UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

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

Выпуск: 7(73)

Июль 2020

Москва
2020

УДК 54+57
ББК 24+28
U55

Главный редактор:

Ларионов Максим Викторович, д-р биол. 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 Владислав Олегович, д-р хим. наук;
Козьминых Елена Николаевна, канд. хим. наук, д-р фарм. наук;
Кунавина Елена Александровна, канд. хим. 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 Universe: химия и биология: научный журнал. – № 7(73). М.,
Изд. «МЦНО», 2020. – 112 с. – Электрон. версия печ. публ. –
<http://7universe.com/ru/nature/archive/category/7-73>

ISSN : 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2020.73.7

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2020 г.

Содержание	
Биологические науки	6
Общая биология	6
Зоология	6
ВИДОВОЙ СОСТАВ И ИЗМЕНЧИВОСТЬ КОНХОЛОГИЧЕСКИХ ПРИЗНАКОВ НАЗЕМНЫХ МОЛЛЮСКОВ РОДА СОСНІСОРА В СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ УЗБЕКИСТАНА	6
Пазилов Абдувахит Пазилович	
Авазметова Интизор Ражапбоевна	
Микробиология	8
ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНГИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОРМ ГОССИПОЛА И ЕГО КЛАТРАТОВ	8
Хонкелдиева Мухаббат Тургуновна	
Камолиддин Низамиддинов	
Бухоров Комил Хушвактович	
Почвоведение	12
СПОСОБЫ ОБРАБОТКИ ПОЧВ В ЦЕЛЯХ БОРЬБЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТНОЙ КОРКИ	12
Сулаймонов Омонжон Нумонович	
Аскаров Хасанбой Холдоралиевич	
Йигиталиев Дилмурод Тулкин угли	
Экология (по отраслям)	17
РАДИОЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА В СОСТАВЕ ПОЧВЫ СУРХАНДАРЬИНСКОЙ ОБЛАСТИ УЗБЕКИСТАНА	17
Тураев Хайит Худайназарович	
Эшкараев Садридин Чариевич	
Номозов Арор Карим угли	
Сафаров Азамат Маматали угли	
Абдусаломов Абдумалик Рахматулла угли	
Физико-химическая биология	20
Биотехнология (в том числе бионанотехнологии)	20
АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГЕЛЬ-ПЛЁНОК БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ДОБАВЛЕНИЕМ ХЛОРГЕКСИДИНА	20
Шарко Александр Андреевич	
Клёнова Наталья Анатольевна	
Химические науки	23
Аналитическая химия	23
ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ ПРИРОДНЫМ КРАСИТЕЛЕМ ИНДИГО	23
Эшчанова Азиза Карриевна	
Самандарова Нурия Эргашовна	
Ахмаджонов Улугбек Гуломович	
Эрметова Озода Абдухоликовна	
Сманова Зулайхо Асаналиевна	
КОМПОЗИТНЫЙ ЭЛЕКТРОД НА ОСНОВЕ СПЕКТРАЛЬНОГО УГЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА МАРГАНЦА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ОПРЕДЕЛЕНИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА	30
Нармаева Гавхар Зарифовна	
Исакова Дилноза Тошевна	
Аронбаев Сергей Дмитриевич	
Аронбаев Дмитрий Маркиэлович	
ВИЗУАЛЬНО-КОЛОРИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИНДИКАЦИИ АММИАКА В ВЫДЫХАЕМОМ ВОЗДУХЕ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ	40
Раимкулова Чарос Ахматовна	
Аронбаев Сергей Дмитриевич,	
Аронбаев Дмитрий Маркиэлович	

Биоорганическая химия	43
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДОРАСТВОРИМОЙ ФОРМЫ ПРЕДНИЗОЛОНА НА ИНДУЦИРОВАННЫЙ АДРЕНАЛОВЫЙ МИОКАРДИТ	43
Абрекова Наджие Наримановна Выпова Наталья Леонидовна Гафуров Махмуджан Бакиевич Сагдуллаев Баходыр Тахирович	
АЛКАЛОИДЫ ИЗ BERBERIS DENSIFLORA	48
Хомидов Иномидин Илмидинович Раззаков Набижон Алижонович	
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ И АНТИГРИБНОЙ АКТИВНОСТИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОСОЛЕЙ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ	51
Эсанов Рахмат Султон угли Тиллябаев Заитжан Мамадрахимов Азимжон Акпаралиевич Махсумханов Ахмаджон Аъзамханович Алимова Барно Хасановна Пулатова Озодахон Мансуровна Гафуров Махмуджан Бакиевич	
Коллоидная химия	57
АДСОРБЦИЯ ПАРОВ БЕНЗОЛА В МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕМИНЕРАЛЬНЫХ АДСОРБЕНТАХ	57
Бойматов Исмоил Маматкулович Эшметов Иззат Дўсимбатович Хошимов Шахром Мансурович	
Математическая и квантовая химия	60
ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МОРФОЛИНА	60
Жумаев Жаббор Хамрокулович Шарипова Наргиза Уктамовна Рамазанов Бахром Гафурович	
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	64
Мамарахмонов Мухаматдин Хомидович Аскарлов Ибрагим Рахманович Киргизов Шахабиддин Мирзарайимович Ноибжонова Хуршида Эгамбердиев Достон	
Неорганическая химия	67
РАЗРАБОТКА И ИЗУЧЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ БЫТОВОГО СИГНАЛИЗАТОРА МЕТАНА (ПРИРОДНОГО ГАЗА)	67
Насимов Абдулло Мурадович Абдурахманов Илхом Эргашбоевич	
РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ АНДЕЗИБАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВЫХ И ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ	71
Ниязова Шохиста Мансуралиевна Кадырова Зулайхо Раимовна Усманов Хикматула Лутпуллаевич Хомидов Фахриддин Гафурович	
Нефтехимия	75
ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СВОЙСТВ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ ТЕХНИЧЕСКИХ ВОД	75
Хурмаматов Абдугаффор Мирзабдуллаевич Маллабаев Одилжон Тохиржанович Эргашев Ойбек Каримович	

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕНЗОЛСОДЕРЖАЩЕЙ ФРАКЦИИ НИЗКООКТАНОВОГО АВТОМОБИЛЬНОГО БЕНЗИНА	80
Наубеев Темирбек Хасетуллаевич	
Махмудов Мухтор Жамолович	
Сапашов Икрамжон Яумытбаевич	
Бектурганова Сарбиназ Суханбердиева	
ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ БЕНЗИНА С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ ЕГО КАЧЕСТВА	83
Махмудов Мухтор Жамолович	
Наубеев Темирбек Хасетуллаевич	
Сапашов Икрамжон Яумытбаевич	
Бектурганова Сарбиназ Суханбердиева	
ПРИМЕНЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА НТК-4 ДЛЯ СИНТЕЗА БУТИРОНИТРИЛА	87
Анваров Тохир Уткирович	
Мурадов Кадир	
Мурадова Дилафруз	
ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ СОРБЕНТОВ ПРИ ОЧИСТКЕ И ОСВЕЩЕНИИ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО АМИНОВОГО РАСТВОРА	90
Шерматов Бобомирза Эшбаевич	
Мансурова Малохат Сагдуллаевна	
Ялгашев Элмурод Яахшибаеви	
Курбанов Элмурод Нарзуллаевич	
Исматов Дилмурат Нуруллаевич	
Органическая химия	95
СИНТЕЗ МОНОМЕРНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ	95
Таджиева Шахноза Абдувалиевна	
Максумова Ойтура Ситдиковна	
СИНТЕЗ АМИДОВ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КИСЛОТ	100
Юсупов Алишер Бердияр угли	
Алимова Мунаввар	
Физическая химия	104
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ИНВАРИАНТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ ГИДРОХЛОРИДА 5,5А,6,7,8,9-ГЕКСАГИДРОПИРИДО[2,1-В]ХИНАЗОЛИН-11-ОНА	104
Тожибоев Акмалжон Гуломжон угли	
Самаров Зариф Улашович	
Химия элементоорганических соединений	109
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ	109
Эшмуродов Хуршид Эсанбердиевич	
Гелдиев Юсуф Аллаярович	
Тураев Хайит Худайназарович	
Джалилов Абдулахат Туропович	

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

ОБЩАЯ БИОЛОГИЯ

ЗООЛОГИЯ

ВИДОВОЙ СОСТАВ И ИЗМЕНЧИВОСТЬ КОНХОЛОГИЧЕСКИХ ПРИЗНАКОВ
НАЗЕМНЫХ МОЛЛЮСКОВ РОДА COCHLICOPA
В СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ УЗБЕКИСТАНА*Пазиллов Абдувахит Пазиллович**д-р биол. наук, проф.,
Гулистанский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Гулистан
E-mail: vahid_pazilov@mail.ru**Авазметова Интизор Ражапбоевна**докторант, Хорезмская академия Мамуна,
Республика Узбекистан, г. Хива*VARIOUS COMPOSITION AND CHANGE
OF CONCHOLOGICAL PRIZES OF LOW MOLLYUSKOV RODA COCHLICOPA
IN THE SEVERE-CENTURY PART OF UZBEKISTAN*Abduvaxit Pazilov**doctor of biological sciences, prof.,
Gulistan State University,
Republic of Uzbekistan, Gulistan**Avazmetova Intizor**doctoral student, Khorezm academy of Mamun,
Republic of Uzbekistan, Khiva*

АННОТАЦИЯ

В работе приводится список видов рода *Cochlicopa* и дается краткая экологическая характеристика и описана область распространения каждого вида. Изучена изменчивость конхологических признаков *Cochlicopa nitens* в трех популяции северо-западной части Узбекистана.

ABSTRACT

In the work privoditsya list of species of the genus *Cochlicopa*, and gives a brief ecological characteristics and distribution of the species. Izuchena izmenchivosti konxologicheskix priznakov *Cochlicopa nitens* v trex populyatsii Severo-zapadnom chasti Uzbekistana.

Ключевые слова: моллюск, конхологик, популяция, анатомик, экологический, биотоп.

Keywords: mollusk, conchological, population, anatomical, ecological, biotope.

Род *Cochlicopa* широко распространен в Голарктике. В настоящее время по всему миру насчитывается 27 видов [3], относящихся к двум под родам: *Cochlicopa* (24 вида) и *Sinizua* (3 вида). На территории

Узбекистана и сопредельных территориях в настоящее время обитают 8 видов [2], а в северо-западной части Узбекистана – 5 видов, ниже приводится область распространения, а также изменчивость некоторых видов.

Cochlicopa (Cochlicopa) nitens (Gallenstein, 1852). Обитает на влажных лугах, под камнями, опавшей листвой и среди растительности. Встречается во всех поясах. От других видов того же рода отличается строгой приуроченностью к сильно увлажненным и заболоченным местам. Распространение: Европа, Кавказ, Центральная Азия. В Узбекистане встречается повсеместно.

Cochlicopa (Cochlicopa) lubricella (Poggio, 1838). Встречается на высоте 1500–2400 м над уровнем моря. Обитает большей частью на южных склонах с бедной растительностью. Отличается от других представителей данного рода большей засухоустойчивостью. Распространение: Европа (кроме Севера), Закавказье, Алайский, Туркестанский, Таласский, Заилийский, Кунгей, Терский хребты, Джунгарский Алатау, Южный Алтай и равнинные части Узбекистана.

Cochlicopa (Cochlicopa) lubrica (Muller, 1774). Встречается во всех поясах, но предпочитает увлажненные биотопы. Обитает в траве у берегов рек и ручьев.

Распространение: Европа, Северо-Западная Африка, Северная Азия, Закавказье, Иран, Северный Китай, Северная Америка, Тянь-Шань, Памиро-Алай. В Узбекистане встречается повсеместно.

Cochlicopa (Cochlicopa) mukhtidinovi (Starobogatov, 1996). Обитает недалеко от вод, среди растений. Встречается как в равнинных, так и в горных зонах на высоте 1500–1700 метров над уровнем моря. Распространение: Кураминский хребет. Впервые нами обнаружена в северо-западной части Узбекистана в хр. Султан-Увайс.

Cochlicopa (Cochlicopa) izzatullaevi (Starobogatov, 1996). Обитает среди растений, в увлажненных биотопах. Распространение: Ферганская, Вахшская долины. Впервые нами обнаружена в северо-западной части Узбекистана в хр. Султан-Увайс.

Наземные моллюски в Средней Азии обнаруживают столь широкую конхологическую изменчивость, что порой близкие виды одного рода описывались как представители разных родов. Поэтому несомненный интерес представляет сравнительный анализ конхологических и анатомических особенностей наземных моллюсков Узбекистана и сопредельных территорий [1].

Нами была изучена изменчивость конхологических признаков *Cochlicopa nitens* в трех популяциях в северо-западной части Узбекистана.

1-я популяция. Хребет Султан-Увайс, недалеко от вод, среди зарослей трав. Встречаются моллюски с овально-конической раковиной. Окраска светло-коричневая. Оборотов 5–5,5, слабо выпуклые, последний оборот книзу сужается. Поверхность раковины выглядит полированной, скульптура состоит из редких радиальных морщинок. Устье овальное, наверху с острым углом, края устья не отвернуты. Имеется тонкая и прозрачная пристальная мозоль. Размеры: ВР 3,5–5,0, БД 1,8–2,0.

2-я популяция. Букантау, на высоте 600 м над уровнем моря, среди зарослей трав. У обитающих здесь моллюсков раковина удлинённая овально-коническая, умеренно блестящая. Оборотов 4–5, сильно уплощенных. Последний оборот прямой. Окраска темно-каштановая. Поверхность раковины гладкая. Но иногда можно заметить ряд редких радиальных морщинок. Устье удлинённо-овальное, края прямые. Размеры: ВР 4,5–5,0, БД 1,8–2,0.

3-я популяция. Ауминазатау, на высоте 400 м над уровнем моря. Здесь распространены моллюски с такой же формой раковины, как и у моллюсков 2-й популяции. Отличия: раковина сильно блестящая, твердостенная. Окраска темно-коричневая. Поверхность раковины очень гладкая. Устье немного косое, в ангулярной области заостренное.

Как видно из приведенных данных, популяционная изменчивость *Cochlicopa nitens* может быть выражена в форме, окраске, скульптуре раковины.

Например, у моллюсков, обитающих недалеко от родниковых вод, среди зарослей трав (1-й популяции), окраска раковины светло-коричневая, у моллюсков, обитающих под растениями, – темно-коричневая. Следует отметить, что моллюски данной популяции, обитая в самой низкой части растения, никогда не поднимаются на стебли растений (даже в очень влажное время года). Поэтому у *Cochlicopa nitens*, обитающих в биотопах с увлажненной дерновой подстилкой, окраска темно-коричневая.

Таким образом, в северо-западной части Узбекистана обитают 5 видов рода *Cochlicopa*, из них *C. mukhtidinovi*, *C. izzatullaevi* в первый обнаружены на данной территории.

Изменчивость признаков раковины наземных моллюсков *Cochlicopa nitens* сильнее всего выражена в размерах и окраске раковины.

Список литературы:

1. Матёкин П.В. Приспособительная изменчивость и процесс видообразования у среднеазиатских наземных моллюсков семейства Enidae // Зоол. журн. – 1959. – Т. 33. – Вып. 10. – С. 1518–1536.
2. Пазилов А., Азимов Д.А. Наземные моллюски (Gastropoda, Pulmonata) Узбекистана и сопредельных территорий. – Ташкент: Фан, 2003. – 315 с.
3. Старобогатов Я.И. Евроазиатские виды рода *Cochlicopa* (Gastropoda, Pulmonata, Cochlicopidae) // Ruthenica. – 1996. – Т. 5. – № 2. – С. 105–131.

МИКРОБИОЛОГИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНГИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОРМ
ГОССИПОЛА И ЕГО КЛАТРАТОВ**Хонкелдиева Мухаббат Тургуновна**

канд. хим. наук, ст. науч. сотр.,
Институт биоорганической химии, Академия наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: muhabbat.honkeldieva@gmail.com

Камолитдин Низамитдинов

ассистент Термезского филиала
Ташкентского государственного аграрного университета,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: kamoliddin.nizamiddinov@mail.ru

Бухоров Комил Хушвактович

канд. биол. наук, доц.,
Ташкентский государственный аграрный университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: kbuxorov73@mail.ru

INVESTIGATION OF FUNGICIDAL ACTIVITY OF CRYSTAL FORMS
OF GOSSIPOL AND ITS CLATHRATES**Muhabbat Honkeldieva**

PhD of Chemical Sciences, senior researcher, Institute of Bioorganic Chemistry,
Academy of Sciences of Republic of the Uzbekistan,
Tashkent, Uzbekistan

Kamoliddin Nizamiddinov

Assistant of Termez branch of Tashkent State Agrarian University,
Termez, Uzbekistan

Komil Bukhorov

Candidate of Biological Science, docent of Tashkent State Agrarian University,
Tashkent, Uzbekistan

АННОТАЦИЯ

Данная статья посвящена изучению фунгицидной активности госсипола и его клатратов *in vitro* на фитопатогенные грибы *Verticillium dahliae* и *Alternaria alternata*, которые относятся к наиболее часто встречающимся возбудителям болезней сельскохозяйственных культур. Определено, что госсипол и его клатраты проявляют фунгицидную активность против патогенных грибов *Verticillium dahliae* и *Alternaria alternata*.

ABSTRACT

This article is devoted to the study of fungicidal activity of gossypol and its clathrates on *in vitro* on phytopathogenic fungi *Verticillium dahliae* and *Alternaria alternata*, which are among the most frequent pathogens of agricultural crops. It was determined that gossypol and its clathrates exhibit fungicidal activity against pathogenic fungi *Verticillium dahliae* and *Alternaria alternata*.

Ключевые слова: фунгицидная активность, фитопатогенные грибы, госсипол, клатраты госсипола.

Keywords: fungicidal activity, phytopathogenic fungi, gossypol, clathrates of gossypol.

Введение

В последние годы особенно актуальными являются вопросы защиты растений в системе возделывания сельскохозяйственных культур, так как уровень развития патогенной микрофлоры в почве и на семенном материале достиг критического значения. Известно, что *Verticillium dahliae* и *Alternaria alternata* считаются фитопатогенными грибами [1].

Verticillium dahliae вызывает вертициллиозный вилт и раннее увядание растений. Гриб поражает корни растений, непосредственно или через повреждения, вызванные, например, нематодами. Затем гриб прорастает в сосуды растения и вырабатывает споры, которые передаются вверх с транспирационным током. В качестве защитного механизма растение выделяет смолу в сосуды. Наличие как гриба, так и смолы вызывает закупорку сосудов ксилемы и последующее увядание растений [2].

Alternaria alternata, обычно обитающий на растениях, относится к несовершенным грибам и является одним из важнейших представителей аллергенных грибов. Коричневый сегментированный мицелий имеет выросты - конидиеносцы, на которых развиваются апикальные споры-конидии, одиночные либо образующие цепочки. Споры несовершенных грибов отличаются по форме, размеру, текстуре, цвету, количеству клеток и толщине клеточной стенки [3].

Полифенольные соединения растительного происхождения имеют важное значение и оказывают противовоспалительное, противовирусное, противомикробное и другие действия. Госсипол – (Гп) [1,1',7,7',6,6'-гексагидрокси-5,5'-ди-изопропил-3,3'-диметил-(2,2'-бинафталин)-8,8'-дикарбоксильдегид],

$C_{30}H_{30}O_8$ - выполняет функцию защиты растений от вредителей, болезней и содержится в растении преимущественно в свободной форме, а также как препарат обладает антиоксидантными свойствами, противоопухолевой активностью [4]. В связи с этим целью настоящей работы являлось исследование фунгицидной активности госсипола и его клатратов в лабораторных условиях.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали госсипол и его клатраты Гп:4-пиколлин, Гп:2-пиколлин, Гп:пиразин и Гп:акридин которые имеют азот-содержащие гетероциклические соединения (табл.1).

В качестве контроля использовали госсипол, который получен из производственного цеха при экспериментально-технологической лаборатории Института Биоорганической химии Академия Наук Республики Узбекистан, где он производится из побочных продуктов хлопкоперерабатывающей промышленности. Соединения 2–5 были синтезированы по методикам [5–7]. Влияние препарата на радиальный рост мицелия определяли по методике [8]. Так как скорость роста мицелия исследуемых культур заметно различалась, замеры мицелия грибов производили на 3–6-е сутки после посева. Действие препарата на радиальный рост мицелия изучали в концентрации 30 мг/л.

В качестве тест-объектов использовали штаммы патогенных грибов: *Verticillium dahliae* и *Alternaria alternata* выделенных из больных растений хлопчатника, произрастающего на засоленных почвах Бухарской области Республики Узбекистан.

Таблица 1.

Сведение о названиях, структурной и брутто формулой испытуемых образцов

№	Названия образцов	Структурная формула образцов	Брутто формула образцов
1.	Гп		$C_{30}H_{30}O_8$
2.	Гп:4-пиколлин 1:3		$C_{30}H_{30}O_8 \cdot 3C_6H_7N$
3.	Гп:2-пиколлин 1:4		$C_{30}H_{30}O_8 \cdot 4C_6H_7N$

4.	Гп:пиразин 1:4		$C_{30}H_{30}O_8 \cdot 4C_4H_4N_2$
5.	Гп:акридин 2:1		$2C_{30}H_{30}O_8 \cdot C_{13}H_9N$

Фунгицидные свойства препаратов изучали на твердой питательной среде Чапека следующего состава: сахара-20 мг, KH_2PO_4 -1 г, $MgSO_4$ -0,5г, KCl -0,5г, $NaNO_3$ -3г, $FeSO_4$ – следы на 1 литр среды. pH=6,8. Повторность опыта трехкратная.

Результаты и их обсуждение

О фунгицидной активности образцов Гп и его клатратов судили по величине зоны отсутствия роста патогена. 6-суточную суспензию конидий испытуемых грибов-патогенов высевали газонном в чашки

Петри на агаризованную среду Чапека. Через 15 минут после посева, вырезали лунки в агаре с посеянной тест-культурой патогена, затем в них вносили по 0,1 мл раствора испытуемых образцов. Зону отсутствия роста микромицетов определяли на 3 и 6 сутки их роста. Экспериментальные данные по изучению фунгицидной активности кристаллических форм Гп по отношению к фитопатогенным грибам *Verticillium dahliae* и *Alternaria alternata* представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Фунгицидная активность госсипола и его клатратов

№	Соединения	Подавление роста мицелия, мм			
		<i>Verticillium dahliae</i>		<i>Alternaria alternata</i>	
		на 3-и сутки после посева	на 6-е сутки после посева	на 3-и сутки после посева	на 6-е сутки после посева
1.	Гп	24,3±0,13	23,9±0,21	21,5±0,17	20,5±0,11
2.	Гп:4-пиколилин	30,7±0,27	28,6±0,42	27,3±0,23	25,2±0,23
3.	Гп:2-пиколилин	32,5±0,33	31,7±0,22	30,7±0,11	29,9±0,17
4.	Гп:пиразин	35,1±0,29	34,5±0,43	33,1±0,42	31,9±0,25
5.	Гп:акридин	20,8±0,17	20,8±0,17	19,9±0,31	19,9±0,31

Экспериментальные данные демонстрируют, что использованные соединения 1-5 проявляют различные фунгицидные свойства по отношению к фитопатогенным микромицетам. Интересно, что наибольшие зоны ингибирования роста фитопатогенов наблюдались у соединения Гп:пиразин, а минимальные значения наблюдались для соединения Гп:акридин по обе штаммов *Verticillium dahliae* и *Alternaria alternata*. У соединений 1-4 на 3-и сутки опыта достигнуты максимальные значения активности препаратов по отношению *Verticillium dahliae* и *Alternaria alternata*: 24,3±0,13; 30,7±0,27; 32,5±0,33; 35,1±0,29 мм и 21,5±0,17; 27,3±0,23; 30,7±0,11; 33,1±0,42 мм, а на 6-е сутки после опыта наблюдалось снижение фунгицидной активности 23,9±0,21; 28,6±0,42; 31,7±0,22; 34,5±0,43 мм и 20,5±0,11; 25,2±0,23; 29,9±0,17; 31,9±0,25мм соответственно.

У соединения Гп:акридин на 3-и сутки опыта максимальное значение диаметра зоны подавления роста патогенов составляло 20,8±0,17; 19,9±0,31 мм, на 6-е сутки опыта эти значения остались неизменными 20,8±0,17; 19,9±0,31 мм.

