
Цзяньпин Се	
ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ИНДУКЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАИБОЛЬШЕГО КОЛИЧЕСТВА БИОМАССЫ КЛЕТОК ДРОЖЖЕЙ PICHIA PASTORIS	16
Аширов Ойбек Норбой ўғли	
Сасмаков Собирджан Анарматович	
Абдурахманов Жалолиддин Мирджамильевич	
Хасанов Шухрат Шавкатович	
Азимова Шахноз Садыковна	
Химические науки	19
Биоорганическая химия	19
ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА СУБСТАНЦИИ 1-О БЕНЗОИЛНАПЕЛЛИНА ГИДРОХЛОРИДА, ОБЛАДАЮЩЕГО АНТИАРИТМИЧЕСКИМ СВОЙСТВОМ, ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ACONITUM MONTICOLA	19
Жураев Обиджон Тухлиевич	
Ботиров Рўзали Анварович	
Валиев Неъматжон Валижон ўғли	
Муталова Дилноза Каримбердиевна	
Садиков Алимджан Заирович	
Сагдуллаев Шамансур Шахсаидович	
КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА СУБСТАНЦИИ ДОНАКСИНА ГИДРОХЛОРИДА	22
Муталова Дилноза Каримбердиевна	
Ботиров Рузали Анварович	
Валиев Неъматжон Валижон ўғли	
Жураев Обиджон Тухлиевич	
Садиков Алимджан Заирович	
Сагдуллаев Шамансур Шахсаидович	
КЛОНИРОВАНИЕ РЕКОМБИНАНТНОЙ ПЛАЗМИДНОЙ ДНК pBacPAK8-polh- PreS2-S, КОДИРУЮЩИЙ PreS2-S РЕГИОН ВИРУСА ГЕПАТИТА В (HBV) В БАКУЛОВИРУСАХ	25
Абдурахманов Жалолиддин Мирджамильевич	
Сасмаков Собирджан Анарматович	
Хасанов Шухрат Шавкатович	
Аширов Ойбек Норбой ўғли	
Эшбоев Фарход Бакир ўғли	
Азимова Шахноз Садыковна	
Коллоидная химия	29
СПОСОБ ИЗМЕРЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА	29
Абдуназаров Ахлиддин Абдурашитович	
Хамидов Босит Набиевич	
Кучкаров Хошимжон Ортикович	

ЭНЕРГЕТИКА АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА В ЦЕОЛИТЕ NaY Рахматкариева Фируза Гайратовна Абдурахмонов Элдор Баратович Якубов Йулдош Юсупбаевич Абдулхаев Толибжон Долимжонович Каххоров Мирзохид Хусанбоевич Худайбергенов Мансур Сабурович	33
Неорганическая химия	37
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ НИКОТИНАТА КАЛЬЦИЯ С НИКОТИНАМИДОМ Азизов Олимжон Тохирович Дусматов Азиз Файзаматович	37
СИЛИКАТНЫЕ ИЗДЕЛИЯ НА ОСНОВЕ ИЗВЕСТКОВО-БЕЛИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ МЕСТНЫХ МЕРГЕЛЕЙ РЕСПУБЛИКИ КАРАКАЛПАКСТАН Бекбосынова Рысгул Жиемуратовна Туремуратов Шарибай Наурызбаевич	42
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ОЧИСТКИ ПЛАСТОВЫХ ВОД ГАЗОПРОМЫСЛОВ УЗБЕКИСТАНА ОТ СЕРОВОДОРОДА Шамсиев Шермат Джуракулович Юсупов Фарход Махкамович Гуро Виталий Павлович	45
ТОПОКИНЕТИКА ПРОЦЕССА ДЕКАРБОНИЗАЦИИ КАРБОНАТНОГО КОМПОНЕНТА В СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ФЛОТООТХОДОВ Нимчик Алексей Григорьевич Усманов Хикматулла Лутфулаевич Кадирова Зулейха Раимовна	50
ГЕТЕРОБИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) И НИКЕЛЯ(II) НА ОСНОВЕ БИС-5-ОКСИПИРАЗОЛИНОВ Абдурахмонов Сайфиддин Файзуллаевич Худоярова Эътибор Ахатовна Умаров Бако Бафоевич	55
ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ 2-МЕРКАПТОТИАЗОЛИНА С СОЛЯМИ ДВУХВАЛЕНТНЫХ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МЕДИ Парпиев Нусрат Агзамович Маткаримова Назокат Одилбековна Хасанов Шодлик Бекпулатович	62
Органическая химия	65
СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА Ортиков Носир Тожимуродович Джалилов Абдулахат Турапович Каримов Масъуд Убайдулла угли Садыков Рустам Аббарович	65
БРОМИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ АМИНОСПИРТОВ Холмуродова Лазиза Эркиновна Яхшинов Хусан Уйгун угли Кахарова Мадина Фахриддин кизи	69

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ**ОБЩАЯ БИОЛОГИЯ****БИОЛОГИЧЕСКИЕ РЕСУРСЫ****ВИДЫ РОДА GERANIUM L. ВО ФЛОРЕ УЗБЕКИСТАНА: РАСПРОСТРАНЕНИЕ,
ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ****Жамалова Дилафруз Нейматилла қизи***мл. науч. сотр., Институт ботаники Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент***Пулатов Сардор Отажонович***мл. науч. сотр., Институт ботаники Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент***Курбаниязова Гулсауир Танирберген қизи***мл. науч. сотр., Институт ботаники Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент***Жабборов Анварбек Мунибиллаевич***мл. науч. сотр., Институт ботаники Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент***Тажиева Феруза Аллаяровна***мл. науч. сотр., Институт ботаники Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент**E-mail: dilafruz.jamalova.91@mail.ru***TYPES OF GERANIACEAE FAMILY IN FLORA OF UZBEKISTAN: DISTRIBUTION, CHEMI-
CAL COMPOSITION AND BIOLOGICAL ACTIVITY****Dilafruz Jamalova***Junior Research Scientist, Botanical Institute of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Sardor Pulatov***Junior Research Scientist, Botanical Institute of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Gulsayir Kurbanliyazova***Junior Research Scientist, Botanical Institute of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Anvarbek Jabborov***Junior Research Scientist, Botanical Institute of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Feruza Tazhieva***Junior Research Scientist, Botanical Institute of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В данной статье по запросу проекта «Систематика двудольных растений» сформирована база данных о химическом составе и биологической активности семейства Geraniaceae во флоре Узбекистана. Целью данного исследования было сделать широкий обзор химических компонентов и биологической активности рода *Geranium* L. Методы: в этом обзоре рассматриваются статьи, прошедшие экспертную оценку в период с 1979 г. по март 2019 г., полученные из PubMed, Research Gate, Sci-Hub, Springer и Wikipedia. В статье обсуждается химический состав, полезные свойства и значение фенольных соединений у видов рода *Geranium* L. флоры Узбекистана. На сегодняшний день опубликовано множество статей о химическом составе членов семьи. В данной статье анализируется химический состав 10 видов флоры Узбекистана.

ABSTRACT

In this article, at the request of the project “Systematics of dicotyledonous plants”, a database on the chemical composition and biological activity of Geraniaceae family in flora of Uzbekistan is formed. The goal of this study was to provide a broad overview of chemical components and biological activity of Geraniaceae family. Methods: this review deals with peer-reviewed articles from 1979 to March 2019 from PubMed, Research Gate, Sci-Hub, Springer, and Wikipedia. The article discusses the chemical composition, useful properties and significance of phenolic compounds in species of Geraniaceae flora of Uzbekistan.

Today many articles on the chemical composition of family members have been published. The authors analyze chemical composition of 13 species of flora of Uzbekistan. When analyzing the chemical composition of family members, it has been found that the chemical composition of species with a wide distribution range is well investigated. The chemical composition of endemic species (*Geranium bashkizylsaicum* Nabiev) and species with a narrow range have not been studied.

Ключевые слова: *Geranium*, карта, фитохимия, биологическая активность, фенольные соединения, танины, дубильные вещества.

Keywords: Geraniaceae; map; medicinal plants; phytochemistry; biological activity; phenolic compound; tannins; tanning materials.

Введение

Семейство Geraniaceae является наиболее распространенным в мире, оно включает от пяти до одиннадцати родов и в общей сложности около 750 видов [9; 31]. В настоящее время во флоре Узбекистана классифицируются 18 различных видов. В Кыргызстане насчитывается 13 видов, в Казахстане – 19, в Таджикистане – 19 и 24 вида – во флоре Афганистана [1; 6-7; 33-35]. Род *Geranium* L. – один из крупных родов семейства гераниевых (Geraniaceae) –

описан Карлом Линнеем. Род включает около 430 видов, распространенных на всех континентах, кроме Антарктиды. Основная часть его представителей сосредоточена во внетропических областях Северного полушария. Центром наибольшего разнообразия рода являются районы Восточного Средиземноморья, где встречаются представители трех подродов: *Geranium*, *Erodioideae* (Picard) Yeo, *Robertium* (Picard) Rouy.

1. Распространение видов рода *Geranium* L

Рисунок 1. Распространение рода *Geranium* L. по всему Узбекистану

2. Химические компоненты видов рода *Geranium* L.

Известно, что род *Geranium* L. содержит большое количество дубильных веществ, проантоцианидины (ПА), галлотаннины (ГТ) и эллагитаннины (ЭТ). Фитохимия этого рода была рассмотрена Харборном и Уильямсом в 2002 году. Флавоноиды повсеместно присутствуют в герани. Корни содержат большое количество ПА, в то время как голубовато-фиолетовые цветки содержат несколько антоцианов. Однако наиболее распространенным соединением во всем роду является гераниин. В нескольких исследованиях сообщалось, что надземные части содержат в основном ГТ, а подземные части имеют больше ПА. Структурные различия между ПА и ГТ и их распределение между корнями и листьями герани позволяют предположить, что эти два класса танинов обеспечивают защиту от различных целей: высокополимеризованные ПА могут защищать от деградирующих экзоклеточных ферментов почвенных микробов, нематод и грибов; и ЭТ функционируют против различных переваривающих энзимов насекомых или травоядных млекопитающих, присутствующих на поверхности земли. ПА-полимеры могут играть структурную роль, подобную лигнину, которая может служить сдерживающим фактором против травоядных насекомых или механизмом устойчивости к засухе. ПА могут уменьшать разрушение корней и семян в почве, ингибируя деградирующее микробное действие, так как хорошо известно, что катехины и ПА проявляют противовирусные и антимикробные свойства. Сезонные изменения у травянистых растений менее изучены; особенно мало информации о неэкономических видах, потому что большая часть литературы посвящена сельскохозяйственным культурам [29].

***Geranium charlesii* (Aitch. & Hemsl.) Vved. ex Nevski.** Распространение. Афганистан, Средняя Азия (Юж. Памир-Алай): Таджикистан, Туркменистан, Узбекистан.

Химический состав. Фенольные соединения: этилгаллат, галловая кислота, кверцетин, гиперин, рутин, никотифлорин. Жирные кислоты. Углеводороды. **Надз. ч.** Фенольные соединения: галловая кислота, метилгаллат, кемпферол, кверцетин, изорамнетин, изорамнетин 3-О-β-D-глюкопиранозида, изокверцитрина, изорамнетин 3-О-вицианозида, саваранин. Эйкозан (27.9-73.2%), пальмитиновая кислота (60.6%), дигидроактинидиолид (0.5–3.9%) [5; 24-26].

Биологическая активность. Углеводороды с короткой цепью (декан, додекан, тридекан, тетрадекан, пентадекан, гексадекан, гептадекан, октадекан, эйкозан и др.) были аттрактантами для различных опыляющих насекомых. Дигидроактинидиолид известен как активный аллело-химический агент, который подавляет рост других растений. Насыщенные жирные кислоты (пальмитиновая и стеариновая), вырабатываемые на растениях герани, повышали устойчивость растений в экстремальных условиях окружающей

среды (высокие и низкие температуры, засуха, инфекции и т. д.). Эти вещества встречаются и у *Geranium divaricatum* Ehrh. [1; 6].

***Geranium collinum* Steph. ex Willd.** Распространение. Европа, Кавказ, Иран, Афганистан, Сибирь, Средняя Азия: Казахстан, Кыргызстан, Таджикистан, Туркменистан, Узбекистан.

Химический состав. **Надз. ч.** Сапонины. Алкалоиды. Дубильные вещества 12-27.2%, максимум в фазе начала вегетации. Летучие компоненты: 1-октанол (8.81%), нонанол (18.85%), транс-ментон (4.38%), 1-нонано (3.42%), эвкалиптол, терпинеол (2.36%), пулегон (9.64%), гексагидрофарнезиллацетон (4.34%), анетол (3.62%) [2; 4]. **В листьях.** Фенолы: пирокатехин, пирогаллол. Углеводы (в %): моносахариды – 6.42, сахароза – 0.62, глюкоза – 3.7, фруктоза – 0.18, сорбоза – 1.2, рамноза, арабиноза, ксилоза, рибоза, мальтоза, крахмал – 3.26, гемицеллюлоза – 6.48. Витамины: С. Фенолкарбоновые кислоты и их производные (в %): галловая – 0.42, 4,5-дигидроксид-3-метоксибензойная – 0.38, эллаговая, 2-галлоил-β-D-глюкоза – 0.41, 3-галлоил-D-глюкоза – 0.57, 2,3-дигаллоил-D-глюкоза – 3.2, колинин – 4.95. Дубильные вещества – 13.5-18.5%; эллаготанины. Флавоноиды (в %): авикулярин – 0.22, гвайаверин – 0.12, изокверцитрин – 0.19, рутин – 0.25, геранин – 0.084, кверцетин – 0.029, кемпферол – 0.012, 7,8,4'-тригидроксифлавонол – 0.018. **В стеблях.** Углеводы (в %): моносахариды – 10.16, сахароза – 0.6, крахмал – 3.34, гемицеллюлоза – 11.64. Дубильные вещества – 2.9-16.1%. Фенолы: пирокатехин, пирогаллол. **В бутонах.** Дубильные вещества (в %) – 15.95. **В цветках.** Витамины: С. Дубильные вещества – 13%. Флавоноиды. **В семенах.** Дубильные вещества (в %) – 10.93. **Подз. ч.** Фенолы: пирогаллол, пирокатехин. Дубильные вещества – 10.8-23.54%, максимум в фазе бутонизации [4].

Биологическая активность. Дубильное. **Подз. ч.** В Средней Азии отвар – при желудочных заболеваниях, как гемостатическое в послеродовой период и при кровохарканье; вяжущее и закрепляющее. **Подз. ч., надз. ч.** Окрашивает шелк в зависимости от протрав в различные цвета. **Листья.** Эллаговая кислота и колинин оказывают ингибирующее действие на опухоли. Кормовое (пастбищное) для овец и коз. Декоративное [1; 6; 31].

***Geranium dissectum* L.** Распространение. Европа, Кавказ, Иран, Афганистан, Сев. Америка (занесено), Средняя Азия (долины рек Сырдарья, Заравшан. Варзоб, Юж. Памир-Алай): Таджикистан, Узбекистан.

Химический состав. **Надз. ч.** Углеводы: сахароза, глюкоза, фруктоза, рафиноза. Азотсодержащие соедин.: γ-аминомасляная кислота. Дубильные вещества – 8-16.24%. **В листьях.** Дубильные вещества: эллаготанины – 2.5%. Флавоноиды: в гидролизате кверцетин, кемпферол.

Биологическая активность. **Корни.** На Кавказе иногда в пищу [1; 2; 4; 6].

***Geranium divaricatum* Ehrh.** Распространение. Европа, Кавказ, Иран, Афганистан, Средняя Азия:

Казахстан, Кыргызстан, Таджикистан, Туркменистан, Узбекистан.

Химический состав. Надз. ч. Углеводы: сахара, глюкоза, фруктоза, рафиноза. Дубильные вещества – 13.06%. Флавоноиды. Гексакозан (24.9%), наокозан (28.1%), трикозан (17.7%), октакозан (11.0%) и пальмитиновая кислота (9.5%). В листьях. Дубильные вещества – до 9%. Флавоноиды: в гидролизате кверцетин, кемпферол. В корнях. Дубильные вещества. Флавоноиды [4; 26].

Geranium pusillum L. Распространение. Европа, Кавказ, Иран, Афганистан, Средняя Азия: Казахстан, Кыргызстан, Таджикистан, Туркменистан, Узбекистан.

Химический состав. Таннины [15]. Фенолкарбоновые кислоты и их производные: галловая, эллаговая, кофейная, п-кумаровая кислоты [2]. Надз. ч. Фенолкарбоновые кислоты и их производные: пусилагин. Флавоноиды: кверцетин, кемпферол, рутин, гиперин, трифоллин, авикулярин [2]. Полифенольное соединение [11; 15]. Пеларгональдегид (2,5%), октилциклопропан (4,8%), гексатриаконтан (2,0%), дигидроактинидиолид (3,7%), дибутилфталат (20,6%), метиллиноленат (25.0%), тритриаконтан (56.6%) [26].

Биологическая активность. Проявляет антиоксидантную активность. Углеводороды с длинной цепью (триаконтан, тритриаконтан, тетратетрааконтан, гексатриаконтан и т. д.), идентифицированные в растениях герани, были включены в воскообразные и смолистые вещества на внешних поверхностях и действовали как барьеры для высыхания и проникновения микроорганизмов. Дигидроактинидиолид известен как активный аллело-химический агент, который подавляет рост других растений [1; 6].

Geranium robertianum L. Распространение. Европа, Кавказ, Иран, Афганистан, Сибирь, Средняя Азия (Тарбагатай, Джунгарский Алатау, Тянь-Шань, Памир-Алай, Копет-Даг): Казахстан, Кыргызстан, Таджикистан, Туркменистан, Узбекистан.

Химический состав. Надз. ч. Углеводы: сахара, глюкоза, фруктоза, рафиноза. Эфирное масло: γ-терпинен, гермакрен-Д, лимонен, гераниол, α-терпинен и фитол [2; 14]. Азотсодержащие соедин.: γ-аминомасляная кислота. Дубильные вещества – 1-17.31 % [2; 4]. Флавоноиды: рутин, рамнозил-галактозид и 3-О-рамнозилглюкозид кверцетина, 3-О-рамнозилглюкозид и 3-О-глюкозилрамнозид кемпферола, никотифлорин, гиперозид, изокверцитрин, астрагалин, спиреозид [3; 9]. Флавоноиды: кверцетин. Фенолкарбоновые кислоты и их производные: β-пента-0-галлоил-Д-глюкоза, гераниин, изогераниин, корилагин [2]. В листьях. Дубильные вещества (в %) – 10.5: гераниин 9.8, изогераниин, корилагин. Фенолкарбоновые кислоты и их производные: β-пента-О-галлоил-Д-глюкоза, в гидролизате кофейная, фёруловая, эллаговая. Флавоноиды – 8.5%, в гидролизате кверцетин, кемпферол. Антоцианы: 3-биозид цианидина [4; 14]. В стеблях. Дубильные вещества – 1-2%: гераниин, корилагин, изогераниин, глюкозиды гексагидроксифеновой, дегидрогексагидрокси-

дифеновой и галловой кислот. В цветках. Флавоноиды. Антоцианы: дигликозид мальвидина. Подз. ч. Углеводы: сахара, крахмал. Дубильные вещества – 19-50% [2; 4].

Биологическая активность. Надз. ч. Отвар, настой внутрь и наружно как вяжущее и гемостатическое, при лихорадке. В гомеопатии – при базедовой болезни; в ГДР и ФРГ – при диарее и гематурии; наружно – при язвах и нарывах. В Чехословакии – вяжущее и гемостатическое при наружных и внутренних кровотечениях; в Болгарии – противовоспалительное и ранозаживляющее. Отвар – инсектицид против клопов. Декоративное. В Британии использовался в условиях, когда требуется повышенный диурез, таких как цистит, уретрит, пиелонефрит, подагра, гипертония и отеки, антидиабетические, антибактериальные, антидиарейные, противоаллергические, противораковые, антигепатотоксические, мочегонные и тонизирующие свойства, проявляет антиоксидантную, антимикробную, антигипергликемическую и цитотоксическую активности [1; 6; 31].

Geranium rotundifolium L. Распространение. Европа, Африка, Кавказ, Иран, Афганистан, Индия, Сев. Америка (занесено), Средняя: Казахстан, Кыргызстан, Таджикистан, Туркменистан, Узбекистан.

Химический состав. Надз. ч. Углеводы: сахара, глюкоза, фруктоза, рафиноза. Азотсодержащие соедин.: γ-аминомасляная кислота. Дубильные вещества – 1-16.11%. Фенолкарбоновые кислоты и их производные: гераниин, изогераниин [2; 4]. Неофитадие (73.8%), линоленовая кислота (19.7%) и фитол (5.7%), дигидроактинидиолид (0,5-3,9%) [26]. В листьях. Дубильные вещества: гераниин, изогераниин, глюкозиды гексагидроксифеновой, дегидрогексагидроксифеновой и галловой кислот. Флавоноиды: в гидролизате кверцетин, кемпферол. В стеблях. Дубильные вещества: гераниин, изогераниин, глюкозиды гексагидроксифеновой, дегидрогексагидроксифеновой и галловой кислот [4].

Биологическая активность. Надз. ч. Отвар, настой – вяжущее и гемостатическое; ванны для детей – при диатезе. Листья. В Таджикистане сок – для лечения угрей. Дигидроактинидиолид известен как активный аллело-химический агент, который подавляет рост других растений [1; 6; 13; 31].

Geranium saxatile Kar. & Kir. Распространение. Китай, Средняя Азия: Казахстан, Кыргызстан, Таджикистан, Узбекистан.

Химический состав. Полифенолы: этилгаллат, галловая кислота, эллаговая кислота, кверцетин, гиперин, рутин, никотифлорин, метилгаллат, кемпферол, изокверцитрин, кверцетин-3-О-глюкозид [5; 24; 28]. Надз. ч. (Z,Z) -9,12-линолевой кислоты (10,9%), гексакозан (25,0%), наокозан (59,7%), дигидроактинидиолид (0,5-3,9%) [26]. Стероидные сапонины. Полифенолы: галловая кислота, эллаговая кислота, кверцетин-3-О-глюкозид. В стеблях. Кумарины. В цветках. Кумарины. Подз. ч. Сапонины [28].

Биологическая активность. Дигидроактинидиол известен как активный аллело-химический агент, который подавляет рост других растений [1; 6].

***Geranium sibiricum* L. Распространение.** Европа, Кавказ, Иран, Афганистан, Сибирь, Монголия, Китай, Япония, США (занесено), Средняя Азия (Зайсанская котловина, долина р. Зарафшан, Тарбагатай, Джунгарский Алатау, Тянь-Шань, Памир-Алай (Алайский хр. (Шахимардан) Зарафшанский хр., Зап. Памир, низкогорья Южного Таджикистана): Казахстан, Кыргызстан, Таджикистан, Узбекистан.

Химический состав. Углеводы и родственные соедин.: сциллоинозит. Фенолкарбоновые кислоты: протокатеховая, галловая, эллаговая, кофейная кислоты, корилагин, бревифолин, этилбревифолинкарбоксилат. Флавоноиды: кверцетин, кемпферол, 7- α -L-рамнозид и 3,7- α -L-дирамнозид кемпферола, апигенин, рутин. Дубильные вещества: корилагин, бревифолин, этилбревифолинкарбоксилат. **Надз. ч.** Дубильные вещества – 1.1-15.3%: гераниин – 0.8%. Флавоноиды. **В листьях.** Дубильные вещества: галлотанины. Витамины: С, каротин. **В стеблях.** Дубильные вещества: галлотанины. **В цветках.** Алкалоиды. Витамины: С. **В корнях.** Дубильные вещества – 20.8-30%: галлотанины [2-4; 8].

Биологическая активность. **Подз. ч., надз. ч.** Настой и отвар – вяжущее, гемостатическое, при диарее, воспалении кишечника, дизентерии, коликах, бессоннице, эпилепсии, лихорадке, ревматизме; наружно в виде примочек – при экземе; присыпки – гемостатическое. **Надз. ч.** В тибетской медицине – для лечения глазных болезней и пневмонии. На Сахалине и в Японии отвар – при респираторных заболеваниях, болезнях сердца, волчанке, орхите, болезни бери-бери. Сок и отвар – для обмывания ран. В Индии – вяжущее, ранозаживляющее, диуретическое. Дает черную и желтую краски. Медонос [1; 6].

***Geranium transversale* (Kar. & Kir.) Vved. Распространение.** Китай, Сибирь, Средняя Азия: Казахстан, Кыргызстан, Таджикистан, Туркменистан, Узбекистан.

Химический состав. **Надз. ч.** Дубильные вещества (7.2%). Полифенолы: этилгаллат, галловая кислота, кверцетин, гиперин, рутин, никотифлорин. Эйкозан (51.0%). Линоленовая кислота (23.0%). Октадекан (70.0%), дигидроактинидиол (0.5-3.9%) [5; 24; 25]. Летучие компоненты: бисаболен (14.47%), диллапиол (6.32%), гексагидрофарнезиацетон (9.25%), п-трикозан (4.96%), генэйкозан (41.33%) [27]. **В листьях.** Дубильные вещества (7.4%). **В стеблях.** Дубильные вещества (3.2%). **В цветках.** Дубильные вещества (10.9%) [24].

Биологическая активность. Проявляет заметную антибактериальную активность в отношении грамположительных бактерий *Bacillus subtilis* и *Staphylococcus aureus* [6; 31].

3. Фармакологические эффекты полифенольных соединений

Полифенолы являются вторичными метаболитами растений и обычно участвуют в защите от ультрафиолетового излучения или

агрессии со стороны патогенов. В последнее десятилетие был большой интерес к потенциальной пользе для здоровья пищевых полифенолов растений в качестве антиоксиданта.

Более 8000 полифенольных соединений были идентифицированы в различных видах растений. Они образуются в шикимовой кислоте растений и пентозофосфате в результате метаболизма фенилпропаноидов. Основные классы включают фенольные кислоты, флавоноиды, стильбены и лигнаны. Кверцетин, мирицетин, катехины и др. являются наиболее распространенными флавоноидами. Кофеиновая кислота, галловая кислота, феруловая кислота – некоторые распространенные фенольные кислоты.

В настоящее время дубильные вещества хорошо известны благодаря своим антиоксидантным свойствам [13]. Полифенолы и продукты, богатые полифенолами в рационе питания, модулируют углеводный и липидный обмен, ослабляют гипергликемию, дислипидемию и резистентность к инсулину, улучшают функцию β -клеток, стимулируют секрецию инсулина, улучшают метаболизм жировой ткани и облегчают окислительный стресс, стресс-чувствительные сигнальные пути и воспалительные процессы. Полифенольные соединения могут также предотвращать развитие долгосрочных осложнений диабета, включая сердечно-сосудистые заболевания, невропатию, нефропатию и ретинопатию. Гераниин-дегидроэллагитаннин, впервые выделенный из *Geranium thunbergii*, который является одним из наиболее часто используемых лекарственных растений в Японии, в основном применяется при кишечных расстройствах и является официальным лекарственным средством, зарегистрированным в японской фармакопее. Корилагин представляет собой эллагитаннин, образующий основную часть структур нескольких эллагитаннинов и дегидроэллагитаннинов, примером которых являются гераниин и хебулагиновая кислота [22]. Корилагин и теллимарандин I заметно усиливали активность β -лактамов в отношении метициллин-резистентного золотистого стафилококка [21; 23]. Ряд исследований показал, что потребление полифенолов ограничивает частоту возникновения ишемической болезни сердца. Кверцетин: было показано, что большое количество полифенолов в луке обратно пропорционально связано со смертностью от ишемической болезни сердца путем ингибирования экспрессии металлопротеиназы 1 и разрушения атеросклеротических бляшек. Феруловая кислота (ФА) – еще один полифенол, очень распространенный в овощах и кукурузных отрубях. Несколько линий доказательств показали, что ФА действует как мощный антидиабетический агент на многих уровнях. Было продемонстрировано, что ФА снижает уровень глюкозы в крови, после чего значительно повышается уровень инсулина в плазме и отрицательная корреляция между уровнем глюкозы в крови и уровнем инсулина в плазме [10].