Выводы

Таким образом, нами была изучена фунгицидная активность Гп и его клатратов по отношению к фитопатогенным грибам, возбудителям, широко распространенных заболеваний сельскохозяйственных культур. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что Гп и его клатраты проявляют, в той или иной степени, фунгицидную активность по отношению к патогенным грибам *Verticillium dahliae* и *Alternaria alternata*.

Список литературы:

- Кириченко Е.В. Эффективность растительных биологически активных веществ против грибных заболеваний томата и огурца // Вестник защиты растений. - 2011. - № 1. - С. 34-40.
- Власова Т.А. Сравнение способов заражения проростков хлопчатника фитопатогенным грибом *Verticillium dahliae* kleb. // Immunopathology, Allergology, Infectology. -2010. - № 1. -С. 144.

3. Георгиева М.И., Танова К.Т., Будаева В.В. Влияние водной вытяжки лечебных растений на грибы рода *Alternaria* // Ползуновский вестник. -2010. -№4 (1). -С. 214-216.
4. Барам Н.И., Исмаилов А.И., Зияев Х.Л., Режепов К.Ж. Биологическая активность госсипола и его производных // Химия природных соединений. -Ташкент. - 2004. -№3. -С. 171-176.
5. Талипов С.А., Хонкелдиева М.Т., Изотова Л.Ю., Тиляков З.Г., Ибрагимов Б.Т. Клатраты госсипола. Строение и термическое поведение сольватов госсипола с двумя изомерами пиколина // Журнал Структурной Химии. - 2011. - Т.52. - №1. - С.190-196.
6. Honkeldieva M.T., Talipov S.A., Ibragimov B.T. Gossypol inclusion compound with pyrazine: crystal structure and thermal behavior // Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. -2015. -V.83. -P. 369-375.
7. Хонкелдиева М.Т., Талипов С.А., Изотова Л.Ю., Тиляков З.Г., Ибрагимов Б.Т., Курталиев Э.Н. Клатраты госсипола. Строение и термическое поведение комплекса госсипола с акридином // Журнал Структурной Химии. -2011. -Т. 52. -№1. -С.197-200.
8. Теппер Е.З., Шильникова В.К., Переверзева Г.И. // Практикум по микробиологии. Москва. -2004. -256 с.

ПОЧВОВЕДЕНИЕ

СПОСОБЫ ОБРАБОТКИ ПОЧВ В ЦЕЛЯХ БОРЬБЫ
С ОБРАЗОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТНОЙ КОРКИ**Сулаймонов Омонжон Нумонович**

канд. с.-х. наук,
доц. кафедры «Технология хранения и первичной переработки сельскохозяйственной продукции»,
Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: omonjon.sulaymonov@mail.ru

Аскарров Хасанбой Холдоралиевич

ассистент кафедры «Технология хранения и первичной переработки сельскохозяйственной продукции»,
Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана

Йигиталиев Дилмурод Тулкин угли

ассистент кафедры «Технология хранения и первичной переработки сельскохозяйственной продукции»,
Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана

INFLUENCE OF DETONATION TREATMENT ON THE WASHING OF SALTED,
GYPSED AND MEADOW-SAZ SOILS**Omonjon N. Sulaymonov**

candidate of agricultural Sciences, associate Professor
of the Department "Technology of storage and primary processing of agricultural products",
Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana

Hasanboy H. Askharov

assistant of the Department
"Technology of storage and primary processing of agricultural products".
Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana

Dilmurod Tulkin ugli Yigitaliyev

assistant of the Department
"Technology of storage and primary processing of agricultural products".
Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Ferghana

АННОТАЦИЯ

В статье приведены изменения общеземельных, водно-физических и агрохимических свойств орошаемых среднезасоленных арзыково-шоховых лугово-сазовых почв Центральной Ферганы при обработке газодинамическим рыхлителем почв.

ABSTRACT

The article change in the general physical, water-physical and agrochemical properties of irrigated medium-saline arzik-shox meadow-saz soils of Central Ferghana when treated with a gas-dynamic soil softener is proved.

Ключевые слова: водо- и воздухопроницаемость почв, плотно цементированный слой, низкий уровень, объём проницаемости, количество солей, сухой остаток, электропроводность, концентрация, уровень грунтовых вод, засоленность,

Keywords: water and air permeability of soil, dense cemented layer, fertility rate, absorption capacity, amount of salts, dry residue, electrical conductivity, concentration, groundwater level, salinity.

Введение: Одной из наиболее трудоемких, сложных и ответственных технологических операций в процессе выращивания сельскохозяйственных культур, в том числе хлопчатника, является рыхление поверхности почв и разрушение появляющейся при определенных условиях почвенной корки.

Почвенная корка является серьезной проблемой в хлопководстве и борьба с ней должна проводиться в крайне сжатые сроки, с расчетом завершения ее в течение 1-2 дней.

Как видно из приведенных материалов непосредственное воздействие на поверхности почв весной, в процессе возделывания хлопчатника, в частности, в условиях орошаемых луговых сазовых почв, за исключением механического разрушения почвенной корки, не было достаточно изучено.

Ведь известно, что влияние тех или иных физических, механических и других факторов на почвы отражается на ее плодородии.

В частности, теоретическими и экспериментальными исследованиями Р.Ж. Тожиева (1993) доказано влияние обработки почв установкой ГДРП на ряд ее свойств. Также, в лабораторных условиях им получены результаты эффективного влияния установки ГДРП на разрушение почвенной корки.

Образование почвенной корки в орошаемых почвах Центральной Азии, прежде всего, связано недостаточной водоупорной прочностью агрегатов и обильными весенними осадками. Известно, что наиболее мощная и прочная корка образуется на глинистых и суглинистых почвах.

Почвенная корка, которая образуется до появления всходов хлопчатника, если ее не разрушить, вызывает изреженность посевов, уменьшение густоты стояния растений и урожая хлопка-сырца.

При холодной и влажной весне почвенная корка приводит к увеличению заболевания хлопчатника корневой гнилью. Гибель всходов хлопчатника под давлением почвенной корки в производственных условиях вызывает необходимость подсева и переосева на больших площадях.

Рисунок 1. Структура почвы

- 1 – глинистые частицы (состоят из очень мелких твердых частиц);
- 2 – уплотненные коллоиды;
- 3 – более крупные твердые частицы (зёрна песка);
- 4 – поры, занятые частично газом (воздух и др.), частично водой.

Рисунок 2. Схема единичной частицы почвы

Рисунок 3. Взаимное расположение нескольких твердых частиц

В условиях орошаемого земледелия Центральной Азии борьба с почвенной коркой – важная часть агротехнических мероприятий. Как было указано выше, факторами, вызывающими образование почвенной корки, служат осадки, особенно ливневые и жара.

На рис. 1, 2 и 3. показаны схемы и структура тяжелой по механическому составу почвы до образования корки. После полива и обильных дождей, газовые включения в порах замещаются водой. При последующем интенсивном испарении воды (солнечная, жаркая погода) вода из пор переходит в атмосферу, а приток воздуха в освобождающиеся поры затруднен. В результате в порах понижается давление, т. е. создается разрушение. Атмосферное давление снимает освободившиеся от воды поры и грунт в нем уплотняется. Так возникает уплотненная и крепкая почвенная корка (Тожиев, 1993).

Почвы нашего региона характеризуются малым содержанием гумуса, соединений азота, фосфора, непрочной комковатой структурой и интенсивной минерализацией органического вещества. Они также обладают слабой водоупорной прочностью и низкой оструктуренностью.

Эти почвы способствуют образованию на них после полива и выпадения осадков прочной почвенной корки. Мощность и прочность почвенной корки возрастают на почвах с тяжелым механическим составом, на тяжелосуглинистых, глинистых и серо-бурых почвах.

Засоление и солонцеватость также повышает склонность почв к образованию почвенной корки. Например, на целинных и легкосуглинистых светлых сероземах мощность корки составляет 0,3-0,5 см., на светлых и типичных сероземах – 0,8-1,5 см, на слабо засоленных такырных почвах суглинистого и глинистого механического составов 2,5-4,5 см.

Как видно из рис. 1,2,3 в зависимости от типа почвы толщина почвенной корки может колебаться от 1,0 см до 4,0 см, а ширина трещин - от 0,5 до 3,0 см.

С.Н. Рыжов показал, что повышенная корбонадность сероземных почв не оказывает заметного влияния на процессы коркообразования при наличии прочности структуры и отсутствии пересыхания верхнего горизонта.

Н.И. Горбунов и Н.Е. Бекаревич установили, что отсутствие прочной структуры приведет к образованию мощной и злостной почвенной корки при прочих равных условиях (Сулаймонов О.Н., Аскаров, 2016).

Известно также отрицательное действие почвенной корки на водопроницаемость, воздухоемкость и влажность почвы.

Отрицательное влияние почвенной корки на урожай, особенно на бесструктурных почвах, было отмечено давно.

Образование почвенной корки и меры борьбы с ней начали изучать в период организации научно-исследовательских работ по хлопководству (1926-1932 г.г.) и на сегодняшний день они актуальны.

За период с 1955 по 1970 г.г. появились работы по применению на посевах хлопчатника химических препаратов против образования почвенной корки, в частности в работах В.Б. Гуссака, К.П. Паганяса (1964), У.Я. Стамоса (1966) и др. был изучен полимер К-4. Агротехническими опытами установлено, что на участке, где была произведена обработка этим препаратом, на десятый день процент всходов составил 94,1 против 85,8 в контроле. Однако, в настоящее время полимер К-4 является пока еще дорогим препаратом и по этой причине не используется (Сулаймонов О.Н., Аскаров Х.Х., Йигиталиев Д.Т., 2019).

В литературе имеются сведения о снижении отрицательного действия почвенной корки на всходы хлопчатника в результате применения севооборотов, доброкачественных семян для посева и заделки их на оптимальную глубину, обогащения почвы органическими веществами, мульчирования рядков песком или навозом на тяжелых почвах (Сулаймонов О.Н., Аскаров Х.Х.).

Несмотря на то, что в условиях Центральной Азии при возделывании хлопчатника много внимания уделялось изучению причин образования почвенной корки, предлагались меры по снижению вредного действия ее на всходы хлопчатника и борьбе с ней, на сегодняшний день нет ясных рекомендаций для производства, кроме применения механических способов, а тем более мероприятий, полностью исключаящих вредное действие почвенной корки на растения.

В работе А. Тухтакузиев и др. (2001) рекомендован целый ряд способов борьбы с коркой: механический с использованием ротационной мотыги, бороны "зигзаг", французской бороны и др.; ручной с использованием подручных средств (деревянной доски с колышками, сухих веток, граблей или урака, отмочка корки путем пропуска воды и даже прогон по полю стада овец) в зависимости от толщины корки.

Результаты и их обсуждение: Анализ литературы на данную тему показывает, что рыхление и разрушение почвенной корки производится, в основном, двумя способами: ручным и механизированным.

Ручная обработка почвенной корки и рыхление поверхности почвы является трудоемкой операцией с низкой производительностью и выполнять ее приходится в тяжелых условиях. Рыхление почвенной корки, а также поверхности почв должно проводиться быстрыми темпами в течение 3-4 дней. Однако, несмотря на привлечение большего количества людей и увеличение продолжительности их рабочего дня, не удается обработать поля, где образована корка, в сжатые сроки.

Механизированный способ обработки почвенной корки и рыхление поверхности производится боронованием с помощью зубчатых, сетчатых борон, катками и ротационной мотыгой (Тухтакузиев, Садиков, 2001).

Разрушение почвенной корки и рыхление поверхности указанными боронами проводится на полях, где еще не появились всходы. Причем боронование нужно проводить поперек рядков в один след. Каждое звено зубчатых борон состоит из нескольких прямых зубьев, имеющих в поперечном сечении четырехгранную форму. При установке ребра зуба ориентируются в продольно-вертикальной плоскости таким образом, что зуб бороны (по направлению движения) работал как двугранный клин.

Так же обработка почв в целях рыхления поверхности и разрушения корки производится универсальными сетчатыми боронами, основным недостатком которых при разрушении почвенной корки является то, что нагрузка, приходящаяся на один зуб не велика, поэтому крепкая корка не разрушается. Кроме того, повреждаются всходы, извлекаются на поверхность семена и в итоге не обеспечивается качественная обработка. Сетчатые бороны тоже имеют аналогичные конструктивные и технологические недостатки, как и у зубчатых борон.

В последнее время, наряду с указанными приспособлениями для разрушения почвенной корки используются катки разного типа: гладкие, ребристые, кольчатые, кольчато-штифтовые. Катки разрушают слабые, и тонкие корки, но при этом вместо рыхления катки иногда уплотняют почву. В результате повреждаются растения.

Для разрушения корки применяют также навесную ротационную мотыгу MBX-5.4.

Основной рабочий орган ротационной мотыги - вращающаяся игольчатая звездочка, свободно насаженная на ось вращения. В основном исследованы кинематика движения зуба ротационной звездочки, размеры и другие параметры.

Ротационная звездочка состоит из отдельных зубьев, расположенных на диске и имеющих определенную ширину захвата. Зубья выполнены в виде криволинейного клина с заданным радиусом кривизны. Вращаясь вокруг своего центра, звездочка

(зуб) совершает одновременно поступательное движение в направлении рядков сева при заданной глубине хода зуба.

Движение ротационной звездочки можно рассматривать как движение плоской системы в вертикально-продольной плоскости.

Исследования кинематики зуба ротационной звездочки были проведены в работе Сергиенко В.А. (1978), а влияние режима ее работы на степень крошения почвы и повреждаемость хлопчатника Х. Иргашевым (1964), но без учета технологического процесса воздействия геометрической формы зуба на почву. П.А.Самойлов рекомендует применять игольчатые диски с остро заточенными зубьями, но какой "остроты" заточки должен быть зуб, автор не оговаривает. Исследованиями В.А. Сергиенко выявлено, что ротационные звездочки с закругленной формой конца зуба, как например, на ротационных звездочках культиватора КД марки КДР, теряли способность заглубляться, особенно при пересушенной почвенной корке. Принудительное же их заглубление приводит к увеличению повреждаемости растений, тяговому сопротивлению и другим нежелательным явлениям. В связи с этим, в работе была поставлена задача уточнить некоторые параметры ротационной звездочки, в частности влияние геометрической формы конца зуба на степень разрушения почвенной корки, повреждаемость растений, забиваемость комьями почвы и др. (Сулаймонов О.Н., Аскаров Х.Х., Йигиталиев Д.Т., 2019).

Для определения степени крошения почвенной корки ротационными звездочками В.А. Сергиенко предложил новую методику с помощью ортогонального фотографирования поверхности поля до и после обработки с наложением на поверхность масштабной сетки.

Как показали опыты, степень разрушения почвенной корки должна быть в пределах 70-80%. Это исключает губительное действие почвенной корки на молодые проростки.

Зависимость степени крошения почвенной корки от глубины обработки при разной расстановке зубьев звездочки показывает, что с увеличением глубины обработки увеличивается степень крошения. Это приводит к увеличению повреждаемости растений.

В настоящей работе предложено решение этой задачи воздействием ударной, воздушной волны и следующим за ней потоком продуктов детонации без контакта какого-либо инструмента с почвой. В качестве энергонесущей среды выбраны топливовоздушные смеси, способные детонировать в трубах.

Итак, после выбора силового воздействия необходимо теоретически спрогнозировать механизм разрушения почвенной корки и рыхления почв и выявить основные качественные и количественные закономерности этого процесса. С этой целью разработано (Тожиев, 1993) физико-математическое описание процесса деформирования корки с последующей реализацией расчета на ЭВМ и выявлением присущих этому механизму свойств. В случае топливовоздушных смесей степень сжатия достигает

35-36 атм. Для сравнения напомним, что для человека превышение атмосферного давления на 0,2-0,3 атм. за короткое время - смертельно. В связи с этим, одной из задач данной работы является детальное изучение последствий действия ударных волн на агрофизические и агрохимические свойства почв.

Кроме этого, как выяснилось уже в ходе исследования, изменение бактериального состава почвы влечет за собой химические и физические изменения, что также было включено в круг исследуемых задач.

Ну и очевидной становится постановка исследования агротехнических последствий ударно-волнового воздействия на почву (и на семена растений, находящиеся в почве при обработке). Именно агротехнический эффект является целью изысканий, без него исследования теряют всякий смысл. Поэтому далее уделено большое внимание этой задаче.

Надо отметить, что перечисленные задачи представляют собой необходимое сочетание для принятия того или иного заключения об исследуемой технологии. Главная же трудность в изложении результатов излагаемых ниже исследований заключалась в том, что в литературе практически отсутствуют какие-либо публикации на избранную тему, кроме работ Р.Ж. Тожиева.

Заключение

1. Образование почвенной корки объясняют разрушением структуры поверхностного слоя пахотного горизонта в результате механического воздействия выпадающих дождей, действия поливных вод и быстрого высыхания поверхности почвы в условиях сухого и жаркого климата.

2. Образование почвенной корки в орошаемых почвах Центральной Азии также связано с недостаточной водоупорной прочностью почвенных агрегатов и обильными весенними осадками. Известно, что наиболее мощная и прочная корка образуется на глинистых и суглинистых почвах.

Почвенная корка, которая образуется до появления всходов хлопчатника, если ее не разрушить, вызывает изреженность посевов, уменьшение густоты стояния растений и урожая хлопка-сырца.

3. Анализ отечественных и зарубежных источников на данную тему показывает, что рыхление и разрушение почвенной корки производится, в основном, двумя способами: ручным и механизированным.

Ручная обработка почвенной корки и рыхление поверхности почвы является трудоемкой операцией с низкой производительностью и выполнять ее приходится в тяжелых условиях. Рыхление почвенной корки, а так же поверхности почв должно проводиться быстрыми темпами в течение 3-4 дней.

4. Существующие методы механизированного разрушения почвенной корки предполагают непосредственный контакт инструмента (зуба борона, иглы роторной) с почвой при котором создаются сдвиговые напряжения в разрушаемом слое, в результате чего происходит повреждение посевов сельскохозяйственных культур.

Список литературы:

1. Тожиев Р.Ж. Механико-технологические решения бесконтактного воздействия на почву и растения с разработкой газодетонационных агрегатов для высокоэффективного возделывания хлопчатника. Дисс. док.техн. наук, Фергана-1993, 351 с.
2. Сулаймонов О.Н., Аскарлов Х.Х. Влияние газодетонационных волн на мелиоративные свойства засоленных почв. Сборник статей XI Международная научно-практическая конференция "Аграрная наука - сельскому хозяйству" г.Барнаул, ФГБОУ ВО "Алтайский государственный аграрный университет", 2016, с. 245-246.
3. Сулаймонов О.Н., Аскарлов Х.Х. Нетрадиционно-инновационные методы обработки почв. Актуальная наука Международный научный журнал. №9 (26) 2019.-С.34-378.
4. Сулаймонов О.Н., Аскарлов Х.Х., Йигиталиев Д.Т. Влияние детонационной обработки на свойства орошаемых луговых сазовых почв и урожайность хлопчатника Актуальная наука Международный научный журнал. № 9 (26) 2019, 78-90 стр.
5. Тухтакузиев А., Садыков Р. Ротационная борона с вертикальной осью вращения // Журнал Аграрная наука. Москва, №2. 2001, – с.27-29.

ЭКОЛОГИЯ (ПО ОТРАСЛЯМ)**РАДИОЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА В СОСТАВЕ ПОЧВЫ
СУРХАНДАРЬИНСКОЙ ОБЛАСТИ УЗБЕКИСТАНА****Тураев Хайит Худайназарович**

*д-р хим. наук, профессор Термезского госуниверситета,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: hhturaev@rambler.ru*

Эшкароев Садридин Чариевич

*ст. преп. Термезского филиала
Ташкентского государственного технического университета,
Республика Узбекистан, г. Термез*

Номозов Арор Карим угли

*преп. Термезского филиала
Ташкентского государственного технического университета,
Республика Узбекистан, г. Термез*

Сафаров Азамат Маматали угли

*преп. Термезского филиала
Ташкентского государственного технического университета,
Республика Узбекистан, г. Термез*

Абдусаломов Абдумалик Рахматулла угли

*преп. Термезского филиала
Ташкентского государственного технического университета,
Республика Узбекистан, г. Термез*

**RADIOECOLOGICAL ASSESSMENT IN THE SOIL COMPOSITION
OF SURKHONDARYO REGION IN UZBEKISTAN****Hayit Turayev**

*Doctor of Chemistry, Professor,
Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez*

Sadridin Eshkarayev

*Senior Lecturer,
Termez Branch of Tashkent State Technical University,
Republic of Uzbekistan, Termez*

Aror Nomozov

*Lecturer, Termez Branch of Tashkent State Technical University,
Republic of Uzbekistan, Termez*

Azamat Safarov

*Lecturer, Termez Branch of Tashkent State Technical University,
Republic of Uzbekistan, Termez*

Abdumalik Abdusalomov

*Lecturer, Termez Branch of Tashkent State Technical University,
Republic of Uzbekistan, Termez*

АННОТАЦИЯ

В статье рассматривается распределение естественных радионуклидов цезия и стронция, встречающихся в естественных изотопных отношениях урана, в пробах почвы, взятых из районов Сурхандарьи.

Количество радионуклидов (^{137}Cs , ^{90}Sr) в пробах почвы определяли радиометрически-спектрометрическими методами.

Активность радионуклидов (^{137}Cs , ^{90}Sr) в пробах речной воды изменяется с интервалами ^{137}Cs (0,050 Бк / л-0,3 Бк / л), ^{90}Sr (0,08 Бк / л-0,68 Бк / л)

ABSTRACT

The article deals with distribution of natural radionuclides of caesium and strontium occurring in natural isotope ratios of uranium, in soil samples taken from Surkhondaryo regions.

The number of radionuclides (^{137}Cs , ^{90}Sr) in soil samples has been determined by radiometric and spectrometric methods.

The activity of radionuclides (^{137}Cs , ^{90}Sr) in river water samples varies at intervals of ^{137}Cs (0,050 Bq / l-0,3 Bq / l), ^{90}Sr (0,08 Bq / l-0,68 Bq / l).

Ключевые слова: радиометрический спектрометр МКГБ-01, морской пехотинец, радионуклид.

Keywords: radiometric spectrometer MKGB-01; marine; radionuclide.

Введение

Окружающая среда подвергается загрязнению различными факторами, и наиболее опасным является радионуклидное загрязнение. Следует отметить, что воздействие радиоактивного загрязнения на экологию варьируется, угрожая безопасности окружающей среды. Источники излучения включают две группы - природные и антропогенные [1]. Солнечные лучи, то есть лучи, которые приходят из космоса, шахтные лучи, рассеянные излучения радионуклидов в почве, воде и воздухе, способствуют естественному излучению Земли.

Естественный радиационный фон Земли основан на совокупности радионуклидов в почве, воде и воздухе, включающей ^{40}K , ^{137}Cs , ^{90}Sr и продукты их деления. Следует отметить, что исходным геологическим источником наиболее радионуклидного фона являются верхние слои (границы, сланцы, песчаники и т. д.) Литосферы, которые всегда возникают под воздействием сапрофитной микрофлоры почв, воды и воздуха [2]. Иригация (вода для сельского хозяйства или выращивания сельскохозяйственных культур), вероятно, является наиболее важным видом использования воды (за исключением питья и заполнения опросов и т. д.) Во всем мире.

Регион Гезар является уникальным местом для химиков-экологов и геохимиков во всем мире с точки зрения исследований в области географии, геологии и естественного / искусственного воздействия. Радиоэкологические условия вышеуказанных территорий возникают в результате, в основном, естественных процессов. Влияние орошения, удобрения и других способствующих факторов оказывает влияние на формирование радиоэкологической обстановки этих территорий и агротехнических процессов растениеводства.

Вышеизложенное свидетельствует о том, что количество изотопов цезия и стронция в орошаемых и пастбищных угодьях выше, чем на обрабатываемых землях. Это свидетельствует о том, что изотопы радия в верхних слоях почвы вымываются в результате ирригационных процессов в сельском хозяй-

стве. Наряду с элементами естественной радиоактивности на пастбищах имеются также изотопы искусственного и космического происхождения (Cs , Sr), соответствующие естественным процессам осаждения в атмосфере. Основным источником поливной воды в зоне Норден является Зуденская зона.

Следует отметить, что были изучены различные аспекты содержания радионуклидов в реках и каналах, впадающих в зону Норден и донные отложения рассматриваемого района, а также в артезианские воды.

Указанные реки выступают в качестве геолого-минералогического информационного носителя территорий, откуда берутся реки. Сариасия и Узун подвержены воздействию антропогенных и природных факторов при анализе почвы и донных отложений районов, где реки вытекают и текут. Эти реки позволяют описать эти воды и используются для роли этих факторов в транспортных процессах орошения рассматриваемых территорий [3]. Таким образом, каждый радионуклид.

Материалы и методы

Радиоактивность питьевой воды обусловлена наличием природных и технически полученных радионуклидов в реках и озерах, а также в подземных почвах (грунтовые воды, артезианские колодцы и источники). Из их воздействия на человека наиболее важными природными радионуклидами являются K-^{40} , Cs-^{137} , Sr-^{90} , а также продукты их радиоактивного распада. When these radionuclides get into human organism together with drinking soil, a source of internal beta- and gamma- irradiation sets in there [4].

Основным источником поливной воды в зоне Норден являются Сариасия и Узун. Реки уходят из этой зоны и присоединяются к другим водным бассейнам, берут свои истоки с южного склона Гезар и хребта Бабатаг. Эти реки играют роль носителей геологической и минералогической информации о территории, на которой они брали свои истоки. На реки Сариасия и Узун влияют промышленные и природные факторы их истоков и территорий, которые

они пересекают. Эти воды используются для орошения рассматриваемых территорий. Таким образом, анализ почв, вытекающих из этих рек, важен для получения радиоэкологической информации об исследуемом районе.

В качестве основной системы водоснабжения в Нордене воды Узунских областей протекают через центральные районы Сурхандарьи и используются для питья и орошения. Он происходит в Таджикистане из источников на северо-восточных склонах, 2720 метров над уровнем моря. Он течет через Афганистан, чтобы попасть на территорию Сурхандарьи. Его длина составляет 151 км, а площадь водосбора Амударьи - 2000 км² [5]

Основными источниками земледелия имени А.Темура являются Узун

Невозможно проанализировать радионуклидный состав полученных образцов.

Причина в том, что концентрация радионуклидов в грунтовых почвах ниже чувствительности прибора радиометрического спектрометра. Эту проблему можно решить путем усиления сгущения речных и канальных вод. Ряд методов (испарение, экстракция, сорбция и т. Д.) Также были использованы для решения проблемы [6].

На рис. 1 приведена карта рассматриваемого района, где были взяты пробы воды.

Пробы воды отбираются из разных районов для определения содержания радионуклидов в центральной Аранской зоне. Подготовка образцов воды была основана на стандартных методах.

Дата и название рассматриваемых мест отмечаются после взятия образцов. Кроме того, мощность дозы воздействия была определена в месте, где были взяты образцы. Пробы почвы отбираются в количестве, достаточном для заполнения 1-литрового контейнера.

Образцы готовятся к анализу следующим образом:

Масса специального 1-литрового пустого контейнера Marinelli с крышкой подбирается по радиометрическому спектрометрическому измерению МКГБ-01, который определяется точно еще раз;

Контейнеры заполнены образцами, а образцы герметично закрыты специальной крышкой;

Образцы прописываются точно по массе тары;

Образцы внутри контейнеров рассчитаны на массу и вес пустых и заполненных контейнеров;

Образцы хранятся в контейнерах Маринелли, герметично закрытых в течение месяца, чтобы достичь радиоактивного равновесия;

Образцы анализируются с помощью системы гамма-спектроскопии с радиометрически-спектрометрическим детектором МКБ-01.

Результаты

Результаты рассмотренных образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Результаты радионуклидного анализа

№	Зона почв	Удельная активность Бк / л	
		Cs-137	Sr-90
		Допустимый	
		0,5 Бк / л	0,2 Бк / л
1	Фермер А. Темур, Узун	0.36±0.12	0.39±0.25
2	Фермер А. Юсупов, Сариасия	0.22±0.11	0.25±0.01
3	Фермер Исмаил, Денау	0.41±0.23	0.19±0.11
4	Фермер Р. Фазлиддин, Термез	0.38±0.04	0.58±0.13
5	Фермер И. Асильбек, Джаркурган	0.95±0.32	0.18±0.03

Из таблицы видно, что при действующих стандартах, за исключением образцов, содержание ради-

онуклидов в речной воде образцов от фермеров Исмаила и Асильбека было значительно ниже, чем в соответствующих реках

Список литературы:

1. Определение естественных радионуклидов в пробах почвы и воды, взятых из центральной Аранской зоны. Сборник тезисов о новых вызовах на европейском пространстве: International Baku Forum, 20-25 мая 2013 г., Баку, с. 250-251.
2. Джон Э. Мёрлинс, Михаил К. Ханхасаев, Стивен Ф. Лейтман, Эрназар Дж. Махмудов. «Трансграничные водные ресурсы: Фонд региональной стабильности в Центральной Азии», Программа НАТО «Наука для мира и безопасности», 2008 г., 313 с.
3. Микаилова А.С. Определение естественных радионуклидов в питьевой и сельскохозяйственной воде. Kimya Problemleri - Химические проблемы. 2012, нет. 1, с. 96-99.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

БИОТЕХНОЛОГИЯ (В ТОМ ЧИСЛЕ БИОНАНОТЕХНОЛОГИИ)

АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
ГЕЛЬ-ПЛЁНОК БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ДОБАВЛЕНИЕМ ХЛОРГЕКСИДИНА*Шарко Александр Андреевич**магистрант**Самарского национального исследовательского университета имени академика Королёва,
РФ, г. Самара**E-mail: charcotalexander@gmail.com**Клёнова Наталья Анатольевна**д-р биол. наук, профессор**Самарского национального исследовательского университета имени академика Королёва,
РФ, г. Самара*ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON BACTERIAL CELLULOSE
GEL FILMS WITH THE ADDITION OF CHLORHEXIDINE*Alexander Sharko**master's student**of Samara national research University named after academician Korolev,
Russia, Samara**Natalia A. Klenova**doctor of biological Sciences, Professor,**of Samara national research University named after academician Korolev,
Russia, Samara*

АННОТАЦИЯ

Бактериальная целлюлоза получила широкое применение в нескольких отраслях народного хозяйства в мировой практике: для создания биофильтров с различными размерами, для иммобилизации микроорганизмов и ферментов; в бумажной и упаковочной промышленности. В текстильной промышленности бактериальную целлюлозу используют для создания новых тканей, в медицине для производства искусственной кожи; в высокотехнологичной промышленности для производства новых материалов, нанокмпозитов, в экологии для очистки сточных вод.

Целью исследования стало изучение антибактериального действия храненных в 70%-ном этиловом спирте гель-плёнок и сухих плёнок бактериальной целлюлозы, перед использованием выдержанных в растворе хлогексидина.

Результаты исследований показали наличие антибактериального эффекта у изученных плёнок бактериальной целлюлозы с хлогексидином, наиболее высокая активность характерна для влажных гель-плёнок.

ABSTRACT

Bacterial cellulose has been widely used in several sectors of the national economy in the world: for creating biofilters with different sizes, for the immobilization of microorganisms and enzymes; in the paper and packaging industries. In the textile industry, bacterial cellulose is used to create new fabrics, in medicine for the production of artificial leather, in the high-tech industry for the production of new materials, nanocomposites, in ecology for wastewater treatment.

The aim of the study was to study the antibacterial effect of gel films stored in 70% ethyl alcohol and dry films of bacterial cellulose, before using them aged in a solution of chlorhexidine.

The research results showed the presence of an antibacterial effect in the studied films of bacterial cellulose with chlorhexidine, the highest activity is characteristic of wet gel films.

Ключевые слова: гель-плёнки, бактериальная целлюлоза, хлогексидин, антибактериальная активность

Keywords: gel films, bacterial cellulose, chlorhexidine, antibacterial activity

Введение. Бактериальная целлюлоза является полимером глюкозы. Способностью бактерий является накопление её в питательной среде в виде кожной и плавучей гель-плёнки. Бактериальная целлюлоза в отличие от растительной обладает более мелкими порами и имеет достаточную механическую прочность. В отличие от синтетических полимеров, бактериальная целлюлоза является биологически совместимой, то есть она не наносит физиологического вреда человеческому организму и не отторгается им [5]. Гель-плёнка бактериальной целлюлозы, которой в технологическом процессе выращивания можно придать любые размер и форму, используется в качестве влажного антисептического покрытия при лечении ран, ожогов и воспалений, особенно при внесении в нее соответствующих лекарственных средств. Благодаря гель-плёнкам бактериальной целлюлозы восстанавливается кожный покров, потенциально из них можно производить протезы кровеносных сосудов, а в перспективе регенерировать хрящи и костную ткань [4]. Недостатком является отсутствие промышленных методов производства и дороговизна данного материала, поэтому важным представляется выяснение вопросов, связанных с хранением и длительным использованием гель-плёнок бактериальной целлюлозы.

Целью исследования стало изучение антибактериального действия храненных в 70%-ном этиловом спирте гель-плёнок и сухих плёнок бактериальной целлюлозы, перед использованием выдержанных в растворе хлоргексидина.

Методика исследования

Нативные пленки бактериальной целлюлозы получены при культивировании *Gluconacetobacter sucrofermentans* H-110 (ВКПМ 11267), на среде следующего состава: D-глюкоза – 20,0 г/л; дрожжевой экстракт – 5,0 г/л; пептон – 5,0 г/л; Na_2HPO_4 – 2,7 г/л; лимонная кислота – 1,15 г/л; при pH 6,0 и условиях автоклавирования 121°C, 20 минут [2]. Бактерии культивировали в жидкой среде в течение 3 суток с перемешиванием 150 об/мин в шейкере-инкубаторе Environmental Shaker-Incubator ES 20/60, фирмы «Biosan» при температуре 30°C, затем стационарно

в течение 5 суток при той же температуре. Полученные гель-плёнки отмывали дистиллированной водой, помещали в 0,1 н NaOH и нагревали до 80°C в течение часа в сушильном шкафу. Процедуру повторяли 3х-кратно. Затем снова отмывали дистиллированной водой, после – 0,5%-ным раствором HCl и снова промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции [3]. Гель-плёнки, нарезанные на образцы размером 1x1 см, хранили в 70% этиловом спирте в течение года в пластиковой посуде при температуре 10-12°C.

Для эксперимента использовались влажные и сухие плёнки БЦ размером 5x5 мм, для более корректного отображения зон ограничения роста бактерий при помещении их в чашки Петри. Высушивание плёнок проводили в чашках Петри d 4,5см на кальке над простерилизованными гранулами силикагеля. Чашки помещали в эксикатор на 7 суток при комнатной температуре. При этом регистрировалось уменьшение веса плёнок в среднем в 6 раз.

Сухие и влажные образцы плёнок помещали в 0,05%-ный раствор хлоргексидина и выдерживали в течение 3-х суток.

Для исследования антибактериального влияния полученных композитов в качестве тестовой культуры использовали штамм *E.coli* M-17/pColap. Суточный инокулят с плотностью популяции 0,4 ед.ОП (670 нм, 0,5 см) в количестве 0,1 мл высевали на чашки Петри с МПА распределением по поверхности агара. На свежие посевы помещали по 4-5 образцов сухих плёнок или влажных гель-плёнок бактериальной целлюлозы и выращивали при температуре 30° С в течение 24 часов.

Результаты

Исследование антибактериального действия влажных гель-плёнок бактериальной целлюлозы, храненных в 70%-ном этиловом спирте и затем выдержанных в 0,05%-ном растворе хлоргексидина в течение суток показало, что по сравнению с контрольными образцами (не помещаемыми в хлоргексидин) приобретают антибиотические свойства по отношению к *E.coli* M-17/pColap (табл.).

Таблица 1.

Зоны задержки роста *E.coli* M-17/pColap вокруг образцов влажных и сухих гель-плёнок бактериальной целлюлозы

Варианты композитов	Диаметры зон задержки роста, мм
Влажные гель-плёнки (контроль)	Зоны задержки роста отсутствуют
Влажные гель-плёнки, выдержанные в хлоргексидине 24 часа	8,13±0,97
Сухие пленки бактериальной целлюлозы (контроль)	Зоны задержки роста отсутствуют
Сухие пленки бактериальной целлюлозы, выдержанные в хлоргексидине 24 часа	3,75±0,77*

* $P > 0,01$ по отношению к влажным пленкам + хлоргексидин

Антибактериальный эффект более выражен у влажных гель-плёнок, зоны задержки роста *E.coli* M-17/pColap выше более, чем в 2 раза.

Данный факт позволяет предположить возможность использования данной разновидности бактериальной целлюлозы помимо перевязочного материала ещё и как функционального элемента медицинских

лейкопластырей, учитывая их тождественный эффект в сравнении с более распространенными влажными аналогами.

В ходе эксперимента удалось достичь всех поставленных планов и ожидаемых результатов. Использование оптимального по соотношению «цена-

качество» антибиотика хлоргексидин с увлажненными гель-плёнками бактериальной целлюлозы в потенциальном составе медицинских пластырей может стать эффективным для обработки ссадин и ран малой и средней тяжести в бытовых условиях.

Список литературы:

1. Легонькова О.А. Современные раневые покрытия их свойства и особенности / О.А. Легонькова, А.А. Алексеев // Вестник Росздравнадзора. – 2015. – № 6. – С. 66-68.
2. Патент №2523606: Штамм *Gluconacetobacter sucrofermentas* – продуцент бактериальной целлюлозы. Авторы: Ревин В.В., Льяськина Е.В. 20.07.2014. Бюл. №20.
3. Ревин В.В., Льяськина Е.В., Пестов Н.А. Получение бактериальной целлюлозы и нанокмпозиционных материалов // Саранск: Издательство Мордовского Университета, 2014. 128 с.
4. Санкт-Петербургский университет, Чудо-плёнки, или слово о бактериальной целлюлозе [Электронный ресурс], 2007. – Режим доступа: <http://www.spbumag.nw.ru/2007/03/9.shtml>
5. Фан Ми Хань. Биотехнология бактериальной целлюлозы с использованием штамма-продуцента *Gluconacetobacter hansenii* GH-1/2008: автореф. дис. канд. биол. наук // ФГБОУ ВПО «Московский Государственный Университет Тонких Химических Технологий имени М.В. Ломоносова». М., 2013. 25 с.

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ****ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ
ПРИРОДНЫМ КРАСИТЕЛЕМ ИНДИГО****Эшчанова Азиза Карриевна**

докторант Хорезмской академии Маъмуна,
Республика Узбекистан, г. Хива
E-mail: eshchanova-a@bk.ru

Самандарова Нурия Эргашовна

магистрант, Национальный университет Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Ахмаджонов Улугбек Гуломович

магистрант, Национальный университет Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Эрметова Озода Абдухоликовна

докторант, Национальный университет Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Сманова Зулайхо Асаналиевна

д-р хим. наук, профессор, Национальный университет Узбекистана
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: smanova.chem@mail.ru

**COLOR METRIC DETERMINATION
OF COPPER IONS BY THE NATURAL DYE INDIGO****Aziza K. Eshchanova**

doctoral student of Khorezm Academy Mamun,
Uzbekistan, Khiva city

Nuriya Er. Samandarova

Master, National University of Uzbekistan,
Tashkent, Uzbekistan

Ulugbek G. Ahmadjonov

Master, National University of Uzbekistan,
Tashkent, Uzbekistan

Ozoda Ab. Ermatova

doctoral student of National University of Uzbekistan,
Tashkent, Uzbekistan

Zulayxo As. Smanova

Professor of the chemical faculty of the National University of Uzbekistan,
Tashkent, Uzbekistan

АННОТАЦИЯ

В статье представлена методика спектрофотометрического определения меди(II) с использованием реагента индиго, полученного из местного растения. Найлены оптимальные условия: влияние природы и концентрации буферных смесей, время, температура, мешающее влияние посторонних ионов. Рассчитана константа устойчивости комплекса и молярные соотношения Re:Me различными методами. Предложенная методика цветиметрического определения ионов меди избирательна, оценена метрологически, найдены нижняя граница определяемого содержания меди при относительном стандартном отклонении 0.014. Правильность методики проверена методом «введено-найдено». Предложенный простой, экспрессный и доступный спектрофотометрический метод определения меди применен к анализу природных и технологических вод.

ABSTRACT

The article presents the spectrophotometric determination of copper (II) using an indigo reagent obtained from a local plant. Optimum conditions were found: the influence of the nature and concentration of buffer mixtures, time, temperature, and the interfering effect of foreign ions. The stability constant of the complex and molar ratios of Re: Me were calculated by various methods. The proposed method for the colorimetric determination of copper ions is selective, metrologically evaluated, the lower boundary of the determined copper content is found with a relative standard deviation of 0.014. The correctness of the methodology is checked by the method of "entered-found." The proposed simple, express and affordable spectrophotometric method for determining copper is applied to the analysis of natural and process waters.

Ключевые слова: спектрофотометрия, красители, индиго, ионы меди, цветиметрическое определение, предел обнаружения, природные и технологические воды.

Keywords: spectrophotometry, dyes, indigo, copper ions, colorimetric determination, detection limit, natural and process water.

Развитие промышленного потенциала республики Узбекистан неизбежно влечёт за собой одновременное увеличение загрязнённости окружающей среды. Внедрение новых технологий, выбросы предприятий цветной и черной металлургии способствуют загрязнению окружающей среды. На первый план выдвигается контроль качества объектов окружающей среды, разработка высокочувствительных и селективных методов определения тяжёлых и токсичных металлов [1, 2].

Содержание меди нормировано в природных и сточных водах [1] (ПДК меди в воде 1мг/л), а в некоторых биологических объектах (в крови) он является важным диагностическим показателем. Медь в определенных количествах необходим для нормального функционирования человека и животных. Но поступление меди в организм человека в дозах, превышающих допустимые, неблагоприятно сказывается на деятельности центральной нервной системы вплоть до развития болезни Альцгеймера, происходит инактивация некоторых ферментов, замедляется поступление кислорода в клетки крови, появляется головная боль, затрудняется дыхание, учащается сердцебиение, возникает тревожность. Возможно развитие диареи, тошноты, болей в животе и сильного увеличения печени. Насыщение медью сопровождается болевыми ощущениями в мышцах, нарушениями сна, депрессивным состоянием, повышенной раздражительностью. Чтобы не столкнуться с подобными проявлениями, очень важно знать собственную суточную норму потребления меди. Суточная потребность взрослого человека в меди, по данным Всемирной организации здравоохранения, определяется в 2-5мг, или 30мкг/кг массы тела. Максимально допустимое суточное поступление 50 мкг/кг [3-5].

Красителями называются органические соединения, обладающие способностью поглощать и преобразовывать световую энергию (энергию электромагнитных излучений) в видимой и ближних ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра, и не утрачивающие этой способности при нанесении на различные поверхности. Поглощая часть световых лучей определенной длины волны в видимой области спектра, эти соединения становятся цветными. Природные красители научились производить и использовать с доисторических времен, о чем свидетельствуют археологические раскопки в разных частях света и на разных континентах и нахождение в них артефактов в виде окрашенного текстиля и фрагментов одежды [6].

Протравные красители, содержащие в определенных (пространственно близких) положениях карбоксильные и гидроксильные хелатные группы, способны образовывать нерастворимые комплексы (лаки) с металлами переменной валентности. В образовании этих комплексов также участвуют хелатные группы природных волокон (целлюлозные, белковые). Природные протравы тоже были найдены среди металлокомплексных веществ и танинов (растительные сложные соединения – полифенолы). Самыми значимыми природными красителями древнего и среднего мира были два индигонидных красителя: пурпур древних и индиго. Для Европы более значимым и первичным был Тирский пурпур, а для Индии и Дальнего Востока – индиго [7].

Индиго – представитель группы природных веществ – алкалоидов; содержится в растениях, произрастающих в Индии. В средние века индиго в Европе получали из растения вайды, а также привозили из Индии (Indigofera). Широкое использование природного красителя индиго продолжалось до середины XIX века, когда индиго был синтезирован впервые.

В настоящее время индиго получают и синтетически, и из растений. Индиго, как и другие кубовые красители, требует в крашении и печати использование восстановителей в сильнощелочной среде для перевода его в водорастворимую форму лейкосоединения, имеющего сродство к целлюлозным волокнам. Необходимая сильнощелочная среда для колорирования индиго и других кубовых красителей не позволяет их использовать для крашения белковых волокон (шерсть, натуральный шелк), разрушающихся (гидролиз) в щелочной среде[8-9].

Природные красители можно классифицировать:

- по цвету (окраска);
- по происхождению (растения, животные, бактерии);
- по химическому строению (только с середины XIX-века);
- по областям использования.

Следует отметить, что классификации природных и синтетических красителей во многом, но не во всем, совпадают [10,11].

Из литературных источников следует, что необходимо проведение исследований по применению индиго в качестве аналитического реагента для высокочувствительного и репрезентативного определения ионов тяжелых металлов в широком диапазоне их концентраций [12].

Цель исследования заключается в разработке нового экспрессного и высокочувствительного спектрофотометрического метода определения микроколичеств ионов меди(II) с синтезированным реагентом индиго в различных по природе объектах и с улучшенными метрологическими характеристиками (правильность, воспроизводимость, расширение диапазона определяемых содержаний, селективность и др.).

Экспериментальная часть

Стандартный раствор соли меди с титром 1 мг/мл готовили по точной навеске $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Навеску соли меди 0,3929 гр. растворяли в воде и доводили до метки в мерной колбе на 100 мл. Рабочие растворы готовили разбавлением стандартного раствора. Работали с разбавленными растворами, имеющими титр 50 и 20 мкг/мл меди.

Серию буферных растворов готовили из 1 М раствора HCl , NaOH , NH_4OH , CH_3COONa квалификации х.ч. и ос.ч. Для проведения эксперимента использовали бидистиллированную воду с удельной электропроводностью 0.475 мСм/м.

pH измеряли pH-метром pH/mV/TEMP Meter P25 EcoMet (Корея).

Спектры поглощения измеряли на регистрирующем двухлучевом спектрофотометре UV-Vis-SpecordM-40 (KarlZeis) и спектрофотометре СФ-46 ($l = 1 \text{ см}$).

Методика анализа: В мерную колбу на 25 мл вводили аликвоту, содержащую 50 мкг меди (II), 1 мл 0,1% - ного раствора реагента индиго, 10 мл универсального буферного раствора и объем доводили до метки дистиллированной водой, раствор перемешивали и измеряли оптическую плотность комплекса относительно раствора сравнения на КФК-2, $l = 1 \text{ см}$ с различными светофильтрами (от 1 до 11). В качестве раствора сравнения использовали раствор холостого опыта.

Результаты и обсуждение

Были сняты УФ- спектры реагента и его комплекса с ионами меди (рис.1).

Рисунок 1. УФ- спектр реагента Индиго

Рисунок 2. ИК- спектр Индиго реагента и его комплекса с ионами меди

В ИК спектре (рис. 2) реагента обнаруживаются следующие характеристические частоты 3416, 3767 см^{-1} -валентные колебание гидроксильной группы, 2853, 2923 см^{-1} – симметричное и ассиметричное валентное колебание метильной группы. 1527-1547 см^{-1} – валентное колебание C=C ароматического кольца, 1639 см^{-1} -валентное колебание N=N группы, 1046-1164 см^{-1} -симметричное и ассиметричное колебание SO_3^- группы.

В ИК-спектре (рис.2 б) комплексного соединения основное изменение происходит в области валентного колебания гидроксильной группы, так как в отличие от ИК- спектра реагента наблюдается очень широкая полоса в области 3422 см^{-1} , уширение в этой области связано с образованием основной связи между ионом металла и гидроксильной группой реагента.

Исследование спектров поглощения реагента и его комплекса с ионами меди показало высокую контрастность между реагентом и комплексом ($\Delta\lambda=160$ нм), что позволило использовать данный реагент в качестве аналитического реагента на ионы меди

Было изучено влияние различных факторов на аналитический сигнал комплекса меди с реагентом индиго: pH среды, время, температура, объем реагента, влияние концентрации реагента в водной фазе и др.

Для изучения зависимости оптической плотности растворов комплекса от количества прибавляемого реагента были приготовлены растворы с содержанием 50 мкг меди и возрастающего количества 0,1%-ого раствора реагента. Результаты измерений приведены в таблице 1 и на рисунке 3.

Таблица 1.