Заключение

Виды рода *Geranium* L. были фитохимически изучены, что привело к идентификации различных классов соединений, включая дубильные вещества, фенольные соединения, флавоноиды, кумарины, сапонины, жирные кислоты и углеводороды. Результаты исследований, изложенные в этом обзоре, дают

современное понимание биологического воздействия полифенолов и их значения для здоровья человека. Вследствие этого виды рода *Geranium* L. являются перспективным объектом для более подробного изучения индивидуальных компонентов указанных и других классов соединений, а также его биологических свойств.

Список литературы:

1. Определитель растений Средней Азии. Критерический конспект флоры. – Ташкент: Фан, 1983. – Т. VII. – С. 6-14.
2. Растительные ресурсы России: дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. / Отв. ред. А.Л. Буданцев. – СПб.; М.: Товарищество научных изданий КМК, 2010. – Т. 3. Семейства Fabaceae-Ariaceae. – 114 с.
3. Растительные ресурсы России и сопредельных государств: Ч. I – Семейства Lycopodiaceae-Ephedraceae, ч. II – Дополнения к 1-7-му т. – СПб.: Мир и семья-95, 1996. – С. 239-240.
4. Растительные ресурсы СССР: цветковые растения, их химический состав, использование: Семейства Rutaceae-Elaeagnaceae. – Л.: Наука, 1988. – С. 37-38.
5. Фенольные соединения надземной части *Geranium Charlesii* (AITCH. & HEMSL.) VVED / Д.Р. Сиддиков, Х.М. Бобакулов, С.З. Нишанбаев, Н.Д. Абдуллаев // Химия растительного сырья. – 2017. – № 2. – С. 127-132.
6. Флора Узбекистана. – Ташкент: Изд-во Узб. филиала Акад. наук СССР, 1959. – Т. IV. – С. 23-33.
7. Цыренова Д.Ю. Род *Geranium* L. (Geraniaceae) в бассейне Амура. – Хабаровск: Изд-во Дальневост. гос. гуманит. ун-та, 2007. – С. 194-195.
8. Чеврениди С.Х. Дубильные растения Средней Азии. – Ташкент: Наука, 1965. – 277 с.
9. Ávila M.B, Gayosso de Lúcio J.A., Mendoza N.V., González C.V., De la O Arciniega M. and Vargas G.A. *Geranium* Species as Antioxidants. En.: *Oxidative Stress and Chronic Degenerative Diseases-A Role for Antioxidants*. 2013. 113 p.
10. Barone E., Calabrese V., Mancuso C. Ferulic acid and its therapeutic potential as a hormetin for age-related diseases. *Biogerontology*. 2009. No. 10. P. 97-108.
11. Bautista et al. An alternative hepatoprotective and antioxidant agent: the *Geranium*. *Afr. J. Tradit. Complement Altern. Med*. 2015. Vol. 12. No. 4. P. 96-105.
12. Bhat T.K., Singh B., Sharma O.P. Microbial degradation of tannins – A current perspective. *Biodegradation*. 1998. No. 9. P. 343-357.
13. Cheng JT, Chang SS, Hsu FL. Antihypertensive action of geraniin in rats. *J Pharm Pharmacol* 1994;46:469.
14. Graça V.C., Ferreira I.C.F.R., Santos P.F. Phytochemical composition and biological activities of *Geranium robertianum* L.: a review. *Ind. Crops Prod*. 2016, 87, 363-378.
15. Kobakhidze K.B. and Alaniya M.D. Hydrolyzed tannins from *Geranium pusillum*. *Chemistry of Natural Compounds*. 2003. Vol. 39. No. 3. P. 262-264.
16. Küpeli E., Tatlı I., Akdemir Z.S., Yeflilada E. Estimation of antinociceptive and anti-inflammatory activity on *Geranium pratense* subsp. *finitimum*. *J. Ethnopharmacol*. 2007. No. 114. P. 234-240.
17. Letenneur L., Proust-Lima C., Le Gouge A., Dartigues J., Barberger-Gateau P. Flavonoid intake and cognitive decline over a 10-year period. *Am. J. Epidemiol*. 2007. No. 165. P. 1364-1371.
18. Lin D., M. Xiao et al. An Overview of Plant Phenolic Compounds and Their Importance in Human Nutrition and Management of Type 2 Diabetes. *Molecules*. 2016. No. 21. 1374.
19. McKey D. The distribution of secondary compounds within plants. In: *Herbivores: Their interaction with Secondary Plant Metabolites*, Rosenthal, G.A., Janzen, D.H. (Eds.), Academic Press, New York, 1979. P. 55-133.
20. Nikitina V.S., Kuzmina L.Yu., Melentev A.I., and Shendel G.V. Antibacterial Activity of Polyphenolic Compounds Isolated from Plants of Geraniaceae and Rosaceae Families. *Prikladnaya Biokhimiya i Mikrobiologiya*. 2007. Vol. 43. No. 6. P. 707-714.
21. Okuda T. and Ito H. Tannins of Constant Structure in Medicinal and Food Plants-Hydrolyzable Tannins and Polyphenols Related to Tannins. *Molecules*. 2011. No. 16. P. 2191-2217.
22. Okuda T., Mori K., Hayatsu H. Inhibitory effect of tannins on direct-acting mutagens. *Chem. Pharm. Bull*. 1984. No. 32. P. 3755-3758.
23. Okuda T., Yoshida T., Hatano T., Ito H. Ellagitannins renewed the concept of tannins. In *Chemistry and Biology of Ellagitannins*; Quideau, S., Ed.; World Scientific: Singapore, 2009. P. 1-54.

24. Siddikov D.R., Bobakulov Kh.M., Nishanbaev S.Z., Sasmakov S.A., Abdullaev N.D., and Azimova Sh.S. Phenolic compounds from the aerial part of *Geranium transversal*. *Chemistry of Natural Compounds*. 2019. Vol. 55. No. 2. P. 348-350.
25. Siddikov D.R., Bobakulov Kh.M., Nishanbaev S.Z., Abdullaev N.D. 11 th International symposium on the chemistry of natural compounds. 2015. P. 151.
26. Siddikov D.R., Bobakulov Kh.M., Nishanbaev S.Z., and Abdullaev N.D. Secondary metabolites from aerial parts of several *Geranium* species growing in Uzbekistan and their adaptive role. *Chemistry of Natural Compounds*. 2015. Vol. 51. No. 4. P. 793-796.
27. Siddikov D.R., Bobakulov Kh.M., Asilbekova D.T., and Abdullaev N.D. Volatile constituents of the aerial part of *Geranium collinum* and *G. transversale*. *Chemistry of Natural Compounds*. 2017. Vol. 53. No. 1. P. 175-177.
28. Siddikov D.R., Nishanbaev S.Z., Narbutaeva D.A., Vdovin A.D., and Abdullaev N.D. Polyphenols from *Geranium saxatile*. *Chemistry of Natural Compounds*. 2011. Vol. 47. No. 4. P.555-556.
29. Tuominen A. Tannins and other polyphenols in *Geranium Sylvaticum*: Identification, intraplant distribution and biological activity. *Sarja-ser. A I osa - tom. 569* Turku 2017.
30. Vita J.A. Polyphenols and cardiovascular disease: effects on endothelial and platelet function. *Am. J. Clin. Nutr.* 2005. No. 81. P. 292-297.
31. Wafa N., Sofiane G., Ouarda D. Antioxidant, Antimicrobial and Anti-Inflammatory Activities Valorisation of Methanol Extract of Two *Geranium* Species Growth in Setif Algeria. *Int. J. Pharma Res Health Sci.* 2017. Vol. 5. No. 3. P. 1698-1702.
32. McKey, D., 1979. The distribution of secondary compounds within plants. In: *Herbivores: Their interaction with Secondary Plant Metabolites*, Rosenthal, G.A., Janzen, D.H. (Eds.), Academic Press, New York, pp. 55–133.
33. Шибкова И.Ф. и Кинзикаева Г.К. Флора Таджикистана. Ленинград, 1981.Т. VI. С. 340-346.
34. Никитина Е.В. Флора Киргизия. Фрунзе, 1957. Т. VII. С. 461-470.
35. Фисюн В.В. Флора Казахстана. Алма-Ата, 1963. Т. VI. С. 3-12.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ БИОЛОГИЯ

РОЛЬ MYCOBACTERIUM TUBERCULOSIS Rv2349c ГЕНА В ЛЕКАРСТВЕННОЙ
УСТОЙЧИВОСТИ*Маматова Иродахон Юсуповна**студент PhD, Андижанский Государственный Университет,
Узбекистан г. Андижан
E-mail: rrobia@inbox.ru**Цзяньпин Се**PhD, профессор, заместитель директора Института современной биофармацевтики
Школа естественных наук, Юго-Западный университет,
Китай, г. Чунцин*

THE ROLE OF MYCOBACTERIUM TUBERCULOSIS Rv2349c ON INHIBITOR RESISTANCE

*Irodakon Mamatova**PhD Student, Andijan State University,
Uzbekistan, Andijan**Jianping Xie**PhD, Professor, Deputy Director, institute of Modern Biopharmaceuticals
School of Life science, Southwest University,
China*

АННОТАЦИЯ

Фосфолипаза Cs (PLC) считается фактором вирулентности и патогенности у множества бактерий. Одной из важнейших проблем в вирулентности считается фактор устойчивости к антибиотикам. Чтобы узнать, какое влияние имеет ген Rv2349c, были проведены исследование на проницаемость клеточной стенки и минимальное ингибирование антибиотиками. Исследование показало что, Rv2349c увеличивает проницаемость клеточной стенки *Micobacterium tuberculosis* для гидрофильных компонентов, но снижает проницаемость для гидрофобных компонентов. Полученные результаты позволяют определить новые подходы в изучении биологических, химических и структурных свойств, клеточной стенки микобактерий, изучив которых, можно выявить новые противотуберкулезные препараты.

ABSTRACT

Phospholipase Cs (PLC) is considered a virulence and pathogenicity factor in many bacteria. Antibiotic resistance is considered to be one of the most important problems in virulence. To find out what impact has a gene Rv2349c, we conducted a study on the permeability of the cell wall and minimal inhibition by the antibiotics. The study showed that Rv2349c increases the permeability of the cell wall of tuberculosis *Micobacterium* for hydrophilic components, but reduces the permeability to hydrophobic components. The obtained data make it possible to identify new prospects for the study of biological, chemical and structural properties of the cell wall of mycobacteria, studying which, it is possible to identify new anti-TB drugs.

Ключевые слова: *Micobacterium tuberculosis*, туберкулез, фосфолипаза, минимальная ингибирующая концентрация, резистентность на антибиотик.

Keywords: Tuberculosis, phospholipase, minimal inhibitory concentration, antibiotic resistance.

В последние годы было получено много информации о факторах вирулентности *M. tuberculosis*, которые кодируются различными генетическими детерминантами. В качестве факторов вирулентности фосфолипазы групп A1, A2, C и D играют важную роль при различных бактериальных инфекциях [5]. Среди них фосфолипазы C играют значительную функциональную роль. Они генерируют гидролиз диацилглицерина, который участвует в активации внеклеточных сигнальных киназ (Erk) через протеинкиназу C, что приводит к активации макрофагов [2,3].

Ген *Mycobacterium tuberculosis* Rv2349c кодирует фермент с активностью фосфолипазы C3, который является гидролизованным фосфатидилхолином и сфингомиелином. Rv2349c считается вероятным фактором вирулентности, который участвует в патогенезе *Mycobacterium tuberculosis* на уровне внутриклеточной выживаемости, путем изменения клеточных сигнальных событий или прямой цитотоксичности [каталитическая активность: фосфатидилхолин + H₂O = 1,2 - диацилглицерин + холинфосфат. Rv2349c на H37Rv находится в 2627172 п.н. с длиной 508 белков и имеет длину гена 1527 п.н. Разрушение этого гена обеспечивает преимущество роста для роста H37Rv in vitro.

Важность фосфолипазы C в вирулентности микобактерий была выявлена путем демонстрации того, что тройная $\Delta plcABC$ четырехкратная Δplc и A B C D Mtb мутанты ослабляют инфекцию клубнекулоза у мышей [9].

Фосфолипаза C как вирулентный возбудитель туберкулеза стала предметом исследований. Исследование гена *M. tuberculosis*, кодируемого фосфолипазой c3 Rv2349c, имеет большое значение для вирулентности и патогенности. Изучение некоторых характеристик, функциональной системы как влияния антибиотиков на фосфолипазы C может быть фактором вирулентности микобактерий даже на поздней стадии заболевания.

M. tuberculosis отображает широкий спектр сложных липидов и липогликанов на своей клеточной поверхности, которые играют важную роль в патогенезе, и гены ответственны для их биосинтеза, деградации и транспорта считаются потенциальным фактором вирулентности, которые предлагают новые цели для разработки лекарств

2. Материал и методы

2.1. Бактериальные штаммы, плазмиды и условия их культивирования

Штаммы *Escherichia coli* DH5 α и *Mycobacterium smegmatis* mc2 155 были приобретены в Институте современных биофармацевтических препаратов Китая. Антибиотики, используемые в этом исследовании, были приобретены у фирмы Sigma.

Жидкая среда Middlebrook (MB) 7H9 с добавлением 0,05% Tween 80, 0,5%, глицерина и 0,2%, глюкозы или агар Middlebrook (MB) 7H10. Для питательных сред использовали антибиотик гиромисин (25 мкг / мл для микобактерий и 50 мкг / мл для кишечной палочки) и ампициллин (50 мкг / мл). Все

культуры инкубировали при 37 ° C. Штаммы бактерий, плазмиды и последовательности праймеров, использованные при конструировании рекомбинантных штаммов, перечислены в таблице 1.

2.2. Конструирование рекомбинантного *M. smegmatis* Rv2349c

Ген Rv2349c был успешно клонирован (последовательность ДНК получены из <https://mycobrowser.epfl.ch/>) с использованием геномной ДНК *M. tuberculosis* H37Rv и специальных праймеров (таблица 1). Продукт ПЦР непосредственно лигировали в плазмиду pALACE. Рекомбинантная плаزمид Rv2349c-pALACE была клонирована в *Escherichia coli* DH5 α и культивирована при 37 ° C. Плазмиду Rv2349c-pALACE и pALACE встраивали в *M. smegmatis* mc2 155 с помощью электропорации.

Успешно рекомбинированный Ms-Rv2349c был дополнительно подтвержден с помощью ПЦР-амплификации. Затем бактерии Ms_Rv2349c и Ms_pALACE культивировали в жидкой среде 7H9 Middlebrook (MB) с добавлением 0,05% (по объему) Tween 80, 0,5% (по объему) глицерина и 0,2% (по объему) глюкозы или Middlebrook (MB).) 7H10 агаровые пластины.

После индукции бактериальные гранулы собирали и обрабатывали ультразвуком. Образцы были подвергнуты SDS-PAGE и далее обнаружены через вестерн-блоттинг с антителом против Мус (TIANGEN, Китай). Пятна образовались после инкубации со вторичными антителами козы моноклональные антитела против мышинного IgG-HRP, пероксидазой хрена (TIANGEN, Китай).

2.3. Субклеточная локализация белка Rv2349c у *M. smegmatis*

MS_Rv2349c и MS_Vec выращивали до OD 600 нм 0,6-0,8 с добавлением 28 mM ацетамида для индукции в течение 16 часов. Гранулы бактериальных клеток собирали и обрабатывали ультразвуком, затем целые лизаты центрифугировали при 3000g в течение 5 минут при 4 ° C для отделения интактных клеток и клеточного дебриса. Супернатант центрифугировали при 27000g в течение 40 минут при 4°C, фракцию клеточной стенки, клеточную мембрану и цитоплазматическую фракцию собирали отдельно с последующим SDS-PAGE и вестерн-блоттингом для определения экспрессии и местоположения белка Rv2349c (рис 1). GroEL2 представлял собой цитоплазматический контроль нативного *M. smegmatis*, содержащий эндогенный гистидин. Для анализа использовали меченное антитело anti-his tag (TIANGEN, Китай).

2.4. Анализ поглощения бромистого этидия и Nile Red

Накопление бромистого этидия (EtBr) (сигма) и Nile Red (сигма) был измерен. Штаммы Ms Vec и Ms Rv2349c были выращены в среде 7H9 до OD600 1,0, промывали и ресуспендировали с PBS, содержащим 0,05% Tween80 (PBST). OD600 из ресуспендированных клеток доводили до 0,8, и 200 мкл этой клеточной суспензии добавляли в трех повторностях к 96-луночному черному фторопласту. Для анализа поглощения EtBr и Nile Red культуры окрашивали EtBr (1 г / мл) и нильским красным (20 M), соответственно.

Накопление этих красителей измеряли по флуоресценции в указанные моменты времени с использованием Synergy H1 Hybrid Microplate Reader со спектром излучения с λ 544, 590 нм. Все данные были нормализованы к нулевому показанию каждой лунки. Все эксперименты были повторены не менее трех раз, и были получены аналогичные результаты.

2.5. Минимальные ингибирующие концентрации (MIC)

Ингибирование роста (MIC) определяли, как ранее описано (Ribeiro et al., 2011) с использованием метода двойного разбавления бульона. После инкубации в течение 3 дней при 37 °C, самая низкая концентрация противомикробного препарата, которая предотвратила видимый рост микроорганизма после инкубации был определен как MIC.

Результаты

Множество исследований выявили, что Фосфолипаза Cs (PLC) считается фактором вирулентности и патогенности у множества бактерий. Одной из важнейших проблем в вирулентности считается фактор устойчивости к антибиотикам.

Антибиотико-устойчивость микобактерии подталкивает к изучению молекулярных механизмов микобактерии, которые могут являться фактором резистентности [1, 7]

При изучении фактора вирулентности ген EA15 *Mycobacterium tuberculosis* (инвентарный номер GenBank CP006578) [8,10], стал считаться гипотетическим белком фактора вирулентности, обладающий фосфатидил-инозитол-специфической активностью, приводящей к фосфолипазе. Трехмерная структура этого белка была резервирована в базе данных для исследований и терапевтических целей [4].

Ген *Mycobacterium tuberculosis* Rv2349c кодирует фермент с активностью фосфолипазы C3, который является гидролизованным фосфатидилхолином и сфингомиелином. Rv2349c считается вероятным фактором вирулентности, который участвует в патогенезе *Mycobacterium tuberculosis* на уровне внутриклеточной выживаемости, путем изменения клеточных сигнальных событий или прямой цитотоксичности [6].

Чтобы узнать какую роль играет ген Rv2349c при устойчивости к антибиотикам, было проведено исследование на проницаемость клеточной стенки и минимальное ингибирование антибиотиками.

Таблица 1.

Лист праймеров, использованных в исследовании

Genes Primers Primer sequence (5'–3')^a Enzymes

Pcl C F TCGGGATCCATGTCACGCCGAGCAT (BamHI)

R ACCATCGATGGCTAGCAGATGCCGC (ClaI)

Рис. 1. А) Mm: Молекулярная масса стандарт (кДа), PLC-C: Образец (30 мкг каждого) загружали в восстанавливающих условиях и гель окрашивали Кумасси бриллиантовый синий.

Б) Локализация ферментов rPLC у *M. smegmatis*. Вестерн-блот анализ с использованием анти-His-антител. CF, культуральный фильтрат; CW, клеточная стенка; M, мембрана фракции и C, цитозоль рекомбинантных штаммов *M. smegmatis*. Количество загруженного белка в лунку было приблизительно 15 мкг.

Таблица 2 MIC противотуберкулезного препарата для Ms-Vec и Ms-Rv2349c

Antibiotic (ug/ml)	Ms_Vec	Ms-Rv2349c
Rifampicin	0.42	1.71
Streptomycin	4	8
Norfloxacin	0.3	2
Ofloxacin	0	1
Ciprofloxacin	0.15	0.25
Capreomicin	1	2
Erythrocin	6.5	13
Moxifloxacin	0	0.3
Chloramphenicol	6.5	26

Nile red и ethidium bromide

Рисунок 2.

Для выявления влияния действия Rv2349c на устойчивость к антибиотикам, рекомбинантные Ms Vec и Ms Rv2349c штаммы подвергались различными противотуберкулезными препаратами, как описано в методе. Выявлена у Ms Rv2349c повышенная устойчивость к росту в среде MB 7H10 с добавлением нескольких антибиотиков указанной концентрации.

Значения MIC для хлорамфеникола, рифампицина и норфлоксацина. Ms Vec и Rv2349c составили 6,5 и 26 $\mu\text{g} / \text{ml}$; 0,42 и 1,71 $\mu\text{g} / \text{ml}$; 0,5 и 2.0 $\mu\text{g} / \text{ml}$ соответственно.

Чтобы понять повышенную лекарственную устойчивость микобактерии штамма Ms Rv2349c, вызванное общим уменьшением клеточной стенки, мы измерили проницаемость клеточной стенки путем исследования накопления суррогатных соединений EtBr и Nile Red в штаммах Ms Vec и Ms Rv2349c с помощью флуоресценции. Результаты показали,

что EtBr накапливается больше у Ms Rv2349c, по сравнению, чем у штаммов Ms Vec, что указывает на повышение проницаемости клеточной стенки (рис. 2А). Тем не менее, накопление Nile Red не показало существенной разницы между штаммами Ms Vec и Ms Rv2349c (рис. 2Б). EtBr и Nile Red являются представителями гидрофильных и гидрофобных соединений, соответственно. Из исследования можно утверждать, что Rv2349c увеличивает проницаемость клеточной стенки *Micobacterium tuberculosis* для гидрофильных компонентов, но снижает проницаемость для гидрофобных компонентов. Интересно, что мы обнаружили, что штаммы Ms Rv2349c были более устойчивы к различным гидрофобным препаратам, таким как хлорамфеникол, норфлоксацин. Исходя из полученных результатов, можно предположить, что изменение проницаемости клеточной стенки Rv2349c способствует устойчивости М. Туберкулеза к различным стрессам.

Список литературы:

1. Akos Somoskovi et al. Respir Res2001 2(3): 164 [PMID: 11686881,18]
2. Cuschieri et al., 2006
3. Carter, A. B., M. M. Monick, and G. W. Hunninghake. 1999. Both ERK and p38 kinases are necessary for cytokine gene expression. Am. J. Respir. Cell Mol. Biol. In press.
4. Debdoot Gupta, et al. In silico identification and characterization of a hypothetical protein of Mycobacterium tuberculosis EAI5 as a potential virulent factor. Bioinformation 12(3): 182-191 (2016)
5. J.G. Songer, Bacterial phospholipases and their role in virulence, Trends Microbiol. 5 (1997) 156–161.
6. J..C. Bakala N'Goma et al Evidence for the cytotoxic effects of Mycobacterium tuberculosis towards macrophages.. / Biochimica et Biophysica Acta 1801 (2010) 1305–1313
7. Loerger T.R. et al.PLoS ONE 2013 8(9): e75245 [PMID: 24086479]
8. P. Kubica, and L. G. Wayne (ed.), The myco-bacteria: a sourcebook. Marcel Dekker, Inc., New York, N.Y
9. C. Raynaud, C. Guilhot, J. Rauzier, Y. Bordat, P.V., R. Manganelli, I. Smith, B. Gicquel, M. Jackson, Phospholipases C are involved in the virulence of Mycobacterium tuberculosis, Mol. Microbiol. 45 (2002) 203–217
10. Segal, W. 1984. Growth dynamics of in vivo and in vitro grown Mycobacterial pathogens, p. 547–573.

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ИНДУКЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАИБОЛЬШЕГО КОЛИЧЕСТВА БИОМАССЫ КЛЕТОК ДРОЖЖЕЙ *PICHIA PASTORIS*

Аширов Ойбек Норбой ўгли

мл. науч. сотр., Институт химии растительных веществ АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: oybek2425@mail.ru

Сасмаков Собирджан Анарматович

канд. хим. наук, старший научный сотрудник, Институт химии растительных веществ АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент

Абдурахманов Жалолиддин Мирджамильевич

мл. науч. сотр., Институт химии растительных веществ АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент

Хасанов Шухрат Шавкатович

мл. науч. сотр., Институт химии растительных веществ АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент

Азимова Шахноз Садыковна

д-р биол. наук, проф., Институт химии растительных веществ АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент

SELECTION OF THE OPTIMAL CONDITIONS OF INDUCTION FOR OBTAINING OF LARGE AMOUNT OF BIOMASS OF YEAST *PICHIA PASTORIS* CELLS

Oybek Ashirov

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

Sobirdjan Sasmakov

Candidate of Science, senior researcher, Institute of the Chemistry of Plant Substances,
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Jaloliddin Abdurakhmanov

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

Shuhrat Khasanov

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

Shakhnoz Azimova

Doctor of Science, Prof., Institute of the Chemistry of Plant Substances,
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Дрожжи *Pichia pastoris* являются одним из наиболее прогрессивных систем экспрессии, позволяющих получать рекомбинантные белки с большим выходом. В работе приводятся оптимальные условия культивирования дрожжей *Pichia pastoris*, позволяющие получать наибольшее количество биомассы клеток в течении короткого срока культивирования.

ABSTRACT

The yeast *Pichia pastoris* is one of the most progressive expression systems that allows the high yield production of recombinant proteins. This work presents the optimal conditions for the cultivation of *Pichia pastoris* yeast, allowing to obtain of the large amount of cell biomass during a short cultivation period.

Ключевые слова: дрожжевая система экспрессии, биомасса, культивирование, метанол, рекомбинантные белки, *Pichia pastoris*.

Keywords: yeast expression system, biomass, cultivation, methanol, recombinant proteins, *Pichia pastoris*.

Разработка новых, эффективных способов получения биологически активных белков (инсулин, интерфероны, гормоны роста, эритропоэтин, поверхностные белки для создания вакцин и мн. др.) которые в настоящее время могут быть получены только в живых системах методами генной инженерии является актуальной. Рынок биофармацевтических продуктов («красная» биотехнология) составляет в настоящее время более 314.2 млрд. долларов США и имеет тенденцию к дальнейшему росту быстрыми темпами [1]. Одной из наиболее прогрессивных систем экспрессии, позволяющих получить рекомбинантные белки является дрожжевая система *Pichia pastoris*. *Pichia pastoris* представляет собой метилотрофные дрожжи, способные метаболизировать метанол в качестве источника углерода. Как эукариот, обладает многими преимуществами высших эукариотических экспрессионных систем, таких как созревание белка и пост-трансляционные модификации, а также лёгкость при манипулировании как прокариоты *E. coli* или *Saccharomyces cerevisiae*. Накопление значительной биомассы при культивировании на недорогих питательных средах, отсутствие эндотоксинов и пирогенов, более высокий уровень синтеза рекомбинантных белков и способность синтезировать рекомбинантный белок в питательную среду [2-13] и др. особенности придают *Pichia pastoris* полезные качества при экспрессии гетерологических белков, делая её быстрее, проще и дешевле в промышленном использовании, по сравнению с другими эукариотическими системами экспрессии, например, таких как культура тканей млекопитающих. Как правило, ген кодирующий целевой рекомбинантный белок клонируется вместо функционального гена AOX1 и под его промотором, экспрессирующий фермент алкогольоксидазу, который отвечает за утилизацию метанола. Количество этого фермента составляет до 30% от общей суммы растворимых белков клетки [2]. Обычно культивирование дрожжей *Pichia pastoris* состоит из 3-х стадий и продлевается 96 - 120 ч., при этом количество биомассы клеток составляет до 450 г/л. В качестве источника углерода на первой и второй стадии культивирования используется глицерин в разных концентрациях, а синтез необходимого (рекомбинантного) белка индуцируется метанолом, который служит источником углерода на третьей стадии [14-15]. В работе [15], авторы на первой стадии культивирования в питательную среду добавляют глицерин до 4% от общей массы в течении 18-24 ч, а во второй стадии глицерин добавляется до 50% (18.15 мл/л/ч, ≥ 5 ч), пока влажная биомасса культуры не составит 180-220 г/л. На третьей стадии культивирования в

биомассу добавляется метанол для индукции синтеза целевого белка в концентрации от 0.36 до 1.0% в течении ~5 часов. Далее кормление дрожжей продолжается добавлением метанола в культуру в конц. 1.0% в течении 70 часов. На этой фазе масса влажных клеток дрожжей достигает 350-450 г/л. Дальнейшее культивирование не приводит к увеличению биомассы. Итого весь этап культивирования занимает около 93 - 110 ч.