Зависимость ОП комплекса меди от количества прибавляемого реагента ($\ell=1$ см, $\lambda=750$ нм, pH=2,20)

индиго, мл	0,2	0,4	0,6	0,8	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
А	0,075	0,160	0,220	0,270	0,400	0,470	0,515	0,560	0,560

Данные таблицы 1 и рисунка 5 показывают, что для полного связывания 50 мкг меди в комплекс, достаточно 2,0 мл 0,1 % -ного раствора реагента что и

выбран в дальнейших исследованиях в качестве оптимального количества реагента.

Рисунок 3. Зависимость оптической плотности комплекса меди с индиго от количества прибавляемого реагента

Рисунок 4. Зависимость аналитического сигнала комплекса меди с реагентом индиго от времени

Калибровочный график на медь подчиняется зависимости Ламберта-Бугера-Бера в диапазоне содержаний 2,0 - 70,0 мг меди в 25 мл раствора.

Рисунок 5. Подчинение комплекса меди с реагентом индиго закону Бера

Зависимость отклика чувствительного элемента от содержания ионов меди изучали в интервале концентраций 0,2-100 мкг/мл, постоянный отклик формируется через различные промежутки времени. График зависимости аналитического сигнала от концентрации ионов меди (II) линеен в интервале концентраций 0,5-75,00 мкг/мл. Предел обнаружения меди составляет 15 нг. Sr не превышает $9,0 \cdot 10^{-2}$.

Методика определения: В мерные колбочки емкостью 25 мл приливали реагирующие компоненты в стехиометрическом соотношении 10 мл универсального буферного раствора с pH=2,20 и объем доводили до метки дистиллированной водой. Раствор перемешивали и измеряли ОП на КФК-2, СФ-46, l=1 см. В качестве раствора сравнения использовали холостую пробу [U3]. Результаты измерений и полученные расчетные данные представлены в таблице 2.

$$K_{\text{равн.}} = \frac{C_H^n \cdot \ell}{n^n \cdot \varepsilon_x^{n+1}} = \frac{6,3 \cdot 10^{-3} \cdot 1^2}{2^2 \cdot 4,166 \cdot 10^4 \cdot (1,51 \cdot 10^{-5})^3} = 1,1 \cdot 10^{12}$$

C_H — концентрация водородных ионов.
 $[H^+] = 6,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л;

ℓ — толщина поглощающего слоя, 1 см, $n=2$,
 $\varepsilon = \text{tg} \alpha = 1,51 \cdot 10^{-5}$;

$\varepsilon_{\text{ист.}}$ — истинный коэффициент молярного светопоглощения;

n — стехиометрический коэффициент.

$$\varepsilon_{\text{ист.}} = \frac{1}{2,4 \cdot 10^{-5}} = 41666$$

Таблица 2.

Оптическая плотность при постоянной концентрации реагента

№	Медь мл	$\bar{A}$	$C \cdot 10^{-6}$	E	$\sqrt{A}$	$1/\sqrt{A}$	$1/E \cdot 10^{-5}$
1.	0,5	0,053	0,94	56382	0,230	4,34	1,77
2.	1,0	0,095	1,88	50531	0,308	3,24	1,97
3.	1,5	0,140	2,82	49645	0,374	2,67	2,01
4.	2,0	0,180	3,76	47872	0,424	2,35	2,08
5.	2,5	0,220	4,70	46808	0,469	2,13	2,13

Рисунок 6. График Зависимости $1/E$ от $1/\sqrt{A}$

На определение меди не мешают Na^+ , K^+ , NH_4^+ , J^- , F^- в соотношениях (1:1000), Ba^{2+} , $Br^-(1:500)$, Si^{4+} , Zn^{2+} , Cl^- , $S_2O_3^{2-}$, SCN^- , Цитрат (1:100), Cd^{2+} , Al^{3+} (1:10). Ионы: Fe^{3+} (1:2), Pb^{2+} , Ti^{4+} (1:1), Mn^{2+} (1:10) в приведенных соотношениях мешают определению.

Заключение

Предложен чувствительный аналитический реагент на медь (II) на основе синтезированного из местного сырья реагента индиго. Изучены аналитические характеристики данного реагента. Оптимизированы условия комплексообразования меди с реагентом индиго образования комплекса во времени, pH среды, избыток реагента, условия подчинения за-

кону Бугера-Ламберта-Бера. Сняты спектры светопоглощения комплекса и самого реагента индиго которые показали высокую чувствительность и контрастность ($\Delta\lambda=160$ нм) и определен истинный молярный коэффициент светопоглощения. Разработана методика экспрессного определения меди (II) в природных и технологических водах. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,09.

Таким образом, предлагаемый нами спектрофотометрический метод определения ионов меди природным красителем индиго отличается простотой аппаратного и методического оформления, сравнительной быстротой выполнения анализа

Список литературы:

1. Бородин В.Ф. Химия красителей. – М.: «Химия», 1981 г. - 453 с.
2. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методом анализа. - Л.: Химия, 1986. - 432 с.
3. Кричевский Г.Е. Возрождения природных красителей. – М.: Химия, 2016. – С. 45-46.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - М.: Химия, 1979. - 480 с.
5. Лача Г.П., Казмайер У., Кляйн Х.А. Органическая химия, Красители. Учебник. - Springer-Verlag Берлин Гейдельберг 2016, - С. 540.
6. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Аналитическая химия меди. - М.: Наука, 1990. - 578 с.
7. Неудачина Л.К., Лакиза Н.В. Химия координационных соединений. – М.: Юрайт. - Екатеринбург, Изд-во Уральского университета, 2017. - С. 12.

8. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей / Пер. с англ. Ю.М. Славина-Мирского; Под ред. Г.Н. Ворожцова. -М.: Мир, 1987. – 344 с.
9. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. – М.: Химия, 3 изд. 1984. – 592 с.
10. Бородин В. Ф. Химия красителей. // Москва: Химия, 1981. – 248 с.
11. Harvey D. Modern analytical chemistry/ D.Harvey. McGraw Hill, 2000.
12. Travasso MIGMG, Santos PCSX, Oliveira-Campos AMF: Indigo revisited. // Adv in colour Sci technol. - 2003, 6. – P. 95-99.
13. Laurent Adele D, Andre Jean-Marie, Perpete Eric A, Jacquemin Denis: Hemiindigophotochroms: A theoretical investigation // ChemPhysLett. - 2007.-vol. 436. – P.84-88.
14. Lakshmi U.R., Srivastava V.C., Mall I.D., Lataye D.H. Rice husk ash as an effective adsorbent: evaluation of adsorptive characteristics for indigo carvine dye // J. Environ Manag . -2009.- vol.90(2). – P. 710-720.
15. Keijzer M., Van Bommel M.R., Keijzer R.H., Knaller R. Indigo carmine: understanding a problematic blue dye. Stud Coserv. – 2012. –vol. 57(1). – P. 87-95.
16. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе // М.: Бином 2007.711 с.

**КОМПОЗИТНЫЙ ЭЛЕКТРОД НА ОСНОВЕ СПЕКТРАЛЬНОГО УГЛЯ,
МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА МАРГАНЦА
И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ОПРЕДЕЛЕНИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА**

Нармаева Гавхар Зарифовна

докторант Самаркандского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Самарканд

Исакова Дилноза Тошевна

магистрант II года обучения, химический факультет
Самаркандского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Самарканд

Аронбаев Сергей Дмитриевич

д-р хим. наук, академик Российской академии естествознания,
проф. кафедры неорганической химии химического факультета
Самаркандского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Самарканд
E-mail: diron51@mail.ru

Аронбаев Дмитрий Маркизович

канд. хим. наук, профессор Российской академии естествознания,
доц. кафедры неорганической химии химического факультета
Самаркандского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Самарканд
E-mail: diron51@mail.ru

**COMPOSITE ELECTRODE ON THE BASIS OF SPECTRAL COAL MODIFIED
BY NANOPARTICLES OF MANGANESE DIOXIDE AND ITS APPLICATION FOR DETERMIN-
ING HYDROGEN PEROXIDE**

Gavkhar Z. Narmaeva

PhD student, Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand

Dilnoza T Isakova

undergraduate II year of study,
Department of Chemistry, Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand

Sergey D. Aronbaev

Doctor of Chemistry, Academician of the Russian Academy of Natural Sciences,
Professor, Department of Inorganic Chemistry,
Faculty of Chemistry, Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand

Dmitry M Aronbaev

Ph.D., professor of the Russian Academy of Natural Sciences,
Associate Professor, Department of Inorganic Chemistry,
Faculty of Chemistry, Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand

АННОТАЦИЯ

Описана процедура изготовления композитного электрода на основе углеграфитового порошка и осажденного на его поверхность наночастиц диоксида марганца, получаемых в ходе реакции восстановления перманганата

калия ионами марганца (II) из водных растворов. Методами сканирующей микроскопии и рентгено-дифракционного анализа доказана успешность проведения модификации углеродистого порошка наночастицами диоксида марганца размерами 20-55 нм. При объемной модификации электрода в качестве связующего использован парафин. Описаны конструктивные особенности и способ изготовления электрода для определения перекиси водорода. Проведены электрохимические исследования поведения композитного MnO_2/C электрода методами циклической и дифференциально-импульсной вольтамперометрии. Электрод MnO_2/C показал электрокаталитическую активность в анодной области потенциалов в присутствии H_2O_2 с максимальным пиком анодного тока при pH 7,2-7,4. Оптимальной скоростью сканирования потенциалов в диапазоне -0,1 -1,0 В является 0,05-0,1 В/сек. При этом анодный пик проявляется при 0,72 В и катодный – при 0,68В. Линейный отклик сигнала электрода наблюдается в диапазоне концентраций перекиси водорода 0,1 – 3,0 мМ. Предел обнаружения H_2O_2 , рассчитанный по 3 σ -методу с учетом наклона графика составляет 0,03 мМ. Композитный MnO_2/C электрод апробирован в определении фактического содержания перекиси водорода в 3% водном растворе пероксида водорода, реализуемого населению через аптечную сеть. Проведено сравнение результатов определения содержания перекиси водорода в образцах методами перманганатометрического титрования и вольтамперометрии с MnO_2/C композитным электродом. Показана хорошая сходимость и воспроизводимость результатов анализа, полученных этими двумя независимыми методами. Простота изготовления композитных электродов, объемно модифицированных диоксидом марганца, превосходные их эксплуатационные характеристики, низкая стоимость, а также результаты по определению перекиси водорода, позволяют их применение в конструировании различных биосенсорных систем.

ABSTRACT

A procedure is described for manufacturing a composite electrode based on carbon graphite powder and manganese dioxide nanoparticles deposited on its surface, obtained during the reduction reaction of potassium permanganate with manganese (II) ions from aqueous solutions. Using the methods of scanning microscopy and X-ray diffraction analysis, the success of the modification of carbon powder with nanoparticles of manganese dioxide with sizes of 20-55 nm was proved. For bulk modification of the electrode, paraffin was used as a binder. Design features and a method for manufacturing an electrode for determining hydrogen peroxide are described. Electrochemical studies of the behavior of the composite MnO_2/C electrode were carried out using cyclic and differential-pulse voltammetry methods. The MnO_2/C electrode showed electrocatalytic activity in the anode region of potentials in the presence of H_2O_2 with a maximum peak of the anode current at pH 7.2–7.4. The optimal scanning speed of potentials in the range of -0.1 -1.0 V is 0.05-0.1 V/s. In this case, the anode peak appears at 0.72 V and the cathode peak at 0.68 V. The linear response of the electrode signal is observed in the concentration range of hydrogen peroxide of 0.1 - 3.0 mM. The detection limit of H_2O_2 calculated by the 3 σ -method taking into account the slope of the graph is 0.03 mM. The composite MnO_2/C electrode was tested in determining the actual content of hydrogen peroxide in a 3% aqueous solution of hydrogen peroxide, sold to the population through a pharmacy network. The results of determining the content of hydrogen peroxide in the samples by permanganometric titration and voltammetry with a MnO_2/C composite electrode are compared. Good convergence and reproducibility of the analysis results obtained by these two independent methods are shown. The simplicity of manufacturing composite electrodes volume-modified with manganese dioxide, their excellent performance, low cost, and the results of the determination of hydrogen peroxide, allow their use in the design of various biosensor systems.

Ключевые слова: композитные электроды, угольные пастовые электроды, модификация, диоксид марганца, перекись водорода, вольтамперометрическое определение.

Keywords: composite electrodes, carbon paste electrodes, modification, manganese dioxide, hydrogen peroxide, voltammetric determination.

1. Введение

Углеродсодержащие пастовые электроды нашли широкое применение в электроаналитическом определении ряда неорганических и органических веществ. При этом модификация их поверхности или объема открывает новые перспективы вольтамперометрического анализа и биосенсорики. Особое внимание исследователей привлекает возможность такой модификации углеродсодержащих электродов, которая позволяет получать каталитический отклик в присутствии органических веществ. В этом отношении металлооксидные электроды обладают уникальным свойством по сравнению с металлическими или угольными электродами, так как зачастую способны проявлять каталитическую активность за счет окислительно-восстановительных процессов, обусловленных различными ред-окс парами состояния

металла в оксиде, а также практически отсутствующей адсорбции водорода на их поверхности.

Среди таких металлооксидов, проявляющих каталитическую активность, особый интерес представляют оксиды марганца, в частности диоксид марганца, который нашел свое применение в качестве селективного гетерогенного катализатора [1-5], адсорбента [6, 7], электродных материалов для высокоэффективных конденсаторов [8-12] гальванических и топливных элементов [13, 14].

Справедливо отметить, что сама идея модификации углеродсодержащих электродов диоксидом марганца не так уж и нова. В период различного времени разными исследователями была проведена модификация поверхности или объема углеродсодержащих электродов пленкой или микро/наночастицами MnO_2 . При этом каждый из авторов применял свои методики модификации, которые не отличались

простотой и достижения положительных воспроизводимых результатов. Так, например, Таба (Taba Z.) и Ван (Wang J.) [15] осадили на поверхность углеродного электрода пленку MnO_2 из раствора $\text{MnCl}_2/\text{NaOH}$. Такой электрод продемонстрировал достаточно стабильное и эффективное окисление ряда веществ, таких как перекись водорода, гидразин в щелочных растворах.

Поскольку электрокаталитические свойства углерод-модифицированных электродов зависят от физического и химического состояния поверхности электрода, то очевидно, что такая модификация требует тщательного выбора метода подготовки пленки [16,17]. Для этого обычно используют различные подходы, включающие физическую сорбцию марганец-содержащих электролитов с последующим упрочнением пленки на поверхности модифицируемого электрода электрохимическими методами, в частности, циклической вольтамперометрией [18, 19]. Однако такие методы модификации считаются довольно сложными, трудоемкими и не гарантируют продолжительной эксплуатации модифицированного электрода, так как пленка диоксида марганца, находящаяся в контакте с электролитом, подвергается трещинам и истончению в ходе электрохимических процессов.

Эта проблема была частично решена путем объемного модифицирования угольного пастового электрода микро/нано частицами диоксида марганца.

Баи (Bai Y.-H.) и др. [20] был изготовлен угольный пастовый электрод, модифицированный наночастицами MnO_2 , проявляющий каталитическую активность по отношению перекиси водорода.

Мехмети Е. (Mehmeti E.) с коллегами был изготовлен пастовый угольный электрод, объемно-модифицированный 5% микрочастицами (5 мкм) диоксида марганца, который успешно применили в вольтамперометрическом определении рибофлавина (витамин B_2) в некоторых модельных и реальных объектах [21].

Авторами этой статьи, также был изготовлен электрод, объемно модифицированный 10% мелкодисперсного MnO_2 , и проведена валидация вольтамперометрического метода определения витамина B_2 в фармпрепаратах [22].

Нельзя обойти вниманием работу [23] в которой описана процедура объемной модификации угольного пастового электрода MnO_2 . Эта модификация заключалась в пропитке угольного порошка 5 М раствором нитрата марганца с последующим длительным (в течение не менее 8-10 часов) прокаливанием композитной массы при температуре 520°C . В ходе этого ожидалось термическое разложение нитрата марганца до его диоксида. Затем из полученной композитной массы с помощью эпоксидной смолы формировали индикаторный электрод, который был применен в вольтамперометрическом определении перекиси водорода, аскорбиновой кислоты и нитрит-ионов. К недостаткам изготовления MnO_2/C электрода этим способом следует отнести трудоем-

кость и длительность процедуры подготовки композитного электрода, пригодного для вольтамперометрических и хроно-амперометрических измерений.

В работах [24,25] описан метод получения наночастиц диоксида марганца прямым восстановлением перманганата калия в нейтральной среде на поверхности углеродного материала:

при этом время прохождения реакции составляет 8 и более часов. Такое медленное течение реакции может стать серьезным препятствием на пути масштабирования и коммерциализации данной технологии, что отмечается в статье Д.Г. Громадского [26], который усовершенствовал технологию гидротермального синтеза, ускорив образование диоксида марганца введением в реакционную смесь дополнительного реагента – восстановителя, который бы легко удалялся в конце синтеза, не загрязняя при этом готовый композит. В роли такого восстановителя мог бы выступить изопропиловый спирт (ИПС).

Из отмытого дистиллированной водой и высушенного осадка MnO_2 смешиванием с парафиновым маслом формировали пастовый угольный электрод. Несмотря на то, что этот метод также не лишен недостатков, он наталкивает на мысль о возможности получения композита MnO_2/C химическими методами с использованием соответствующих окислительно-восстановительных реакций, столь разнообразных для соединений марганца в различных степенях окисления.

Цель настоящей работы заключается в получении композитного MnO_2/C электрода на основе углеграфитового порошка и осажденного на его поверхность наночастиц диоксида марганца, получаемых в ходе реакции восстановления перманганата калия ионами марганца (II) из водных растворов, и его апробация в определении перекиси водорода.

2. Экспериментальная часть

В качестве прекурсора для получения наночастиц MnO_2 была использована реакция

Все используемые реактивы KMnO_4 , $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, KCl , Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 , H_2O_2 (30%) и т. д. были приобретены Shanghai Chemical Reagent Company (KHP) и имели квалификацию «химически чистый» и «чистый для анализа». Фосфатный буферный раствор (PBS) с требуемым значением pH был получен путем смешивания различных объемов растворов Na_2HPO_4 и KH_2PO_4 в соответствии со справочником [27]. Нужное значение pH достигали введением в буферный раствор 0,2 М HCl или 0,2 М NaOH . Измерение pH проводили с помощью иономер И-130М (Россия) со стеклянным pH чувствительным электродом ЭСЛ-63-07. Концентрацию перекиси водорода устанавливали еженедельно перманганатным методом [28].

Концентрацию полученных растворов контролировали также спектрофотометрически с учетом коэффициента молярного поглощения

$\epsilon_{230\text{ нм}} = 72,7 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [29] используя UV-Vis спектрофотометр СФ-46 (ЛОМО, С-Пб).] Расчет

концентрации проводили по формуле: $C = \frac{A}{\epsilon}$, где

A – оптическая плотность раствора, а ϵ – коэффициент молярного поглощения (экстинкции) [30].

2.1. Оборудование

Вольтамперометрические измерения проводились на компьютеризированном вольтамперометрическом комплексе на базе полярографа ПУ-1 (ЗИП Гомель, Беларусь) с использованием трехэлектродной ячейки из запасных частей и принадлежностей к прибору [31].

Рабочий электрод был изготовлен из модифицированного диоксидом марганца углеграфитового порошка, полученного из углеграфитовых стержней для спектрального анализа СУ-3 и парафина. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку, диаметром 0,4 мм. Электродом сравнения служил хлорид-серебряный электрод ЭВЛ-1МЗ, насыщенный KCl. Перед началом экспериментов анализируемый раствор продували воздухом, освобожденным от кислорода и углекислого газа барботированием через сильнощелочной раствор пирогаллола.

В работе также было использовано специальное и общелабораторное оборудование.

Микрофотографии модифицированного угольного порошка были получены на сканирующем электронном микроскопе марки Shimadzu SSX-550 (Japan).

Рентгеновские дифрактограммы были сняты на дифрактометре Shimadzu XRD-7000, CuK α -излучение, графитовый монохроматор. Анализ проводился с использованием компьютерной базы данных ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF-2.

Из оборудования общего назначения были использованы сушильный шкаф UN30 (Mettler, Германия), магнитная и электрохимическая мешалки MR25 (Германия) с регулируемой скоростью перемешивания, химическая посуда.

Отбор малых объемов жидкости (10–200 мкл) производили с помощью автоматических микродозаторов «Varipipette» (Польша) и Thermo Scientific с погрешностью не более 2 %.

2.3. Модификация угольного порошка

Модификация углеродного порошка с диоксидом марганца проводилась «мокрым» методом. Для этого были приготовлены растворы, содержащие по 0,1 М перманганата калия и хлорида марганца. Углеграфитовая пудра, полученная измельчением в мельнице угольных электродов из спектрального угля, и просеянная через капроновое сито с диамет-

ром ячеек 0,08–0,05 мм. 4, 570 $\pm$ 0,010 г пудры помещалась в стакан емкостью 150 мл, куда одновременно приливали 20 мл приготовленного раствора KMnO $_4$ и 30 мл MnCl $_2$ (такое соотношение ингредиентов теоретически позволяет получить 0,435 г диоксида марганца, что составляет ~ 10% от общей массы композита MnO $_2$ / C. Полученную смесь перемешивали со скоростью > 600 об/мин в течение 1,5 часов. Затем проводили отделение осадка фильтрованием под вакуумом, промывая осадок фильтратом, а затем бидистиллированной водой. На всех этапах получения диоксида марганца проводили контроль каталитической активности по скорости разложения перекиси водорода. Во всех случаях: в коллоидном растворе MnO $_2$, в осадке MnO $_2$ /C на фильтре отмечалась высокая каталитическая активность. Отмытый осадок вместе с фильтром помещали в сушильный шкаф и сушили при температуре 110 °C в течение 2 часов. Высушенный осадок MnO $_2$ /C переносили в фарфоровую чашку и измельчали с помощью стеклянной палочки. Осадок был довольно рассыпчатым, и эта процедура не составляла какого-либо труда.

Образцы полученного композита MnO $_2$ /C подвергались микрофотографическим и рентгенофазовым исследованиям.

2.4. Подготовка рабочего электрода [32]

Заготовки для электродов были получены из стержней спектрального углеграфита марки СУ-3, диаметром 6 мм и длиной 70 мм., которые пропитывали расплавленным парафином под вакуумом, практически до полного прекращения выделения пузырьков воздуха. Затем торцы заготовок выравнивали наждачной бумагой, и с одного из концов высверливали лунку глубиной 3–5 мм. Заготовку вставляли в термоусадочную трубку ISKE2-(3X)G:6.4/2.1 с клеевым слоем (коэффициент усадки 3:1) таким образом, чтобы с противоположного от лунки конца оставалось 10 – 15 мм, для подключения контактов электролитической ячейки. После термоусадки пленка подрезалась по краю торца с лункой.

Эту лунку заполняли расплавленной массой, состоящей из равных частей парафина и композита MnO $_2$ / C. Электроды оставляли на 1–2 суток для полного застывания пасты и схватывания с поверхностью углеграфитового стержня. Затем слой, выступающий за пределы термоусадочной трубки, удалялся шлифовкой на наждачной бумаге «нулевка» и поверхность полировали на фильтровальной бумаге и стеклянной пластине.

Немодифицированный углеграфитовый электрод был изготовлен аналогичным образом.

3. Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведена микрофотография композита MnO $_2$ /C, сделанная на сканирующем электронном микроскопе

Рисунок 1. Микрофотография композита MnO_2/C , полученная на электронном сканирующем микроскопе

На поверхности угля сконцентрированы наночастицы диоксида марганца, размером от 20 до 55 нм. Следуя из практики получения наночастиц осаждением их из растворов, можно допустить, что размеры наночастиц будут меньше при использовании более разбавленных растворов и высоких скоростях перемешивания [33]. Это означает, что у исследователей имеется возможность варьирования размеров частиц диоксида марганца, в случае необходимости.

Элементный анализ показал, что нанокомпозит MnO_2/C состоит из 91,5% С, 5,4% Мп и 3,1 % - О, что близко к расчетным данным. Это также свидетельствует о стехиометрическом протекании окислительно-восстановительной реакции получения синтетической двуокиси марганца.

Известно, что диоксид марганца в зависимости от способа его получения может иметь различную морфологию, соответствующую кристаллографическим формам, таким как α -, β -, γ - и δ -, ϵ -типа [34]. Очевидно, что каждая из этих форм может обладать различной каталитической активностью. Так, авторы [24,36], изучая реакцию восстановления кислорода на диоксиде эпсилон-марганца на углеродной подложке (ϵ - MnO_2 / C) установили его большую каталитическую активность по сравнению с α - MnO_2 .

Из этого может следовать, что и электрохимические характеристики электрода, модифицированного диоксидом марганца, должны быть связаны как с кристаллографическими формами, так и с морфологиями. Большинство исследователей, занимающихся проблемой химической модификации угольных пастовых электродов, отмечают, что такая модификация производится, в основном, δ - MnO_2 , имеющей гексагональную сингонию. Так, авторами был проведен сонохимический синтез нанокомпозитов MnO_2/C , который заключался в восстановлении перманганата калия на угле под действием обработки суспензии ультразвуком [37,38]. Полученный нанокомпозит содержал оксид марганца (IV), соответствующий δ -модификации, имеющей гексагональную сингонию. Размеры частиц для фазы MnO_2 составляли 4-5 нм [37].

На рис. 2 приведены рентгеновские дифрактограммы угольного порошка и композита MnO_2/C .

Рисунок 2. Рентгеновские дифрактограммы угольного порошка и композита MnO_2/C .

На рентгенограмме показано, что дифракционные пики для MnO_2/C композита отличаются от таковых для спектрального угля. Явное проявление пиков при $2\theta = 37,5^\circ; 43,2^\circ; 66,4^\circ$, может свидетельствовать о проведении модификации [37].

На изготовленном MnO_2/C композитном электроде было изучено его электрохимическое поведение в присутствии перекиси водорода. Циклические вольтамперограммы были сняты в диапазоне -0,1 - 1,0 В в буферных растворах с различным pH при различных скоростях сканирования потенциала.

На рис.3 приведены циклические вольтамперограммы на композитном электроде в фосфатном буфере с pH 6,86.

Рисунок 3. Циклические вольтамперограммы на MnO_2/C – композитном электроде в фоновом растворе (0,25 М фосфатный буфер с pH 6,86) – пунктирная кривая и в 0,5 М растворе перекиси водорода . Скорость сканирования 50 мВ/с

Пик на анодной ветви циклической ВА проявлялся при 0,72 В отн.нас. Ag/AgCl-электрода. Катодный пик – при 0,68 В. Для немодифицированного углеродного электрода также наблюдались нечеткие пики почти при этих же потенциалах. При этом величина катодного пика была существенно меньше анодного.

Возможный электрокаталитический механизм этого процесса может описываться следующими этапами: адсорбция перекиси водорода на композитном

электроде; каталитическое разложение перекиси водорода на поверхности MnO_2 , приводящее к снижению степени окисления Mn(IV) до Mn(II) или Mn(III) ; последующее окисление Mn(II) или Mn(III) до MnO_2 :

Поскольку приведенные выше реакции являются быстрыми, параллельный ток намного выше, чем ток окисления $\text{MnO} (\text{Mn}_2\text{O}_3)$ на поверхности электрода в отсутствие H_2O_2 . Поэтому наночастицы двуокиси марганца выступают в качестве медиаторов переноса электронов между перекисью водорода и рабочим электродом [19,39].

На основании рассмотренных предположений можно допустить, что при анодной поляризации $\text{MnO} (\text{Mn}_2\text{O}_3)$ на его поверхности переосаждается новая фаза диоксида марганца, приводящее к уплотнению рабочего слоя электрода, и, как следствие, к

увеличению сопротивления модифицированного электрода [44]. Это предположение получило подтверждение в процессе эксперимента. Сопротивление MnO_2/C – композитного электрода возросло с 0,670 кОм до 0,960 кОм в течение 1000-1200 циклов развертки потенциалов.

При этом, как показали микроскопические исследования, происходит сглаживание поверхности электрода.

На рисунке 4 представлены сравнительные микрофотографии поверхности электрода в начале и после его эксплуатации. Сравнительная характеристика неровностей поверхности показала, что в ходе эксплуатации происходит уменьшение размеров выпуклостей на поверхности электрода. Это также можно объяснить переосаждением диоксида марганца и уплотнением рабочей поверхности электрода.

Рисунок 4. СЭМ микрофотографии рабочей поверхности MnO_2/C электрода до (слева) и после длительной эксплуатации (справа)

Была исследована взаимосвязь между током пика окисления и скоростью сканирования потенциала MnO_2/C – электрода. Результаты представлены на рисунке 5.

Рисунок 5. Циклические вольтамперо-граммы MnO_2/C – композитного электрода в 0,5 ММ растворе перекиси водорода в фосфатном буфере (pH 6,86) при различных скоростях сканирования потенциала. На вставке: зависимость аналитического сигнала (анодного тока) от квадратного корня скорости сканирования

Рисунок 6. Зависимость величины анодного пика I_{pa} и потенциала окисления E от pH

Как показано, пиковые токи окисления были пропорциональны квадратному корню из скорости сканирования в диапазоне 10 -100 мВ с⁻¹. Эта зависимость описывается линейным уравнением $I = 5,406 + 5,102 \cdot \sqrt{v}$. Коэффициент корреляции составил 0,992, что указывает на то, что процесс контролируется диффузией, как и ожидалось для каталитической системы. При этом лучшие формы анодных вольтамперограмм были при скорости сканирования потенциалов не ниже 50 мВ/с.

Для оптимизации каталитического отклика MnO_2/C электрода в присутствии перекиси водорода исследовали влияние pH электролита на величину аналитического сигнала. Регистрировали анодные вольтамперограммы электрода MnO_2/C в присутствии 50 мкм/л H_2O_2 при разных значениях pH (рис. 6).

Электрод MnO_2/C показал электрокаталитическую активность в различных электролитах (pH 4,01-9,18), но более высокий пиковый ток наблюдался dI/dV , мкА

1 – 0,010 мМ H_2O_2 ; 2 – 0,025 мМ H_2O_2 ;

3 – 0,050 мМ H_2O_2 ; 4 – 0,10 мМ H_2O_2 ;

5 – 0,25 мМ H_2O_2 ; 6 – 0,50 мМ H_2O_2 ;

Пунктиром обозначена ВА электрода в буферном электролите – 0,25 М фосфатный буфер с pH 7,4, содержащий 0,15 М NaCl.

Рисунок 7. Дифференциально-импульсные вольтамперограммы на композитном MnO_2/C электроде в присутствии возрастающих количеств перекиси водорода

Композитный MnO_2/C электрод применили для определения перекиси водорода хроноамперометрическим методом, когда потенциал электрода поддерживался при +0,72В относительно насыщенного Ag/AgCl электрода.

На рис 8. приведена зависимость амперометрического сигнала электрода при последовательном добавлении 0,25 мМ перекиси водорода с интервалом 40 секунд.

Линейный отклик сигнала электрода наблюдается в диапазоне концентраций перекиси водорода 0,1 – 3,0 мМ. Предел обнаружения, рассчитанный по 3 σ-методу с учетом наклона графика составляет 0,03 мМ.

Композитный MnO_2/C электрод был апробирован в определении фактического содержания пере-

при pH 7,2 -7,4, что соответствовало результатам, полученным другими авторами [20,40,41]. Значения пиковых токов и потенциалов меняются с изменением значений pH. С уменьшением pH потенциал пика сдвигался в положительную область потенциалов.

Поскольку электрод MnO_2/C показал адекватный отклик для индикации относительно низких содержаний H_2O_2 при почти физиологических значениях pH 7,0 ~ 8,0, его можно использовать для обнаружения перекиси водорода, являющегося субстратом, или продуктом реакции ряда ферментов.

В связи с этим в дальнейших исследованиях был использован 0,25 М фосфатный буфер с pH 7,4, содержащий 0,15 М NaCl, как наиболее полно отвечающий физиологическим нормам сыворотки крови.

На рисунке 7 приведены дифференциально-импульсные вольтамперограммы MnO_2/C электрода для различных концентраций перекиси водорода.

Рисунок 8. Зависимость амперометрического сигнала электрода при последовательном добавлении 0,25 мМ перекиси водорода

киси водорода в 3% водном растворе пероксида водорода, относящегося к фармпрепаратам, реализуемых населению через аптечную сеть. Как известно, фармацевтический пероксид водорода нашел свое применение в традиционной и народной медицине как антисептический, дезодорирующий и кровоостанавливающий препарат [42]. Применяют его для обработки ран, ссадин, царапин, остановки носовых и других небольших капиллярных кровотечений, так как хорошо переносится кожей и слизистыми оболочками, не накапливается в организме при длительном применении. Пероксид водорода, содержащий 3 % H_2O_2 , относится к фармацевтическим препаратам, для которых концентрация с течением времени уменьшается, так как H_2O_2 активно

окисляет примеси органических веществ, находящихся в воде, и разлагается под действием солнечного света [29]. Периодически концентрацию пероксида водорода необходимо контролировать. В связи с этим сравнение классического перманганатометрического титрования [28] и вольтамперометрического метода определения содержания перекиси водорода с использованием разработанного MnO_2/C электрода представляет практический интерес.

Для проведения титрометрического анализа 10 мл исходного образца аптечного препарата помещали в мерную колбу ёмкостью 100 мл и доводили объем раствора водой до метки. К 10 мл полученного раствора прибавляли 5 мл 2 н. H_2SO_4 и титровали 0,1М раствором KMnO_4 до появления слабо-розового окрашивания.

Процентное содержание перекиси водорода в образце определяли по формуле:

$$w_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{T \cdot V_T \cdot k \cdot V_1}{V_2 \cdot V_a} \cdot 100\%$$

где: V_T – объем титранта (0,1 М раствор KMnO_4 , пошедший на титрование), мл;

T – титр раствора перманганата калия по перекиси водорода, г/мл

k – поправочный коэффициент титровочного раствора;

V_1 – объем мерной колбы (разведение), мл (в нашем случае 100 мл);

V_2 – объем образца, взятого для разведения, мл (в нашем случае 10 мл)

V_a – аликвота анализируемого раствора, мл (может быть численно приравненная массе, т. к. плотность разбавленного раствора перекиси водорода $\sim 1 \text{ г/см}^3$)

Для вольтамперометрического определения содержания перекиси водорода препарат разводили в 100 раз дистиллированной водой. Аликвоту полученного раствора 0,1 мл помещали в электрохимическую ячейку с 20 мл буферного раствора 0,25 М фосфатный буфер pH 7,4 и измеряли аналитический сигнал при 0,72В относительно Ag/AgCl электрода. Определение проводили методом добавок, отмечая высоту пика после каждого добавления 0,25 мМ H_2O_2 .

В таблице приведены результаты определения перекиси водорода в аптечных препаратах титриметрическим и вольтамперометрическим методами

В соответствии с фармстатьей ФС.2.2.0005.15 перекись водорода, реализуемая через аптечную сеть должна быть $3,0 \pm 0,3 \%$, т. е. находится в интервале $2,7 \div 3,3 \%$. Таким образом, результаты экспериментальных данных показали соответствие действительного содержания перекиси водорода во всех образцах заявленному и обозначенному на этикетке 3%.

Таблица 1.

Сравнение результатов определения перекиси водорода в аптечных образцах с использованием перманганатометрического титрования и вольтамперометрического методов ($n=5$; $P=0,95$)

Образец	Перманганатометрический метод			Вольтамперометрический метод			F-критерий Фишера $F_{\text{табл.}}=6,61$
	$C \pm \Delta C, \%$	s	$s_r, \%$	$C \pm \Delta C, \%$	s	$s_r, \%$	
1.	$2,944 \pm 0,048$	0,038	1,307	$2,914 \pm 0,030$	0,024	0,826	1,58
2.	$2,902 \pm 0,035$	0,027	0,987	$2,892 \pm 0,028$	0,023	0,788	1,17
3.	$3,002 \pm 0,018$	0,015	0,494	$2,994 \pm 0,024$	0,019	0,651	1,27
4.	$2,822 \pm 0,035$	0,029	1,015	$2,836 \pm 0,054$	0,043	1,529	1,48
5.	$3,122 \pm 0,072$	0,057	1,845	$3,104 \pm 0,054$	0,043	1,396	1,33

Сравнение распределения дисперсий результатов анализа проб, полученных двумя независимыми методами, при помощи F-критерия Фишера, показало, что расчетные значения существенно ниже их табличных, что свидетельствует об одинаковой воспроизводимости применяемых методов, и результаты анализов можно объединить и рассматривать как одну выборочную совокупность [43].

Заключение

Предложена простая конструкция углеродного электрода, объемно-модифицированного наночастицами диоксида марганца, получаемыми в ходе восстановления перманганата калия солями марганца (II) в нейтральной среде. Конструктивными особенностями электрода является то, что его корпус выполнен из стержня спектрального угля, помещенного в термоусадочную трубку, выполняющую роль изоляции и армирующего элемента, придающего электроду механическую прочность. На одном из концов электрода име-

ется лунка, поверхность которой покрыта электролитическим методом металлической пленкой меди или серебра. В лунку помещается электроактивная масса из угольного порошка, модифицированного наночастицами диоксида марганца, и парафина.

С использованием сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазовым исследованием показано, что в ходе этой реакции на поверхности угольного порошка осаждаются наночастицы MnO_2 размерами 20-55 нм.

Методами циклической и дифференциально-импульсной вольтамперометрии изучено поведение композитного MnO_2/C электрода в присутствии перекиси водорода. Установлено, что электрод дает каталитический отклик в присутствии перекиси водорода при потенциале окисления 0,72 В относительно насыщенного хлорсеребряного электрода и pH 7,2 – 7,4 и скорости сканирования потенциала 0,05 – 0,1 В/сек. Хроноамперометрическими исследованиями показано, что линейная зависимость аналитического сигнала электрода

наблюдается в диапазоне концентраций перекиси водорода 0,1 – 3,0 мМ. Предел обнаружения H_2O_2 , рассчитанный по 3 σ -методу с учетом наклона графика составляет 0,03 мМ.

Композитный MnO_2/C электрод апробирован в определении фактического содержания перекиси водорода в аптечной продукции. Сравнение результатов определения содержания перекиси водорода в образцах методами перманганатометрического титрования

и вольтамперометрии с MnO_2/C композитным электродом показало хорошую сходимость и воспроизводимость результатов анализа, полученных этими двумя независимыми методами.

Простота изготовления композитных электродов, объемно модифицированных диоксидом марганца, превосходные их эксплуатационные характеристики, низкая стоимость, а также результаты по определению перекиси водорода, позволяют их применение в конструировании различных биосенсорных систем.

Список литературы:

1. Feng Q., Hirofumi K., Kenta O. ChemInform abstract: manganese oxide porous crystals // ChemInform. - 2010. 30(30).
2. Xiao W., Wang D., Lou X.W. Shape-controlled synthesis of MnO_2 nanostructures with enhanced electrocatalytic activity for oxygen reduction. // Journal of Physical Chemistry C. -2010.-Vol. 114. – P. 1694-1700.
3. Song Y., Qiaoqin X., Tianhu C. The Kinetics of Oxidizing Phenol in Wastewater by Natural Manganese Oxide Minerals // Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry. – 2006. – 25. – № 4. – P. 324-329.
4. Chenzi F., Anhui L., Li Y., Wang C. Pretreatment of actual high-strength phenolic wastewater by manganese oxide method // Chemical Engineering Journal. –2010.–№160. –P.20-26. – doi:10.1016/j.cej.2010.02.042.
5. Wang X., Li Y.D. Selected-control hydrothermal synthesis of α - and β - MnO_2 single crystal nanowires // J. Am. Chem. Soc. –2002.-Vol. 124.- P. 2880-2881.
6. Zhang X., Chang X., Chen N., et al. Synthesis and capacitive property of δ - MnO_2 with large surface area. // J Mater Sci 2012. –Vol.47(2). – P.999-1003.
7. Yang M., Li D., Zhao T., Ma J. Synthesis of Monodispersed Nanospheres of Mn_3O_4 and Its Adsorption Behavior for Alizarin Red // Journal of Dispersion Science and Technology. – 2010. – 31. – № 4. – P. 563-566.–doi: 10.1080/01932691003681522.
8. Wei W., Cui X., Chen W., et al. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. // Chem Soc Rev. –2011. – Vol.40 (3). – P.1697-1721.
9. Chang J., Jin M.N., Yao F., Kim T.H., Le V.T., et al. Asymmetric supercapacitors based on grapheme / MnO_2 nanospheres and grapheme / MoO_3 nanosheets with high energy density // Adv. Funct. Mater. – 2013.-Vol. 23. – P.5074-5083.
10. Dong J.Y., Wang Z.Y., Kang X.H. The synthesis of grapheme/PVDF composite binder and its application in high performance MnO_2 supercapacitors // Colloid Surf. A-physicochem. Eng. Asp. – 2016.–Vol. 489. – P. 282-288.
11. Jadhav P.R., Suryawanshi M.P., Dalavi D.S., Patil D.S., Jo E.A., Kolekar S.S., Wali A.A., Karanjkar M.M., Kim J.H., Patil P.S. Design and electro-synthesis of 3-D nanofibers of MnO_2 thin films and their application in high performance supercapacitor // Electrochim. Acta. –2015.-Vol. 176. –P.523-532
12. Xu C., Kang F., Li B., et al. Recent progress on manganese dioxide based supercapacitors. // J. Mater Res. - 2010. – Vol.25(8).- P.1421-1432.
13. Xu G.L., Xu Y.F., Sun H. Facile synthesis of porous MnO/C nanotubes as a high capacity anode material for lithium ion batteries // Chemical Communications. – 2012. –Vol. 48. – P. 8502-8504.
14. Truong T.T., Liu Y.Z., Ren Y., Trahey L., Sun Y.G. Morphological and crystalline evolution of nanostructured MnO_2 and its application in lithium-air batteries // ACS Nano. – 2012. – # 6– P.8067-8077.
15. Taba Z., Wang J. Electrocatalysis and flow detection at a glassy carbon electrode modified with a thin film of oxy-manganese species // Electroanalysis. – 1991.- # 3. – P.215–219.
16. Duan Y.P., Jing H., Liu Z., Li S.Q., Ma G.J. Controlled synthesis and electromagnetic performance of hollow microstructures assembled of tetragonal MnO_2 nano-columns // J. Appl. Phys. – 2012.-Vol. 111- P. 84 -109.
17. Bai Z.P., Li H.J., Li M.J., Li C.P., Wang X.F., Qu C.Q., Yang B.H. Flexible carbon nanotubes- MnO_2 /reduced grapheme oxide-polyvinylidene fluoride films for supercapacitor electrodes // Int. J. Hydrog. Energy. – 2015. – 40. – P. 16306-16315.
18. Rios E.C., Rosario A.V., Mello R.M.Q., Micaroni L. Poly(3-methylthiophene) / MnO_2 composite electrodes as electrochemical capacitors // J. Power Sources. – 2007. – Vol.163. – P.1137-1142. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.056>.
19. Beyenal H., Babauta J.T. Biofilms in Bioelectrochemical systems. From Laboratory Practice to Data Interpretation. – New Jersey: Published by John Wiley & Sons. Inc., Hoboken., 2015. – p.167 (411 p.)
20. Bai Y-H., Du Y., Xu J-J., Chen H-Y. Choline biosensors based on a bi-electrocatalytic property of MnO_2 nanoparticles modified electrodes to H_2O_2 // Electrochem Commun. 2007.-Vol.9 (10). – P.2611-2616.
21. Mehmeti E., Stankovic D.M., Chaiyo S., Svorc L., Kalcher K. Manganese dioxide-modified carbon paste electrode for voltammetric determination of riboflavin // Microchim Acta. – 2016.- Vol. 183. –P.1619.

22. Aronbaev D.M., Aronbaev S.D., Narmaeva G.Z., Isakova D. Application of a composite MnO₂/C electrode for voltamperometric determination of rapheme n in pharmaceutical preparations // Авиценна.–2019. Вып.41. – С.4-9.
23. Langley C.E., Çljukic B., Banks C.E., Compton G.R. Manganese dioxide and graphite composite electrodes: application of electroanalysis of hydrogen peroxide, ascorbic acid and nitrite // Analytical sciences. February 2007. - Vol. 23. – P.165-170. doi: 10.2116/ analsci.23.165
24. Subramanian V., Zhu H.W., Wei B.Q. Nanostructured MnO₂: hydrothermal synthesis and electrochemical properties as a supercapacitor electrode material // J. Power Sources. – 2006. – Vol. 159. – P. 361-364.
25. Xiong Y.C., Zhou M., Chen H., Feng L., Wang Z., Yan X.Z., Guan S.Y. Synthesis of honeycomb MnO₂ nanospheres/carbon nanoparticles/ rapheme composites as electrode materials for supercapacitors // Appl. Surf. Sci.- 2015.- Vol. 357. –P.1024-1030.
26. Громадский Д.Г. Гидротермальный экспресс-синтез УНТ/MnO₂-композита для асимметричного суперконденсатора // Электронная обработка материалов. – 2016. – 52(3). – С. 58–68.
27. Справочник химика. Т. 4. — М.-Л.: Химия, 1965. — 805 с.
28. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2001. – 463 с.
29. Позин М.Е. Перекись водорода и перекисные соединения. –СПб.: Гос. Науч.-техн. Изд-во химической литературы, 1951.–476 с.
30. Шамб У., Сеттерфильд Ч., Вентвортс Р. Перекись водорода. — М.: Издательство, 1958. — 578 с.
31. Аронбаев С.Д., Насимов А.М., Аронбаев Д.М., Насыров Р.Х. Компьютеризированный аналитический комплекс для инверсионной вольтамперометрии на базе универсального полярографа ПУ-1 // Вестник СамГУ. - 2009. - №1(53) – С. 47-50.
32. Аронбаев Д.М., Аронбаев С.Д., Нармаева Г.З., Исакова Д.Т. Индикаторный угольно-пастовый электрод для вольтамперометрического анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. -2020. - № 2.- С.5-14.
33. Михайлов М.Д. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – 259 с.
34. Zahoor A., Jeon J.S., Jang H.S., Christy M., Hwang Y.J., Nahm K.S. Mechanistic study on phase and morphology conversion of MnO₂ nanostructures grown by controlled hydrothermal synthesis //Sci.Adv.Mater. – 2014. - # 6. – P.2712-2723.
35. Valim R.B., Santos M.C., Lanza M.R.V., Machado S.A.S., Lima F.H.B., Calcagaro M.L. Oxygen reduction reaction catalyzed by C-MnO₂: influence of the crystalline structure on the reaction mechanism // Electrochim Acta. - 2012. – Vol.85. – P.423—431.
36. Fei J.B., Cui Y., Yan X.H., Qi W., Yang Y., et al. Controlled preparation of MnO₂ hierarchical hollow nanostructures and their application in water treatment // Adv. Mater. 2008. -#20. - P. 452-456.
37. Печищева Н.В., Эстемирова С.Х., Кожина Г.А., Шуняев К.Ю., Скрыльник М.Ю. Сонохимический синтез нанокомпозитов MnO₂/C // Бутлеровские чтения. – 2015.- т.44., №11. – С.49-55.
38. Zolfaghari A., Ataherian F., Ghaemi M., Gholami A. Capacitive behavior of nanostructured MnO₂ prepared by sonochemistry method // Electrochim. Acta. – 2007. – Vol.52. – P. 2806-2814.
39. Babu K.J., Zahoor A., Nahm K.S., Ramachandran R., Rajan M.A.J., Kumar G.G. The influences of shape and structure of MnO₂ nanomaterials over the non-enzymatic sensing ability of hydrogen peroxide // J. Nanopart. Res.- 2014. - #16. – P.2250.
40. Zakaria B.M., Leszczynska D. Electrochemically Prepared Unzipped Single Walled Carbon Nanotubes-MnO₂ Nanostructure Composites for Hydrogen Peroxide and Glucose Sensing // Chemosensors. - 2019. - #7. - Issue 1. doi:10.3390/chemosensors7010001
41. Le Wen-Zhi, Liu You-Qin, Hu Guang-Qi. Preparation of manganese dioxide modified glassy carbon electrode by a novel film plating/cyclic voltammetry method for H₂O₂ detection //J. Chil. Chem. Soc.-2009. - 54, № 4.–P.366-371.
42. Перекись водорода (Hydrogen peroxide) // https://www.rlsnet.ru/tn_index_id_23410.htm. Дата обращения: 2.08.2019.
43. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. - Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1977. — 120 с.
44. Wei W.F., Cui X.W., Chen W.X., Ivey D.G. Improved electrochemical impedance response induced by morphological and structural evolution in nanocrystalline MnO₂ electrodes // Electrochim. Acta. -2009. –Vol. 54. – P. 2271-2275.