Естественно, количество биомассы, получаемая при определённых условиях культивирования, является одним из основных факторов при получении рекомбинантных белков.

Целью настоящей работы являлся подбор оптимальных условий культивирования дрожжей *Pichia pastoris* для получения наибольшего количества биомассы клеток в течении краткого срока культивирования. Для этого мы проводили культивирование в 2-х стадиях.

Первая стадия культивирования. Ночную культуру (OD при 600 нм =6.0), количество которого будет составляет 20% от общего объёма ферментационной среды переносят в ферментер, на среду BSM (таблица 1), содержащий растворы глицерина 5 % и сорбитола 0.4 %. Затем культивируют в течение ~20 часов до полного употребления глицерина. Кроме того, в питательную среду добавляют 14 мл РТМ на 1/л среды BSM. После 10 ч от начала культивирования в ферментере добавляют метанол конц. 0.1-1.0%. рН среды =5.0 поддерживают добавлением 25 % аммиака. Уровень растворимого кислорода (DO) в среде поддерживается не ниже чем 25%. В конце стадии количество влажных клеток составляет ~220-230 г/л.

Таблица 1.

Состав среды BSM

Компоненты	Количество (г/л)
CaSO ₄	0,93
MgSO ₄ ·7H ₂ O	14,9
K ₂ SO ₄	36,4
KOH	4,13
Глицерин	50
H ₃ PO ₄ конц.	26.5
Сорбитол	4

Вторая стадия культивирования. После 20 ч. культивирования на ферментёре (OD при 600 нм =180), начинается добавление раствора метанола 10,2 мл/л/ч, который содержит 12 мл РТМ (таблица

2) на 1 л этого раствора. В питательную среду дополнительно добавляют 12 мл/л/ч 33% раствора сорбита. Процесс культивирования продолжается в том

же порядке в течении 50 часов. Количество полученной биомассы составляет 450-460 г влажных клеток на 1 л питательной среды. Дальнейшее культивирование не приводит к увеличению биомассы дрожжей.

Таблица 2.

Состав раствора РТМ

Компоненты	Количество (г/л)
Сульфат меди, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	6,0
Йодид натрия, NaI	0,08
Сульфат марганца, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,0
Молибдат натрия, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,20
Борная кислота, H_3BO_3	0,02
Хлорид кобальта, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,50
Хлорид цинка, ZnCl_2	20,0
Сульфат двухвалентного железа, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	65,0
Серная кислота, H_2SO_4	5,0 мл
Биотин	0,2

На первой стадии в культуру добавляли 5 % глицерина, 0.4 % сорбита и культивировали в течении ~20 ч, добавлением метанола 0.1-1.0 % после 10 ч. На этой фазе культивирования масса влажных клеток составляла 220-230 г/л. На второй стадии культивирования в питательную среду каждый час продолжали добавлять 1.0% метанола и дополнительно 0.4% сорбита в течении 50 ч. В конце этой фазы масса влаж-

ных клеток дрожжей составлял 450-460 г/л. Дальнейшее культивирование не привело к увеличению биомассы клеток.

Таким образом, нами подобраны оптимальные условия индукции рекомбинантных клеток дрожжей *Pichia pastoris*, в результате которого сокращается сроки культивирования с ~96 до ~70 часов, при котором биомасса культуры составляет до 450-460 г/л.

Список литературы:

1. Red Biotechnology Market (Application: Biopharmaceutical Production, Gene Therapy, Pharmacogenomics, and Genetic Testing; End User: Biopharmaceutical Industry, CMOs & CROs, Research Institutes, and Others) - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast, 2019 - 2027. <https://www.transparencymarket-research.com/red-biotechnology-market.html>
2. Ahmad M., Hirz M., Pichler H, Schwab H. Protein expression in *Pichia pastoris*: recent achievements and perspectives for heterologous protein production. *Appl Microbiol Biotechnol.* 2014, 98:5301–5317.
3. Cregg JM, Cereghino JL, Shi J, Higgins DR. Recombinant protein expression in *Pichia pastoris*. *Mol Biotechnol.* 2000, 16 (1):23-52.
4. Vogl T, Hartner FS, Glieder A. New opportunities by synthetic biology for biopharmaceutical production in *Pichia pastoris*. *Current Opinion in Biotechnology.* 2013, 24:1094–1101.
5. Bollok M, Resina D, Valero F, Ferrer P. Recent patents on the *Pichia pastoris* expression system: expanding the toolbox for recombinant protein production. *Recent Pat Biotechnol.* 2009, 3:192–201.
6. <http://www.pichia.com/science-center/commercialized-products/>
7. Gasser B, Prielhofer R, Marx H, Maurer M, Nocon J, Steiger M, Puxbaum V, Sauer M, Mattanovich D. *Pichia pastoris*: protein production host and model organism for biomedical research. *Future Microbiol.* 2013, 8:191-208.
8. Spohner SC, Quitmann H, Czermak P. Expression of enzymes for the usage in food and feed industry with *Pichia pastoris*. *Journal of Biotechnology.* 2015, 202:118.
9. Damasceno LM, Huang C-J, Batt CA. Protein secretion in *Pichia pastoris* and advances in protein production. *Appl Microbiol Biotechnol.* 2012, 93:31–39.
10. Shi X-L, Feng M-Q, Shi J, Shi Z-H, Zhong J, Zhou P. High-level expression and purification of recombinant human catalase in *Pichia pastoris*. *Protein Expr Purif.* 2007, 54:24–29.
11. Macauley-Patrick S, Fazenda ML, McNeil B, Harvey LM. Heterologous protein production using the *Pichia pastoris* expression system. *Yeast*, 2005, 22:249-270.
12. Idiris A, Tohda H, Kumagai H, Takegawa K. Engineering of protein secretion in yeast: strategies and impact on protein production. *Appl Microbiol Biotechnol.* 2010, 86: 403-417.
13. Cregg JM, et al. Expression in the yeast *Pichia pastoris*. *Methods in Enzymology.* 2009, 463:169.
14. Christian J. Production of Humanlike Recombinant Proteins in *Pichia pastoris* From Expression Vector to Fermentation Strategy. *BioProcess International* 2006, 22-30.
15. *Pichia* Fermentation Process Guidelines. 2002, Invitrogen. Version B 053002.

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ****ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА СУБСТАНЦИИ 1-О БЕНЗОИЛНАПЕЛЛИНА
ГИДРОХЛОРИДА, ОБЛАДАЮЩЕГО АНТИАРИТМИЧЕСКИМ СВОЙСТВОМ,
ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ACONITUM MONTICOLA****Жураев Обиджон Тухлиевич**

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

Ботиров Рўзали Анварович

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

Валиев Нейматжон Валижон ўгли

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

Муталова Дилноза Каримбердиевна

*мл. науч. сотр. экспериментально-технологической лаборатории
Института химии растительных веществ Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент*

Садиков Алимджан Заирович

*д-р техн. наук, зав. Экспериментально-технологической лабораторией
Института химии растительных веществ Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент*

Сагдуллаев Шамансур Шахсаидович

*д-р техн. наук, проф. зав. Отделом технологии
Института химии растительных веществ Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент*

**TECHNOLOGY OF PRODUCTION OF SUBSTANCE 1-O BENZOYLNAPELLIN
OF HYDROCHLORIDE OWNING ANTIARRHYTHMIC PROPERTIES FROM ACONITUM
MONTICOLA PLANTS****Obidjon Juraev**

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

Ro'zali Botirov

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

Nematjon Valiev

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

Dilnoza Mutalova

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

Alimdjan Sadykov

doctor of technical sciences, head of the Experimental-technological laboratory
of the Institute of Chemistry of Plant Substances Academy of sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Shamansur Sagdullayev

doctor of technical sciences, Professor,
Institute of the Chemistry of Plant Substances, Academy of sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В данной статье приведены результаты научных исследований, посвященных технологии производства субстанции 1-о-бензоилнапиеллина гидрохлорида из надземной части *Aconitum monticola* методом водно-спиртовой экстракции растительного сырья.

ABSTRACT

This article presents the results of scientific research on the production technology of 1-o-benzoylnapellin hydrochloride substance from the aerial part of *Aconitum monticola* using the method of water-alcohol extraction of vegetable raw materials.

Ключевые слова: *Aconitum monticola*, экстракция, алкалоид, зонгорин, бензоилнапеллина гидрохлорид, технология, производства, антиаритмическая свойства.

Keywords: Extraction, alkaloid, songorin, benzoylnapepelline hydrochloride, technology, production, antiarrhythmic properties.

Введение. Изучения учеными-фармакологами нашего института антиаритмических свойств алкалоидов дитерпиновой структуры зонгорина, напиллина, зонгорамина выделенного из растительного сырья а также производных полученные на основе этих алкалоидов-12-эпинапеллина, 12-ацетилнапеллина, 1-ацетилнапеллина, 1-метакрилатнапеллина 1-бутилатнапеллина, 1-бензоилнапеллина, 1,14,15-трибензоилнапеллина, N-оксиднапеллина, дигидрозонгорина, 1-ацетилзонгорина, 1,15-диметилзонгорина, 1-бензоилзонгорина, 12-семикарбазонзонгорина, N-оксидзонгорина на моделях аритмии в экспериментальных живодных показало, что среди них вещество 1-бензоилнапеллин по сравнению выше приведённых веществ быстро и активно предупреждает и лечит нарушение ритма сердца различного генеза и механизма. Также фармакологами установлено что алкалоид зонгорин обладает быстро ранозаживляющим свойством [1].

Алкалоид напеллин выделен в малых количествах из суммы алкалоидов растений Аконита джунгарского

и Аконита каракольского, которые мало распространены в природе и занесены в Красную книгу [2]. Из литературы известно, что путём восстановления при помощи боргидрида натрия алкалоид зонгорин можно перевести в алкалоид напеллин [3].

Как известно из литературы, широко распространенная на территории Средней Азии, растения *Aconitum monticola*, содержит значительное количество суммы алкалоидов, основным алкалоидом из которых является зонгорин, и можно заготавливать это растительное сырьё не нанося ущерба ареалам его запаса для производства субстанции 1-о-бензоилнапеллина гидрохлорида.

Известно, что надземной части *Aconitum monticola* содержит более 10 алкалоидов (зонгорин, зонгорамин, норзонгорин, N-оксидзонгорин, 15-ацетилзонгорамин, дельсолин, дигидромонтиколин, дезоксидельсолин, дигидромонтикамин и др.) при этом установлено, что основным по содержанию алкалоидом является зонгорин. В зависимости от места произрастания, климатических условий и вегетационного периода содержание зонгорина в сырье составляет 0,1-0,3% от воздушно-сухой массы сырья [4].

Из литературы известно несколько способов выделения алкалоида зонгорина из растительного сырья [5]. Недостаток данных способов заключается в сложности процесса выделения зонгорина и низкого выхода зонгорина от содержания в сырье.

Результаты экспериментов и их обсуждению.

При разработке промышленного способа получения зонгорина из растительного сырья нами предварительно изучена для использования при разработки рациональной технологии получения зонгорина из растительного сырья, распределения алкалоида зонгорина между хлороформом и буферными растворами с различными значениями pH . И в результате проведенных опытов установили $pH_{6/p} = 4,1$ следовательно, установили, что зонгорин является алкалоидом средней силы основности [6]. Также изучены такие стадии производства, как экстракция суммы алкалоидов из растительного сырья, получение суммы алкалоидов из экстракта, получение технического зонгорина, стадия его очистки, стадия получения его хлористоводородной соли, стадия восстановления зонгорина – получения напеллина, стадия получения 1-о-бензоилнапеллина и его хлористоводородной соли.

Изучение процесса экстракции алкалоидов из растительного сырья растворами этилового спирта различных концентраций показало, что высокий выход алкалоидов получают из измельченного растения (частицы 2-5 мм), при использовании в качестве экстрагента 80%-ного раствора этилового спирта, осуществляя процесс при комнатной температуре и проводя шесть сливов. В этих условиях за шесть сливов извлекается более 95% суммы алкалоидов от содержания в сырье.

Полученные водно-спиртовые экстракты алкалоидов сгущали в вакуум выпарном аппарате до полного удаления спирта (водный остаток). Как известно, хлорофилл и другие смолистые вещества, содержащиеся в растительном сырье хорошо растворяются в органических растворителях, в том числе и в этиловом спирте. После отгонки спирта в водном остатке они всплывают на поверхность, и от них можно освободиться фильтрованием или декантированием экстракта.

Для извлечения алкалоидов из упаренного водного остатка экстракта применяли хлороформ, при 4-

5 кратном контакте фаз и при $pH\ 9,0-10,0$ (подщелачивание ведут Na_2CO_3) алкалоиды исчерпывающе извлекаются. Алкалоиды из хлороформного экстракта извлекали 5%-ным раствором серной кислоты, промывкой сернокислого раствора алкалоидов хлороформом удаляли гидрофобные примеси, и после подщелачивания кислого раствора кальцинированной содой до $pH\ 9,0-10,0$ алкалоиды извлекали хлороформом, упаривали, получили сумму алкалоидов. Высокий выход алкалоида зонгорина получили осаждением его из суммы алкалоидов этиловым спиртом.

Для изучения фармако-токсикологических свойств получены водорастворимые формы производных алкалоида зонгорина – хлоргидрат зонгорина и хлоргидрат 1-о-бензоилнапеллина – восстановленная форма (напеллин) алкалоида зонгорина. Хлоргидрат зонгорина получили в спиртовой среде с добавлением спиртового раствора соляной кислоты.

Экспериментальным путем подобрали условия восстановления алкалоида зонгорина в присутствии боргидрита натрия. Восстановленный продукт очистили хроматографическим методом на колонке с оксидом алюминия. Образовавшийся напеллин из колонки элюировали хлороформом. За ходом разделения следили хроматографированием на пластинках с силикагелем марки КСК. В качестве растворителя использовали систему хлороформ-метанол (10:1). Выход напеллина составил 70% от массы исходного зонгорина.

Для получения монобензоилнапеллина-1-о-бензоилнапеллина известным способом бензоилировали алкалоид напеллин хлористым бензоилом в пиридиновой среде. При этом образуется 1,12,15-трибензоилнапеллин. Избирательным гидролизом 5%-ным раствором КОН в метаноле получили монобензоилнапеллин, который перекристаллизовывали из ацетона. Хлоргидрат продукта получили в среде хлороформа добавлением спиртового раствора HCl при $pH\ 5$. Выход конечного продукта составила 60% от массы исходного продукта- алкалоида зонгорина.

Выводы:

Разработана технология производства субстанции лекарственного средства 1-о-бензоилнапеллина гидрохлорида обладающего антиаритмическим действием из надземной части *Aconitum monticola* с выходом конечного продукта 0,1% от воздушно-сухой массы растительного сырья.

Список литературы:

1. Шахидоятова Н.Х. Фармакологическое исследование антиаритмической активности алкалоидов напеллина и 1-бензоилнапеллина // Дис. канд. мед. наук. -Ташкент. -2001. -107.с.
2. Юнусов С.Ю. Алкалоиды. // Ташкент: ФАН. -1981. -417.с.
3. Юнусов М.С., Рашкес Я.В., Юнусов С.Ю., Саматов А.С. // ХПС, № 6, с 95 1970
4. Р.Шакиров, М.В.Тележенецкая, И.А.Бессонова, С.Ф.Арипова, И.А.Исраилов, М.Н.Султанходжаев, В.И.Виноградова, В.И.Ахмеджанова, Т.С.Туляганов, Б.Т.Салимов, В.А.Тельнов // ХПС, №3, с 410. 1996
5. Юнусов С.Ю., ЖОХ. 1948. Т.18 С.515
6. Садиков А.З. Оптимизация технологий производства алкалоидов из растительного сырья // Дис. докт. техн. наук. -Ташкент. -2015. -137.с.

КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА СУБСТАНЦИИ ДОНАКСИНА ГИДРОХЛОРИДА**Муталова Дилноза Каримбердиевна**

мл. науч. сотр. экспериментально-технологической лаборатории
Института химии растительных веществ Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент

Ботиров Рузали Анварович

д-р философии по технический наук экспериментально-технологической лаборатории
Института химии растительных веществ Академии Наук Республика Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: botirovr@mail.ru

Валиев Нейматжон Валижон ўгли

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

Жураев Обиджон Тухлиевич

мл. науч. сотр. экспериментально-технологической лаборатории
Института химии растительных веществ Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент

Садиков Алимджан Заирович

д-р техн. наук, зав. Экспериментально-технологической лабораторией
Института химии растительных веществ Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент

Сагдуллаев Шамансур Шахсаидович

д-р техн. наук, проф. зав. Отделом технологии
Института химии растительных веществ Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент

**POWDER CONTROL OF THE PRODUCTION OF THE SUBSTANCE
OF DONAXIN HYDROCHLORIDE****Dilnoza Mutalova**

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

Ruzali Botirov

doctor of philosophy in technical sciences of the experimental-technological laboratory
of the Institute of Chemistry of Plant Substances Academy of Sciences of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Nematjon Valiev

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

Obidjon Juraev

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

Alimdjan Sadykov

doctor of technical sciences, head of the Experimental-technological laboratory
of the Institute of Chemistry of Plant Substances Academy of sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Shamansur Sagdullayev

doctor of technical sciences, Professor,
Institute of the Chemistry of Plant Substances, Academy of sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Разработан метод контроля технологических стадий получения донаксина гидрохлорида из надземной части *Arundo donax* L. Определены выход и основные потери при производстве основного продукта - алкалоида донаксина из растительного сырья.

ABSTRACT

Control was developed for the production of donaxin hydrochloride substance from the aerial part of *Arundo donax* L. according to the technological stages of production. The yield and loss of the main product of alkaloid donaxin in the process of its production from vegetable raw materials are determined.

Ключевые слова: *Arundo donax* L., сырье, экстракт, субстанция, безводное титрование, донаксина гидрохлорид, технология, афродизиак.

Keywords: *Arundo donax* L., raw, extract, substance, anhydrous titration, donaxine hydrochloride, technology, aphrodisiac

Введение. Надземная часть *Arundo donax* L. является основным сырьем для промышленного производства субстанции донаксина гидрохлорида. Разработана технология производства субстанции донаксина гидрохлорида из растительного сырья [1].

Донаксин является алкалоидом индольной группы и имеет химическое название 3- (диметиламинометил) индол, структурная формула нижеследующая:

Алкалоид донаксин ($C_{11}H_{14}N_2$) представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 138-139° С. Донаксина гидрохлорид легко растворим в спирте, эфире, хлороформе, трудно растворим в ацетоне, плохо растворим в воде и петролейном эфире [2]. Согласно результатам исследований, проведенных фармакологами Института химии растительных веществ, алкалоид донаксин по строению аналогичен с нейромедиатором серотонином. В результате сравнительных фармакологических исследований серотонина и донаксина выявлены общие и отличительные их признаки. Общими признаками являются то, что они повышают тонус и сокращение мышц матки *in situ* и *in vitro*, повышают артериальное давление при внутривенном введении, усиливают седативно-анксиолитический эффект и увеличивают время сна, вызванное этилнатрием. Отличительными свойствами серотонина и донаксина следующие: серотонин вызывает спазм в толстой кишке белых крыс; донаксин устраняет этот

спазм, серотонин удлиняет время мочеиспускания у интактных животных, а донаксин - сокращает; в то время как серотонин является общеизвестным гемокоагулятором, донаксин не влияет на гемостаз, если серотонин увеличивает температуру тела [3], донаксин не влияет на температуру [4]. Половая активность донаксина была исследована, у белых крыс методом Дж. Кларка [5] и было установлено, что он обладает афродизийными свойствами [6], при этом его фармакологический эффект был в два раза выше, чем у иохимбина [7].

Цель исследования: Определение выхода донаксина в субстанции от содержания в сырье, а также определение потерь продукта на различных технологических стадиях. Разработка метода постадийного контроля.

В результате были разработаны методы определения количества алкалоида донаксина в сырье, водно-спиртовом экстракте, шроте, хлороформном экстракте, кислотном экстракте, техническом продукте, спиртовом остатке и других технологических отходах путем безводного титрования.

Метод определения количества донаксина в растении. Аналитическую пробу сырья измельчают до размера частиц, проходящих сквозь сито с отверстиями диаметром 5 мм (по ТУ 23.2.2068-89). Около 20 г (точная навеска) измельченного сырья помещают в фарфоровую чашку, смачивают 20 мл 5% раствора натрия карбоната, перемешивают, оставляют на 60 мин, затем количественно переносят в бумажный патрон, который помещают в аппарат Сокслета и исчерпывающе извлекают донаксин хлороформом на водяной бане в течение 5 часов до отрицательной реакции с кислотой кремневольфрамовой. Хлороформное извлечение собирают в колбе вместимостью 500 мл, упаривают на водяной бане до объема около 25

мл, количественно переносят в делительную воронку, вместимостью 200 мл и алкалоиды извлекают последовательно 20, 15, 10 мл 5% раствора кислоты серной до отрицательной реакции с кислотой кремневольфрамовой. Сернокислое извлечение подщелачивают 20% раствором натрия карбоната до pH 8-9 и алкалоиды извлекают хлороформом до отрицательной реакции. К объединенному хлороформному извлечению прибавляют 5 г натрия сульфата безводного и фильтруют через бумажный фильтр, предварительно смоченный хлороформом, в колбу для отгонки. Фильтр промывают 4 раза хлороформом порциями по 5 мл и присоединяют их к основному извлечению.

Хлороформ отгоняют на водяной бане досуха. Получают сухой осадок. Сухой осадок растворяют в смеси 10 мл кислоты уксусной ледяной и 5 мл раствора ртути ацетата окисной. Титруют 0,1 моль/л раствором хлорной кислоты до перехода окраски от фиолетовой в синюю.

1 мл раствора хлорной кислоты соответствует 0,02106 г донаксина.

На основе полученных результатов анализа 5 образцов сырья установлено, что содержание донаксина в сырье должно быть не менее 0,1%.

Разработанный метод безводного титрования позволил определить выход и потери донаксина на всех технологических стадиях (таблица).

Таблица 1.

Выход и потери алкалоида донаксина по технологическим стадиям

№	Сырье, промежуточные продукты и отходы	Содержание донаксина, %	
		к массе сырья, %	от содержания в сырье, %
1	Надземная часть <i>Arundo donax</i> L	0,14	100
2	Водно-спиртовый экстракт	0,1344	96
3	Шрот	0,0056	4
4	Хлороформный экстракт-1	0,0042	3
5	Кислотное извлечение	0,0056	4
6	Хлороформный экстракт-2	0,0042	3
7	Технический донаксин	0,1204	86
8	Спиртовый остаток	0,0028	2
9	Донаксина гидрохлорид-фабрикат	0,10878	77,7
10	Спиртовый остаток после перекристаллизации	0,0042	6,3

Как видно из таблицы, основные потери в субстанции составляют 22,3% от содержания в сырье, а выход субстанции препарата составляет 77,7%.

На основании вышеизложенного при проведении контроля производства субстанции донаксина гидрохлорида по разработанной технологии, изучены потери алкалоида донаксина. При этом определено, что

основные потери вещества наблюдаются при экстракции растительного сырья, жидкостно-жидкостной экстракции кислого экстракта и на стадии перекристаллизации.

В настоящее время продолжаются исследования с целью повышения выхода донаксина гидрохлорида.

Список литературы:

- Ботиров Р.А., Азизова М.А., Валиев Н.В., Жураев О.Т., Садиков А.З., Сагдуллаев Ш.Ш. Технология производства субстанции лекарственного препарата донаксина гидрохлорида // *Universum: Химия и биология*: 2019. № 3(57). С. 44-47.
- Орехов А.П., Норкина С.С. Исследование алкалоидов *Arundo donax*. // *Ж. органич. хим.* 1937. №7. С. 673.
- Mirzaev Yu., Aripova S., Jalolov I. *Arundo donax* plant – as potential source of serotonergic compounds. – 5th International Symposium of the Chemistry of Natural Compounds. – Tashkent, Uzbekistan, - May 20-23, 2003, -p.65.
- Mirzaev Yu., Aripova S. Comparative pharmacological study of serotoninine and donaxine. – 2nd International Symposium on Edible Plant Resources and the Bioactive Ingridients, - Urumqi, China, - July 28 – August 1, 2010, - p.122-123.
- Clark J., Smith E., Davidson J. Enhancement of sexual motivation in mail rats by yohimbine. *Science*, - 225 (4664), - 1984. - p. 847-849.
- Мирзаев Ю.Р., Саноев З. И., Садиков О.З., Арипова С.Ф., Сагдуллаев Ш.Ш., Нигматуллаев Б.А., Каримов У.Т., Абдуллаев Н.Д., Ботиров Р.А. Средство, обладающее афродизийной активностью № IAP 20140283 // *Расмий ахборотнома*. -2016. -№1. -С. 17-18.
- Мирзаев Ю.Р., Саноев З. И. Об афродизиаковой активности алкалоида донаксина на белых крысах самцах // *The Fifth International Conference on Biology and Medical Sciences*.- Vienna, Austria, - March 28, 2015, - p.141-145.

КЛОНИРОВАНИЕ РЕКОМБИНАНТНОЙ ПЛАЗМИДНОЙ ДНК pBacPAK8-polh- PreS2-S, КОДИРУЮЩИЙ PreS2-S РЕГИОН ВИРУСА ГЕПАТИТА В (HBV) В БАКУЛОВИРУСАХ

Абдурахманов Жалолиддин Мирджамильевич

мл. науч. сотр., Институт химии растительных веществ АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: jaloliddin0919@mail.ru

Сасмаков Собирджан Анарматович

канд. хим. наук, старший научный сотрудник Институт химии растительных веществ АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент

Хасанов Шухрат Шавкатович

мл. науч. сотр., Институт химии растительных веществ АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент

Аширов Ойбек Норбой ўгли

мл. науч. сотр., Институт химии растительных веществ АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент

Эшбоев Фарход Бакир ўгли

мл. науч. сотр., Институт химии растительных веществ АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент

Азимова Шахноз Садыковна

д-р биол. наук, проф., Институт химии растительных веществ АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент

CLONING OF RECOMBINANT PLASMID DNA pBacPAK8-polh- PreS2-S CODING PreS2-S HEPATITIS B (HBV) REGION IN BACULOVIRUSES

Jaloliddin Abdurakhmanov

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

Sobirdjan Sasmakov

candidate of Science, senior researcher
Institute of the Chemistry of Plant Substances Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Shuhrat Khasanov

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

Oybek Ashirov

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

Farxod Eshboev

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

Shakhnoz Azimova

doctor of Science, prof. Institute of the Chemistry of Plant Substances Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

На основе бакуловирусного вектора pBacPAK8 сконструирована рекомбинантная плазмидная ДНК pBacPAK8-polh-PreS2-S (6496 п.н.), кодирующая PreS2-S белок, состоящий из 282 аминокислот. Данная плазмидная ДНК может быть использована для экспрессии рекомбинантного поверхностного антигена, кодируемого PreS2-S регионом Вируса гепатита В человека (HBV), рассматриваемого как потенциальный кандидат для создания новых вакцин или диагностических средств.

ABSTRACT

Based on the baculovirus vector pBacPAK8, a recombinant plasmid DNA pBacPAK8-polh-PreS2-S (6496 p.n.) encoding PreS2-S protein consisting of 282 amino acids has been constructed. This plasmid DNA can be used to express a recombinant surface antigen encoded by the PreS2-S region of the human virus hepatitis B (HBV), considered as a potential candidate to create new vaccines or diagnostic tools.

Ключевые слова: бакуловирусной вектор, рекомбинантная ДНК, клонирование, ПЦР, трансформация, HBV.
Keywords: baculovirus vector; recombinant DNA; cloning; PCR; transformation; HBV.

Введение

Вирусный Гепатит В (HBV) представляет собой серьезную глобальную проблему здравоохранения. Вирус может вызывать хроническую инфекцию с высоким риском летального исхода от цирроза и рака печени. По оценкам ВОЗ, в 2015 г. в мире насчитывалось 257 млн человек, живущих с хронической инфекцией гепатита В и в 2017 г. число новых инфицированных составило 1,1 млн человек. Заражение HBV можно предотвратить с помощью безопасных, доступных и эффективных вакцин [1].

Оболочка HBV состоит из трёх родственных белков, известных как большой (L), средний (M) и основной (S) поверхностные антигены вируса гепатита В (HBsAg). Все эти белки имеют общий гидрофобный S-регион с дополнительными N-концевыми участками для M- и L-белков. S- HBsAg кодируется только S-регионом вируса гепатита В, M-HBsAg состоит из S-региона, дополненного 55 аминокислотами preS2-региона (т.е. состоит из preS2-S белка), L-HBsAg содержит кроме preS2-S белка дополнительно 108-119 аминокислот в N-конце, кодируемых preS1-регионом HBV оболочки (т.е. L-HBsAg состоит из preS1-preS2-S белка) [2]. Основопологающим этапом в получении рекомбинантных белков в системе бакуловирусы/клетки насекомых является конструирование специальных плазмидных ДНК, которые содержат ген, кодирующий чужеродный белок [3-4], в данном случае PreS2-S-регион вируса гепатита В человека (M-HBsAg), а также определенный фрагмент генома бакуловируса.

Известны рекомбинантные плазмидные ДНК, кодирующие PreS2-S регион вируса гепатита В, сконструированные на основе трансферных векторов pPICZα [5], pTB-04 [6], pA0803, pA0804, pA0811 [7], которые предназначены для экспрессии белков в дрожжах *Pichia pastoris*. Наиболее близким аналогом является рекомбинантная плазмидная ДНК pVНер-2 (11276 п.н.), кодирующая PreS2-S регион вируса гепатита В человека, сконструированная на основе трансферного вектора pBK273 [8]. Однако данная плазмидная ДНК содержит не только ген PreS2-S, но и ген GFP под контролем промотора бакуловирусной цистеиновой протеиназы (v-cath).

Задача исследования состоит в создании новой рекомбинантной плазмиды ДНК pBacPAK8-polh-

PreS2-S, кодирующая PreS2-S регион вируса гепатита В человека на основе бакуловирусного вектора pBacPAK8 для использования в системе экспрессии бакуловирусы/клетки *Bombyx mori*.

Материалы и методы

Плазмидная ДНК pBacPAK8-polh-PreS2-S создана на основе бакуловирусного вектора pBacPAK8. Плазмида pBacPAK8 представляет собой вектор, содержащий фрагменты генома вируса ядерного полиэдрома тутового шелкопряда (*Bombyx mori*), размером 5.538 п.н., промоторную и терминаторную последовательности гена полиэдрина, без кодирующей части, и полилинкер, содержащий уникальные сайты клонирования XhoI, Acc65I, KpnI, SacI, EcoRI, NotI и др., а также фрагмент кДНК, содержащий PreS2-S ген вируса гепатита В человека размером 965 п.н., и ген устойчивости к ампициллину для селекции в *E. coli*.

Подготовка векторов и вставки (гена) для лигирования.

В соответствии с физической картой плазмиды pBacPAK8 (Рисунок 1) была проведена последовательная обработка рестриктазами EcoRI и NotI:

EcoRI: 5'-G↓AATTC-3'
 3'-CTTAA↓G-5'
 NotI: 5'-GC↓GGCCGC-3'
 3'-CGCCGG↓CG-5'

Этап подготовки гена PreS2-S включал в себя обработку плазмидной ДНК pBm-vc-USDS-EGFP-PreS2-S (1 мкг), содержащей этот ген, в соответствии с физической картой рестриктазами EcoRI и NotI. В результате проведенных реакции были получены как фрагмент PreS2-S, так и вектор pBacPAK8 с "липкими" концами, позволяющими провести «направленную» лигирование. Во избежание замыкания вектора была проведена его обработка щелочной фосфатазой по методу [9]. Фрагмент плазмидной ДНК, содержащей PreS2-S регион вируса гепатита В, извлекали из 0,7% агарозного геля после электрофореза по методу [9].

Лигирование и трансформация полученных плазмид в электрокомпетентные клетки E.coli Neb-5a. Анализ полученных клонов. Лигирование вектора pBacPAK8 с фрагментом, содержащим кДНК PreS2-S региона вируса гепатита В осуществляли с применением ДНК-лигазы фага T4 в минимальном объеме

(10 мкл) в молярном соотношении 1:10 соответственно с помощью ДНК-лигазы фага Т4. Реакция проходила при 16°C в течение ночи. Далее лигазную смесь трансформировали клетки штамма

Escherichia coli NEB-5α. Идентификацию клонов, содержащих PreS2-S ген проводили методом ПЦР с применением специфических праймеров к PreS2-S региону вируса гепатита В [10].

Рисунок 1. Схема конструирования плазмиды pBacPAK8-polh-PreS2-S

Результаты и обсуждение

Продукты ПЦР (амплификаты) анализировали при помощи электрофореза в 1%-ном агарозном геле (Рисунок 2). Фрагмент ДНК с молекулярной массой, соответствующей массе фрагмента ДНК, амплифицированного в контрольном образце по окончании реакции свидетельствовало о наличии вставки в исследуемой плазмиде. Таким образом, методом ПЦР были выявлены клоны, содержащие PreS2-S регион ДНК вируса гепатита В. Был проведен рестриктный анализ для того чтобы определить правильность ориентации вставки.

При помощи сравнительного анализа рекомбинантной плазмиды pBacPAK8-polh-PreS2-S и исходной векторной плазмиды pBacPAK8 по единичному

сайту EcoRI, после электрофореза были выявлены фрагменты ДНК, масса которых соответствует теоретическим расчётам по физическим картам данных плазмид. Результаты анализа оценивали после проведения электрофореза в 0,7% агарозном геле (Рисунок 3).

При расщеплении вектора pBacPAK8-polh-PreS2-S рестриктазой EcoRI, была получена линейная форма плазмиды, соответствующая 6,496 т.п.н. Дальнейшим расщеплением плазмиды рестриктазой NotI были получены фрагменты с массами 5,5 и 0,9 т.п.н., которые свидетельствуют о правильной ориентации кДНК PreS2-S региона вируса гепатита В в рекомбинантной плазмидной ДНК pBacPAK8-polh-PreS2-S.

Рисунок 2. ПЦР анализ *PreS2-S* гена Рисунок 3. Рестрикционный анализ *pBacPAK8-polh-preS2-S (C)* (*EcoR I*/6496 п.н.)

Выводы

Таким образом, сконструирована рекомбинантная плазмидная ДНК *pBacPAK8-polh-PreS2-S* размером 6496 п.н., содержащая *PreS2-S* регион вируса гепатита В под промотором гена полиэдрина. Данная

плазмидная ДНК может быть использована как потенциальный кандидат для создания новых вакцин или диагностических средств, так как она содержит несколько антигенных детерминант.

Список литературы:

1. Всемирная организация здравоохранения/ [Электронный ресурс]- Режим доступа: <https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/hepatitis-b>
2. Патент UZ IAP 03178. Рекомбинантная плазмидная ДНК *pВНЕР-2*, кодирующая *PreS2-S* регион вируса гепатита В человека (М-НВsAg), и способ ее конструирования. 31.10.2006.
3. Kost TA, Condreay JP, Jarvis DL. Baculovirus as versatile vectors for protein expression in insect and mammalian cells. *Nat Biotechnol.* 2005, 23: 567-575.
4. Ikonomou L, Schneider YJ, Agathos SN. Insect cell culture for industrial production of recombinant proteins. *Appl Microbiol Biotechnol.* 2003, 62: 1-20.
5. A.R. Awan, M.Y. Zahoor, M.M. Javed, M.E. Babar, Z. Salem. Expression of *PreS2/S* antigen of Hepatitis B virus isolated from Pakistan in yeast cells. *Pak. J. Bot.* 2012, vol. 44, pp. 355-359.
6. Патент EP0339567 A1. Expression of Hepatitis B *PreS 2* protein in methylotrophic yeasts. 25.04.1989.
7. Патент US5670630 A. Gregory P. Thill, San Diego, Calif. Expression of Hepatitis B S and *PreS2* proteins in methylotrophic yeasts. 23.09.1997.
8. Патент UZ № IAP 03178. Рекомбинантная плазмидная ДНК *pВНЕР-2*, кодирующая *preS2-S* регион вируса гепатита В человека (М-НВsAg), и способ ее конструирования. 30.10.2002.
9. Michael R. Green, J. Sambrook. *Molecular Cloning: A Laboratory Manual*, Fourth Edition. New York, Cold Spring Harbor Laboratory Press. 2012. 2028 p.
10. John M.S. Bartlett, David Stirling. *Methods in Molecular Biology: PCR Protocols*, 2nd ed. 2003. Vol. 226. 525 p.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

СПОСОБ ИЗМЕРЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ
И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА**Абдуназаров Ахлиддин Абдурашитович***ст. препод. кафедры химии, Наманганский государственный университет**Узбекистан, г. Наманган**E-mail: ahlidin1985@mail.ru***Хамидов Босит Набиевич***д-р технических наук профессор**Институт общей и неорганической химии АН РУз,**Узбекистан, г. Ташкент***Кучкаров Хошимжон Ортикович***канд. физико-математических наук,**Наманганский государственный университет**Узбекистан, г. Наманган*THE MEASUREMENT METHOD OF DIELECTRIC CAPACIVITY AND DIELECTRIC LOSS
OF TRANSFORMER FLUID**Akhliiddin Abdunazarov***Senior Lecturer, Department of Chemistry, Namangan State University**Uzbekistan, Namangan***Bosit Khamidov***Doctor of Technical Sciences Professor**Institute of General and Inorganic Chemistry,**Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan**Uzbekistan, Tashkent***Khoshimzhon Kuchkarov***candidate of physical and mathematical sciences, Namangan State University**Uzbekistan, Namangan*

АННОТАЦИЯ

В данной статье представлены диэлектрические проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь масел, полученных из местного сырья. В лаборатории были изучены зависимости реальные и мнимые части диэлектрической проницаемости от частоты при комнатной температуре и определены соответствие стандарту по физико-химическим характеристикам масла на основе результатов анализа.

ABSTRACT

This article presents the dielectric constant and the tangent of the dielectric loss angle of oils obtained from local raw materials. The laboratory studied the dependences of the real and imaginary parts of the dielectric constant on frequency at room temperature and determined compliance with the standard for the physicochemical characteristics of the oil based on the results of the analysis.

Ключевые слова: диэлектрик, диэлектрические потери, время, переменный ток, масло, тангенс угла.

Keywords: dielectric, dielectric loss, time, alternating current, oil, angle tangent.

Поведение диэлектриков в переменном электрическом поле характеризуется диэлектрической проницаемостью и диэлектрическими потерями. Диэлектрическая проницаемость ε' характеризует увеличение емкости, по отношению с предыдущей C_0 при введении диэлектрика в конденсатор.

$$\varepsilon' = \frac{C}{C_0}$$

Диэлектрические потери характеризуют энергию, потерянную при переходе электрического тока через конденсатор с диэлектриком. Если переменное электрическое поле $U(t)$ с частотой f приложится в конденсатор с диэлектрикой, $U(t) = U_{MAX} \sin \omega t$, где $\omega = 2\pi f$, то заряд на пластинах конденсатора $Q = CU$, ток текущий через конденсатор

$$\begin{aligned} J_p &= \frac{dQ}{dt} = C \frac{dU(t)}{dt} = CU_{MAX} \omega \sin \omega t = \\ &= J_{MAX} \cos \omega t = J_{MAX} \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) \end{aligned}$$

здесь I_p – реактивный ток (ток сдвига). Как мы видим, I_p опережает силу тока на $\frac{\pi}{2}$, то есть на 90° .

Потребление энергии приводит к переориентации диполей (что эквивалентно возникновению острой изменчивости) и к поверхности компонента I_a зависящего от напряжения активного тока из-за

наличия диэлектрической проводимости. На рисунке 1 ниже показаны векторные диаграммы напряжения и тока. Результирующий ток $I_n = I_a + I_p$ опережает вектор напряжения U на угол ϕ . К этому углу добавляется дополнительный угол δ , который называется углом диэлектрической проницаемости, где $\delta = 90^\circ - \phi$. Потеря энергии при прохождении тока через обрзаец конденсатора C :

$$W = J_a U = U J_p \tan \delta \quad (3)$$

где $J_p = U \omega C$.

Таким образом, диэлектрические потери пропорциональны тангенсу угла диэлектрических потерь.

$$\tan \delta = J_a / J_p \quad (4)$$

Диэлектрическая проницаемость может быть выражена комплексным термином ε^* состоящим из действительной ε' и мнимой ε'' частей.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + j\varepsilon'' \quad (5)$$

Где $J = \sqrt{-1}$. В этом случае ток проходящий через конденсатор будет равен следующему:

$$J = \varepsilon^* C_0 \frac{dU}{dt} = j\omega C_0 U \varepsilon^* = \omega C_0 (\varepsilon'' + j\varepsilon') U$$

Рисунок 1. Диаграмма компонентов комплексной диэлектрической проницаемости напряжений, токов, резисторов и их эквивалентная схема

Организатор активного ингредиента тока определяется по формуле $J_a = \omega C_0 \varepsilon'' U$, организатор реактивного тока по $J_p = j\omega C_0 \varepsilon' U$. Диэлектрические потери можно рассчитать по следующей формуле.

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (7)$$

Конденсатор с диэлектриком внутри имеющий диэлектрические потери может быть представлен в виде схемы эквивалентного конденсатора с такой же емкостью не имеющего диэлектрические потери и

параллельным резистором R , как показано на рисунке 1.

Таким образом, параметрами, характеризующими масляные диэлектрики в переменном электрическом поле, являются ε' и ε'' или ε' и $\tan \delta$ [1]. Для подробного изучения состояния масляных диэлектриков в переменном электрическом поле исследуются отношения ε' и ε'' (ε' и $\tan \delta$) к температурам и частотам в данном интервале. После получения этих связей можно охарактеризовать подвижность молекул в масле, функцию распределения времени высвобождения диполей.

Таким образом, диэлектрическая проницаемость ε является относительной диэлектрической проницаемостью.

Абсолютная диэлектрическая проницаемость ε (в системе СИ) является величиной ε_0 . Здесь ε_0 - электрическую постоянную ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м) иногда называют диэлектрической проницаемостью вакуума. В диэлектриках значения ε' и $\tan \delta$ измеряются частотой колеблющейся в широком диапазоне 10^{-5} - 10^{10} Гц.

Непрерывные измерения частоты обычно выполняются в научных целях, но на практике некоторые измерения производятся на некоторых стандартных частотах для контроля и оценки диэлектрических материалов, т.е. измерения при 10^{-2} - 10^{-4} Гц или менее в очень небольшом диапазоне частот в основном выполняются для получения информации о поведении молекул, ответственных за деформацию при длительных напряжениях, процессе генерации зарядов напряжения и поляризации в постоянном электрическом поле. На таких частотах для определения ε' и ε'' методы моста не подходят, так как стабилизация моста занимает много времени. Поэтому удобно определять заряд образца конденсатора, измеряя разрядные токи и связи токов в ε' и ε'' преобразовывая в формулы Фурье [2].

При измерении зарядного и разрядного токов конденсаторов, электроды помещая в сосуды с поверхностью С и толщиной от 0,002 до 15 мм устанавливают в измерительную коробку, и электроды подключаются к электрометрическому усилителю и источнику постоянного напряжения.

Выход электрометрического усилителя подключен к монитору. Образцу дается мгновенное (каскадное) напряжение с характерной зависимостью от времени током. Сначала токи быстро растут, а затем со временем замедляются.

После измерения тока в течении времени t напряжение отключается и ток регистрируется путем подключения заземления к электроду выше.

Зарядный ток является суммой токов полярности и проводимости и определяется электрическим сопротивлением тока, которое является постоянным во времени. Проводимость может компенсировать поляризованные токи, где ε' и ε'' могут привести к

неточным результатам. Чтобы избежать этого, ток проводимости должен быть отключен от номинального тока разряда.

Обычно ток разряда почти равен току полярности, имеет противоположное направление. Поляризованная часть тока заряда вводится в макроскопический ток ионов i_p , который может быть необратимым и отличаться от тока разряда i_r . Ток проводимости может быть определен путем вычитания тока разряда от тока заряда. Ток можно найти, поместив компонент полярности $i(t)$ (или ток разряда) в ряд Фурье.

$$i(t) = a_0/2 + a_1 \cos \omega t + a_2 \cos 2\omega t + \dots + a_n \cos n\omega t + b_1 \sin \omega t + b_2 \sin 2\omega t + \dots + b_n \sin n\omega t \quad (9)$$

здесь $a_1, a_2, \dots, a_n$ имеют значения $\varepsilon'(\omega), \varepsilon''(2\omega), \dots, \varepsilon''(n\omega)$ и b_1, b_2, b_3, b_n имеют значения $\varepsilon'(\omega), \varepsilon'(2\omega), \dots, \varepsilon'(n\omega)$. Для каждого ω значения ε' и ε'' определяются по формуле Фурье.

$$\varepsilon' = \left(\frac{1}{\varepsilon_0 E} \right) \int_0^\infty i \cos \omega t dt; \quad (10)$$

$$\varepsilon'' = \left(\frac{1}{\varepsilon_0 E} \right) \int_0^\infty i \sin \omega t dt; \quad (11)$$

Частота определяется по формуле:

$$\omega = 2\pi f = \frac{2\pi}{t} \quad (12)$$

Где f - частота, t - время, измеренное от начала заряда. Диэлектрическая потеря определяется нахождением обеих величин.

На рисунке 3 ниже показано соединение действительной и мнимой частей диэлектрического проницаемости к частоте при комнатной температуре.

Рисунок 3. Соединение действительной и мнимой частей диэлектрического проницаемости к частоте при комнатной температуре

По-видимому, диэлектрические потери практически не изменяются в диапазоне частот 10^1 – 10^3 Гц. Его значение составляет $\text{tg}\delta \approx 1,7$. Это указывает на то, что новый образец трансформаторного

масла TRM-AA соответствует диэлектрическим потерям обычных стандартных трансформаторных масел.

Список литературы:

1. Блайт. Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. Пер. с англ. –М.:Физматлит, 2008.-376 с.
2. Сажин Б.И. и др. Электрические свойства полимеров. Л., Химия, 1970.
3. Луцкейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М., Химия, 1988, 160с.
4. Н.Н.Трофимов, М.З.Канович, Э.М.Карташов, В.И.Натрусов, А.Т. Пономаренко, В.Г.Шевченко, В.И.Соколов, И.Д.Симонов-Емельянов. Физика композиционных материалов. М.: Мир, 2005, т.1,2.

ЭНЕРГЕТИКА АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА В ЦЕОЛИТЕ NaY**Рахматкариева Фируза Гайратовна**

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории «Металлургические процессы и материалы», Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан, Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: <mailto:rakhfi@yandex.ru>

Абдурахмонов Элдор Баратович

доктор философии химических наук (PhD) Институт общей и неорганической химии АН РУз, Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: eldor8501@mail.ru

Якубов Йулдош Юсупбаевич

д-р философии химических наук (PhD), Институт общей и неорганической химии АН РУз, Узбекистан, г. Ташкент

Абдулхаев Толибжон Долимжонович

базовый докторант, Наманганский инженерно-технологический институт Узбекистан, г. Наманган

Каххоров Мирзохид Хусанбоевич

базовый докторант, Институт общей и неорганической химии АН РУз, Узбекистан, г. Ташкент

Худайберганов Мансур Сабурович

магистр, Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Узбекистан, г. Ташкент

ENERGETIC OF BENZENE ADSORPTION IN ZEOLITE NaY**Firuz Rakhmatkarieva**

DSc, leading researcher, «Metallurgical processes and materials» laboratory
Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science,
Uzbekistan, Tashkent

Eldor Abdurakhmonov

Doctor of Philosophy of Chemical Sciences (PhD)
Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Yuldosh Yakubov

Doctor of Philosophy of Chemical Sciences (PhD)
Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Tolibjon Abdulkhaev

Basic doctor, Namangan Institute of Engineering and Technology,
Uzbekistan, Namangan

Mirzokhid Kakhkhorov

Basic doctor, Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science,
Uzbekistan, Tashkent

Mansur Xudayberganov

Master student, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Повышенное содержание бензола ухудшает экологические и технологические свойства топлив. Для подбора высокоэффективного сорбента для деароматизации топлива необходимы исследования закономерностей адсорбции бензола в различных цеолитах. Измерены изотерма, дифференциальные теплоты и термокинетика адсорбции бензола в цеолите NaY при температуре 303K с помощью метода адсорбционной калориметрии. Рассчитаны дифференциальная мольная энтропия и свободная энергия адсорбции. Дифференциальные теплоты адсорбции имеют 5 фрагментов, соответствующих формированию мономерных комплексов бензола с катионами Na в позиции SII (четыре фрагмента) и SIII' (один фрагмент). Изотерма адсорбции полностью описывается трехчленным уравнением ТОЗМ. Среднемольная интегральная энтропия адсорбции бензола в цеолите NaY -62.45, что указывает на локализацию молекул бензола в цеолите NaY.

ABSTRACT

The high benzene content degrades the environmental and technological properties of fuels. To select a highly efficient sorbent for dearomatization of fuel, studies of regularities of benzene adsorption in various zeolites are necessary. The isotherm, differential heats, and thermokinetics of benzene adsorption in NaY zeolite at 303K were measured using the adsorption calorimetry method. The differential molar entropy and free adsorption energy are calculated. Differential heats of adsorption have 5 fragments corresponding to the formation of monomeric complexes of benzene with Na cations in positions SII (four fragments) and SIII' (one fragment). The adsorption isotherm is completely described by the three-term equation of VMOT. The average molar integral entropy of benzene adsorption in zeolite NaY is - 62.45, which indicates the localization of benzene molecules in NaY zeolite.

Ключевые слова: цеолит NaY, бензол, изотерма, дифференциальные теплоты и энтропия адсорбции.

Keywords: zeolite NaY, benzene, isotherms, differential heats and entropies of adsorption.

Введение. Подробное исследование адсорбционных свойств цеолитов представляет большой интерес в связи с широким применением их в качестве адсорбентов и катализаторов. Важные данные для выяснения влияния природы катионов, входящих в цеолиты, на их адсорбционную и каталитическую активность могут быть получены измерением теплот адсорбции веществ с различным строением молекул на цеолитах с разными катионами. Теплоты адсорбции углеводородов на цеолитах типа X определялись многими авторами как расчетным путем [1,2], так и калориметрическими измерениями [3,4].

В настоящей работе методом адсорбционной калориметрии измерены дифференциальные теплоты адсорбции бензола в цеолите NaY, имеющим одинаковую с цеолитом типа X кристаллическую структуру, но отличающийся большей величиной отношения Si/Al. Используемый в работе образец NaY имел соотношение Si/Al = 2.43.

Материалы и методы. Состав исследованного цеолита: $\text{HNa}_{55}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}$. Для осушки и очистки бензола его пропускали через колонку с цеолитом. Дифференциальные мольные адсорбционно-калориметрические исследования адсорбции бензола в молекулярном сите NaY были проведены на приборе, описанном в [5,6]. Растворенные газы удалялись замораживанием адсорбтива с последующей откачкой. Использование метода компенсации тепловых потоков эффектом Пельтье позволило на порядок увеличить точность измерения теплот адсорбции. Используемый калориметр позволяет измерять теплоту, выделяющуюся в течении неограниченного времени. Адсорбционные измерения проводились на универсальной высоковакуумной объемной установке, позволившей проводить адсорбционные измерения и дозировку адсорбата с высокой точностью [7, 8].

Результаты и обсуждение. Дифференциальные теплоты адсорбции бензола в NaY при 303K представлены на рисунке 1. Кривая Q_d имеет сложный волнообразный вид. Каждый фрагмент на кривой отражает стехиометрическое соотношение между числом однородных центров адсорбции и числом адсорбированных молекул. Всего выделено 5 фрагментов: 0 – 0.14 (I фрагмент), 0.14 – 1.20 (II), 1.20 – 2.24 (III), 2.24 – 3.15 (I'), 3.15 – 3.87 (IV), 3.87 – 4.94 (V), 4.94 – 5.27 (IV') и 5.27 – 5.58 (V) $\text{C}_6\text{H}_6/(1/8)$ э.я.. Расселение катионов в NaY следующее: 1 катион Na в позиции S_I (в центре гексагональной призмы), 2 катиона Na в позиции S_I' (в содалитовой полости) и 4 катиона в позиции S_{II} (в суперполости) [9].

Первый высокоэнергетический фрагмент на кривой Q_d с теплотой, меняющейся от 106 кДж/моль до 75.6 кДж/моль, отнесен к адсорбции бензола на катионе Na в позиции SIII. Хотя в статье [9] об этом катионе не упоминается, высокая теплота адсорбции указывает на то, что этот катион первоначально присутствовал в этой позиции, а не появился в процессе адсорбции за счет миграции из содалитовой полости, как это будет происходить далее. Основных центров адсорбции в NaY пять: 4 на S_{II} и 1 на S_{III}' [10]. Каждая секция соответствует адсорбции молекулы с центром в соотношении 1:1. В двух случаях секция состоит из двух подсекций – I + I' ($0.14 + 0.91 = 1.05 \text{ C}_6\text{H}_6/(1/8)$ э.я.) и IV + IV' ($0.72 + 0.33 = 1.05 \text{ C}_6\text{H}_6/(1/8)$ э.я.). Секции II, III, IV+IV' и V демонстрируют адсорбцию бензола на катионах, локализованных в позиции S_{II} . Эти комплексы тетраэдрически расположены в суперполости. Секция 5 ответственна за адсорбцию бензола на катионах SIII', находящихся в непосредственной близости от 12-членных кислородных окон цеолита.