**ВИЗУАЛЬНО-КОЛОРИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИНДИКАЦИИ АММИАКА
В ВЫДЫХАЕМОМ ВОЗДУХЕ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ****Раимкулова Чарос Ахматовна**

ассистент

Самаркандского государственного медицинского института,
Республика Узбекистан, г. Самарканд**Аронбаев Сергей Дмитриевич**

д-р хим. наук, профессор

Самаркандского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Самарканд**Аронбаев Дмитрий Маркизович**

канд. хим. наук, доцент

Самаркандского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. СамаркандE-mail: diron51@mail.ru**VISUAL COLORISTIC METHOD FOR INDICATING AMMONIA
IN EXHAUSTED BREATH AND A DEVICE FOR ITS IMPLEMENTATION****Charos A. Raimkulova**Assistant of Samarkand State Medical Institute,
Uzbekistan, Samarkand**Sergey D. Aronbaev**Doctor of Chemical Sciences, Professor of Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand**Dmitry M. Aronbaev**PhD, Associate Professor of Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand**АННОТАЦИЯ**

Предлагается визуально-колористический метод индикации аммиака в выдыхаемом воздухе и устройство для его реализации. Метод заключается в сорбции аммиака на бумажном фильтре, смоченном 0,01 н. раствором серной кислоты, с последующим проявлением окрашенного пятна при нанесении на фильтр реактива Несслера. Оценка присутствия аммиака в выдыхаемом воздухе производится сравнением интенсивности окрашивания в желто-коричневый цвет пятен. Описывается устройство для проведения анализа. Конструкция устройства проста и допускает модификацию. Устройство применимо для скрининга больных с подозрением наличия у них бактерии *Helicobacter pylori* с использованием «уреазного теста».

ABSTRACT

A visual-coloristic method for indicating ammonia in exhaled air and a device for its implementation are proposed. The method consists in the sorption of ammonia on a paper filter moistened with 0.01 n. sulfuric acid solution, followed by the appearance of a colored spot when applying Nesler's reagent to the filter. Assessment of the presence of ammonia in exhaled air is made by comparing the intensity of staining in the yellow-brown color of the spots. A device for analysis is described. The design of the device is simple and modifiable. The device is applicable for screening patients with suspected presence of *Helicobacter pylori* bacteria using the urease test.

Ключевые слова: выдыхаемый воздух, аммиак, визуально-колористический метод, уреазный тест, *Helicobacter pylori*.

Keywords: exhaled air, ammonia, visual-coloristic method, urease test, *Helicobacter pylori*.

Введение

Газообмен живых организмов с окружающей средой, в простейшей модели которого лежит поглощение кислорода и выделение углекислого газа, является

главным фактором их существования и напрямую связан с их функциональным состоянием [1-4]. Присутствующие в выдохе другие легкие газы, образующиеся в организме в концентрациях 10^{-4} – 10^{-6} % могут служить биомаркерами [5-8].

После открытия Уорреном (J.R. Warren) и Маршаллом (B.J. Marshall) бактерии *Helicobacter pylori* и определения ее роли в формировании тяжелых заболеваний желудочно-кишечного тракта, исследователи стали обращать внимание на концентрацию аммиака в выдыхаемом воздухе, изменяющуюся в ходе проведения, так называемого, уреазно-дыхательного теста [9-11]. Метод основан на специфической способности фермента уреазы *H. Pylori* разлагать мочевины на углекислый газ и аммиак.

То есть, и аммиак, и диоксид углерода могут служить биомаркерами для обнаружения *H. Pylori* [12]. Однако диоксид углерода, наряду с азотом, является макрокомпонентом выдыхаемого воздуха, так как является проявлением газообмена живых организмов с окружающей средой [2,4]. Поэтому в медицинской диагностике *H. Pylori* возможно использование различных подходов, например, масс-спектрометрический и фотоколориметрический. Первый – основан на измерении изотопа C^{13} в выдохе диоксида углерода после приема пациентом 1% раствора мочевины, меченной изотопом C^{13} [2, 13-15], второй – на сравнении длины окрашенного участка индикаторной трубки, заполненной специальным сорбентом, до и после мочевиновой нагрузки [9]. Как видно, каждый из предлагаемых методов базируется на специфическом оборудовании, требующих определенной квалификации лаборанта.

Целью настоящей статьи является описание предлагаемого нами упрощенного варианта уреазно-дыхательного теста и устройства для визуально-колористической индикации аммиака в выдыхаемом воздухе.

Материалы и методы

В работе были использованы недефицитные реактивы и оборудование.

Раствор 0,01 н. серной кислоты готовили из соответствующих фиксаналов, с последующим разведением дистиллированной водой, не содержащей

следов NH_4^+ - ионов. Реактив Несслера готовили в соответствии с пунктом п.4.134 ГОСТа 4517-2016 [16] и хранили в склянке из темного стекла.

В качестве сорбента-носителя использовали диски из фильтровальной бумаги «синяя лента». Анализируемый воздух собирали в эластичную емкость, для чего использовали неокрашенный воздушный шар. В ходе эксперимента отработывали оптимальный режим забора выдыхаемого воздуха. Объем выдыхаемого воздуха, пропущенного через измерительное устройство, определяли с помощью газового счетчика барабанного типа ГСБ-400. Поправку на объем анализируемого газа проводили с учетом температуры окружающей среды и атмосферного давления.

Результаты и обсуждение

«Уреазный тест» основан на специфическом действии фермента уреазы, продуцируемой бактерией *Helicobacter pylori*

Аммиак относится к щелочным газам, в то время как диоксид углерода – к кислотным. Поэтому прямое измерение аммиака с помощью ХЕЛИК-тест, использующего в качестве окрашивания сорбента индикаторной трубки кислотно-щелочной индикатор – бромтимоловый синий, может привносить значительную ошибку.

В этом случае наиболее предпочтительным является разделение аммиака и диоксида углерода, путем поглощения последнего кристаллическим едким кали. Контакт газообразного аммиака с фильтром, увлажненным 0,01 н. H_2SO_4 приводит к образованию сульфата аммония.

На рисунке 1 приводится схема измерительного устройства.

1-эластичная емкость, заполненная выдыхаемым воздухом; 2- кран регулировки скорости подачи выдыхаемого воздуха; 3- клапан ввода калибровочного аммоний содержащего раствора; 4 – патрон с KOH; 5- мембрана - фильтр, смоченный 0,01 н. H_2SO_4 ; 6 – газовый счетчик барабанного типа ГСБ-400.

Рисунок 1. Схема устройства для выполнения анализа

Принцип действия заключается в следующем: мембрана (5) диаметром 10 мм из плотной фильтровальной бумаги, смоченной 0,01 н. H_2SO_4 , плотно зажимается между двумя трубками, первая из которых – входная, содержит патрон (4) с кристаллическим КОН и соединена с эластичной емкостью (1), объемом ~ 2,5 - 3,0 л с образцом выдыхаемого воздуха, а вторая – выходная – с газовым счетчиком (6) барабанного типа ГСБ-400. Скорость подачи (не более 200 мл/мин) регулируется краном (2).

После завершения измерений отмечают объем газа, извлекают мембрану-фильтр и наносят на нее каплю реактива Несслера. Испытания проводят дважды: до и после мочевиновой нагрузки.

Визуальное изменение интенсивности окрашивания мембраны после мочевиновой нагрузки свидетельствует о потенциальном наличии *H. Pylori*.

Выводы

Предложены и апробированы в лабораторных условиях визуально-колористический метод индикации аммиака в выдыхаемом воздухе пациентов с желудочно-желудочными заболеваниями и устройство для его реализации.

Конструкция устройства проста и допускает модификацию, а, учитывая то, что для медицинского неинвазивного скрининга достаточно лишь доказательство присутствия *H. Pylori*, значительно облегчает проведение такой диагностики.

Список литературы:

1. Лукаш С.Л. Проблемы диагностики некоторых заболеваний по выдыхаемому воздуху // Комп'ютерні засоби, мережі та системи. 2010, № 9 - С.62-70.
2. Степанов Е.В. Методы высокочувствительного газового анализа молекул-биомаркеров в исследованиях выдыхаемого воздуха // Труды института общей физики им. А.М. Прохорова. - 2005. т.61. - С.5-47.
3. Сидоренко Г.И., Колядько М.Г., Золотухина С.Ф. Неинвазивные методы диагностики по конденсату выдыхаемого воздуха и их значение на примере определения холестерина // Международный медицинский журнал. - 2009. - №1. - С.31-35.
4. Raimkulova C.A., Aronbaev S.D., Vasina S.M., Aronbaev D.M. Exhaled air as an object of studying the functional state of the organism // The Austrian Journal of Technical and Natural Sciences, 2020- №1-2. – P.47-51.
5. Биомаркеры и оценка риска. концепция и принципы. - Женева: Всемирная организация здравоохранения, 1996.
6. Букреева Е.Б., Буланова А.А., Кистенев Ю.В. Возможности применения газоанализа выдыхаемого воздуха при бронхолегочных заболеваниях // Бюллетень сибирской медицины. - 2014 г. - т. 13, № 5. - С.122-129
7. Копылов Ф.Ю. Перспективы диагностики различных заболеваний по составу выдыхаемого воздуха // Клиническая медицина. -2013. -№ 10. -С. 16-21.
8. Кузнецов В.И., Тараканов С.А., Рыжаков Н.И., Коган В.Т., Козленок А.В., Рассадина А.А. Метод высокочувствительной неинвазивной диагностики функционального состояния организма // Вестник новых медицинских технологий. Электронный журнал - 2013 - № 1 / <http://cyberleninka.ru>. Дата обращения: 19.06.2020.
9. Бардин Д.С., Эмбутниекс Ю.В., Хомерики С.Г., Войнован И.Н. Методы диагностики инфекции *Helicobacter pylori*. Методические рекомендации. - М.: ГБУЗ «Московский клинический научно-практический центр им. А.С. Логинова», 2019. - 36 с.
10. Корниенко Е.А., Милейко В.Е., Самокиш В.А. я доктор Неинвазивные методы диагностики инфекции, вызванной *Helicobacter pylori*. // Педиатрия, 1999, №1. - С.37-41
11. Гришина М.Е., Баженова И.И., Володина О.А., Корнопелева Л.С., Пашкова Н.В., Пиняева Е.Г., Чернова А.А. Новый метод выявления хеликобактера пилори у детей // Российский педиатрический журнал 1998.-№ 5.- С.65-67.
12. Патент 2184781 РФ. Способ диагностики хеликобактериоза по оценке уреазной активности биологического материала и устройства для его существования / Дмитриенко М.А., Корниенко Е.А., Милейко В.Е. - №97117123; Заявл..30.09.97; Опубл. 10.07.2002. Бюл. 19 - С.494.
13. Плавник Р.Г., Невмержицкий В.И., Буторова Л.И., Плавник Т.Е. Сравнительная оценка масс-спектрометрии и инфракрасной спектрометрии при проведении 13С-уреазного дыхательного теста на *Helicobacter pylori* // Клиническая медицина. - 2015.-т. 93 (9). -С. 42-45.
14. Степанов Е.В., Касоев С.Г. Многокомпонентный анализ биомаркеров в выдыхаемом методе диодной лазерной спектроскопии // Оптика и спектроскопия - 2019, том 126, вып. 6. - С. 810-819.
15. Вакс В.Л., Домрачева Е.Г., Собакинская Е.А., Черняева М.Б. Анализ выдыхаемого воздуха: физические методы, приборы и медицинская диагностика // Успехи физических наук. - 2014.-т.184.№7.- С.739-758.
16. ГОСТ 4517-2016 РЕАКТИВЫ. МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ РЕАКТИВОВ И РАСТВОРОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ АНАЛИЗЕ. - М.: СТАНДАРТИНФОРМ, 2019.

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДОРАСТВОРИМОЙ ФОРМЫ ПРЕДНИЗОЛОНА
НА ИНДУЦИРОВАННЫЙ АДРЕНАЛОВЫЙ МИОКАРДИТ****Абрекова Наджие Наримановна**

базовый докторант (1 курс),
Институт биоорганической химии им. А.С. Садыкова,
Академия Наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: abrekova-bio@mail.ru

Выпова Наталья Леонидовна

канд. биол. наук, стар. науч. сотр. лаборатории фармакологии,
Институт биоорганической химии им. А.С. Садыкова,
Академия Наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: natalia.vypova@mail.ru

Гафуров Махмуджан Бакиевич

д-р хим. наук, вед. науч. сотр.
лаборатория низкомолекулярных, биологически активных соединений,
Институт биоорганической химии им. А.С. Садыкова,
Академия Наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: mahmudgafurov@mail.ru

Сагдуллаев Баходыр Тахирович

д-р тех. наук, вед. науч. сотр. лаборатории полисахаридов,
Институт биоорганической химии им. А.С. Садыкова,
Академия Наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: bsagdullaev29@gmail.com

**STUDY OF THE INFLUENCE OF A WATER-SOLUBLE FORM OF PREDNISOLON
ON INDUCED ADRENAL MYOCARDITIS****Nadjiye N. Abrekova**

basic doctoral student (1 course),
Institute of Bioorganic Chemistry named after A.S. Sadikov,
Academy of Sciences Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Natalya L. Vypova

Candidate of Biological Sciences, Senior Researcher Laboratory of Pharmacology,
Institute of Bioorganic Chemistry named after A.S. Sadikova,
Academy of Sciences Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Mahmud B. Gafurov

Doctor of Chemical Sciences, Leading Researcher,
laboratory of low molecular weight biologically active compounds
Institute of Bioorganic Chemistry named after A.S. Sadikova,
Academy of Sciences Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Bakhodir T. Sagdullaev

*Doctor of Technical Sciences, Leading Researcher, Polysaccharide Laboratory,
Institute of Bioorganic Chemistry named after A.S. Sadikova,
Academy of Sciences Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Авторами настоящего сообщения разработана водорастворимая форма гормонального средства преднизолон, который представляет собой его комплекс с солью глицирризиновой кислоты. Исследования растворимой формы преднизолон на экспериментальной модели адренового миокардита показали, что при использовании дозы 2,6 мг/кг, которая в 4 раза меньше, чем у преднизолон (10 мг/кг), по действию на уровень лейкоцитов, скорость оседания эритроцитов и распределение нейтрофильного ряда, разрабатываемая растворимая форма обладает выраженным противовоспалительным свойством, а снижение некоторых ферментов под его влиянием, свидетельствует о наличии у него свойств – улучшать деструктивные изменения в миокарде.

ABSTRACT

The authors of this post developed a water-soluble form of the hormonal remedy prednisolone, which its complex with glycyrrhizic acid salt. Studies of the soluble form of prednisolone on an experimental model of adrenal myocarditis have shown that using a dose of 2.6 mg/kg, which is 4 times less than that of prednisolone (10 mg/kg), the action on the level of white blood cells, the rate of erythrocyte sedimentation and distribution of neutrophil series, the developed soluble form has a pronounced anti-inflammatory property, and the decrease of some enzymes under its influence indicates that it has the properties of improving destructive changes in myocardium.

Ключевые слова: глюкокортикоиды, преднизолон, воспаление, экспериментальный миокардит.

Keywords: glucocorticoids, prednisolone, inflammation, experimental myocarditis.

Введение

Глюкокортикоидные препараты обладают разносторонним действием на организм, многие элементы которого до конца не выяснены. Высокая биологическая активность глюкокортикоидов позволяет использовать их в наиболее тяжелых патологических состояниях. Нередко они включаются в комплекс экстренных мер помощи при неотложных состояниях. Тем не менее, многие аспекты применения глюкокортикоидов остаются спорными. За последние годы проведено большое количество доклинических и клинических исследований при различных видах патологии [1, с.89].

Со стороны сердечнососудистой системы глюкокортикоиды повышают чувствительность адренорецепторов к катехоламинам, усиливают действие ангиотензина-II. За счет этого уменьшается проницаемость капилляров, поддерживается нормальный тонус артериол, сократимость миокарда.

Противовоспалительное действие препаратов данной группы связано с угнетением воспаления, независимо от вызванной его причины. В их противовоспалительном действии играют роль многие факторы. Одним из ведущих является ингибирование фосфолипазы-A2 и связанное с этим нарушение образование простагландинов и лейкотриенов. Глюкокортикоиды стабилизируют клеточные мембраны, мембраны лизосом, уменьшают проницаемость капилляров, тормозят миграцию нейтрофилов и макрофагов в очаг воспаления и их фагоцитарную активность, угнетают пролиферацию фибробластов и синтез коллагена [1, с. 90].

В растворимой форме преднизолон в сравнении с преднизолоном терапевтическая доза и токсичность уменьшена в 4-5 раз в результате чего резко снижена частота выявляемых побочных эффектов.

Выше сказанное делает перспективным применение разработанной формы при длительных патологиях воспалительного характера.

Целью данного исследования является изучения влияния водорастворимой формы преднизолон на некоторые параметры адренового миокардита: биохимические и гематологические.

Объекты и методы

Эксперименты были проведены на 40 белых беспородных крысах самцах массой 230-250г по 10 в каждой группе. Все манипуляции с ними проводили в соответствии с Международным соглашением о гуманном обращении с животными (The European Communities Council Directives of 24 November 1986-806/609/ЕЕС). Животные были получены из питомника ташкентского зоопарка. После 14-дневного карантина в условия специализированного вивария (в институте) взяты на экспериментальное исследование.

Экспериментальных животных делили на группы случайным образом. Первая группа - интактная, вторая – контрольная (адреналин), третья – адреналин + растворимая форма преднизолон и четвертая – адреналин + препарат сравнения преднизолон в виде таблеток (производитель: Дарница, Украина).

Экспериментальную модель адренового миокардита вызывали однократным введением 0,1% раствора адреналина в объеме 0,15 мл на 100 г массы тела, в подкожную складку на спине. В расчете на крысу массой 230-250 г объем вводимого 0,1% раствора адреналина составило 0,345-0,375 мл. [4, с. 76-84]. Растворимую форму преднизолон начинали вводить сразу же после введения адреналина в дозе 2,6 мг/кг, преднизолон в дозе 10 мг/кг (в пересчете с человека

на крысу). После экспериментально созданной модели, ежедневно вводили исследуемые вещества в течение 5 суток, на последние сутки под легким ингаляционным наркозом проводили забой животных [7].

Забор крови для биохимических и гематологических анализов производили из конъюнктивы глаза животного капилляром [2, с.461]: для подсчета форменных элементов кровь брали с антикоагулянтом ЭДТА (25μl); биохимические показатели определяли в сыворотке крови (10 мин при 3000об/мин); коагулограмму определяли в цитратной плазме крови (1:9).

В исследованиях использовали тромбоэластограф ТРОМ-2 (Россия) и коагулометр Himo Clot (Германия), автоматический биохимический анализатор «Daytona» фирмы «Randox» (Великобритания), гематологический автоматический анализатор «Mindray» (Китай) [6, с.75-90].

Статистическую обработку результатов проводили путем расчета среднего (M) и стандартной ошибки (m) с использованием программного обеспечения Statistica .

Результаты исследований

Результаты исследований, посвященных изучению влияния растворимой формы преднизолона на биохимические и гематологические показатели крови, у крыс при экспериментальном адреналиновом миокардите показали, что данная модель миокардита приводит к ряду изменений некоторых изучаемых показателей крови.

Изучение состояния миокарда при миокардите определяется снижением насосной функции сердечной мышцы, носящее часто значительный и необратимый характер. Одним из немаловажных элементов в изучении патологии миокардита является система свертывания крови [8, с.35-39] При изучении и диагностике состояния миокарда различной этиологии в большинстве случаев наблюдается увеличение вязкости крови.

Динамику процессов по изменению вязкости и упругости крови исследовали при помощи тромбоэ-

ластограммы (ТЭГ) (таблица 1). Нами были получены следующие показатели тромбоэластограммы: в контрольной группе животных на 5 сутки эксперимента показатель К (время образования сгустка или тромбоэластографическая константа тромбина), который зависит от концентрации образовавшегося тромбина и количества фибриногена, сократился в 6,7 раза (*P < 0,05), показатель R/K, – константа протромбина, увеличился в 7 раз (*P < 0,05), эластичность сгустка (E) увеличилась в 2 раза, а индекс гиперкоагуляции Ci – увеличился на 47% (*P < 0,05), протромбиновое время (ПВ) сократилось на 39% (*P < 0,05), так же увеличилось количество фибриногена в плазме крови - на 54% (*P < 0,05).

Таким образом, экспериментально воспроизведенная модель миокардита сопровождалась значительным повышением свертывания крови, снижением насосной функции сердца.

При введении препарат сравнения преднизолон в дозе 10 мг/кг нормализуются содержание фибриногена и протромбиновое время (ПВ), К, R/K (**P<0,05), в тоже увеличивается время реакции (показатель-R), который характеризует I и II фазы процесса свертывания крови увеличился в 1,7 раз, сокращается индекс гиперкоагуляции (Ci) в 2 раза (**P< 0,05). Т. е. мы наблюдаем небольшую гипокоагуляцию крови по сравнению с контрольной группой.

Введение растворимой формы преднизолона в дозе 2,6 мг/кг привело к нормализации показателей ТЭГ, что наглядно демонстрируется в таблице 1.

Время реакции (показатель-R), время образования сгустка (K), константа протромбина (R/K) – под действием растворимой формы преднизолона приблизились к показаниям интактной группы животных (*P<0,05), т. е. процессы восстановления текучести, вязкости крови на 5 сутки эксперимента пришли к норме.

Сравнительный анализ показателей R, K, R/K двух групп животных с препаратом преднизолон и растворимой формой преднизолона показывает, что разрабатываемая водорастворимая форма преднизолона влияет на свертываемость крови лучше, быстрее.

Таблица 1.

Влияние растворимой формы преднизолона на показатели тромбоэластограмм и некоторые показатели биохимии крови крыс с адреналовым миокардитом на 5 сутки эксперимента (M±m; n=10)

Показатели	Препараты			
	Интактная группа	Контроль	Преднизолон 10 мг/кг	Водораств. форма преднизолона 2,6 мг/кг
R, мм	36±2,6	37±1,4	60±2,0**	40±3,0**
K, мм	20±0,5	3,0±0,2*	21±1,0**	16±1,0**
R+K, мм	56±2,0	40±2,0*	81±2,0**	56±2,4**
R/K	1,8±0,2	12,6±1,0*	3,0±0,2**	2,5±0,1**
Ci	1,7±0,2	2,5±0,2*	1,25±0,1**	1,7±0,1**
E	2400±170	4900±200*	2900±180**	3400±170**
ИТП	20±1,3	49±1,2*	36±2,8**	40±3,0*
ПВ, сек	23,8±1,3	14,5±1,3	17,4±1,3	16,5±1,3
АЧТВ, сек.	22,2±1,3	20,4±1,3	19,5±1,3	18,7±1,3
Фибриноген	400±35	615±35*	409±35*	481±35

Примечание: *P < 0,05 по отношению к интактной, **P < 0,05 по отношению к контрольной группе

Наличие деструктивных нарушениях в миокарде, особенно в острой фазе воспаления, подтверждают данные биохимического анализа крови, полученные в результате эксперимента (табл.2).

Так, при адреналиновом миокардите в контрольной группе наблюдается повышение ферментов АЛТ, АСТ, креатинфосфокиназы (КФК) и МВ фракции КФК (КФК МВ) на 30,0%, 553%, 1414% и 4946%, соответственно, по сравнению с аналогичными показателями животных интактной группы (*P<0,05). Увеличивается содержание С-реактивного белка в сыворотке крови крыс контрольной группы на 546%, что указывает на острый период воспалительного процесса в патогенезе миокарде (*P<0,05) [5, с 533].

Под воздействием препарата сравнения преднизолона наблюдается незначительное улучшение уровня АСТ, КФК и КФК МВ на 11%, в 1,5 раза и

39,2% ниже, соответственно, по сравнению с контролем (**P<0,05).

Под влиянием исследуемого средства растворимой формы преднизолона было зарегистрировано снижение уровня ферментов АСТ, КФК и КФК МВ на 37,1%, 38,4% и 58,6% (**P<0,05), соответственно, улучшение данных биохимических показателей. Сравнительный анализ эталонного препарата преднизолон и растворимой формы преднизолона показывает, что растворимая форма лучше влияет на ферментативные биохимические показатели АЛТ, АсАТ, КФК и КФК МВ.

В содержании СРБ в сыворотке крови достоверных изменений при введении обоих препаратов не наблюдалось, так как животных декапировали на пятые сутки от создания экспериментальной модели миокардита, и данный срок еще оставался острым периодом воспаления в сердечной мышце.

Таблица 2.

Влияние растворимой формы преднизолона и препарата преднизолона на биохимические показатели крови при экспериментальном адреналиновом миокардите ($M \pm m$; $n=10$)

Показатели	Группы			
	Интактная группа	Контрольная группа	Преднизолон 10 мг/кг	Растворимая форма преднизолона 2,6 мг/кг
Глюкоза, ммоль/л	5,99±0,34	4,73±0,55	5,23±0,28**	5,5±0,38**
АЛТ, У/л	33,0±2,08	43,0±2,5*	54,8±3,6**	31,6±1,65**
АсАТ, У/л	27,3±0,87	178,3±12,8*	167,3±10,7**	112,2±4,9**
СРБ, мг/л	5,0±0,39	32,3±1,18*	34,7±2,76	31,4±0,43
КФК	198,7±12,1	3007,8±564,3*	2036,5±852,3**	1852,8±417,3**
КФК МВ	47,8±3,24	2412±402,8*	1466,5±204,1**	998,6±61,9**
СРБ, мг/л	5,0±0,39	32,3±1,18	34,7±2,76	31,4±0,43

Примечание: *P<0,05 по отношению к интактной, **P<0,05 по отношению к контрольной группе

Из данных приведенных в таблице 3 следует, что при экспериментальном адреналиновом миокардите наблюдается лейкоцитоз, снижение содержания гемоглобина и умеренное повышение скорости оседания эритроцитов.

В контрольной группе животных снижение эритроцитов (29%), гемоглобина (29%), лимфоциты (22%) и увеличение лимфоцитов (20%) характеризуют экспериментальную модель миокардита (*P<0,05).

Таблица 3.

Влияние растворимой формы преднизолона и препарата преднизолон на гематологические показатели и морфологическую картину крови при экспериментальном адреналиновом миокардите ($M \pm m$; $n=10$)

Показатели	Интактная группа	Контрольная группа	Преднизолон 10 мг/кг	Растворимая форма преднизолона мг/кг
Лейкоциты	13,2±1,08	17,05±1,7*	14,9±1,7**	8,9±0,3**
Лимфоциты	8,43±0,52	6,53±0,3*	7,95±1,04	5,92±0,16
Палочкоядерные %	6,0±0,77	3,75±0,62	1,5±0,29**	1,6±0,25**
Сегментоядерные %	23,3±7,53	25,8±1,89	32,8±1,38**	32,02±1,3**
Гемоглобин	148,3±7,54	104,8±1,49*	118,3±3,2**	126,0±1,64**
Эритроциты	7,39±0,45	5,22±0,15*	5,45±0,18**	6,25±0,05**
СОЭ	2,0±0,58	3,25±0,25	1,75±0,25**	1,8±0,37**

Примечание: *P<0,05 по отношению к интактной, **P<0,05 по отношению к контрольной группе

Показатель скорости оседания эритроцитов под влиянием растворимой формы преднизолона и препарата сравнения преднизолон был значительно ниже на 46,0%, и 44,6% (** $P < 0,05$).

При лечении крыс с экспериментальным миокардитом растворимая форма преднизолона, а также препаратом сравнения преднизолон, привели к снижению уровня лейкоцитов на 47,8% и 33,7% и, соответственно, по сравнению с группой контроля, а повышение содержания гемоглобина составило, соответственно, 20,2% и 16,6% (** $P < 0,05$). Под действием водорастворимой формы преднизолона снижение лейкоцитов и увеличение гемоглобина в лечебном процессе происходило более качественно, по сравнению с эталонным препаратом.

Также нами было обнаружено, что под влиянием изучаемых средств происходит сдвиг вправо нейтрофильного ряда – увеличение количества сегментоядерных, то есть более зрелых нейтрофилов, это указывает на сдерживание острого воспаления (** $P < 0,05$). Изменения в нейтрофильном ряде в пользу количества сегментоядерных нейтрофилов происходит почти одинаково под влиянием всех изучаемых средств.

Выводы

1. Сравнительный анализ показателей тромбоэластограммы двух групп животных с препаратом преднизолон и растворимой формой преднизолона показывает, что разрабатываемая водорастворимая форма преднизолона влияет на свертываемость крови лучше и быстрее.

2. Снижение ферментов (АЛТ, АСТ, КФК и КФК МВ) под влиянием водорастворимой формы преднизолона свидетельствуют о наличии у него свойств: тормозить некробиотический процесс в сердечной мышце и улучшать деструктивные изменения в миокарде, возникающие при введении адреналина, что сопоставимо с показателями препарата сравнения преднизолон.

3. Изучение влияния растворимой формы преднизолона и препарата сравнения преднизолон на гематологические показатели крови, у крыс при экспериментальном адреналиновом миокардите показало, что по действию на уровень лейкоцитов, СОЭ и распределению нейтрофильного ряда, разрабатываемая растворимая форма преднизолона обладает выраженным противовоспалительным свойством.

Список литературы:

1. Глюкокортикостероидные гормоны в клинике внутренних болезней: Пракч. пособие для врачей. — Мн.: Беларусь, 2000—126 с.
2. Джиджихия К.М., Каде А.Х., Занин С.А., Трофименко А.И. Синявцева В.К., Джиджихия З.М. Лабораторный синтез экспериментальной модели инфаркта миокарда у крыс // Медицинские науки. 2013. №12, С.461-465.
3. Клиническая лабораторная диагностика //Сост. Ослопов В.Н., Садыкова А.Р., Абдулхаков Р.А. //МЕДпресс-информ, 2005. 3-изд., Москва, С.64.
4. Хидирова Л.Д. Проявления воспалительного характера у крыс с экспериментальным инфарктом миокарда // Медицинские науки.2015. №1, С. 76-84.
5. Искусных И.Ю., Попова Т.Н., Мушарова О.С. Интенсивность свободно радикальных процессов и экспрессия глутатионредуктазы и глутатионпероксидазы в сердце крыс при адреналиновом миокардите // Биомедицинская химия. 2012. том 58, вып. 5, С. 530-538.
6. Макаров В.Г. и соавт. Справочник. Физиологические, биохимические и биометрические показатели нормы экспериментальных животных. СПб.: Изд-во «ЛЕМА», 2013, - 116с.
7. Методические указания по гуманной эвтаназии животных/ Главное управление ветеринарии Министерство сельского хозяйства //Беларусь (Минск), 2008 г.
8. Vance G. Nielsen, MD, Brian T. Geary, BS and Manuel S. Baird, MS. Evaluation of the Contribution of Platelets to Clot Strength by Thromboelastography in Rabbits: The Role of Tissue Factor and Cytochalasin D. // Anesthesia & Analgesia. — 2000. — Т. 91, вып. July, № 1. — С. 35-39.

АЛКАЛОИДЫ ИЗ *BERBERIS DENSIFLORA***Хомидов Иномидин Илмидинович**

канд. хим. наук, доцент,
Андижанский государственный медицинский институт,
Республика Узбекистан, г. Андижан,
E-mail: xomidov.70@mail.ru

Раззаков Набижон Алижонович

ассистент,
Андижанский государственный медицинский институт,
Республика Узбекистан, г. Андижан,
E-mail: nabijonrazzoqov1973@gmail.com

ALKALOIDS OF *BERBERIS DENSIFLORA***Khamidov Inomidin**

PhD of Chemistry, Andijan Region State Medical Institute,
Uzbekistan, Andijan

Razzaqov Nabijon

assistant, Andijan Region State Medical Institute,
Uzbekistan, Andijan

АННОТАЦИЯ

Изучен алкалоидный состав листьев *Berberis densiflora* Boiss. Из листьев хроматографическим путем выделены алкалоиды берберин, □-аллокриптопин, оксиакантин, глауцин, таликмидин, изокоридин, О-метилкорипаллин, а также денсинин и денсистерин. Изучением спектральных данных и химических превращений установлено строение алкалоидов денсинина и денсистерина. Все известные алкалоиды, кроме берберина, впервые выделены из растения данного вида, □-аллокриптопин и О-метилкорипаллин – из рода *Berberis*.

ABSTRACT

Studied alkaloid composition sheet *Berberis densiflora* Boiss. They are chosen berberine, □-allokryptomine, oksiakantine, glautsine, talikmidine, izokoridine, O-metylkorripalline, densinine and densiberine. The study spectral data and chemical conversions are installed construction alkaloids of densinine and densiberine. All are a known alkaloids, except berberine, are for the first time chosen from plant given type, □-allokryptomine and O-metylkorripalline for the first time from sort *Berberis*.

Ключевые слова: химия, соединение, алкалоиды, растения, физиологически активные, гетероциклические, природные, алкалоиды, бензилизохинолины.

Keywords: chemistry, compounds, alkaloids, plants, physiologically active, heterocyclic, natural, alkaloids, benzilzohinolines.

Введение. Растения рода *Berberis* L. (семейство *Berberidaceae*) являются одними из широко распространенных на земном шаре. Названия их произошло от местности Берберия (Африка). На территории СНГ основное флористическое разнообразие сосредоточено в Средней Азии – 9 видов, на Кавказе встречается 3 вида, а в Сибири и на Дальнем Востоке – по 1 виду.

Материалы. *Berberis densiflora* Boiss. et Buhse (барбарис густоцветковый, сем. *Berberidaceae*) – колючий кустарник, высотой 2-4 метра, произрастает в Закавказье, а также на юге Туркменистана [1] и является хорошим медоносом. Ранее из корней этого растения выделен берберин [2]. Авторами установлено, что содержания алкалоидов в надземной части

растений выше в период начале вегетации и заметно снижается к периоду плодоношения [3]. Такая динамика алкалоидов сохраняется и в растениях рода *Berberis*.

Продолжая исследования растений рода *Berberis*, мы изучили алкалоидный состав листьев *B. densiflora*, собранных в фазу конец цветения на Юго-Западном Копетдаге, в ущелье Айдары (Туркменистан).

Методика эксперимента и обсуждение полученных результатов. Хлороформной экстракцией сырья получили 0.15% суммы оснований: 0.1% эфирной и 0.05% хлороформной. Для выделения и идентификации полученных алкалоидов использо-

вали традиционные методы хроматографии: колонная и тонкослойная хроматография. При этом, как адсорбент, применяли окись алюминия - Al_2O_3 и силикагель - SiO_2 активированные по Брокману (II).

Хроматографированием на колонке с окисью алюминия из эфирной суммы выделили алкалоиды глауцин, таликмидин, изокоридин, оксиакантин, О-метилкориаллин и денсинин (1), а из хлороформной суммы - берберин, β -аллокриптопин и денсиперин виде хлорида (2).

Денсинин (1) - основание нефенольного характера, кристаллизуется из спирта. УФ-спектр 1 имеет

1

В случае денсинина наблюдается такой же распад с образованием ионов с m/z 194 ($\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$) и 206 ($\text{C}_\alpha\text{-N}$).

В ПМР-спектре денсинина, снятом в CDCl_3 , трехпротонный синглет при 1.86 м.д. принадлежит N-ацетильной группе, второй синглет в 3H при 2.56 м.д. можно отнести к протонам $\text{CH}_3\text{-CO-Ar}$ группы [4]. При 2.94 и 3.49 м.д. проявляются сигналы двух метиленовых групп, первый в виде двухпротонного триплета с $^3J=6$ Гц (H-C_β) и второй в виде двух однопротонных триплетов с $^3J=6$ Гц (H-C_α) с общей интегральной интенсивностью в две протонные единицы. Проявление сигналов $\text{C}-\alpha$ протонов в виде двух триплетов можно объяснить заторможенной инверсией неподеленной пары электронов на азоте. Протоны двух метоксильных групп проявляются при 3.88 м.д. в виде шестипротонного синглета. В ароматической области спектра наблюдаются два однопротонных синглета от *para*-расположенных ароматических протонов при 6.73 и 7.14 м.д. (H-6, H-3), а протон NH-группы дает широкий синглет при 6.66 м.д.

Вероятно, 1 представляет собой биогенетический предшественник простых изохинолиновых алкалоидов. Не исключен и альтернативный путь его биогенеза. Это соединение можно рассматривать как секотетрагидроизохинолин, т. е. окисленный продукт 1-метил-N-ацетилтетрагидроизохинолиновых алкалоидов. С этой точки зрения 1 является представителем изохинолиновых оснований секо-изохинолинового типа.

В УФ-спектре денсиперина (2) имеются максимумы при 222, 256 и 317 нм. В масс-спектре пик молекулярного иона незначителен, а интенсивными являются пики ионов $(\text{M}-1)^+$ и $(\text{M}-16)^+$ с m/z 353 и 338 соответственно. В ПМР-спектре основания 2, сня-

максимумы, характерные для замещенных β -фенетиламинов. В ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения активного водорода при 3319 см^{-1} , амиднокарбонильной группы и ароматического кетона при 1635 и 1673 см^{-1} соответственно. Масс-спектрометрический распад денсинина напоминает таковой N-ацетилговератриламины, выделенного из *B. oblonga* [3]. Анализируя масс-спектры β -фенетиламинов, установлено, что основным направлением их распада под электронным ударом является разрыв связи $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ и $\text{C}_\alpha\text{-N}$. Разрыв последней связи дает представление о заместителе при азоте.

2

том в CDCl_3 , сигнал N-метиленовой группы проявляется более слабым полем при 4.49 м.д. в виде трехпротонного уширенного синглета. Это свидетельствует о четвертичности атома азота. В спектре имеются также сигналы четырех метоксильных групп и двухпротонный синглет метиленовой группы бензильной части молекулы. В ароматической области спектра обнаруживаются сигналы семи ароматических протонов. Два однопротонных дублета в слабом поле при 8.24 и 8.68 м.д. с $\text{KCCB } J=6.0$ характерны для протонов H-4 и H-3 1-бензилизохинолиновых алкалоидов.

Мы синтезировали N-метилпапавериниодид с т.пл. $132\text{-}134^\circ$ и пропуская его через колонку, наполненную анионитом в C1-форме, получили N-метилпапаверинхлорид с т.пл. $154\text{-}156^\circ$ из $\text{CH}_3\text{OH}-(\text{CH}_3)_2\text{CO } 1:1$ и $156\text{-}157^\circ$ из $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Образовавшийся продукт оказался идентичным полученному нами природному соединению 2.

Следует отметить, что восстановление 2 NaBH_4 в спирте дало продукт, идентичный лауданозину.

Экспериментальная часть. Разделение суммы алкалоидов. Хлороформной экстракцией 1.07 кг листьев получили 1.61 г суммы оснований. 1.09 г эфирной суммы хроматографировали на колонке с окисью алюминия в соотношении 1:30. Элюирование проводили хлороформом и смесью хлороформа с метанолом в различных соотношениях. Из хлороформных элюатов выделили 0.01 г глауцина, 0.16 г таликмидина, 0.09 г изокорицина и 0.02 г О-метилкориаллина. Из фракций, элюированных смесью хлороформ-метанол (98:2) - оксиакантин (0.06 г) и денсинин (0.02 г).

Денсинин (1) - $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_4$, т.пл. $128\text{-}129^\circ$ (EtOH).

УФ-спектр (EtOH, λ_{max} , нм): 231, 274, 310.

ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 3319, 1673, 1635, 1451, 1300.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ; m/z ; $I_{\text{отн}}$, %): 265(M^+ , 40), 206(100), 194(90), 192(70), 179(90), 164(50), 151(40), 149(40).

Хлороформную сумму (0.52 г) делили на колонке с 15 г силикагеля. При элюировании смесью хлороформа с метанолом в соотношении 96:4 выделили 0.01 г берберина в виде хлорида, 0.02 г β -аллокriptопина и 0.04 г денсибериона в виде хлорида.

Денсиберинхлорид (2) – $C_{21}H_{24}N^+O_4$, т.пл. 156-157° (EtOH).

УФ-спектр (EtOH, λ_{max} , нм): 222, 256, 317.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ; m/z ; $I_{\text{отн}}$, %): 354(M^+ , 8), 353($[M-1]^+$, 50), 340(15), 339(75), 338($[M-16]^+$, 100), 325(25), 324(90), 151(60), 142(50).

PMR (100 МГц; $CDCl_3$, $\square$, м.д., J, Гц, 0-ГМДС): 3.74, 3.79, 3.96, 4.10 (по 3H, с, 4OCH₃), 4.49 (3H, уш.с, N^+-CH_3), 5.05 (2H, с, CH₂), 6.19 (1H, д.д, J=9.0, 2.0, H-6'), 6.65 (1H, д, J=9.0, H-5'), 6.95 (1H, д, J=2.0, H-2'), 7.46, 7.61 (по 1H, с, H-5, H-8), 8.24, 8.68 (по 1H, д, J=6.0, H-4, H-3).

Получение N-метилпапавериниодида. К 0.65 г папаверина добавили 4 мл MeOH и 2 мл CH₃I. Реакционную смесь кипятили в течение 1.5 ч на водяной бане. При упаривании под вакуумом получили осадок (0.85 г), который кристаллизовали из смеси метанол-ацетон (1:1). Получили 0.63 г кристаллического N-метилпапавериниодида с т.пл. 132-134°.

Получение N-метилпапаверинхлорида. 0.5 г N-метилпапавериниодида растворили в 10 мл MeOH.

Метанольный раствор пропустили через колонку, наполненную 2 г анионита марки IRA-400 (C1-форма), приготовленного по методике. Получили 0.45 г. N-метилпапаверинхлорида. (выход-90%), т.пл. 154-156° (MeOH-(Me)₂CO, 1:1), 156-157° (EtOH). Полученный продукт идентичен 2 по температуре плавления смешанной пробы, а также по ТСХ (система хлороформ-метанол, 9:1, SiO₂).

Получение лауданозина. 35 мг 2 растворили в 2 мл спирта и добавили 0.1 г NaBH₄. Реакционную смесь кипятили в течение 1 ч. После упаривания спирта остаток растворили в воде и обработали эфиром. Эфирное извлечение упарили, остаток кристаллизовали из спирта, получили продукт с т.пл. 89 - 90°, идентичный лауданозину (температура плавления смешанной пробы и ТСХ в системе C₆H₅-C₂H₅OH 9:1 на слое Al₂O₃).

Заключение. Приведенные выше данные позволяют предположить, что 1 имеет структуру N,2-диацетил-4,5-диметокси- β -фенетиламина. Таким образом, денсинин (1) является представителем подгруппы 3-фенетиламиновых оснований с заместителем в положении 2.

Совокупность приведенных данных позволяет предположить, что основание 2 является N-метилным производным 1-бензилизохинолинового алкалоида папаверина.

Следовательно, денсиберин (2) является четвертичным алкалоидом N-метилпапаверинхлоридом и найден в природе впервые.

Список литературы:

1. «Растительные ресурсы СССР». «Наука». Ленинград. – 1985. – 26 стр.
2. Найдович Л.П., Васильева В.Д.//«Фармация». – 1976. – № 25. – 33 стр.
3. Цыпышева И.П., Галкин Е.Г., Ковальская А.В., Петрова П.Р., Байкова И.П., Галин Ф.З., Федоров Н.И. // Журнал «Химия растительного сырья». – 2015. – № 3. – 65-69 стр.
4. Каримов А., Левкович М.Г., Абдуллаев Н.Д., Шакиров Р.Ш.//Журнал «Химия природных соединений». – 1993. – № . – 424 стр.
5. Наканиси К.//«Инфракрасные спектры и строение органических соединений». «Мир». – Москва. – 1965. – 164 стр.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ И АНТИГРИБНОЙ АКТИВНОСТИ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОСОЛЕЙ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ****Эсанов Рахмат Султон угли**

базовый докторант (PhD) лаборатории низкомолекулярных биологически активных соединений,
Институт биоорганической химии Академии наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: esanovr@mail.ru

Тилиябаев Зайтжан

д-р биол. наук, вед. науч. сотр. лаборатории низкомолекулярных биологически активных соединений,
Институт биоорганической химии Академии наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Мамадрахимов Азимжон Акпаралиевич

канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории физико-химических методов исследования,
Институт биоорганической химии Академии наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Махсумханов Ахмаджон Абзамханович

канд. биол. наук, ст. науч. сотр. Лаборатории микробной экобиотехнологии,
Институт микробиологии Академии наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Алимова Барно Хасановна

канд. биол. наук, ст. науч. сотр. лаборатории микробной экобиотехнологии,
Институт микробиологии Академии наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Пулатова Озодахон Мансуровна

канд. биол. наук, ст. науч. сотр. лаборатории микробной экобиотехнологии,
Институт микробиологии Академии наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Гафуров Махмуджан Бакиевич

д-р хим. наук, вед. науч. сотр. лаборатории низкомолекулярных биологически активных соединений,
Институт биоорганической химии Академии наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

**SYNTHESIS AND RESEARCH OF ANTIBACTERIAL AND ANTI-FUNGAL ACTIVITY
OF HETEROCYCLIC AMINO SALTS OF GLYCIRRIZINIC ACID****Rakhmat Esanov**

Basic doctoral student (PhD), Laboratory of low molecular weight biologically active compounds
of the Institute of Bioorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Zaitjan Tilyabaev

Doct. Biol. sciences, Leading Researcher Laboratory of low molecular weight biologically active compounds
Institute of Bioorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Azimjon Mamadrahimov

Cand. Chem. Sciences, senior researcher. Laboratory of physical and chemical research methods
Institute of Bioorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Akhmadzhon Makhsumkhanov

*Cand. Biol. Sciences, senior researche. Laboratory microbial ecobiotechnology
Institute of Microbiology, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Barno Alimova

*Cand. biol. Sciences, senior researche. Laboratory microbial ecobiotechnology
Institute of Microbiology, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Ozodahon Pulatova

*Cand. biol. Sciences, senior researche. Laboratory microbial ecobiotechnology
Institute of Microbiology, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Mahmudjan Gafurov

*Doct. Chem. Sciences, Leading Researcher Laboratory of low molecular weight biologically active compounds
Institute of Bioorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Используя ряд гетероциклических аминов, были синтезированы новые соли глицирризиновой кислоты. Структура этих соединений подтверждена на основе изучения их физико-химических и спектральных характеристик. Исследованы их антимикробная и антигрибная активности.

ABSTRACT

Using a series of heterocyclic amines, new salts of glycyrrhizic acid were synthesized. The structure of these compounds is confirmed by studying their physico-chemical and spectral characteristics. Their antimicrobial and antifungal activity was investigated.

Ключевые слова: синтез, глицирризиновая кислота, гетероциклические амины, антимикробная и фунгицидная активности.

Keywords: synthesis, glycyrrhizic acid, heterocyclic amines, antimicrobial and fungicidal activity.

Введение

Биологическая активность многочисленных модификаций глицирризиновой кислоты (ГК) обусловлена особенностями ее химической структуры. С целью создания новых фармацевтических средств проводятся исследования по получению комплексов глицирризиновой кислоты с аминокислотами, алкалоидами, антибиотиками и др. Среди них известны препараты, обладающие противовоспалительными, анальгезирующими, антиаллергическими, гиполипидемическими, антиоксидантными, антитоксическими, гепатопротекторными, иммуностимулирующими, антимикробными и противоопухолевыми свойствами [2; 5; 1; 3; 4].

Несмотря на широкий спектр проводимых исследований в этом направлении, актуальность синтеза новых соединений на основе химической модификации ГК, которые обладали бы высокой биологической активностью и специфичностью действия, они ведутся во многих научных лабораториях мира. Учитывая свойство ГК образовывать супрамолекулярные комплексы, в настоящей статье, используя эту комплексообразующую способность, предпринята попытка модифицировать ГК путем взаимодействия ее со следующими гетероциклическими аминами: 3-амино-1,2,4-триазолом; 2-аминопиримидином; 2-аминотиазолом; 2-аминобензотиазолом;

4-амино-м-крезолом; 2-амино-2-метилфенолом; 2-амино-4,6-диметилпиридином; 6-амино-3-пиколином и 2-амино-4-метилпиридином, исследовать их на предмет антибактериальной и антигрибной активности.

Целью данного исследования является синтез ряда аминокислот ГК с некоторыми гетероциклическими аминами и изучение их антибактериальной и антигрибной активности.