Рисунок 1. Дифференциальные теплоты адсорбции бензола в цеолите NaY при 303 К. Горизонтальная пунктирная линия – теплота конденсации бензола при 303 К

Экстраполяция кривой $Q_{ад}$ к нулевому заполнению отсекает на оси ординат теплоту адсорбции бензола в микропорах NaY, состоящую из адсорбции на катионе и дисперсионного взаимодействия бензола со стенками полостей, 77 кДж/моль. Для выделения энергии ион-квадрупольного взаимодействия из общей энергии адсорбции вычитаем энергию адсорбции бензола на безкатионном цеолите US-Y, равную 38 кДж/моль. Вклад энергии ион-квадрупольного взаимодействия составляет 39 кДж/моль.

Изотерма адсорбции бензола в цеолите NaY (рис.2.) при малых заполнениях слегка вогнутая, за-

Рисунок 2. Изотерма адсорбции бензола в цеолите NaY при 303 К. Δ- экспериментальные данные и ▲ - рассчитанные с использованием теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ)

тем почти линейно поднимается вверх (в узком интервале равновесных давлений) после 5 $C_6H_6/(1/8) э.я.$ загибается в сторону оси адсорбции и растет до пересечения с осью адсорбции. Изотерма удовлетворительно описывается трехчленным уравнением теории объемного заполнения микропор [11,12]:

$$a = 1882 \exp[-(A/34,36)^{10}] + 3103 \exp[-(A/31,10)^{15}] + 633 \exp[-(A/12,21)^4],$$

где a – адсорбция в микропорах в ммоль/г, $A = RT \ln(P^0/P)$ – адсорбционная энергия в кДж/моль.

Рисунок 3. Дифференциальные энтропии адсорбции бензола в цеолите NaY при 303 К. Энтропия жидкого бензола принята за нуль. Горизонтальная штриховая линия – среднемольная интегральная энтропия

На рисунке 3 представлена мольная дифференциальная энтропия адсорбции ($\Delta S_{ад}$) бензола в цеолите NaY. За нуль принята энтропия жидкого бензола. Кривая $\Delta S_{ад}$ расположена ниже энтропии жидкого бензола. Энтропия адсорбции в NaY, начиная с -62.45

Рисунок 4. Время установления адсорбционного равновесия в зависимости от величины адсорбции бензола в цеолите NaY при 303 К

Дж/моль·К растет до -24.91 Дж/моль·К при 0.1 $C_6H_6/э.я.$, затем плавно и волнообразно понижается до -110 Дж/моль·К при 5.39 $C_6H_6/э.я.$, после чего быстро растет до насыщения цеолита бензолом. Глубокий минимум в завершающей стадии адсорбции

указывает на сильную локализацию молекул бензола на катионах NaIII' и NaII. Среднемольная интегральная энтропия адсорбции бензола в цеолите NaY - 62.45, что указывает на локализацию молекул бензола в цеолите NaY.

На рисунке 4 представлена кривая зависимости времени установления адсорбционного равновесия (τ) от адсорбции бензола. Кривая, начиная с 6 часов волнообразно снижается до 3 часов при $N=1.29$ C₆H₆/э.я. до 1.71C₆H₆/э.я., растет и снова волнообразно снижается до 2.45C₆H₆/э.я. Далее остается постоянной от 2.45C₆H₆/э.я. до 5C₆H₆/э.я., затем падает до 1 часа.

Заключение. Теплота адсорбции бензола в NaY при нулевом заполнении составляет 77 кДж/моль. Вклад энергии ион-квадрупольного взаимодействия в общую энергию составляет 39 кДж/моль. Дифференциальные теплоты адсорбции имеют 5 фрагментов, соответствующих формированию мономерных комплексов бензола с катионами Na в позиции SII (четыре фрагмента) и SIII' (один фрагмент). Недостающие катионы мигрируют из гексагональных призм и содалитовых полостей в суперполости NaY. Изотерма адсорбции полностью описывается трехчленным уравнением ТОЗМ. Среднемольная интегральная энтропия адсорбции бензола в цеолите NaY - 62.45, что указывает на локализацию молекул бензола в цеолите NaY.

Список литературы:

1. Полстянов Е.Ф., Дубинин М.М. Адсорбция паров циклогексана, бензола и н-пентана на цеолитах NaX и CaX // Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение», «Наука». -1965. - С.109-114.
2. Кадлец О. Адсорбция паров на цеолите NaX // Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение», «Наука». - 1965. - С.114-117.
3. Джигит О.М., Жданов С.П., Микос Н.Н. // Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение», «Наука». - 1965. - С.46.
4. Август Н.Н., Киселев А.В., Лопаткин А.А., Лыгин И.А., Сердобов М.В. Природа адсорбции цеолитами. Теплота адсорбции паров бензола и н. гексана цеолитом 13X // Коллоидн. Ж. - 1963. - Т 25. - С. 129-135.
5. B.F. Mentzen, G.U. Rakhmatkariev. Host/Guest interactions in zeolitic nanostructured MFI type materials: Complementarity of X-ray Powder Diffraction, NMR spectroscopy, Adsorption calorimetry and Computer Simulations // Узб. хим. журнал. - 2007.- №6. -С. 10-31.
6. G. U. Rakhmatkariev. Mechanism of Adsorption of Water Vapor by Muscovite: A Model Based on Adsorption Calorimetry //Clays and Clay Minerals. - 2006.-V. 54.- P. 423-430.
7. MentzenB.F., RakhmatkarievG.U. Host-guestInteractionsin Zeolitic Nanostructured MFI Type Materials: ComplementarityofX-rayPowderDiffraction, NMR Spectroscopy, Adsorption Calorimetryand Computer Simulations // Узб. хим. журн. - 2007.- № 6. -С. 10-31.
8. Rakhmatkariev G.U. Mechanism of Adsorption of Water Vapor by Muscovite: A Model Based on Adsorption Calorimetry // Clays and Clay Minerals. - 2006.-V. 54. - P. 423-430.
9. Buttefey S., Boutin A. Mellot-Draznieks C., Fuchs A.H. A simple model for predicting the Na⁺ distribution in anhydrous NaY and NaX zeolites//J. Phys. Chem. B. 2001. V.105. P. 9569-9575.
10. Рахматкариев Г.У., Исириян А.А. Полное описание изотерм адсорбции уравнениями теории объемного заполнения микропор //Изв. АН СССР, Сер.хим. - 1988. - № 11.- С. 2644.
11. Dubinin M.M. Physical adsorption of gases and vapors in micropores//Progress in Surface Membrane Science. - New York.- 1975. - V. 9. - P. 1-70.
12. Boddenberg B., Rakhmatkariev G. U., etc. A Calorimetric and Statistical Mechanics Study of Water Adsorption in Zeolite NaY // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2002. - V. 4. - P. 4171-4180.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ
НИКОТИНАТА КАЛЬЦИЯ С НИКОТИНАМИДОМ

Азизов Олимжон Тохилович

канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Института общей и неорганической химии АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент

Дусматов Азиз Файзаматович

д-р фармацевт. наук, начальник научного отдела
Агентства по развитию фармацевтической отрасли Министерства здравоохранения Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. ТашкентSYNTHESIS, STRUCTURE AND THERMAL ACTION OF THE COMPLEX COMPOUND OF
CALCIUM NICOTINATE WITH NICOTINAMIDE

Olimjon Azizov

PhD in chemistry, Senior Researcher,
Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent,
Uzbekistan, Tashkent

Aziz Dusmatov

Doctor of Pharmaceutical Sciences, Head of Scientific Department
Agency for the Development of the Pharmaceutical Industry of the Ministry of Health of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты физико-химического исследования комплексного соединения никотината кальция с никотиномидом. Определены состав, индивидуальность, термическое поведение, способы координации молекул никотинамида и никотиновой кислоты в составе координационного соединения никотината кальция с никотиномидом.

ABSTRACT

The article presents the results of a physicochemical study of the complex compound of calcium nicotinate with nicotinamide. The composition, personality, thermal behavior, methods of coordination of nicotinamide and nicotinic acid molecules in the coordination compound of calcium nicotinate with nicotinamide are determined.

Ключевые слова: никотинат кальция, никотиномид, никотиновая кислота, комплексное соединение, синтез, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, термический анализ.

Keywords: calcium nicotinate, nicotinamide, nicotinic acid, complex compound, synthesis, IR spectroscopy, X-ray phase analysis, thermal analysis.

Комплексные соединения находят широкое применение в самых различных областях науки и технологий. Применение координационных соединений в фармацевтической отрасли в течение многих лет является основным научным направлением при создании новых лекарственных препаратов. При этом одной из актуальных проблем современной медицины является лечение болезней сердца, в частности аритмии сердца человека [5; 21-24; 26]. В данной статье приводятся результаты синтеза и анализа нового

комплексного соединения никотината кальция с никотиномидом, которое проявило специфическую активность при аритмии сердца [2; 17].

В процессе выполнения настоящего исследования для синтеза комплексного соединения $\text{Ca}(\text{НК-Н})_2 \cdot 2\text{АНК}$ использовали безводный хлорид кальция, никотиномид и никотиновую кислоту марки «чда» или «хч». Количество металла в синтезированном соединении определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре марки novAA 300 фирмы Analytik

Jena AG (Германия) [15; 20]. Азот определяли по методу Кьельдаля [8], углерод и водород – сжиганием в токе кислорода [11]. Для установления индивидуальности синтезированных комплексных соединений снимались рентгенограммы на рентгеновском дифрактометре «Дрон-2,0» [12]. Для расчета межплоскостных расстояний использовались таблицы [7], а относительная интенсивность линии I/I₁ определялась в процентах от наиболее сильно выраженного рефлекса в максимуме.

ИК-спектры поглощения записывали в области 400-4000 см⁻¹ на ИК-спектрометре Cary 630 FTIR фирмы Agilent Technologies (США).

Термический анализ проводили на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей [25] со скоростью 10 град/мин и навеской 0,1 г при чувствительности гальванометров Т-900, ТГ-100, ДТА-1/10, ДТГ-1/10. Запись проводили при атмосферных условиях с постоянным удалением газовой среды с помощью водоструйного насоса. Держателем служил платиновый тигель диаметром 7 мм без крышки. В качестве эталона использовали Al₂O₃.

Для проведения синтеза комплексного соединения 0,01 моль никотиновую кислоту растворяли в 100 мл 96% этилового спирта, добавляли 30 мл 0,01 М раствора гидроксида натрия, перемешивали 30 мин в магнитной мешалке, после чего добавляли 30 мл 0,05 М раствора хлорида кальция и перемешивали в течение 25-30 мин на водяной бане при температуре 55-60°C. Раствор охлаждали до комнатной температуры, при этом выпадал белый творожистый осадок, который фильтровали через бумажный фильтр «Watman», промывали 3-4 раза по 25 мл этиловым

спиртом, высушивали на воздухе. В результате был получен кристаллический порошок белого цвета, без запаха. Выход составил 95,56%.

Отсутствие ионов хлора в соединении тестировали посредством 0,1 М раствора Ag(NO₃)₂. При этом не наблюдалось появление белого осадка и изменение цвета раствора.

Дериватографический анализ показал, что соединение никотината кальция содержит одну молекулу воды.

Комплекс состава **Ca(C₅H₄NCOO)₂·2NC₅H₄CONH₂** (условное обозначение **Ca(НК-Н)₂2АНК**) синтезирован путем интенсивного перемешивания 0,05 мольмоногидрата никотината кальция с 0,1 моль никотинамида в шаровой мельнице фирмы «Retsch» при комнатной температуре в течение 0,3 часа [1; 4; 9; 10; 13; 16; 18].

Результаты элементного анализа синтезированного координационного соединения **Ca(НК-Н)₂2АНК** имеют следующие значения. Вычислено: Ca – 8,01%; N – 11,19%, C – 57,59%, H – 4,03%. Найдено: Ca – 7,98%; N – 10,89%, C – 57,67%; H – 3,93%.

Индивидуальность синтезированного вещества определяли посредством сравнения межплоскостных расстояний и относительной интенсивности линий никотинамида, молекулы никотиновой кислоты и полученного комплекса на их основе. По результатам исследования показатели нового координационного соединения отличаются от исходных компонентов, следовательно, соединение **Ca(НК-Н)₂2АНК** имеет индивидуальную кристаллическую решетку (рис. 1).

Рисунок 1. 1 – никотинамид; 2 – никотиновая кислота; 3 – никотинат кальция; 4 – комплексное соединение **Ca(НК-Н)₂2АНК**

ИК-спектры поглощения свободной молекулы никотинамида, никотината кальция и их комплексного соединения приведены на рис. 2. Некоторые ко-

лебательные частоты в ИК-спектрах поглощения свободной молекулы никотинамида, никотината кальция и их комплексного соединения приведены в таблице 1.

Рисунок 2. ИК-спектры: 1 – никотиновая кислота; 2 – никотинамид; 3 – моногидрат никотината кальция; 4 – комплексное соединение $\text{Ca}(\text{HK-H})_2 \cdot 2\text{АНК}$

Таблица 1.

Некоторые основные колебательные частоты в см^{-1}

№ №	Название веществ	Полосы							
		-NH ₂	C=O	CH	C=N	CONH ₂	C-O	COOCa O-Ca	-NHкоорд.би- дент.
11.	Никотиновая кислота	-	1700	1415	1593	-	1291	-	-
22.	Никотинамид	3356	1613	1390	1613	1674	1200	-	-
33.	Кальций никотинат	-	1602	703 757	1557	-	1190	1407	-
44.	Комплексное соедине- ние $\text{Ca}(\text{HK-H})_2 \cdot 2\text{АНК}$	3364	1679	757 767	1606	1630	1199	1402	1583 1562 1340 1326

В ИК-спектре поглощения комплексного соединения « $\text{Ca}(\text{HK-H})_2 \cdot 2\text{АНК}$ » обнаружены следующие частоты: 1679 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1630 см^{-1} ($\text{H}_2\text{NC}=\text{O}$), 3364 см^{-1} ($-\text{NH}_2$) и внутриводородные частоты при 3154 см^{-1} ($\text{C}=\text{N}$), 1606 см^{-1} , 1583 см^{-1} и 1562 см^{-1} , соответствующие интенсивным валентным и деформационным

колебаниям, частоты 1402 см^{-1} ($\text{O}-\text{Ca}$), 1340 см^{-1} , 1326 см^{-1} на 1029 см^{-1} соответствуют бидентатной координационной связи HN [3; 6; 19].

На основании спектроскопических данных предложено следующее строение комплекса:

На дериватограмме комплексного соединения $\text{Ca}(\text{HK-H})_2 \cdot 2\text{АНК}$ (рис. 3) наблюдаются шесть эндотермических эффектов при 63°C, 118°C, 150°C, 255°C, 275°C, 745°C и два экзотермических эффекта при 375°C и 570°C. При первом эндотермическом эффекте изменение массы не наблюдалось. Второй и третий эндотермические эффекты в интервале температур 65°-190°C сопровождаются уменьшением массы на 1,72%. Четвертый эндотермический эффект протекает интенсивным разложением образца. Потеря массы в диапазоне температур 190°-262°C по

кривой термогравиметрии составляет 27,59%. Последний эндотермический эффект протекает в области температур 262°-310°C, и убыль массы составляет 19,97%. Первый экзотермический эффект при 375°C протекает в интервале 310-405°C, и уменьшение массы составляет 0,60%. При экзотермическом эффекте при 570°C потеря массы составляет 32,33%. Характер эндотермического эффекта при 745°C соответствует разложению продуктов термолитиза, и в области 600-830°C уменьшение массы составляет 7,58%. Общая потеря массы в диапазоне температур 65-830°C составляет 88,79%.

Рисунок 3. Дериватограмма комплексного соединения $\text{Ca}(\text{HK-H})_2 \cdot 2\text{АНК}$

Впервые синтезировано смешаннолигандное комплексное соединение никотината кальция с никотинамидом состава $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2$. Методами рентгенофазового, дериватографического анализов, колебательной спектроскопии доказаны индивидуальность, способы координации молекул никотинамида и никотинатного фрагмента, изучено термическое поведение соединения.

Заключение. На основании анализа спектроскопических данных установлено, что молекула никотинамида выступает в роли монодентатного лиганда, координируясь через гетероатом азота пиридинового кольца. Анионы никотиновой кислоты координируются бидентатным способом. Исследовано термическое поведение синтезированного комплекса.

Список литературы:

1. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.
2. Беликов В.Г. Специальная фармацевтическая химия. – Пятигорск: «Высшая школа», 1996. – Т. 2. – С. 383.
3. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Изд-во иностр. лит-ы, 1963. – С. 237.
4. Болдырев В.В. О кинетических факторах, определяющих специфику механохимических процессов в неорганических системах // Кинетика и катализ. – 1972. – № 13. – С. 1411-1421.
5. Болезни сердца и сосудов: В 4-х т. / Е.И. Чазов, Г.Г. Арабидзе, Ю.И. Бредикис и др. – М.: Медицина, 1992. – Т. 3. – С. 5-11.
6. Варшавский Ю.С., Комаров Е.В., Суглобов Д.Н. Исследование комплексных соединений методом инфракрасной спектроскопии // Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. – М.-Л., 1964. – С. 124.
7. Гиллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. – М.: Недра, 1966. – Т. 1. – 362 с.
8. Государственная фармакопея СССР. – Изд. 11. Определение азота в органических соединениях. – М.: Медицина, 1987. – Вып. I. – 180 с.
9. Ениколопов Н.С. Твердофазные химические реакции и новые технологии // Успехи химии. – 1991. – Т. 60. – № 3. – С. 586-594.
10. Ибодуллоева М.И. Смешанноамидоникотинатные координационные соединения ряда металлов: Автореф. канд. хим. наук. – Ташкент, 2011. – 12 с.
11. Климова В.А. Основы микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1967. – С. 19.
12. Ковба П.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: МГУ, 1976. – 232 с.
13. Коновалов Л.В., Масленников И.С., Шемякин В.Н. Координационные центры амида никотиновой кислоты (АНК) в комплексах с солями переходных металлов // Журнал неорганической химии. – 1970. – Т. 15. – № 7. – С. 1993-1995.
14. Коротченкова Н.В., Самаренко В.Я. Витамины гетероциклического ряда: строение, свойства, синтез, химическая технология. – СПб.: СПХФА, 2006. – С. 4-13.
15. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. – М.: Высшая школа, 1985. – 413 с.
16. Массалимов И.А. Образование неравновесных состояний вещества при ударных воздействиях // Башкирский химический журнал. – 1998. – Т. 5. – № 1. – С. 55-58.
17. Машковский М.Д. Лекарственные средства: Пособие для врачей: В 2-х т. – М.: ООО «Новая волна», издатель С.Б. Дивов, 2002. – Т. 1. – 452 с.
18. Механохимический синтез пигментов на основе гексацианоферратов (II, III) 3d-элементов / В.К. Половняк, Д.В. Саниева, С.В. Половняк, Р.Я. Дебердеев // Вестник Удмуртского университета. – 2005. – № 8. – С. 111-116.
19. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – С. 268.
20. Agilent in Pharmaceutical Issue 1, Winter 2002 Analysis. P. 102.
21. Class IV agents affect calcium channels and the AV node. K channel blocker; Kulmatycki K.M, Abouchehade K., Sattari S, Jamali F (May 2001). «Drug-disease interactions: reduced beta-adrenergic and potassium channel antagonist activities of sotalol in the presence of acute and chronic inflammatory conditions in the rat». Br. J. Pharmacol. 133 (2): 286–94.
22. Conti J.B., Belardinelli L., Utterback D.B., Curtis A.B. Endogenous adenosine is an antiarrhythmic agent. Circulation. 1995. Vol. 91 (6). P. 1761
23. Lenz T.L., Hilleman D.E. Dofetilide, a New Class III Antiarrhythmic Agent. Department of Cardiology, Creighton University, Omaha, Nebraska. Pharmacotherapy. 2000. Vol. 20 (7). P. 776-786.
24. Milne J.R., Hellestrand K.J., Bexton R.S., Burnett P.J., Debbas N.M., Camm A.J. Class 1 antiarrhythmic drugs--characteristic electrocardiographic differences when assessed by atrial and ventricular pacing. Eur. Heart J. 1984. Vol. 5 (2). P. 99-107.
25. Paulix F., Paulix I., Erdey L. Derivatograph. I. Mittelung Ein automatish registrierender Apparat zur gleichzeitigen Ausguchrund der Differential-ther mogravimetrischen Untersuchungen. UZ. Anal. Chem. 1958. Vol. 160. No. 4. P. 241-250.
26. Trevor A.J., Katzung B.G. Pharmacology. New York: Lange Medical Books/McGraw-Hill, Medical Publishing Division, 2003. P. 43.

СИЛИКАТНЫЕ ИЗДЕЛИЯ НА ОСНОВЕ ИЗВЕСТКОВО-БЕЛИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ МЕСТНЫХ МЕРГЕЛЕЙ РЕСПУБЛИКИ КАРАКАЛПАКСТАН

Бекбосынова Рысгул Жиемуратовна

мл. науч. сотр. Каракалпакского научно-исследовательского института естественных наук,
Каракалпакское отделение Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Нукус
E-mail: bekbosinova76@mail.ru

Туремуратов Шарибай Наурызбаевич

канд. хим. наук Каракалпакского научно-исследовательского института естественных наук,
Каракалпакское отделение Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Нукус

SILICATE PRODUCTS BASED ON LITHUANIAN-WHITE MATERIALS OBTAINED FROM LOCAL MARGELS OF THE REPUBLIC OF KARAKALPAKSTAN

Rysgul Bekbosynova

Junior Researcher, Karakalpak Scientific Research Institute of Natural Sciences
of Karakalpak Branch of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Nukus

Sharibay Turemuratov

Ph.D., in Chemistry, Karakalpak Scientific Research Institute of Natural Sciences
of Karakalpak Branch of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Nukus

АННОТАЦИЯ

В статье рассматриваются химические и физико-механические свойства силикатного кирпича на основе известково-белитовых вяжущих. Представлены результаты исследований, минералогические составы мергеля и температура термообработки известково-белитовых вяжущих (ИБВ). Описана общая технология получения силикатных изделий.

ABSTRACT

The article presents the results of the chemical and physico - mechanical properties of silicate brick based on calcite - whiteite binders. The results of the mineralogical composition of marl and the temperature of the heat treatment of calcareous - calcite binders (IBS) are presented. General thechnology for producing silicate products.

Ключевые слова: кварцевый песок, мергель, известь, цемент, портландцемент, вяжущие, известково-белитовое, автоклав.

Keywords: quartz sand, marl, lime, cement, Portland cement, binders, lime-belite, autoclave.

Силикатными материалами и изделиями называются необожженные материалы и изделия на основе минеральных вяжущих - асбестоцементные, гипсовые, силикатные (на основе извести) и магнезиальные с заполнителями (кварцем, песком, шлаком, опилками и т.д.) области применения их чрезвычайно обширно - от несущих и ограждающих конструкции до отделки зданий и сооружений.

Силикатные изделия получают в результате формирования с последующей автоклавной обработкой смеси извести или других вяжущих веществ на её основе тонкодисперсных кремнеземистых добавок, песка и воды. Общая технология получения силикатных изделий обычно складывается из следующих этапов:

1. Получение сырьевой смеси
2. Прессование изделий
3. Обработка в автоклаве изделий
4. Выдержка готовых изделий.

Изделиями из силикатного бетона принято называть искусственные камни, отформованные из однородных смесей кварцевого песка, вяжущего и воды, которые взяты в строго определенных количествах и обработанные насыщенным водяным паром при давлении не ниже 0,8 МПа. Из силикатного бетона изготавливают различные строительные материалы - кирпич, блоки и панели для наружных и внутренних стен жилых и промышленных зданий, плиты междуэтажных перекрытий, теплоизоляционные и фасадные плиты.

Увеличить объемы выпуска стеновых материалов можно путем широкого вовлечения в сферу производства местного минерального сырья, например местных мергелей.

Для производства автоклавных строительных материалов используют различные вяжущие, в том числе известково-цементные, для получения которых предпочтительно использование портландцемент с максимальным содержанием белита и минимальным – алюминатных и алюмоферритных минералов, что обуславливается спецификой твердения минеральных вяжущих при автоклавной обработке [1, 2].

Из ранее проведенных нами опытов установлено, что оптимальные характеристика автоклавных образцов получаются при использовании известково-белитового вяжущего (ИБВ) путем обжига мелового мергеля при температуре 1000° С [3, с. 471; 4, с. 29-31].

В этой работе в качестве вяжущего автоклавного твердения изучали известково-белитовое вяжущее (ИБВ), которое получали скоростным обжигом мелового мергеля месторождения «Устюрта» Каракалпакстана со следующим минералогическим составом, %: SiO₂ – 20,5; R₂O₃ – 3,87; CaO – 38,65; MgO – 1,34; п.п.п. – 35,46; гидравлическая активность – 116 мг CaO.

Известково-белитовое вяжущее получали на агломерационной машине скоростным обжигом смеси гранулированного мергеля и дробленого твердого топлива (14% массы шихты) марки А III Q p/h = 5200 ккал/кг. Клинкер (CaO_{свод} – 1,1%) измельчали до удельной поверхности Суд=350 м²/кг. Активность использованной в опытах кальциевой извести была 89%.[5, с. 101 - 103; 6, с. 174 - 178].

Образцы (2х2х2 см) формовали методом литья (В/Т-0,35). Режим автоклавной обработки 2+6+2 ч при давлении 0,8 МПа и температуре 174,5°С.

Изучена композиция: ИБВ – кварцевый песок – вода. Определено оптимальное количество песка в смесях: CaO – кварцевый песок – вода, а также ИБВ – кварцевый песок – вода. В системе известь – кварцевый песок – вода количество CaO изменяли от 20

до 35% с интервалом 5%, а в системе ИБВ – кварцевый песок – вода варьировали содержание ИБВ от 70 до 85% с интервалом 5%.

Образцы, изготовленные с 25% кальциевой извести и 75% молотого кварцевого песка, показали максимальную прочность-11,8 МПа. В смесях ИБВ – кварцевый песок – вода самую высокую прочность – 12,9 МПа имели образцы, в которых было 80% ИБВ и 20% кварцевого песка.

В системе ИБВ – CaO – кварц – вода содержание CaO изменяли от 10 до 60% с интервалом 10%. Количество кварцевого песка рассчитано из ранее установленных составов в системах ИБВ – кварцевый песок и CaO – кварцевый песок. Максимальную прочность – 12,4 МПа обнаружили образцы известково-белитового вяжущего (80% ИБВ+20% извести) с оптимальным количеством кварцевого песка – 46%. Установлено оптимальное содержание песка в других смесях ИБВ. Плотность образцов колебалась в пределах 1500-1700 кг/м³.

Таким образом, исследования ИБВ в гидротермальных условиях показывают, что автоклавная обработка способствует повышению прочности из-за интенсификации процессов образования гидросоединений. В условиях завода строительных материалов на основе ИБВ, полученных термообработкой при 1000° С и с выдержкой 90 минут мергелей месторождения Устюрта и кварцевого песка Нукусского месторождения была выпущена опытно-промышленная партия силикатного кирпича.

После перемешивания ИБВ с песком смесь загружали в формовочную машину СМС-152 и запаривали в тупиковом автоклаве АТ 2х17 при давлении 0,8 МПа. Продолжительность цикла составляла 11 часов.

Через 10 часов после извлечения, образцы кирпича испытывали на изгиб и сжатие на гидравлическом прессе ЗИМ-П-125. [7, с. 223-225; 8, с. 67-74].

Определены физико-механические свойства силикатного кирпича по ГОСТу 379-95, результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Результаты исследований физико-механических свойств силикатного кирпича на основе ИБВ

№	Состав смеси, %			водо- поглоще- ние %	объемная масса	предел прочности, МПа	
	ИБВ	песок	вода			на изгиб	на сжатие
1	0	90	8	11,3	1738	3,12	11,3
2	0	90	7,6	11,5	1743	3,90	11,6
3	5	85	8	12,2	1750	4,30	12,4
4	5	85	7,9	11,9	1747	4,46	12,8
5	0	80	7,7	13,5	1656	4,12	12,7
6	0	80	7,5	10,5	1678	4,30	12,9

Согласно ГОСТу 379-95 испытанные на сжатие образцы кирпича соответствуют марке 100-125. Плотность образцов колебалась в пределах 1500–1700 кг/м³.

Следует отметить, что выпущенный силикатный кирпич является одним из видов изделий на основе

ИБВ, т.к. на его основе можно получать и другие силикатные изделия (блоки, ячеистый бетон и др.) не уступающие по своим свойствам изделиям, полученных на основе других вяжущих.

Обобщая результаты исследования, можно сделать вывод, что известково-белитовые материалы на

основе местных меловых мергелей, в частности месторождения «Устюрта» Каракалпакстана, представляют собой эффективное вяжущее для изготовления

высокопрочных силикатных изделий автоклавного твердения.

Список литературы:

1. Воробьев Х.С. Вяжущие материалы для автоклавных изделий. – М: Стройиздат, 1972.
2. Каминскас А.Ю., Саснаускас В.К., Урбонас Л.А. Исследование свойств известково-белитового и белитового вяжущего // (Сб. трудов республиканской конференции / КПИ). –Каунас, 1986.
3. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов / Высшая школа, 1980. – 471 с.
4. Блюмен Л.М., Бутт Ю.М., Воробьев Х.С., Крупин А.А., Образование и свойства известково – белитовых вяжущего // Строит. Материалы, -1965 №8. - С. 29-31.
5. Ю.М. Бутт, Г.Н. Дудеров, М.А. Матвеев, Общая технология силикатов / М:-Стройиздат, 1972.- С 101-103.
6. Исхаков Р.С., Виноградов Б.Н. Гидравлическая известь из мергелистых известняков для ячеистых бетонов / В сб. «Вяжущие материалы Сибири и Дальнего Востока». Новосибирск: Наука,- 1970. - С. 174-178.
7. Туремуратов Ш.Н., Нурымбетов Б.Ч., Адылов Д.К. Синтез и исследования известково-белитового вяжущего на основе мергеля Акбурлинского месторождения // Наука и образование Южного Казахстана. - Чимкент. – 2000. -№11. - С. 223-225.
8. Туремуратов Ш.Н. Влияние гидротермальной обработки на физико-механические свойства известково-белитовых вяжущих веществ // Вестник Каракалпакского Отделения АН РУз, №4, 2011 г. – С. 67-74.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ОЧИСТКИ ПЛАСТОВЫХ ВОД ГАЗОПРОМЫСЛОВ УЗБЕКИСТАНА ОТ СЕРОВОДОРОДА

Шамсиев Шермат Джуракулович

соискатель Института общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: vpguro@gmail.ru

Юсупов Фарход Махкамович

заведующий лабораторией «Химическая технология»,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: f.yusupov@yandex.ru

Гуро Виталий Павлович

заведующий лабораторией «Металлургические процессы и материалы»,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: vpguro@gmail.r

TECHNOLOGICAL SOLUTIONS FOR UZBEKISTAN GAS FIELDS' RESERVOIR WATERS CLEANING FROM HYDROGEN SULFIDE

Shermat D. Shamsiev

PhD degree seeker
Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Farhod M. Yusupov

Head of the Chemical Technology Laboratory
Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent

Vitaliy P. Guro

Head of the Lab of Metallurgical Processes and Materials,
Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Пластовые воды газопромислов содержат сероводород, коррозионно-агрессивный в отношении металлического оборудования промыслов. Разработаны технологические приемы нейтрализации и извлечения его из этих вод. Они успешно опробованы в производственных условиях, реализуется метод электрохимической нейтрализации сероводорода.

Цель: разработать технологию реагентно-электрохимической обработки кислых пластовых вод газопромислов.

В качестве объекта выбрана пластовая вода месторождения «Уртабулок-Самонтепа» ООО «Мубарекнефтегаз». Контролировали концентрацию сероводорода, электрохимические измерения проводили на потенциостате ПИ-50-1. Изготовлена пилотная установка электролизера и отстойника.

Разработан регламент процесса реагентно-электрохимической обработки кислых пластовых вод газопромислов, приводящего к очистке вод от сероводорода. Выявлены кинетические закономерности нейтрализации и окисления сероводорода в растворе. Выбран материал анода – углеродистая сталь, растворение которой генерирует ионы железа Fe (II), Fe(III). Разработана технология очистки вод от сероводорода. Выполнен расчет производительности электролизной пилотной установки на Мубарекском газоперерабатывающем заводе. Производится ее монтаж.

ABSTRACT

The produced water of the gas fields contains hydrogen sulfide, which is corrosive to metal equipment in the fields. Technological methods have been developed for neutralizing and extracting it from these waters. They have been successfully tested under production conditions, and a method of electrochemical neutralization of hydrogen sulfide is being implemented.

Purpose: to develop a technology for reagent-electrochemical treatment of acidic underground water of gas fields.

The reservoir water of the Urtabulok-Samontepa field of Mubarekneftegaz LLC was selected as the object. The concentration of hydrogen sulfide was controlled, electrochemical measurements were performed on a PI-50-1 potentiostat. A pilot installation of the electrolyzer and sump was made.

The rules for the process of reagent-electrochemical treatment of acid formation water of gas fields, leading to the purification of water from hydrogen sulfide, have been developed. The kinetic laws of neutralization and oxidation of hydrogen sulfide in solution are revealed. The anode material was chosen - carbon steel, the dissolution of which generates iron Fe (II), Fe(III). The technology of water purification from hydrogen sulfide has been developed. The calculation of the productivity of the electrolysis pilot plant at the Mubarek gas processing plant was performed. It is being installed.

Ключевые слова: сероводород, ионы Fe(II), Fe(III), уголь, кислород воздуха.

Keywords: hydrogen sulfide, Fe (II), Fe (III) ions, coal, air oxygen.

Введение

Очистка сероводородных вод и вовлечение их в оборот являются проблемой рационального природопользования. В мире они используются как для питьевых, так и технологических целей. Нейтрализация сероводорода (СВ) в сетях подготовки, утилизации пластовых вод систем ППД и при сбросе их в поглощающие горизонты газопромыслов важна в связи с их коррозионной агрессивностью. Выбор метода определяется эффективностью удаления СВ, его стоимостью, условиями промыслов [1]. К преимуществам реагентных технологий, например, применения Десульфон СНПХ-1200 [2], перманганата калия [3], комплексной соли Fe(III) EDTA [4] относят низкие эксплуатационные затраты. Другой подход – адсорбция СВ на цеолитах, демонстрирует высокую эффективность, однако имеются трудности с регенерацией [5]. Кроме того целесообразно, наряду с очисткой от СВ, получать и товарную серу [6]. Интерес привлекают адсорбенты СВ на основе активированного угля (АУ) [7]. Так, исследован механизм адсорбции СВ на активированном угле (АК): удаление СВ протекает с окислением СВ [8]. Изучено влияние пропитки АУ реагентами на адсорбцию СВ [9]. Показано, что модифицированные таким образом АУ более эффективны [10]. Из реагентов для этой технологии рекомендована смесь оксидов Zn и Cu [11], исследован их синергетический эффект [12]. Предложено модифицировать и другие адсорбенты: алюмосиликат [13], графит [14] путем пропитки их соединениями меди.

Цель исследования: разработать технологию реагентно-электрохимической обработки кислых пластовых вод газопромыслов. Задачи исследования:

- тестирование способа нейтрализации СВ Fe(II)-, Fe(III)-ионами;
- разработка соответствующей установки реализации способа;
- проведение опытно-промышленного испытания процесса.

Объекты и методы исследования. Объект - пластовая вода месторождения «Уртабулок-Самонтепа» ООО «Мубарекнефтегаз», состава, мг/дм³: Na⁺ 4965; Ca²⁺ 880; сульфат-ионы 272,4; сульфид-ионы 2215;

жесткость 59,5 мг-экв/дм³. Анализ проводился по стандартным методикам, электрохимические измерения - на потенциостате ПИ-50-1. Нейтрализацию СВ оценивали реакцией с ацетатом кадмия – по образованию желтого сульфида кадмия. Использована электролизная установка на Мубарекском газоперерабатывающем заводе.

Результаты и их обсуждение

Нейтрализацию сульфид-ионов осуществляли в прямоточном электролизере и отстойнике взаимодействием их с генерированными на аноде электролизера Fe³⁺ или Fe²⁺-ионами (рис. 1).

Рисунок 1. Электролизер для нейтрализации СВ анодно-генерированными Fe²⁺ или Fe³⁺-ионами.

Обозначение: 1 – катоды; 2 – аноды в перфорированной корзине; 3 – железные стружки; 4 – штуцер для ввода СВ воды; 5 – штуцер для отвода очищенной от СВ воды

Корпус электролизера изготовлен из винилпласта толщиной 10-20 мм. В ванну погружены 2 катода и 2 анода, изготовленные из углеродистой стали. На аноды подается потенциал «плюс», анод подвергается растворению в соответствии с протекающими электрохимическими процессами (1-2):

Аноды расположены между катодами – в перфорированной пластиковой корзине, пространство между ними заполнено стальной стружкой (не обязательно): она способствует увеличению концентрации ионов Fe^{3+} за счет собственной коррозии. В перфорированную анодную корзину подается сероводородная (СВ) вода, проходит сквозь нее и поступает в реактор-отстойник. А из него, осветленная, идет потребителю, а шлам из сульфидов железа – на утилизацию (например, в Бекбадский металлургический завод).

При взаимодействии сероводорода с Fe(III) - ионами идет реакция:

которая является необратимой ввиду низких значений произведения растворимости (ПР):

$$\text{ПР FeS} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 10^{-22} \quad (4)$$

При взаимодействии сероводорода с Fe(II) - ионами идет реакция:

Видно, что в реакции (3) 2 эквивалента железа связывают 3 эквивалента сульфидной серы; а в реакции (5) – 1 эквивалент железа связывает 1 эквивалент серы, что делает реакцию (3) экономически более выгодной, чем (5), т.к. она позволяет нейтрализовать в 1,5 раза большее количество сероводорода. Способствует переводу

ионов Fe^{2+} в Fe^{3+} барботирование воздуха в отстойнике (рис. 2).

Эффективность нейтрализации СВ в воде зависит от: концентрации его в ней, скорости водяного потока, поступающего в электролизную ванну и отстойник; межэлектродного расстояния в электролизере; плотности тока.

Режимы предложены следующие.

Рисунок 2. Схема устройства отстойника очистки воды от СВ анодно-генерированными Fe^{2+} или Fe^{3+} - ионами

1) Расчет межэлектродного расстояния (анод-катод)

Оценена роль межэлектродного расстояния в нейтрализации СВ (табл. 1).

Таблица 1.

Влияние межэлектродного расстояния на остаточную концентрацию СВ в воде (исх. 120 мг/л)

Межэлектродное расстояние, мм	Плотность тока, А/см ²	Напряжение, Вольт	Скорость подачи воды, л /час	Остаточная концентрация сероводорода, мг/л
87	0,18	20,0	20,2	10,0
78	0,18	16,0	20,2	6,0
69	0,18	14,0	20,2	2,0
62	0,18	13,0	20,2	нет
46	0,18	10,0	20,2	нет
32	0,18	8,0	20,2	нет

Анализ данных табл. 1 показывает, что при межэлектродном расстоянии менее 60 мм, наблюдается полная нейтрализация сероводорода с одновременным падением напряжения на клеммах электролизера.

2) Железная стружка: влияние ее на нейтрализацию сероводорода

Оценена роль присутствия отхода – железной стружки в межэлектродном пространстве электролизера при нейтрализации СВ (исх 120 мг/л) (табл. 2).

Как видно из табл. 2, она позитивна: коррозионно-генерированные ионы Fe^{2+} в Fe^{3+} повышают эффективность нейтрализации СВ в воде.

Таблица 2.

Влияние отношения массы стружки к массе анода на остаточную концентрацию СВ в воде

Отношение массы стружки к массе анода	Плотность тока, А/см ²	Напряжение, Вольт	Скорость подачи воды, л/час	Остаточная концентрация сероводорода, мг/л
0,0	0,18	9,5	26,2	нет
0,1	0,18	9,3	26,2	нет
0,2	0,18	8,4	26,2	нет
0,3	0,18	8,6	26,2	нет
0,4	0,18	8,3	26,2	нет
0,5	0,18	8,5	26,2	нет
0,5	0,18	8,7	33,2	нет
0,8	0,18	8,9	33,2	нет
0,8	0,18	8,7	40,4	следы
0,5	0,18	8,9	40,4	следы
0,3	0,09	6,7	33,2	нет
0,8	0,09	6,7	33,2	нет
0,5	0,09	6,8	40,4	8,3

3) Напряжение на клеммах электродов - 12 В.

Содержание СВ контролировалось на выходе водного потока из электролизера йодометрическим методом после отделения сульфида железа. Напряжение 12 В было достаточным для осуществления электродных реакций (1) и (2).

4) Расчеты производительности и затрат

Оптимальное содержание сероводорода в обрабатываемой в электролизере воде 40-100 мг/л. Исходя из этой концентрации, сделан следующий расчет пилотной установки производительностью 150 м³ воды в сутки. При рабочей площади электродов лабораторной установка 19 см·12 см = 228 см², пропускается водяной поток со скоростью 80 л/ч. Следовательно, на единицу площади приходится:

$$S_1 = \frac{80 \text{ л/ч}}{228 \text{ см}^2} = 0,35 \text{ л/ч·см}^2 \quad (4)$$

При работе скважины производительностью 150 м³ в сутки (в Мубарекском газоперерабатывающем заводе скорость потока воды пилотной установки: 86,4 м³ в сут, так что расчет - с запасом), расход воды (V) в 1 ч составляет:

$$V = \frac{150000 \text{ л/ч}}{24 \text{ ч}} = 6250 \text{ л} \quad (5)$$

Площадь электрода (S), необходимая для нейтрализации воды, равна:

$$S = \frac{V}{S_1} = \frac{6250 \text{ л/ч}}{0,35 \frac{\text{л}}{\text{ч·см}^2}} = 18000 \text{ см}^2 \approx 2 \text{ м}^2 \quad (6)$$

Таким образом, для установки растворимого анода, размером 1 м² x 1 м² = 1 м², необходимо 2 электрода

$$\eta = \frac{S}{S_2} = \frac{2 \text{ м}^2}{1 \text{ м}^2} = 2 \quad (7)$$

Общее число электродов с площадью 1 м² составит 2 катода и 2 анода, т.е. всего 4 электрода. Размер электролизера определяется, исходя из параметров электродов и межэлектродного расстояния.

Ширина электролизера (l) определяется из формулы.

$$l = 4l_1 + 2l_2 + l_3 \quad (8)$$

где l_1 - толщина электрода, 0,5 см;

l_2 - межэлектродное расстояние - 10 см;

l_3 - толщина перегородки - 0,5 см.

$$l = 4 \cdot 0,5 \cdot 2 + 10 + 0,5 = 22,5 \text{ см} \quad (9)$$

Рабочий объем (V) электролизера составит:

$$V_{эл} = 1 \cdot 1 \text{ м} \cdot 0,23 \text{ м} = 0,23 \text{ м}^3 \quad (10)$$

Ток (J), подаваемый на электролизер, при максимальной плотности тока:

$i_s = 0,2 \text{ А/см}^2$, будет равен:

$$J = S \cdot i_s = 18000 \text{ см}^2 \cdot 0,2 \text{ А/см}^2 = 3600 \text{ А} \quad (11)$$

Мощность установки (W), при напряжении (V) на электродах V=10 В, и времени (τ) 1 час, составит: $W = J \cdot V \cdot \tau = 3600 \text{ А} \cdot 10 \text{ В} \cdot 1 \text{ час} = 36 \text{ кВт}$.

Расход железа определится из уравнения:

На 1 тонну очищенной от СВ воды, расход железа на нейтрализацию СВ при его исходной концентрации 100 мг/л, составит

1 Моль (56 г) железа нейтрализует 1,5 Моля (48 г) СВ (худший вариант).

X (Fe) - 0,1 г x 1000 л

X=(56x0,1)x1000/1,5x48 =120 г/тонну воды

А на 150 тонн уйдет 120x150 = 1,8 кг железа.

Выводы: Выполнены расчеты производительности электролизной установки на Мубарекском газоперерабатывающем заводе. Производится ее монтаж. Принцип ее работы следующий. Пластовые и кислые воды месторождения поступают в проточный электролизер, где происходит в результате протекающих

электрохимических процессов образование суспензии частиц сульфида железа, осаждающихся в виде шлама на дне отстойника, с последующим разделением на очищенную от СВ воду и шлам сульфида железа. Шлам вытесняется через трубу гидростатическим давлением. Он пригоден в качестве сырья для металлургического комбината.

Список литературы:

1. Omar A. H., Ramesh K., Goma A.M. Ali etc. Hydrogen sulfide emission sources, regulations, and removal techniques: a review/ Rev. Chem. Eng. 2017; Received February 1, 2017; accepted August 10, 2017. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0004>.
2. Богатырев Т.С. Разработка технологии применения эффективных реагентов для очистки нефти от сероводорода // Дисс....канд.тех.наук: 05.17.07. - Астрахань, 2014. - 168 с.
3. Edwards S., Alharthi R., Ghaly A.E. Removal of Hydrogen Sulphide from Water // American Journal of Environmental Sciences. - 2011, 7 (4). - P. 295-305.
4. Saelee R., Bunyakan C. Degradation Kinetics of Fe-EDTA in Hydrogen Sulfide Removal Process // International Scholarly Research Network ISRN Chemical Engineering, V. 2012, Article ID 740429, 8 pages doi:10.5402/2012/740429
5. Илибаев Р.С. Сушка и очистка природного газа от примесей сероводорода и углекислого газа на обменных формах гранулированных цеолитов А и Х без связующих веществ // Дисс....канд.тех.наук: 05.17.07.- Уфа, 2012. - 128 с.
6. Крячков А.А. Технология подготовки газового конденсата // Нефть Газ Промышленность. - 2005. - №6. - С.46-48.
7. Teresa J. Badosz. On the Adsorption / Oxidation of Hydrogen Sulfide on Activated Carbons at Ambient Temperatures // Journal of Colloid and Interface Science 246, 1-20, doi:10.1006/jcis.2001.7952, <http://www.idealibrary.com>
8. Le Leuch L. M., Subrenat A., Le Cloirec P. Hydrogen Sulfide Adsorption and Oxidation onto Activated Carbon Cloths: Applications to Odorous Gaseous Emission Treatments // Langmuir.- 2003. - #19(26), 10869-10877. doi:10.1021/la035163q
9. Yonghou Xiaoa, Shudong Wang, Diyong Wua, Quan Yuana. Experimental and simulation study of hydrogen sulfide adsorption on impregnated activated carbon under anaerobic conditions // Journal of Hazardous Materials. -2008. - Vol.153. - P. 1193-1200. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.081.
10. Russamee Sithikhankaewa, Somrudee Predapitakkunb, Ratanawan (Wibulswas) etc. Comparative Study of Hydrogen Sulfide Adsorption by using Alkaline Impregnated Activated Carbons for Hot Fuel Gas Purification // 9th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium. Energy Procedia 9 (2011) 15 - 24 doi:10.1016/j.egypro.2011.09.003
11. Balsamo M., Cimino S., de Falco G., Ertoa A., Lisi L. ZnO-CuO supported on activated carbon for H₂S removal at room temperature / Chemical Engineering Journal, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.085> 1385-8947
12. De Falco G., Montagnaro F, Balsamo M., etc. Synergic effect of Zn and Cu oxides dispersed on activated carbon during reactive adsorption of H₂S at room temperature // Microporous and Mesoporous Materials. -2017. doi: 10.1016/j.micromeso.2017.08.025.
13. Hamon L., Serre C., Devic T., etc. Comparative Study of Hydrogen Sulfide Adsorption in the MIL-53(Al, Cr, Fe), MIL-47(V), MIL-100(Cr), and MIL-101 (Cr) Metal-Organic Frameworks at Room Temperature // Journal of the American Chemical Society 131(25):8775-7, DOI:10.1021/ja901587t
14. Petit C., Mendoza B, Badosz T.J. Hydrogen Sulfide Adsorption on MOFs and MOF/Graphite Oxide Composites // Chem Phys Chem. - 2010. - # 11. - P. 3678-3684/ DOI: 10.1002/cphc.201000689.

ТОПОКИНЕТИКА ПРОЦЕССА ДЕКАРБОНИЗАЦИИ КАРБОНАТНОГО КОМПОНЕНТА В СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ФЛОТООТХОДОВ

Нимчик Алексей Григорьевич

канд. хим. наук, докторант, Институт общей и неорганической химии
Академии Наук Республики Узбекистан, лаборатория Химия силикатов,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: Nimchik64@gmail.com

Усманов Хикматулла Лутфулаевич

канд. техн. наук, ст. науч. сотр., Институт общей и неорганической химии
Академии Наук Республики Узбекистан, лаборатория Химия силикатов,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: xikmatulusmanov49@mail.ru

Кадирова Зулейха Раимовна

д-р хим. наук, профессор, Институт общей и неорганической химии
Академии Наук Республики Узбекистан, лаборатория Химия силикатов,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: kad.zulayho@mail.ru

TOPOKINETICS OF THE PROCESS OF DECARBONIZATION OF THE CARBONATE COMPO- NENT IN SILICATE SYSTEMS BASED ON SILICA-CONTAINING FLEET WASTE

Alexey Nimchik

Cand. Chem. sciences, doctoral candidate, Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Laboratory of Silicate Chemistry,
Uzbekistan, Tashkent

Hikmatulla Usmanov

Cand. tech. sciences, p. n c, Institute of General and Inorganic Chemistry,
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Laboratory of Silicate Chemistry,
Uzbekistan, Tashkent

Zuleikha Kadirova

dr. Chem. sciences, professor, Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Laboratory of Silicate Chemistry,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В работе представлены результаты исследования влияния кремнеземсодержащих хвостов флотации свинцовой, медной, флюоритообогащительных фабрик (СОФ, МОФ, ФОФ) Алмалыкского ГМК на процесс декарбонизации известняка в сырьевой смеси для получения портландцементного клинкера методом математического моделирования. Установлена многостадийность процесса; на начальной стадии он подчиняется уравнению Колмогорова-Ерофеева, отражающему зарождение новой фазы, а при окончании процесса декарбонизации, когда реакции смещаются в диффузионную область - уравнение Яндера.

ABSTRACT

The paper presents the results of a study of the effect of silica-containing flotation tails of lead, copper, fluorine-dressing factories (SOF, MOF, FOF) of Almalyk mining and metallurgical complex on the process of limestone decarbonization in a raw material mixture to obtain Portland cement clinker by mathematical modeling. The multi-stage process has been established; at the initial stage, it obeys the Kolmogorov-Erofeev equation, which reflects the nucleation of a new phase, and at the end of the decarbonization process, when the reactions are shifted to the diffusion region, the Yander equation.

Ключевые слова: Флотоотходы, декарбонизация, твердофазовые реакции, топокинетические уравнения, портландцемент.

Keywords: Flotation waste, decarbonization, solid phase reactions, topokinetic equations, Portland cement.

Введение

Известно, что на процессы образования минералов цементного клинкера, большое влияние оказывают твердофазные превращения и взаимодействия протекающие при обжиге портландцементной сырьевой шихты. Не маловажным фактором в технологии производства портландцементного клинкера является влияние химического и минералогического состава применяемого алюмосиликатного компонента на механизм и кинетику декарбонизации основной составляющей цементной сырьевой смеси - известняка. В работах [1-6] изучены особенности условий образования твердых фаз и отличия кинетики диссоциации CaCO_3 протекающие при взаимодействии карбоната кальция с разнообразными оксидами, силикатами и алюмосиликатами, которые имеют важное значение в технологии производства силикатных материалов.

Недостаточно изучены механизм и кинетика твердофазных процессов, в частности декарбонизация, происходящие в смесях карбоната кальция с различными отходами горнометаллургических производств являющихся перспективным сырьем при получении портландцементного клинкера. В тоже время эти отходы отличаются химическим составом и содержанием различных примесей, несомненно влияющих на кинетику и механизм декарбонизации карбонатного компонента.

Цель исследования

Отходы флотации обогащения свинцовых, медных и флюоритовых руд одноименных обогатительных фабрик флагмана горнодобывающей отрасли Узбекистана, Алмалыкского горнометаллургического комбината, стали объектом наших исследований. Использование этих отходов в качестве минеральной добавки к портландцементному клинкеру посвящены работы узбекских ученых [7-9]. Влияние же этих отходов на твердофазные превращения и декарбонизацию карбонатного компонента при синтезе портландцементного клинкера изучены в малой степени, хотя они важны для получения цемента с высокими физико-механическими характеристиками. Установление применимости топокинетических уравнений,

описывающих термическое разложение твердых веществ, идущее через возникновение и рост зародышевых центров новой твердой фазы, являлось нашей главной задачей.

Материалы и методы исследований

Экспериментальные результаты исследования кинетики декарбонизации в сырьевых смесях рассматривались с точки зрения применимости существующих топокинетических уравнений, описывающих процессы, происходящие при твердофазном синтезе. С этой целью применены важнейшие уравнения, описывающие возможные элементарные физико-химические процессы, происходящие при обжиге в твердой фазе сырьевых смесей портландцементного клинкера. Известно, что скорость декарбонизации в шихте зависит от способа обжига и минералогического состава флотоотходов. Для исследования кинетики твердофазных реакций возможны два способа постановки эксперимента: в изотермических и политермических условиях. Так как каждый из них имеет свои преимущества и недостатки, то целесообразно применять их параллельно.

Для исследования кинетики и механизма реакции твердых веществ применяют следующие методы: исследование состава конечных продуктов реакций, установление природы промежуточных продуктов, исследование кинетических закономерностей и выражение их с помощью математических формул, выведенных на основе определенных теоретических представлений.

Основными для определения количества прореагировавшего вещества физико-химическими методами являются: этилово-глицератный метод основанный на титровании прореагировавшего вещества и адсорбционный метод определения количества уловленного углекислого газа.

Исходные сырьевые смеси с соотношением $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 3 : 1$, были приготовлены из предварительно измельченных флотоационных отходов СОФ, МОФ, ФОФ и известняка Шавазсайского месторождения до тонины помола с прохождением через сито № 008. Расчетный химический состав сырьевых и полученных клинкеров приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Химический состав сырьевых смесей и клинкеров на основе флотоотходов СОФ, МОФ, ФОФ

Состав	Оксидный состав							ППП	
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	R_2O		
Сырьевая смесь с СОФ	13,95	3,36	1,93	42,79	2,51	1,53	0,83	33,13	100
Клинкер на основе СОФ	20,88	4,99	2,87	63,97	3,74	2,31	1,24	-	100
Сырьевая смесь с МОФ	13,80	2,96	1,91	43,36	0,34	1,28	1,28	35,23	100
Клинкер на основе МОФ	21,31	4,57	2,95	66,95	0,53	1,98	1,75	-	100
Сырьевая смесь с ФОФ	14,80	1,36	0,50	45,72	0,36	0,22	0,51	36,54	100
Клинкер на основе ФОФ	23,38	2,16	0,79	72,23	0,57	0,35	0,87	-	100

Результаты исследований

После обжига тонкодисперсного порошка рассчитаны весовые количества прореагировавшего вещества, значения которых приведены в таблице 2.

Для таблицы взяты экспериментальные данные полученные при обжиге 800 °С. По известной методике проведено улавливание в процессе разложения углекислого газа и обработка полученных данных позволила определить наиболее оптимальное уравнение для описания кинетики декарбонизации.

Таблица 2.

Кинетические параметры декарбонизации известняка в сырьевых смесях с флотоотходами при CaO: SiO₂ = 3 : 1 в изотермических условиях обжига, при T_{обж.} 800°C

Сырьевая смесь с флотоотхлом	Время обжига, минут	Содержание условного CO ₂ , мг	Количество, Gco в долях от 1.
СОФ	1	4,41	0,159
	2	12,76	0,402
	2,5	17,93	0,559
	3	22,97	0,715
	3,5	26,16	0,806
МОФ	1	5,56	0,165
	2	16,76	0,491
	2,5	18,03	0,587
	3	23,23	0,738
	3,5	27,73	0,845
ФОФ	1	5,32	0,162
	2	14,31	0,481
	2,5	17,83	0,571
	3	23,02	0,760
	3,5	27,08	0,838

В случае изотермического метода тонкодисперсную смесь реагентов вводят в печь, предварительно нагретую до температуры изотермической выдержки. Установлено, что константа скорости декарбонизации при такой термообработке варьирует $3,27 \times 10^{-1}$ (для смеси с СОФ) до $5,60 \times 10^{-1}$ (МОФ) при

T_{обж.} 800°C, а при обжиге в политермических условиях константа скорости в смесях с флотоотходами СОФ, МОФ, ФОФ изменялась в пределах $3,30 \times 10^{-3}$ (для МОФ) - $7,11 \times 10^{-3}$ (для ФОФ) при T_{обж.} 800 °С, (табл. 3).

Таблица 3.

Кинетика декарбонизации известняка в сырьевых смесях с флотоотходами СОФ, МОФ и ФОФ в поли и изотермических условиях обжига

Сырьевая смесь с флотоотходом %	CaCO ₃ %	[K] скорости реакции	Дисперсия реакции	Уравнение
СОФ 26 МОФ 18 ФОФ 14		Изотермические условия (T _{обж.} 750 °С) 74 $4,25 \times 10^{-2}$ 4,073 $\times 10^{-3}$ 82 $4,30 \times 10^{-2}$ 1,894 $\times 10^{-3}$ 86 $6,80 \times 10^{-2}$ 4,407 $\times 10^{-3}$		Колмогорова-Ерофеева
СОФ 26 МОФ 18 ФОФ 14		Изотермические условия (T _{обж.} 800°C) 74 $3,27 \times 10^{-1}$ 1,101 $\times 10^{-1}$ 82 $5,62 \times 10^{-1}$ 3,189 $\times 10^{-1}$ 86 $4,81 \times 10^{-1}$ 2,307 $\times 10^{-1}$		Яндера
СОФ 26 МОФ 18 ФОФ 14		Политермические условия (T _{обж.} 800°C) 74 $6,86 \times 10^{-3}$ 3,559 $\times 10^{-6}$ 82 $2,31 \times 10^{-3}$ 4,499 $\times 10^{-7}$ 86 $7,11 \times 10^{-3}$ 1,123 $\times 10^{-6}$		Яндера

Оказалось, что в политермических условиях обжига процесс лучше всего описывается уравнением Яндера $K\tau = 1 + (1-G)^{2/3} - 2(1-G)^{1/3}$, характеризующим диффузионную модель процесса, когда скорость большинства реакций между твердыми веществами

ограничивается диффузией реагента через слой продуктов реакции.

При сравнении констант, характеризующих скорость декарбонизации, установлено, что в порошко-

образных смесях при изотермическом способе обжига она на два порядка выше относительно варианта для плотно заформованных смесей, обожженных в политермических условиях. Полученные результаты объясняются тем, что тонкодисперсные смеси в изотермических условиях обжига помещаются в уже нагретую до заданной температуры печь, что облегчает распад ионов CO_3^{2-} и удаление CO_2 и O^{2-} на расстояния, не допускающие рекомбинации. При этом исключаются процессы, замедляющие скорость распада кристаллов CaCO_3 , протекающие в плотных образцах в политермических условиях. Смесей, обожженных при $T_{\text{обж}} 750^\circ\text{C}$, в изотермических условиях описываются уравнением Колмогорова-Ерофеева $G=1-I^{\text{ктп}}$, характеризующим образование зародышей новых фаз в дефектных местах кристаллов CaCO_3 . Весь процесс декарбонизации известняка в сырьевых смесях с флотоотходами СОФ, МОФ и ФОФ при $700\text{--}850^\circ\text{C}$ характеризуется ступенчатостью физических процессов, протекающих при расщеплении кристаллов CaCO_3 . С повышением тем-

пературы процесс реакций переходит в фазу диффузии ионов через слой образовавшихся продуктов реакции, описываемый уравнением Яндера.

Так как в обычных условиях обжига кинетика процесса определяется обычно не одним фактором, а несколькими, такими как химическая реакция и диффузия, возгонка и диффузия и т. д., то вполне объяснимо, что наряду с уравнением Яндера оптимальные кинетические параметры при температуре обжига 800°C принадлежат уравнению Гинстлинга для переходной области. Это подтверждает физический смысл твердофазовых превращений при данной температуре, когда с течением времени образовавшиеся зародыши CaO образуют слой, и дальнейший процесс идет и контролируется собственно диффузией CaO^{+2} и O^{2-} к граням зародышей.

Сделанные выводы подтверждаются построением кинетических кривых процесса декарбонизации, где наилучшая линейаризация при $T_{\text{обж}} 750^\circ\text{C}$ описывается уравнением Колмогорова-Ерофеева (рисунок 1) а при $T_{\text{обж}} 800^\circ\text{C}$ уравнением Яндера (рисунок 2).

Рисунок 1. Кинетические кривые описываемые уравнением Колмогорова-Ерофеева при $T_{\text{обж}} - 750^\circ\text{C}$ для смесей: 1-СОФ, 2-МОФ, 3-ФОФ

Показано, что кинетика процесса в большой мере зависит от минералогического состава исследуемых флотоотходов. Присутствие CaF_2 ускоряет реакцию в твердой фазе за счет известного каталитического влияния и образования новых минеральных фаз, поэтому константа скорости декарбонизации максимальна для сырьевой шихты с флотоотходом ФОФ. Установлено, что CaF активен как минерализатор при относительно низких температурах, так при $T_{\text{обж}} 700\text{--}800^\circ\text{C}$ скорость декарбонизации известняка в шихте с ФОФ почти в два раза выше чем с другими флотоотходами, но при повышении температуры обжига до 900°C константы скорости становятся одинаковыми.

Выводы.

Исследованием процесса декарбонизации в двухкомпонентных смесях с флотоотходами в изотермических и политермических условиях обжига в темпе-

Рисунок 2. Кинетические кривые описываемые уравнением Яндера при $T_{\text{обж}} - 800^\circ\text{C}$ для смесей с: 1-СОФ, 2-МОФ, 3-ФОФ

ратурном интервале $700\text{--}800^\circ\text{C}$ с помощью математической обработки данных, по величине коэффициента дисперсии и линейаризации прямых топокинетических уравнений выявлены лимитирующие стадии процесса, при этих температурах. Расчет оптимальных топокинетических уравнений, проведенным двумя параллельными способами — определением кинетических величин и графической линейаризацией полученных кинетических кривых выявлено, что во всех трех смесях с различными флотационными отходами процесс декарбонизации протекает по единому механизму.

В результате полученных экспериментальных данных, выявлены закономерности влияния используемых отходов флотации горнообогатительных фабрик на декарбонизацию известняка в сырьевых шихтах и установлена многостадийность процесса; на начальной стадии он подчиняется уравнению Кол-

могорова-Ерофеева, отражающему зародышеобразование новой фазы, а при окончании процесса декарбонизации, когда реакции смещаются в диффузионную область - уравнение Яндера.

Список литературы:

1. Мчедлов-Петросян О.П., Щеткина Т.Ю., Сапожникова Н.И., Скрипник Л. Н. // Цемент. - 1980. - № 1. - С.7-9.
2. Нудельман Б. И., Гасанов А. А., Мамараимов А. Хлорирующий обжиг в производстве строительных материалов. – Ташкент: Фан,-1989.-431С.
3. Бобкова Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. - Минск : Высшая школа, 2007. - 301с.
4. Горшков В. С., Савельев В. Г., Федоров Н.Ф. . Неорганическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. - М.: Высш. Школа, 1988.- 400 с.
5. Нимчик А.Г., Усманов Х.Л., Кадилова З.Р. Изучение кинетики взаимодействий CaCO_3 с флотоотходами горнообогатительных производств в твердой фазе // Универсум. Химия и биология. –М.-(2019)-№8(62)-С.37-40.
6. Бутт Ю. М., Тимашев В. В., Осокин А. П. Механизм процессов образования клинкера и модифицирование его структуры.// 6 Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976.-С.132-153
7. Мухамедбаев. А., А, Чориева И, Мухамедбаева З., А. и др. Повышение эффективности использования отходов промышленности в производстве цемента. Композиционные материалы, 2009-№1-С.64-68.
8. Чориева И., А, Мухамедбаева З., А, Атакузиев Т., А. Использование флотационных отходов меднообогатительной фабрики в производстве сульфатостойких цемента. Композиционные материалы. -2011-№2-С.57-60.
9. Чориева И., А, Мухамедбаева З., А, Атакузиев Т., А. Получение портландцементов с добавкой молотых флотационных отходов производств и тонкоизмельченного наполнителя. Композиционные материалы, -№1-С.41-44.

ГЕТЕРОБИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) И НИКЕЛЯ(II) НА ОСНОВЕ БИС-5-ОКСИПИРАЗОЛИНОВ

Абдурахмонов Сайфиддин Файзуллаевич

*докторант, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара*

E-mail: abdu_sayfiddin@mail.ru

Худоярова Эътибор Ахатовна

*преподаватель, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара*

E-mail: xudoyarova81@gmail.ru

Умаров Бако Бафоевич

*д-р хим. наук, профессор, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара*

E-mail: umarovbako@mail.ru

HETEROBINUCLEAR COMPLEXES OF COPPER(II) AND NICKEL(II) ON THE BASIS OF BIS-5-OXYPYRAZOLINES

Sayfiddin Abdurakhmonov

*Doctorant of Bukhara State University
Uzbekistan, Bukhara*

Etibor Xudoyarova

*Teacher of Bukhara State University
Uzbekistan, Bukhara*

Bako Umarov

*Doctor of Chemistry, Professor of Bukhara State University
Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

Получены гетеробиядерные комплексы меди(II) и никеля(II) на основе продуктов конденсации бензоилацетона и ацетилпиноколина с дигидразидов щавелевой и малоновой кислот. Соединения охарактеризованы элементными анализом, ИК- и ЭПР спектроскопией. На основании данных ИК- и ЭПР спектроскопии сделан вывод о плоско-квадратном строении комплексов. Методом ЭПР изучено аддуктообразование комплексов с пиридином.

ABSTRACT

Heterobinuclear complexes of copper(II) and nickel(II) were obtained on the basis of the condensation products of benzoylacetone and acetylpinocolin from oxalic and malonic dihydrazides. Compounds are characterized by elemental analysis, IR and ESR spectroscopy. Based on the data of IR and ESR spectroscopy, a conclusion has been drawn about the plane-square structure of the complexes. Using the ESR method, the adduct formation of complexes with pyridine was studied.

Ключевые слова: гетеробиядерные комплексы, меди(II), никеля(II), бензоилацетон, ацетилпиноколин, 5-оксипиразолин.

Keywords: Heterobinuclear complexes, copper(II), nickel(II), benzoylacetone, acetylpinocolin, 5-hydroxypyrazoline.

В работах [1-3] исследованы спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и кристаллическая структура лигандов на основе продуктов конденсации кетоальдегидов, кетозэфиров с ацилгидразидами карбоновых кислот.

Целью настоящей работы является получение и изучение методами ИК- и ЭПР спектроскопии гетеробиядерных комплексов меди(II) и никеля(II) на ос-

нове продуктов конденсации бензоилаcetона и ацетилпираколина с дигидразидами щавелевой и малоновой кислот.

Синтез гетеробиядерных комплексов на их основе проводили по разработанной методике синтеза мооядерных комплексов никеля(II) [3]. Так, гетеробиядерные комплексы меди(II) и никеля(II) (Г) с $X=NH_3$ образуются при смешивании метанольного раствора лиганда и водно-аммиачного раствора ацетатов двух металлов в молярном соотношении 1:1:1.

В процессе комплексообразования гексадентатный лиганд, имеющий в твердом состоянии и в растворе неполярных растворителей циклическое бис-5-оксипиразолиновое строение (В), претерпевают кольчато-цепную перегруппировку с переходом в линейную форму (Б) с одновременной депротонизацией [2]. Комплексы (Г) с $X=Py$ получены обработкой соответствующих комплексов с $X=NH_3$ пиридином:

$R=C_6H_5$, $n=0$, $X=NH_3$ (I); Py (II); $n=1$, $X=NH_3$ (III); Py (IV);
 $R=C(CH_3)_3$, $n=0$, $X=NH_3$ (V); Py (VI); $n=1$, $X=NH_3$ (VII); Py (VIII)

Полученные соединения охарактеризованы элементным анализом (табл.1).

ИК спектры соединений регистрировались на приборе UR-20 прессованных таблеток с KBr. ИК спектры соответствующих биядерных комплексов никеля(II) и гетеробиядерных комплексов меди(II) и никеля(II) имеют очень близкие частоты характерных полос поглощения.

В ИК спектре соединений с $X=NH_3$ полосы поглощения при 3370-3375, 3335-3340, 3270-3275, 3186-3190 cm^{-1} обусловлены симметричными и антисимметричными валентными колебаниями координированных молекул аммиака. Ряд интенсивных полос поглощения (1545-1560, 1512-1515, 1430-1438 и

1370-1371 cm^{-1}) обусловлен валентными, деформационными и валентно-деформационными колебаниями сопряженных систем связей в металлоциклах.

Спектры ЭПР растворов соединений в толуоле и хлороформе и их низкотемпературных стекол регистрировали на спектрометре SEX-2542 фирмы "Радиопан". Концентрация соединений в растворе составляла $1-5 \cdot 10^{-3}$ мол/л. С целью уменьшения ширины линий и улучшения разрешения спектров растворы подвергали дегазации многократным вакуумированием при температуре жидкого азота с последующим размораживанием.

Таблица 1.

Выходы и результате элементного анализа комплексов строения (А)

№ соеди- нения	Брутто-формула	Вы- ход, %	Найдено/вычислено, %				
			Cu	Ni	C	H	N
I	CuNiC ₂₂ H ₂₄ N ₆ O ₄	83	11,71/11,31	9,87/10,52	48,03/47,29	4,30/4,31	14,82/15,05
II	CuNiC ₃₂ H ₂₈ N ₆ O ₄	83	9,02/9,31	8,19/8,60	56,39/56,28	4,01/4,10	11,93/12,31
III	CuNiC ₂₃ H ₂₆ N ₆ O ₄	96	10,51/11,10	10,85/10,26	47,93/48,23	4,78/4,54	13,99/14,68
IV	CuNiC ₃₃ H ₃₀ N ₆ O ₄	88	8,76/9,13	8,81/8,43	56,47/56,88	4,17/4,31	11,98/12,06
V	CuNiC ₁₈ H ₃₂ N ₆ O ₄	46	11,87/12,20	11,01/11,33	42,28/41,68	5,87/6,17	15,87/16,21
VI	CuNiC ₂₈ H ₃₆ N ₆ O ₄	79	9,12/9,89	8,95/9,14	51,96/52,31	5,31/5,61	12,89/13,08
VII	CuNiC ₁₉ H ₃₄ N ₆ O ₄	87	11,25/11,84	10,78/11,03	42,27/42,83	6,18/6,38	15,01/15,78
VIII	CuNiC ₂₉ H ₃₈ N ₆ O ₄	82	9,07/9,68	8,54/8,95	52,78/53,03	5,59/5,79	12,61/12,80

Данные ЭПР спектроскопии для соединений меди(II) с продуктами конденсации β -дикетонных с ацил- и ароилгидразинами обсуждены в [3,4]. Исследованные нами гетеробиядерные комплексы имеют спектры ЭПР, аналогичные спектрам для моноядерных комплексов меди(II) [4]. При этом диамагнитная никелевая половина биядерных комплексов (Г), идентичная по строению ранее описанным моноядерным комплексам никеля(II) [5-8], не влияет на характер спектра ЭПР комплекса.

На рис. 1 приведены типичные спектры ЭПР соединения (V) (а) и соединения VI (б) в растворе хлороформа при комнатной температуре. Спектры ЭПР имеют четыре линии сверхтонкой структуры (СТС) и представляют собой суперпозицию спектров от ядер ^{63}Cu и ^{65}Cu ($I_{\text{Cu}}=3/2$). Различная ширина линий СТС для соответствующих проекций ядерного спина объясняется механизмом релаксации Мак-Коннелла. Спектры ЭПР описываются спиновым гамильтонианом (СГ) следующего вида:

$$H = g \cdot \beta \cdot H_S + a_{\text{Cu}} \cdot I_{\text{Cu}} \cdot S + \sum_{i=1}^2 a_{\text{N}} \cdot I_{\text{N}} \cdot S, \text{ где } S = 1/2; I_{\text{Cu}} = 3/2; I_{\text{N}} = 1.$$

Рисунок 1. Спектры ЭПР растворов комплексов V (а) и VI (б) в хлороформе при комнатной температуре

Параметры СГ для изученных соединений приведены в табл. 2. Наиболее узкая высокополевая компонента спектра (рис. 1, а) имеет дополнительную сверхтонкую структуру (ДСТС) из семи вместо девяти линий, обусловленную магнитным взаимодействием неспаренного электрона с двумя неэквивалентными ядрами атомов азота ($I_{\text{N}}=1$) хелатирующего лиганда и аммиака. Константа расщепления от атома азота гидразонного фрагмента лиганда составляет 15,7 Э, а от атома азота аммиака – 8,7 Э.

Замена молекулы аммиака на молекулу пиридина в координационной сфере атомов меди и никеля (рис. 1, б) не приводит к изменению константы ДСТС от атома азота и несколько уширяет линию ДСТС за счет большей молекулярной массы. Как видно из

табл. 2, значения g -факторов и констант СТС характерны для плоско-квадратных соединений меди(II) с координационной сферой транс-[2N, 2O]. Из анализа этих параметров вытекает также пренебрежительно малое влияние природы удаленных заместителей в лиганде и длины метиленовой цепочки, соединяющей металлоциклы.

При переходе от неполярных растворителей к полярным (например к пиридину), наблюдается существенные изменения в спектрах ЭПР. Увеличивается значение g -фактора, уменьшается константа СТС от атома меди и вместо семи линий ДСТС на высокополевой компоненте СТС появляется ДСТС из трех линий (рис. 2). Наблюдаемая тенденция реализуется как для аммиачных, так и для пиридиновых соединений (Г).

Рисунок 2. Спектр ЭПР комплекса II в пиридине при комнатной температуре

На примере соединения IV более подробно проиллюстрируем наблюдаемое влияние полярности среды (рис. 3). Легко видеть (рис. 3), что увеличение избытка пиридина вплоть до соотношения $c_{\text{комп}} : \text{Py} = 1 : 100^1$ не влияет на характеристики спектра ЭПР, кроме некоторого уширения линий. При увеличении количества пиридина наблюдается смещение спектра в область слабого поля, уменьшение константы СТС и на узкой высокополевой компоненте появляется ДСТС из трех компонент с соотношением интенсивностей 1 : 1 : 1 ($g=2,097$, $A_{\text{Cu}}=85 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $a_{\text{N}}=13 \text{ Э}$).

В интервале соотношений $c_{\text{комп}} : \text{Py} = 1 : 700-900$ параметры спектра остаются неизменными. Однако в 100%-ном пиридине (рис. 3 г) спектр еще более смещается в область низких полей (g -фактор увеличивается, см. табл. 2) с сохранением константы ДСТС от одного атома азота, равной 14 Э.

Аналогичный эффект отмечался Ежовска–Тшебиатовской для комплексов меди(II) на основе тридентатных ароилгидразонов и шиффовых оснований с различными азотсодержащими лигандами.

Рисунок 3. Влияние добавки пиридина на спектр ЭПР соединений II в хлороформе (молярное отношение $\text{Py} : \text{II} : 0$ (а), 50 (б), 100 (в), 500 (г), 750 (д), 1500 (е), 2000 (ж); спектр II в чистом пиридине (з)

¹ Здесь и далее под $c_{\text{комп}}$ мы будем подразумевать постоянную концентрацию комплекса $c=5 \cdot 10^{-3} \text{ мол}$.

Таблица 2.

Влияние растворителей на параметры спектров ЭПР комплексов строения(A)*

№ соединения	Растворители	$g \pm 0,001$	$a_{Cu} \cdot 10^{-4} \pm 1 \text{ см}^{-1}$	$a_N^1 \pm 0,1 \text{ Э}$	$a_N^2 \pm 0,1 \text{ Э}$	$g_{ } \pm 0,001$	$g_{\perp} \pm 0,001$	$A_{ } \cdot 10^{-1} \pm 1 \text{ см}^{-1}$	$A_{\perp} \cdot 10^{-1} \pm 1 \text{ см}^{-1}$
I	Толуол+пиридин	2,108	76	14,7	—	—	—	—	—
II	Толуол+пиридин	2,108	79	—	—	—	—	—	—
III	Толуол+пиридин	2,107	79	14,1	—	—	—	—	—
IV	Хлороформ	2,094	87	15,7	8,7	—	—	—	—
IV	Толуол	2,094	86	15,6	—	—	—	—	—
IV	Толуол+хлороформ	2,095	87	15,6	9,0	2,195	2,005	212	29
IV	Толуол+пиридин	2,109	73	14,0	—	2,196	2,040	209	33
IV	Пиридин	2,111	70	14,3	—	2,195	2,043	208	31
VI	Толуол+пиридин	2,107	79	14,5	—	—	—	—	—
VII	Хлороформ	2,096	87	15,6	8,7	—	—	—	—
VII	Хлороформ+пиридин	2,097	78	14,9	—	—	—	—	—
VII	Толуол+пиридин	2,103	79	14,2	—	—	—	—	—
VII	Пиридин	2,109	73	13,8	—	2,190	2,051	185	39
VIII	Хлороформ	2,094	87	16,2	9,0	—	—	—	—
VIII	Пиридин	2,108	80	13,4	—	—	—	—	—

*Примечания: $^a N^1$ -ДСТС от атома азота гидразонного фрагмента лиганда, $^a N^2$ -ДСТС от атома азота донорного NH_3 или пиридина.

Наблюдаемый процесс, по-видимому, объясняется следующими причинами. В области $s_{\text{комп}} : \text{Py} = 1 : 100$ реализуются быстрый обмен между координированными и некоординированными молекулами пиридина. Этот обмен ослабляет прочность связи металл-пиридин, проявляющийся в уменьшении величины константы ДСТС от атома азота. При увеличении количества пиридина происходит координирование молекул пиридина в пятое аксиальное положение, о чем свидетельствуют изменение параметров СГ ($g=2,105$, $A_{\text{Cu}}=79 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $a_{\text{N}}=13,3 \text{ Э}$). Сопутствующее уширение компонент СТС указывают на существование быстрого обмена в этом случае.

Дальнейшее увеличение избытка Py (вплоть до соотношения $1 : 900$) приводит к упрочнению связи аксиально координированной молекулы Py и при повышении количества пиридина (до $s_{\text{комп}} : \text{Py} = 1 : 1000$) не наблюдается никакого изменения спектра.

При координировании молекулы пиридина в аксиальное положение уменьшается прочность связи центрального атома с молекулой пиридина в экваториальной плоскости координационного узла, что приводит к значительному уменьшению величины константы ДСТС от этой молекулы. В дальнейшем наблюдается ДСТС только от одного атома азота хелатирующего лиганда, величина которой изменяется

в пределах от 15,7 до 14,3 Э. Подобное изменение константы ДСТС свидетельствуют об уменьшении степени ковалентности связи Cu–N при координировании донорного основания в аксиальное положение.

Смещение спектра ЭПР в сторону низких полей при дальнейшем добавлении пиридина (рис. 3, е, ж) вызвано дополнительной координацией молекулы пиридина в шестое аксиальное положение ($g=2,111$, $A_{\text{Cu}}=76 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $a_{\text{N}}=13,3 \text{ Э}$). Однако параметры СГ спектра ЭПР даже при соотношении $s_{\text{комп}} : \text{Py} = 1 : 2000$ и больше не совпадают с параметрами спектра комплексов, растворенных в пиридине (табл. 2).

Очевидно, в растворе хлороформа при добавлении Py координированные и некоординированные молекулы пиридина находятся в динамическом равновесии, а в 100%-ном пиридине три молекулы Py (одна в экваториальной плоскости и две в аксиальных транспозициях по отношению друг к другу) более прочно связываются с атомом меди это окончательно формирует октаэдрическую конфигурацию координационного полиэдра. Поэтому спектр ЭПР характеризуется большим значением g -фактора и меньшей константой СТС взаимодействия неспаренного электрона иона Cu(II) с его ядром.

Список литературы:

1. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Якимович С.И., Абдурахманов С.Ф., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А. Синтез и стереоизомерия ацилгидразонов кетоэфиров. Раздел монографии. Наука и технологии. Т.1. Тр. Международного симпозиума по фундаментальным и прикладным проблемам науки". Глава 8.– 11-13.01.2013.– М.: РАН.– 2013.– С. 158 – 178.
2. Аvezов К.Г., Умаров Б.Б. Синтез, строение и кристаллическая структура ацилгидразонов ароилперфторацетилметанов // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. 2017. № 1(31). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/4019> (дата обращения: 10.09.2019).
3. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Минин В.В. Комплексы с производными кетоальдегидов и кетоэфиров.– Ташкент.– Нишон–ношир.– 2016.– 350 с.
4. Аvezов К.Г., Умаров Б.Б. Комплексы меди(II) на основе бензоилгидразонов ароилтрифторацетилметанов: синтез, ИК, ЭПР спектроскопия и PCA // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. 2017. № 2(32). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/4246> (дата обращения: 03.09.2019).
5. Турсунов М.А., Умаров Б.Б. Синтез и кристаллическая структура комплекса никеля(II) на основе бензоилгидразона метилового эфира 4-фенил-2,4-диоксобоутановой кислоты // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. 2018. № 12(54). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/6573> (дата обращения: 13.09.2019).
6. Аvezов К.Г., Умаров Б.Б. Синтез, ИК и ЯМР спектроскопия комплексов никеля(II) на основе бензоилгидразонов 2-перфторацетилциклоалканонов // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. 2016. № 12(30). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/3981> (дата обращения: 13.08.2019).
7. Tursunov M.A., Avezov K.G. and Umarov B.B. Nickel(II) and Zinc(II) Complexes with Benzoylacetalddehyde Derivatives. Russian Journal of Coordination Chemistry. 2019, V. 45, N. 7, P. 484-488.
8. Tursunov M. A., Avezov K. G. and Umarov B. B. Synthesis and Crystal Structure of Nickel(II) and Zinc(II) Complexes with Benzoylacetalddehyde Derivatives. Moscow University Chemistry Bulletin. 2019. V. 74. N. 3. P. 138-142.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ 2-МЕРКАПТОТИАЗОЛИНА С СОЛЯМИ ДВУХВАЛЕНТНЫХ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МЕДИ

Парпиев Нусрат Аззамович

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

Маткаримова Назокат Одилбековна

докторант Ургенчского государственного университета,
Узбекистан, г. Ургенч

Хасанов Шодлик Бекпулатович

старший научный сотрудник Хорезмской академии Маъмуна,
Узбекистан, г. Хива
E-mail: shadlik@mail.ru

IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF THE COORDINATION COMPOUND OF 2-MERCAPTOTHIAZOLINE WITH TWO-VALVE COBALT, NICKEL AND COPPER SALTS

Nusrat Parpiev

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

Nazokat Matkarimova

PhD student, Urgench State University,
Uzbekistan, Urgench

Shodlik Khasanov

Senior Researcher, Khorezm Academy of Mamun
Uzbekistan, Khiva

АННОТАЦИЯ

Синтезированы координационные соединения 2-меркаптотиазолина с солями двухвалентных кобальта, никеля и меди. Изучен элементный анализ полученных соединений, установлены ИК-спектры и установлены центры координации 2-меркаптотиазолина в полученных координационных соединениях.

ABSTRACT

Synthesized coordination compound 2-mercaptotiazoline with salts of divalent cobalt, nickel and copper. Studied the elemental analysis of the obtained compounds are mounted infrared spectra and set coordination centers 2-mercaptotiazolines obtained in coordination compounds.

Ключевые слова: координационное соединение, 2-меркаптотиазолин, элементный анализ, ИК-спектр, валентные колебания, деформационные колебания.

Keywords: coordination compound, 2-mercaptotiazoline, IR spectrum, stretching vibrations, bending vibrations.

2-меркаптотиазолин является молекулой содержащей три электронодонорных атома способных образовать координационную связь с атомом металла. С точки зрения координационной химии такие соединения интересны для изучения центров координации. Кроме того, производные 2-меркаптотиазолина являются биологически активными веществами. Они эф-

фективно используются при борьбе с грибковыми заболеваниями, такими как, грибки рода Candida, плесневые грибки, эпидермофитон, трихофитон, микроспоры. Так же установлено, что некоторые азолы могут быть использованы для борьбы с стафилококками. Введение в молекулу данных соединений био-

генных металлов приводит к увеличению биологической активности и уменьшению количества используемого активного вещества.

Исходя из вышесказанного нами были исследованы синтез и строение координационных соединений 2-меркаптотиазолина с такими биогенными металлами, как кобальт, никель и медь.

Материалы и методика. В работе использованы сульфаты меди(II), кобальта(II) и никеля(II) квалифика-

ции “ч.д.а.” Анализ синтезированных комплексных соединений на содержание металла проводили на приборе Nova 300 фирмы Analytik Jena (Германия), элементный анализ на содержание углерода, водорода, азота и серы - на приборе “EA 1108” фирмы Carlo-Erba (Италия). ИК-спектры поглощения соединений регистрировали в области 400-4000 см⁻¹ на спектрофотометре IRAffinity-1S фирмы “Shimadzu” (Япония), используя образцы в виде таблеток с KBr диаметром 7 мм с разрешением-2 см⁻¹.

Таблица 1.

Результаты элементного анализа комплексов 2-меркаптотиазолина с Ni(II), Co(II) и Cu(II)

Соединение	Ме, %		S, %		N, %		C, %		H, %		Брутто формула
	найденно	вычислено	Найденно	вычислено	Найденно	Вычислено	найденно	Вычислено	найденно	Вычислено	
[(C ₃ H ₃ NS ₂) ₂ Ni]	18,18	17,93	47,84	48,63	8,73	8,51	21,60	21,88	3,67	3,04	NiC ₆ H ₆ N ₂ S ₄
[(C ₃ H ₃ NS ₂) ₂ Co]	17,97	17,93	47,86	48,63	8,06	8,51	21,79	21,88	3,46	3,04	CoC ₆ H ₆ N ₂ S ₄
[(C ₃ H ₃ NS ₂) ₂ Cu]	19,22	19,16	47,15	47,90	8,19	8,38	21,50	21,56	3,51	2,99	CuC ₆ H ₆ N ₂ S ₄

Методика синтеза комплексов 2-меркаптотиазолина с солями 3d-металлов. Для синтеза комплексных соединений 0,013 моль 2-меркаптотиазолина растворяли в воде и добавляли 0,012 моль гидроксида калия. В полученную смесь при перемешивании магнитной мешалкой добавляли водный раствор 0,0065 моль сульфата меди (II). По-

лученная реакционная смесь перемешивалась в течение 0,5 часов. Полученный осадок фильтровали на воронке Бюхнера под вакуумом.

Полученный осадок промывали дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу.

Для определения состава и брутто формулы полученных соединений проведен элементный анализ (табл.1).

Результаты и их обсуждение.

Таблица 2.

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

Соединения	ν_{as} C-N ν_s C-N	ν C=N	ν C-S	ν S-H	ν S-M
C ₃ H ₃ NS ₂	1411 1230	1585	700	2560	-
[(C ₃ H ₃ NS ₂) ₂ Ni]	1446 1235	1521	688	-	501
[(C ₃ H ₃ NS ₂) ₂ Co]	1494 1257	1575	690	-	445
[(C ₃ H ₃ NS ₂) ₂ Cu]	1489 1280	1579	655	-	453

Анализ ИК-спектра лиганда показал, что в спектре свободного лиганда наблюдаются спектры поглощения в области 700 см⁻¹ (C-S кольца), 1411 см⁻¹ и 1230 см⁻¹ (C-N), 1585 см⁻¹ (N=C) и 2560 см⁻¹ (S-H). При координации лиганда с ионом металла происходит изменение полос поглощения функциональных групп, при этом спектры поглощения C-S (кольцо) уменьшаются на 10-45 см⁻¹, а полоса поглощения при 2560 см⁻¹ для меркаптогруппы исчезает за счет удаления атома водорода и замены его ионом металла, также уменьшается спектр поглощения N=C группы на 6-64 см⁻¹. Вместе

с тем наблюдается увеличение спектра поглощения C-N группы на 35-83 и 5-50 см⁻¹. Исходя из изменения полос поглощения функциональных групп лиганда можно предположить, что координация с центральным ионом идет через атом серы кольца и атом серы S-H группы, а также через атом азот соединенного двойной связью с атомом углерода кольца. В результате координации образуется координационное соединение сэндвичевого типа с координационным числом иона меди равной 6.

Исходя из вышеприведенных экспериментальных данных для синтезированных соединений можно предложить следующее строение:

Список литературы:

1. Раззокова С.Р., Кадирова Ш.А., Парпиев Н.А., Зияев А.А. Исследования координационных соединений 3d-металлов 2-амино-1,3,4-оксадиазолом // Вестник НУУз.–Ташкент.–2012.–№ 1/3.–С. 122-125.
2. Раззокова С. Р. 2-амино-1,3,4 - оксадиазолни баъзи 3d-металлари билан комплекс бирикмалари синтези ва тадқиқоти. –Ташкент, 2011.– С. 50. Режим доступа <http://uz.denemetr.com/docs/769/index-31711>. Дата обращения: 03.04. 2019.
3. Парпиев Н.А, Кадирова Ш.А., Зияев А.А., Раззокова С.Р. Синтез и исследование комплексных соединений переходных металлов с йод фенил оксадиазапин тионом // Вестник НУУз.–Ташкент.–2018. –№ 1/3.–С. 501-505.
4. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. - М.: Химия, 1987.–С.600-612.
5. Кадирова Ш.А., Раззокова С.Р., Зияев А.А. Синтез и исследование комплексов 3d-металлов с производным оксадиазолина методами спектроскопии // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. 2019. № 5(59). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/7181>.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА

Ортиков Носир Тожимуродович

мл.науч.сотр., ООО «Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии»,
Узбекистан, Ташкентская область, Ташкентский р-н, Шуробазар
E-mail: nosir.ortiqov@bk.ru

Джалилов Абдулахат Турапович

д-р хим. наук, акад. АН РУз, Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,
Узбекистан, г. Ташкент

Каримов Масъуд Убайдулла угли

д-р техн. наук, начальник отдела технологии,
Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,
Узбекистан, г. Ташкент

Садиков Рустам Абрарович

проф. кафедры факультетской и госпитальной хирургии ТМА,
Узбекистан, г. Ташкент

METHOD FOR PRODUCING CARBON SORBENT

Nosir Ortigov

Junior Researcher, Tashkent Research Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent region, Tashkent district p/o Shuro Baazar

AbdulahatDjalilov

D.Sc., Academician, Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent

Mas'ud Karimov

Doctor of Technical Sciences Head of Technology, Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent

Sodiqov Rustam

professor at the Department of Faculty and Hospital Surgery TMA,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье изучены условия синтеза углеродных сорбентов и их сорбционные свойства. Определены пористость, прочность и выход полученных гемосорбентов.

ABSTRACT

The article studies the condition for the synthesis of carbon sorbents and their sorption properties. The pores, strength, and yield of the obtained hemosorbents were determined.

Ключевые слова: углеродные сорбенты, ионит, углеродные гемосорбенты, плазма, лимфа, тромбоцит, лейкоцит, сорбционно-структурные характеристики, HCl.

Keywords: carbon sorbents, ion exchanger, carbon hemosorbent, plasma, lymph, platelet, leukocyte, sorption-structural characteristics of, HCl.

Углеродные сорбенты, полученные из ионитов, считаются химически чистыми и могут быть использованы для очистки крови, особенно в медицине для очистки плазмы крови и лимфы. Существует множество требований к таким углеродным сорбентам, в частности: углеродная структура должна быть подчинена сорбционным активным центрам и иметь высокую стабильность. А также УГС не должны травмировать живую ткань, вызывать отравления и быть аллергеном, канцерогеном, приводить к свертыванию крови и гемолизу, денатурации и разложению белков и ферментов[2].

Наиболее распространенными методами являются гемо-и энтеросорбция, очищение плазмы и лимфы (плазмасорбция, лимфосорбция), аппликационное применение сорбентов (вульнеросорбция) [3]. Применяемые в настоящее время сорбенты обладают недостаточной сорбционной емкостью, низкой механической прочностью, высоким содержанием минеральных примесей (зола), ограниченным спектром показаний к применению.

Экспериментальная часть. В качестве сырья для производства макропористых углеродных гемосорбентов использовали стирол дивинилбензол (смола ионообменного катионита КУ 2-8.Na⁺ форма ГОСТ 20298-74 высокого качества). Сырой продукт обрабатывали 30%-ным раствором соляной кислоты.

Карбонизация и активация проводились до 600 градусов, скорость нагрева составляла 5 градусов/час.

Обсуждение результатов. Многочисленные испытания позволили определить основные свойства синтезированного нами углеродного гемосорбента (NGX-1) и оценить его эффективность в сравнении с другими углеродными гемосорбентами, применяемыми в медицине. Он имеет высокую химическую чистоту (содержание углерода не менее 99,5%), гладкую поверхность гранул сферической формы размером 0,5-1,0 мм. Отличительные свойства данного изделия: практически полное отсутствие пыли на поверхности и в порах, высокая прочность гранул, мезопористая структура с преобладающим размером пор 50-60 нм, высокая адсорбционная активность по отношению к токсичным веществам с низкой и средней молекулярной массой. Присутствие небольшого количества макропор на поверхности позволяет сорбировать вещества с высокой молекулярной массой. Снижена способность сорбента к травмированию клеток крови. Практическое применение показало, что снижение количества тромбоцитов и лейкоцитов в крови после контакта с сорбентом не превышает 10-15% от исходного уровня [1].

Таблица 1.

Элементный анализ синтезированного углеродного гемосорбента

№	Образец	Si	Al	Ca	Na	K	Fe	Mg	P	Ba	Sr	B	Mn	V	Ti	Cr	Pt	Pd	Os	Ir	Cu	Au	Ag
1	GS	0.003	-	-	-	-	-	0.003	-	-	-	0.004	-	-	0.003	-	-	-	-	-	-	-	-
2	NGX-1	0.004	-	-	-	-	-	0.003	-	-	-	0.004	-	-	0.004	-	-	-	-	-	-	-	-
3	NGX-2	0.002	-	-	-	-	-	0.003	-	-	-	0.004	-	-	0.004	-	-	-	-	-	-	-	-

Проведен элементный анализ синтезированного углеродного гемосорбента и его зарубежного аналога в одинаковых условиях. Результаты анализа приведены в таблице 1. Как видно из таблицы, качественный состав обоих УГС одинаковый, а количествен-

ный различается лишь по содержанию титана. По основному компоненту синтезированный нами УГС не уступает зарубежному аналогу.

На рисунке 1 показано влияние количества соляной кислоты на выход гемосорбента и его механические свойства.

Рисунок 1. Влияние соотношения воды с HCl на выход продукта и механическую прочность полученного гемосорбента (1 – механическая прочность истирания; 2 – выход продукта)

Как видно из рисунка 1, изменение количества соляной кислоты в воде (массовая доля) влияет на продуктивность и долговечность продукта при синтезе гемосорбента. При синтезе гемосорбента использовали 30% раствор соляной кислоты. При добавлении 0,1 мл соляной кислоты (30%) к 1 мл воды выход составлял 75%, а механическая прочность – 90%. Когда объем соляной кислоты

увеличился в четыре раза, выход продукта составил 98,5%, а механическая прочность синтезированного гемосорбента увеличилась до 98%. На основании данных приведенной выше диаграммы можно сделать вывод, что при синтезе гемосорбента выход продукта и механическая прочность гемосорбента наиболее высоки, когда уровень соляной кислоты составляет 1:0,4 по отношению к воде [5].

Таблица 2.

Сорбционно-структурные характеристики УГС

Показатель	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
Соотношение ионитов с HCl	1:0,1	1:0,2	1:0,3	1:0,4
Выход %	75	77	85	98,5
Механическая прочность гемосорбента, %	85	88	90	95
Объем сорбционных пор	0,3	0,4	0,6	0,8
Зольность сорбента	4,5%	4%	3%	1-2%

Структура пор и плотность активированного углеродного материала тесно связаны друг с другом.

Обычно чем больше объем пор материала, тем меньше плотность см³/г.

Рисунок 2. Влияние соотношения воды с HCl на выход продукта, объем сорбционных пор и зольность сорбента (1 – влияние количества раствора на зольность гемосорбента; 2 – влияние количества раствора на объем пор)

Как показано на рисунке 2, количество соляной кислоты в воде увеличивалось с изменением количества раствора соляной кислоты (в массовой доле), и пепел уменьшился. Срезы гемосорбента составляли 0,3 мм, когда 0,1 мл хлористоводородной кислоты (30%) добавляли к 1 мл воды. Зольность составила 4,5%. При четырехкратном увеличении количества соляной кислоты зернистая форма гемосорбента составляла 0,8 мм, а содержание золы

составляло 1-2%. Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC) поры классифицируются по размерам следующим образом: микропоры (<2 нм); мезопоры (2-50 нм); макропоры (>50 нм) [4].

Вывод. Углеродные сорбенты, полученные из ионов, считаются химически чистыми, особенно в медицине, для очистки плазмы крови и лимфы. Исследован сорбционный объем пор, зольность и прочностные свойства полученного гемосорбента.

Список литературы:

1. Ионный обмен / Под ред. М.М. Сенявина. – М.: Наука, 1981. – 271 с.
2. Лопаткин Н.А. Эфферентные методы в медицине / Н.А. Лопаткин, Ю.М. Лопухин. – М.: Медицина, 1989. – 351 с.
3. Лопухин М. Гемосорбция / М. Лопухин, М.Н. Молоденков. – М.: Медицина, 1985. – 288 с.
4. Ткачев А.Г., Мележик А.В., Соломахин Г.В. Способ получения мезопористого углерода: Патент//FindPatent.RU[Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://findpatent.ru/patent/262/2620404.html> (дата обращения: 01.10.2019).
5. Тулупов П.Е. Стойкость ионообменных материалов / П.Е. Тулупов. – М.: Химия, 1984. – 232 с.

БРОМИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ АМИНОСПИРТОВ**Холмуродова Лазиза Эркиновна**

учитель химии, Каршинский государственный университет,
Узбекистан, г. Карши
E-mail: laziza.kholmurodova@bk.ru

Яхшинов Хусан Уйгун угли

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

Кахарова Мадина Фахриддин кизи

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

BROMITION OF THE ACETYLENE AMINOALKOHOLS**Laziza Kholmurodova**

teacher of chemistry, Karshi State University,
Uzbekistan, Karshi

Khusan Yakhshinorov

Student of Karshi State university,
Uzbekistan, Karshi

Madina Kakharova

Student of Karshi State university,
Uzbekistan, Karshi

АННОТАЦИЯ

Результаты исследований по методам синтеза и свойствам виниловых эфиров аминокспиртов систематизированы и исследованы. Рассмотрены области их практического применения. Структура полученных материалов установлена с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии.

ABSTRACT

The results of studies on the methods for synthesis and properties of vinyl ethers of aminoalcohols are treated systematically and surveyed. The fields of their practical applications are considered. The structure of the obtained materials are installed by means of IR- and NMR-spectroscopy.

Ключевые слова: ацетиленовых спиртов, реакция Июича, 3-метилбутен-1-ол-3, ацетиленовых аминокспиртов, 1-диэтиламино-4-метилпентин-2-ол-4, галогенирования, спектроскопия.

Keywords: acetylene alcohols, Iodic reaction, 3-methylbutene-1-ol-3, acetylene amino alcohols, 1-diethylamino-4-methylpentin-2-ol-4, halogenation, spectroscopy.

Многие галогенсодержащие органические соединения нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства, в частности, ряд из них представляют собой эффективные пестициды, фармакологические препараты, исходные реагенты для получения многочисленных продуктов с ценными свойствами. Однако, несмотря на эти исследования по получению таких веществ на основе ацетиленовых соединений, особенно ацетиленовых аминов, прямым воздействием на них соответствующих гало-

генов, почему-то крайне мало, а имеющиеся литературные данные часто являются противоречивыми или же имеют патентный характер. В патенте [2] предложены методы синтеза галогенсодержащих спиртов этиленового ряда из АС бромированием пропаргильного спирта в CCl_4 при температуре 20°C в течение 2 часов с последующим нагреванием реакционной смеси в течение 2 часов при $30-40^\circ$, и дальнейшей перегонкой выделен 1,2-дибромпропен-1-ол-3 с выходом 93%. Аналогичным путем бром присоеди-

няется еще к нескольким АС. В случае галогенирования этих спиртов газообразным хлором процесс проводился при УФ-освещении и в присутствии растворителя $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$. Таким образом, в частности, были синтезированы 1,2-дихлорпропен-1-ол-3, 4-хлор-2-метилбутин-3-ол-2 и 4-бром-2-метилбутин-3-ол-2. Назаровым И.Н. и другими [1] подробно исследовалось бромирование пропаргильного спирта, ДМЭК, 1-этинилциклогексанола (1-ЭЦГ) и их ацетатов в различных условиях. Например, установлено, что из пропаргильного спирта при его фотохимическом бромировании в CCl_4 образуется не менее 74% транс-2,3-дибромпропен-2-ол-1, а в случае фотохимического бромирования ДМЭК в гексане получают продукты, содержащие не менее 94% цис-изомера. В то же время ацетаты этих спиртов при бромировании в гексане ведут себя аналогично исходным АС, а при бромировании в уксусной кислоте реакционная смесь содержала наряду с ацетатами транс-дибромвинилкарбинол и карбонилсодержащие продукты.

Сравнительным изучением особенностей реакции брома с ацетиленом, метилацетиленом, третичным бутилацетиленом и вышеприведенными АС и их ацетатами показано, что стерическая направленность бромирования монозамещенных ацетиленов зависит от условий проведения процесса и структуры использованного ацетиленового соединения. Так, например, в уксуснокислой среде преобладает ионоидная реакция, приводящая к дибромолефинам, наряду с которыми образуются и небольшие количества цис-изомеров. В присутствии же катализатора бромистого лития и при проведении реакции в темноте транс-бромирование удается провести избирательно. В случае фотохимического бромирования в некоторых растворителях образуются значительные количества цис-дибромолефинов. При этом монозамещенные транс-дибромэтилены при нагревании или длительном стоянии в темноте частично переходят в цис-изомеры.

Методики синтеза α -ацетиленовых спиртов.

Получение ацетиленовых спиртов из ацетона по реакции Йоичи

Синтез 3-метилбутин-1-ола-3. При этом сначала готовили раствор реактива Гриньяра (RMgBr), для чего в круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой, термометром и газоподводящей трубкой, помещали 200 мл диэтилового эфира и 12,0 г (0,5 моль) порошкообразного магния. В капельную воронку наливали раствор 54,5 г (0,5 моль) бромистого этила в 100 мл эфира и в эту смесь по каплям прибавляли содержимое колбы (при постоянном перемешивании) с такой скоростью, чтобы происходило легкое кипение реакционной массы. Для ускорения процесса также добавляли 1-2 капли брома. Полученную смесь перемешивали еще 15-20 минут и при интенсивном перемешивании через нее пропускали сильный ток ацетилена в течение

30-35 минут. Затем к ней при постоянном охлаждении (0°C) и перемешивании и пропускании ацетилена (97 час^{-1}) в течение 2 часов прибавляли смесь 58 г (1 моль) ацетона в равном ему по объему абсолютном эфире. Далее образовавшиеся продукты гидролизировали добавлением к ней 50 мл ледяной воды. После этого к полученной смеси приливали 20 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты, достаточной для полного растворения осадка. Эфирный слой отделяли, а водную часть дважды экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки промывали насыщенным раствором бисульфита натрия, раствором бикарбоната натрия и водой. После сушки над Na_2SO_4 отгоняли эфир, а от остатка перегонкой при температуре 135°C выделяли 30,2 г (63,6% от теоретического) образовавшейся АС с $n_D^{20}=1,5155$ и $d_4^{20}=1,0595 \text{ г/см}^3$.

Получение ацетиленовых аминоспиртов.

При этом синтезировали ААС из соответствующих АС реакцией Манниха по ранее разработанной методике [4] взаимодействием выбранного АС с диэтиламином или пиперидином и порошкообразным параформальдегидом. Однако в отличие от этого в данной части работы вместо ацетата меди использовали хлорид меди (I).

Синтез 1-диэтиламино-4-метилпентин-2-ола-4. В круглодонную колбу с необходимыми приспособлениями помещали 8,4 г (0,1 моль) 3-метилбутин-1-ола-3, 8,75 г (0,1 моль) диэтиламина, 4,5 г (0,15 моль) параформальдегида и 0,5 г (0,005 моль) Cu_2Cl_2 и 100 мл п-диоксана, затем эту смесь при постоянном перемешивании нагревали на водяной бане при 90-95 $^{\circ}\text{C}$ в течение 5 часов. Далее реакционную смесь разбавляли водой и 15%-ным раствором K_2CO_3 , образовавшийся органический слой отделяли, а водную часть 3 раза экстрагировали хлороформом. Выделенный органический слой и хлороформные вытяжки объединяли, сушили над CaCl_2 . Отгоняли низкокипящие хлороформ и п-диоксан. Остаток подвергали вакуумной разгонке и получали 11,3 г (71,1%) целевого продукта с $t_{\text{кип.}}=92^{\circ}\text{C}$ при 4 мм рт.ст., $n_D^{20}=1,4614$ и $d_4^{20}=1,9011$ г/см ^{3} .

Галогенирование ацетиленовых спиртов.

По ранее разработанной методике [3] галогенирование (хлорирование и бромирование) АС проводили в отсутствие катализатора или же в присутствии хлористой меди. В данной работе таковые реакции с гексен-4-ин-1-ола-3, 1-фенилгексиен-4-ин-1-ола-3, 3-метилбутин-1-ола-3 и 3-метилпентин-1-ола-3 осуществляли под действием хлористого лития (катализатор), NBS и ацетамида.

Синтез 1,2,4,5-тетрабромгексен-1-ола-3. В круглодонную колбу с необходимыми приспособлениями помещали 9,5 г (0,1 моль) гексен-4-ин-1-ола-3, 50 мл 70%-ного раствора уксусной кислоты и 2,15 г (0,05 моль) хлорида лития. К этой смеси при перемешивании из капельной воронки прикапывали 32,0 г (0,2 моль) брома. Затем температуру реакционной смеси поднимали до 40-45 $^{\circ}\text{C}$ и оставляли на ночь. На следующий день смесь нейтрализовывали насыщенным раствором K_2CO_3 и промывали раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Органический слой отделяли, а водную часть 3 раза

экстрагировали хлороформом. Органический слой объединяли с экстрактами и сушили над MgSO_4 . Далее отгонки хлороформа остаток подвергали перегонке в вакууме и получали 23,6 г (57,0%) целевого продукта с $t_{\text{кип.}}=120^{\circ}\text{C}$ при 10 мм рт.ст., $n_D^{20}=1,5515$ и $d_4^{20}=1,1495$ г/см ^{3} .

Хлорирование и бромирование ацетиленовых аминоспиртов.

Галогенирование синтезированных ААС осуществляли по известной методике [4]. При этом, согласно ей, исходные ААС применяли в виде их ГХ. Однако в отличие от ранее опубликованных работ [3] в данном случае хлорирование и бромирование ААС проводилось в присутствии катализатора хлористой меди (I). Кроме того, полученные продукты также представляют собой индивидуальные жидкие соединения, т.е. не являются ГХ синтезируемых веществ. Разделение и идентификация полученных галогенсодержащих цис- и транс-изомеров осуществлялись по методике, описанной в работах [1]. Из достигнутых результатов следует, что во всех случаях в основном образуются транс-изомеры.

Синтез 1-диэтиламино-2,3-дибром-4-метилпентен-2-ола-4. В круглодонную колбу, снабженную соответствующими приспособлениями, помещали 19,15 г (0,1 моль) ГХ 1-диэтиламино-4-метилпентин-2-ола-4, 0,5 г (0,005 моль) Cu_2Cl_2 и 50 мл хлороформа и к этой смеси при перемешивании прикапывали 16,0 г (0,1 моль) брома. Затем содержимое колбы нагревали при 40-45 $^{\circ}\text{C}$ в течение 6 часов при перемешивании и оставляли на ночь. Далее реакционную смесь переносили в делительную воронку, в которой ее по три раза последовательно обрабатывали насыщенным раствором K_2CO_3 , водой, и каждый раз органический слой отделяли от водной части. Последнюю 3 раза экстрагировали хлороформом, экстракты объединяли с органической частью и сушили над MgSO_4 . После отгонки хлороформа остаток подвергали вакуумной перегонке. Получено 20,4 г (62,0 %) дибромсодержащего целевого продукта с $t_{\text{кип.}}=89-90^{\circ}\text{C}$ при 10 мм рт.ст., $n_D^{20}=1,5207$ и $d_4^{20}=1,2105$ г/см ^{3} . Строение полученных веществ установлено методами ИК- и ПМР-спектроскопии.

Список литературы:

1. Назаров И.Н., Бергельсон Л.Д. Стереохимия реакций присоединения к тройной связи // Изв. АН СССР. Сер. Химия. – 1960. – № 5. – С. 887-901.
2. Пат. 3637813 США, Кл. 260-4864 С 07 С 69/54. Сложные эфиры ненасыщенных галогенсодержащих алкенов. D'Alelio Caetano F. Unsaturated ester of halogenated alkenes. 1972. РЖХ 22Н60П.
3. Чориев А.У., Холмуродова Л.Э. 3-Метоксифенилхлорацетатнинг аминлар билан реакцияларини урганиш // КарДУ хабарлари. – 2017. – № 2. – Б. 43-47.
4. Choriev A.U., Kholmurodova L.E., Ergasheva O.J. Synthesis of 2,5-dihydroxy- ω -chloroacetophenones. Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. 2017. No. 2. P. 42-45.

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 10(64)
Октябрь 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 05.10.19. Формат бумаги 60x84/16.
Бумага офсет №1. Гарнитура Times. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 4,5. 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