Методы и материалы

ИК-спектры синтезированных соединений снимали в диапазоне частот колебаний 400–4000 см⁻¹ на спектрометре Perkin Elmer-10.6.1 (США). Измерение спектров поглощения проводили на спектрофотометре Shimadzu 1280 (Япония). Температуру плавления определяли на приборе ПТП ТУ 25-11-1144.

Для ЖХ-МС использован ВЭЖХ (Agilent Technologies-1260, USA), колонка с обращенной фазой 2,1 × 150 мм (3,5μ) Eclipse XDB (Agilent Technologies, USA). МС проводили методом АРСИ-масс-спектрометрии (atmospheric pressure chemical ionisation), используя масс-спектрометр 6420 Triple Quad LC/MS (Agilent Technologies, USA). Регистрацию масс-спектров образцов проводили с положительной ионизацией.

Сканирование фрагментов проводили методом TIC (total ion current) в диапазоне 50–1100 масс.

Условия МС: расход газа осушителя – 4 л/мин, температура газа – 325 °С, давления газа в распылителе – 20 psi, температура испарителя – 350 °С, напряжение на коронарные иглы – 4 микроампер, напряжения на капилляре – 4500 Вт.

Общая методика синтеза гетероциклических аминовых солей глицирризиновой кислоты. Смесь 1 ммоль ГК и 1 ммоль оснований растворяли в 25 мл абсолютного этанола, кипятили в течение 10–15 мин. Растворитель удаляли в вакууме (1 мм рт. ст., при 30–40 °С). Соли I–X получали в виде однородной хрупкой пористой массы.

Определение антимикробной активности. Определение антимикробной активности проведено методом диффузии в агар, методом дисков [6] по отношению к тест-культуре бактерий *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* и *Pseudomonas aeruginosa*, а также грибам *Alternaria alternaria* и *Fusarium oxysporum*, но не подавляет рост *Candida albicans*, *Trichoderma viride*, *Mucor sp.*, *Monilia sp.* Этот метод основан на оценке угнетения роста тест-микроорганизмов. Оценку результатов проводили путем измерения диаметра зон задержки роста вокруг диска, включая диаметр самого диска: отсутствие зоны задержки роста – испытываемая культура не чувствительна к данной концентрации препарата; диаметр зоны задержки роста 12 мм – умеренная чувствительность культуры к данной концентрации

препарата; диаметр зоны задержки роста более 14 мм – высокая чувствительность испытываемой культуры к данной концентрации объекта исследования. Результаты по антимикробной активности исследуемых объектов представлены в табл. 3.

Результаты и их обсуждение

Комплексы получены реакцией глицирризиновой кислоты и соответствующими гетероциклическими аминами в абсолютном этаноле, которые получены с количественным выходом 94–96 % от теоретического.

Синтезированные соединения (I–X) охарактеризованы физико-химическими константами, их строение подтверждено данными ИК-, УФ- и масс-спектроскопии (табл. 1, 2).

В ИК-спектре синтезированных веществ валентные колебания групп OH и NH наблюдались при 3500–3100 см⁻¹. Валентные колебания карбоксильной группы в молекуле ГК показаны при 1720 см⁻¹, тогда как в солях эти колебания наблюдались при 1685–1705 см⁻¹. Сдвиг этих частот колебаний до 35–15 см⁻¹ свидетельствует о наличии электростатических взаимодействий между карбоксильной группой в молекуле ГК и аминогруппой в гетероциклических аминах.

где:

3-амино-1,2,4-триазол

I

2-аминопиримидин

II

2-аминотиозол

III

2-аминобензотиозол

IV

4-амино-м-крезол

V

5-амино-2-метилфенол

VI

2-амино-4,6-диметилпиримидин

VII

6-амино-3-пиколин

VIII

2-амино-3-пиколин

IX

2-амино-4-метилпиридин

X**Рисунок 1. Общая схема синтеза аминосолей ГК****Таблица 1.****Некоторые физико-химические свойства полученных комплексов ГК**

№	R ⁺	Выход, %	Т. пл., °С (с разложением)	Брутто формула	Растворимость	Мр. г/моль
1	2	3	4	5	6	7
1	I	97	180±1	C ₄₄ H ₆₆ O ₁₆ N ₄	вода	907
2	II	94	190±1	C ₄₆ H ₆₇ O ₁₆ N ₃	вода	918
1	2	3	4	5	6	7
3	III	96	185±1	C ₄₅ H ₆₆ O ₁₆ N ₂ S	вода	923
4	IV	95	195±1	C ₄₉ H ₆₈ O ₁₆ N ₂ S	вода	973
5	V	94	170±1	C ₄₉ H ₇₁ O ₁₇ N	вода	946
6	VI	96	160±1	C ₄₉ H ₇₁ O ₁₇ N	вода	946
7	VII	95	200±1	C ₄₈ H ₇₁ O ₁₆ N ₃	вода	946
8	VIII	96	210±1	C ₄₈ H ₇₀ O ₁₆ N ₂	вода	930
9	IX	97	193±1	C ₄₈ H ₇₀ O ₁₆ N ₂	вода	930
10	X	95	205±1	C ₄₈ H ₇₀ O ₁₆ N ₂	вода	930

Таблица 2.**УБ- и ИК-параметры аминосолей ГК**

№	R ⁺	УФ λ _{max} , нм (lgε)	Частота колебаний, ИК-спектр, см ⁻¹
1	I	258 (2,44)	ν(OH, NH) = 3100–3500, ν(CH ₃ , CH ₂) = 2930, 2890, ν(C=O) = 1688, ν(C=O) = 1660 (¹³ C=O), δ(NH ₃ ⁺) = 1420, ν(O–H) = 1041, ν(C=C, C=N) = 1602, 1508, 1542
2	II	225 (3,36), 258 (2,47)	ν(OH, NH) = 3400–3470, ν(CH ₃ , CH ₂) = 2927, 2885 ν(C=O) = 1705, ν(C=O) = 1680 ν(C=O) = 1634 (двойная связь), δ(NH ₃ ⁺) = 1430, ν(O–H) = 1041, ν(C=C) = 1542, 1523
3	III	256 (2,9)	ν(OH, NH) = 3200–3450, ν(CH ₃ , CH ₂) = 2924, 2900, ν(C=O) = 1699, ν(C=O) = 1638(двойная связь), δ(NH ₃ ⁺) = 1439, ν(O–H) = 1040, ν(C=C, C=N) = 1603, 1542, 1523
4	IV	220 (2,60), 259 (2,04)	ν(OH, NH) = 3100–3500, ν(CH ₃ , CH ₂) = 2925, 2895, ν(C=O) = 1701, ν(C=O) = 1645 (двойная связь), δ(NH ₃ ⁺) = 1440, ν(O–H) = 1041, ν(C–H) = 750 (бензольное кольцо)
5	V	256 (2,68)	ν(OH, NH) = 3100–3500, ν(CH ₃ , CH ₂) = 2932, 2895 ν(C=O) = 1701, ν(C=O) = 1660 (двойная связь), δ(NH ₃ ⁺) = 1450, ν(O–H) = 1042

6	VI	259 (2,42)	$\nu(\text{OH}, \text{NH}) = 3150\text{--}3550$, $\nu(\text{CH}_3, \text{CH}_2) = 2925, 2905$, $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1698$, $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1592$ (двойная связь), $\delta(\text{NH}_3^+) = 1425$, $\nu(\text{O}-\text{H}) = 1039$, $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1600$
7	VII	225 (2,6), 258 (2,17), 296 (1,10)	$\nu(\text{OH}, \text{NH}) = 3150\text{--}3550$, $\nu(\text{CH}_3, \text{CH}_2) = 2900, 2864$, $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1698$, $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1643$ (двойная связь), $\delta(\text{NH}_3^+) = 1415$, $\nu(\text{O}-\text{H}) = 1041$, $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N}) = 1596$
8	VIII	237 (2,91), 258 (2,34), 310 (1,45)	$\nu(\text{OH}, \text{NH}) = 3100\text{--}3500$, $\nu(\text{CH}_3, \text{CH}_2) = 2924, 2850$, $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1702$, $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1631$ (двойная связь), $\delta(\text{NH}_3^+) = 1450$, $\nu(\text{O}-\text{H}) = 1041$, $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N}) = 1621, 1582, 1503$
9	IX	234 (2,12), 260 (2,20), 300 (1,45)	$\nu(\text{OH}, \text{NH}) = 3100\text{--}3500$, $\nu(\text{CH}_3, \text{CH}_2) = 2924, 2830$, $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1685$, $\nu(^{13}\text{C}=\text{O}) = 1652$, $\delta(\text{NH}_3^+) = 1430$, $\nu(\text{O}-\text{H}) = 1042$, $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N}) = 1640$
10	X	237 (2,95), 260 (3,03), 296 (1,78)	$\nu(\text{OH}, \text{NH}) = 3100\text{--}3550$, $\nu(\text{CH}_3, \text{CH}_2) = 2927, 2885$, $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1700$, $\nu(^{13}\text{C}=\text{O}) = 1661$, $\delta(\text{NH}_3^+) = 1425$, $\nu(\text{O}-\text{H}) = 1041$, $\nu(\text{N}-\text{C}=\text{O}) = 1652$

В УФ-спектрах соединений I-X присутствуют характерные максимумы поглощения.

При изучении ультрафиолетовых (УФ) спектров при ближней ультрафиолетовой области спектра полученных аминосолей ГК показано, что они поглощают электромагнитные излучения при 250–270 нм. Максимальные значения поглощения, полученные при УФ, приведены в таблице 2.

Методом ЖХ-МС определены молекулярные массы и приблизительная химическая структура синтезированных соединений (табл. 1).

Изучение антимикробной активности. Результаты определения антимикробной активности исследуемых объектов представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Антимикробное действие соединения V и ГК в различных концентрациях

Микроорганизм	Зона подавления роста (мм)				
	Соединение V				ГК
	Концентрация веществ (мг/мл)				
	4	12	16	50	50
Бактерии					
<i>Bacillus subtilis</i>	6	8	11	17	5
<i>Escherichia coli</i>	–	6	12	18	–
<i>Staphylococcus aureus</i>	10	16	17	20	8
Грибы					
<i>Alternaria alternaria</i>	–	–	13	17	–
<i>Fusarium oxysporum</i>	–	8	10	13	–

С помощью проведенных экспериментов установлено, что из 10 синтезированных комплексов глицирризиновой кислоты с 4-аминокрезолом (V) в концентрациях 4, 12, 16 и 50 мг/мл обладали антимикробным действием, подавляя рост вегетативных клеток бактерий *Bacillus subtilis* и патогенных бактерий *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, но не обладали антимикробным действием по отношению к *Pseudomonas aeruginosa*.

Согласно полученным экспериментальным данным препарат V обладает широким спектром антимикробной активности, подавляя рост тест-микроорганизмов (бактерий и грибов). Зона задержки роста бактерий *Bacillus subtilis* при концентрации 6 мг/мл наименьшая, с возрастанием концентрации подавление роста бактерий увеличивает вплоть до концентрации 50 мг/мл. Аналогичная зависимость наблюдается и для *Staphylococcus aureus*. Следует отметить, что по отношению к этому микроорганизму при активности исследуемого препарата в концентрациях от 4 мг/мл до 50 мг/мл чувствительность

Staphylococcus aureus выше более чем в 12 раз. Умеренная чувствительность *Escherichia coli* проявляется при концентрации V 16 и 17 мг/мл, а наибольшее подавление роста тест-микроорганизмов препаратом V выявлено при его концентрации 50 мг/мл. Способность ингибировать рост конидий грибов *Alternaria alternaria* установлена в концентрациях V 13 и 17 мг/мл. В этих концентрациях подавление роста *Fusarium oxysporum* в 1,3 раза слабее. Сравнительное исследование антибактериальной активности V и ГК при 50 мг/мл показало, что чувствительность ГК по отношению к росту *Bacillus subtilis* и *Staphylococcus aureus* в 3,4 и 2,5 раза слабее, чем активность препарата V.

Таким образом, комплекс V можно рекомендовать в качестве потенциального фармакологического средства, обладающего выраженным антимикробным действием.

Список литературы:

1. Комплексные соединения глицирризиновой кислоты с противомикробными препаратами / Р.М. Кондратенко, Л.А. Балтина, С.Р. Мустафина, А.Ф. Исмагилова [и др.] // Хим.-фарм. журн. – 2003. – Т. 37. – № 9. – С. 32–35.
2. Комплексы β -глицирризиновой кислоты с нестероидными противовоспалительными средствами как новые транспортные формы / Г.А. Толстиков, Л.А. Балтина, Ю.И. Муринов, В.А. Давыдова [и др.] // Хим.-фарм. журн. – 1991. – Т. 25. – № 2. – С. 29–32.
3. Яковишин Л.А., Грошковец В.И., Корж Е.Н. Супрмолекулярный комплекс моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты (глицирами) с кофеином // Ученые записки Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского. Биология. Химия. – 2017. – Т. 3 (69). – С. 270–277.
4. Яковишин Л.А., Грошковец В.И., Корж Е.Н. Супрмолекулярный комплекс моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты (глицирами) с аргинином и глицином // Ученые записки Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского. Биология. Химия. – 2014. – Т. 27 (66). – С. 131–137.
5. Medetbekov B.M., Arystanova T.A., Ordabayeva S.K. New complex compound of the glycyrrhizinic acid with antibacterial activity // Mater. Of II Inter. conf. on natural products: chemistry, technology & medicinal perspectives. – Almaty (Kazakhstan). – 2007. – P. 147.
6. NCCLS. Performance standards for antimicrobial susceptibility testing; ninth informational supplement M100-S9. – 1999. – V. 19. – № 1. – P. 134.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ БЕНЗОЛА В МОДИФИЦИРОВАННЫХ
УГЛЕМИНЕРАЛЬНЫХ АДСОРБЕНТАХ**Бойматов Исмоил Маматкулович***мл. сотрудник, Институт общей и неорганической химии
Академии наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Эшметов Иззат Дўсимбатович***д-р техн. наук, проф., заведующий лабораторией коллоидной химии,
Институт общей и неорганической химии,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: izzat.eshmetov.81@mail.ru***Хошимов Шахром Мансурович***ассистент кафедры «Общая химия»,
Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: xoshimov.shaxrom1989@mail.ru*

BENZENE VAPOR ADSORPTION IN MODIFIED CARBON MINERAL ADSORBENTS

Ismoil Boymatov*Junior Research Institute, Institute of General and Inorganic Chemistry,
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Izzat Eshmetov***Doctor of Technical Sciences, prof., Head of the Laboratory of Colloid Chemistry
Institute of General and Inorganic Chemistry,
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Shakhrom Khoshimov***Assistant, Department of General Chemistry,
Fergana Polytechnic Institute,
Republic of Uzbekistan, Fergana*

АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты исследований по разработке адсорбентов на основе активированных при различных условиях образцов древесного угля из чинара и Навбахорского щелочного бентонита, а также адсорбции паров бензола на них. Изучением процессов адсорбции-десорбции паров бензола на угольно-минеральных адсорбентах ЧДКУМС-4 установлено, что $\approx 15\%$ количества адсорбата на адсорбентах связаны за счет образования π -комплексов.

ABSTRACT

The article presents the results of studies on the development of adsorbents based on activated charcoal samples from plane tree and Navbahor alkaline bentonite activated under various conditions, as well as the adsorption of benzene vapor on them. By the studying the processes of adsorption-desorption of benzene vapors on coal-mineral adsorbents ChDKUMS-4, it was found that $\approx 15\%$ of the amount of adsorbate on adsorbents is due to the formation of π -complexes.

Ключевые слова: угольно-минеральный адсорбент, бензол, адсорбент, адсорбат, адсорбция, десорбция, изотерма, емкость монослоя, удельная поверхность.

Keywords: coal-mineral adsorbent, benzene, adsorbent, adsorbate, adsorption, desorption, isotherm, monolayer capacity, specific surface.

Введение. В связи с быстрым развитием промышленности и нанотехнологий широко изучен синтез недорогих угольно-минеральных сорбентов (УМС) из угля и горной промышленности [5; 6]. Навбахорский щелочной бентонит, полученный из местного сырья, используется в различных отраслях народного хозяйства [4], но из-за его гидрофильных свойств не позволяет производить полную очистку промышленных сточных вод. В то же время угольные адсорбенты неэффективны для очистки полярных соединений в сточных водах и тяжелых металлов в них [2].

С учетом этого подготовка модифицированных УМС с использованием смеси активированного угля и угольного сырья является ключевой задачей снижения гидрофильных свойств Навбахорского щелочного бентонита.

Для получения угольно-минеральных адсорбентов, нагревая щелочной Навбахорский бентонит, богатый монтмориллонитом, при 200 °С без кислородной среды в течение 2 часов получили NaM, активируя в течение 4 часов при 300 °С 15 %-ной серной кислотой адсорбент KФAM, пиролизую образцы из тела дерева чинар при 800 °С в течение 2 часов ЧДК-800 и активируя в течение 1,5 часа при 750–800 °С с помощью водяного пара ФЧДК. Адсорбционные свойства полученных адсорбентов изучали методом адсорбции паров бензола.

Поглощенный бензол очищали в условиях вакуума перед использованием в адсорбции, давление

его паров замораживали, и отмораживанием выводились растворенные газы до тех пор, пока данные не совпали с данными давления паров для чистого бензола, приведенными в таблице [3].

Изотермы адсорбции паров бензола в активированных адсорбентах измеряли на чувствительном кварцевом приборе «Мак-Вена». Перед измерением адсорбции паров бензола в адсорбентах каждую адсорбцию вакуумировали до остаточного давления $1,33 \times 10^{-3}$ Па и нагревали при 473 К в течение 8 ч, после чего получили изотермы адсорбции.

Компоненты УМС были размолоты до соотношения 1:1, каждый со степенью дисперсии 0,1 мм, нагревая в течение 2 часов при 200–250 °С без воздушных условий, получили угольно-минеральные адсорбенты. Полученные модифицированные адсорбенты условно названы: NaM: ЧДК-800 (ЧДКУМС-1), NaM: ФЧДК (ЧДКУМС-2), KФAM: ЧДК-800 (ЧДКУМС-3), KФAM: ФЧДУМ (ЧДКУМС-4).

С целью сравнения полученных угольно-минеральных адсорбентов с исходными образцами и для исследования сорбционных свойств изучалась адсорбция паров бензола. Было обнаружено, что скорость адсорбции была выше, чем в NaM: в ЧДКУМС-1 – в 1,74 раза, в ЧДКУМС-2 – в 2,00 раза, в ЧДКУМС-3 – в 2,18 раза и в 2,87 раза в ЧДКУМС-4 (рис. 1).

Рисунок 1. Изотермы адсорбции паров бензола в ЧДКУМС-1 (1), ЧДКУМС-2 (2), ЧДКУМС-3 (3), ЧДКУМС-4 (4)

В адсорбентах значение относительного давления P/P_s адсорбции резко увеличивается от нуля до 0,2 и наблюдается приближенность к состоянию насыщения микропор.

В ЧДКУМС-4 адсорбция паров бензола выше, чем у других углеминеральных адсорбентов, что может быть связано с образованием π -комплексов между ионами натрия активированных минеральных адсорбентов (KФAM) и OH-группами в угле 2БПК-Б и электронной природой молекул бензола.

На основе полученных изотерм с использованием уравнения БЭТ были рассчитаны емкость монослоя, удельные поверхности и адсорбция насыщения угольно-минеральных адсорбентов (табл. 1). Адсорбенты имеют наибольшую концентрацию адсорбции бензола: ЧДКУМС-1 – 42,5 %, ЧДКУМС-2 – 41,8 %, ЧДКУМС-3 – 33,2 % и ЧДКУМС-4 – 39,4 %. Сравнительная поверхность АНУМС-4 и емкость монослоя были выше, чем у NaM, в 3 раза.

Таблица 1.

Структурно-сорбционные параметры адсорбции паров бензола в углеминеральных адсорбентах

№	Адсорбенты	Емкость монослоя, a_m , моль/кг	Относительная поверхность, S , м ² /г	Адсорбция насыщения, a_s , моль/кг
1	ЧДКУМС-1	0,85	204	2,0
2	ЧДКУМС-2	0,96	232	2,3
3	ЧДКУМС-3	0,83	196	2,5
4	ЧДКУМС-4	1,3	313	3,3

Объемы адсорбции, определенные при различных относительных давлениях на основе изотерм

адсорбции бензола в углеминеральных адсорбентах, показаны в следующей таблице (табл. 2).

Таблица 2.

Размер пор в угольно-минеральных адсорбентах по адсорбции паров бензола

№	Адсорбенты	Объем микропор $W_0 \cdot 10^3$, м ³ /кг	Объем мезопор $W_{me} \cdot 10^3$, м ³ /кг	Объем насыщения $V_s \cdot 10^3$, м ³ /кг
1	ЧДКУМС-1	0,14	0,04	0,18
2	ЧДКУМС-2	0,16	0,04	0,20
3	ЧДКУМС-3	0,15	0,07	0,22
4	ЧДКУМС-4	0,23	0,06	0,29

Было обнаружено, что объем микропор ЧДКУМС-4, рассчитанный с использованием уравнения теории насыщения микропор, выше, чем у других адсорбентов.

При адсорбции ЧДКУМС-4 на углеминеральных адсорбентах было установлено, что ~ 15 % молекул бензола тесно связаны за счет образования π -комплексов.

В ЧДКУМС-4 адсорбция бензола характеризуется высоким содержанием других адсорбентов, трещинами в слоях адсорбента и более высокой пористостью по сравнению с другими адсорбентами.

В результате адсорбции бензола на адсорбентах эти адсорбенты могут использоваться в различных областях, что поможет в некоторой степени устранить потребность республики в адсорбентах.

Список литературы:

1. Получение хинолиновых оснований на основе ароматических аминов реакцией с карбонильными соединениями получения гетероциклов в паровой фазе / Ш.М. Хошимов [и др.] // Universum: технические науки. – 2019. – № 11-3 (68).
2. Регулирование адсорбционных свойств отработанных алюмосиликатных сорбентов и катализаторов с целью их применения для очистки воды / Ю.И. Тарасевич, В.М. Руденко, Г.М. Климова, И.Я. Пищай // Химия и технология воды. – 1980. – № 5. – С. 392–395.
3. Сорбционные материалы на основе бентонитовой глины месторождения «Острожанское» для обеспечения безопасного обращения с радиоактивными отходами / Л.Н. Москальчук, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева, Д.К. Стреленко // Химия и технология. – 2015. – № 3. – С. 71–75.
4. Хандамов Д.А. Модификацияланган монтмориллонитда баъзи органик моддалар адсорбция термодинамикаси. – 2019.
5. Govindaraj A., Rao. C.N.R. // Carbon Nanotechnology, Liming Dai, Ed. – Amsterdam : Elsevier, 2006.
6. Rakov E.G. Usp. Khim. – 2000. – Vol. 69. – № 1. – P. 4.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ
НЕНАСЫЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МОРФОЛИНА**Жумаев Жаббор Хамрокулович**ассистент кафедры химия
Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара**Шарипова Наргиза Уктамовна**ассистент кафедры высшей математики
Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара**Рамазанов Бахром Гафурович**PhD, старший преподаватель кафедры химия
Бухарского инженерно-технологического института
Республика Узбекистан, г. Бухара

ELECTRONIC STRUCTURE AND QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS OF UNSATURATED MORPHOLINE DERIVATIVES

Zhumaev Jabbor HamrokulovichAssistant, Department of Chemistry,
Bukhara Engineering and Technology Institute,
Republic of Uzbekistan, Bukhara**Sharipova Nargiza Uktamovna**Assistant, Department of Higher Mathematics,
Bukhara Engineering and Technology Institute,
Republic of Uzbekistan, Bukhara**Bakhrom Ramazanov**PhD, Senior Lecturer, Department of Chemistry,
Bukhara Engineering and Technology Institute
Republic of Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

В статье рассматриваются геометрия молекул, расчёты изучения устойчивости промежуточных продуктов и переходных состояний морфолина и его производных с винилацетиленом. Приводятся теоретические расчёты таких результатов, как распределение электронной плотности зарядов в молекуле морфолина как исходного, так его ненасыщенных производных. Также приводятся результаты кванто-химических расчетов вышеуказанных соединений.

ABSTRACT

The article discusses the geometry of molecules, stability calculations of intermediate products and transition states of morpholine and its derivatives with vinylacetylene. Theoretical calculations of such results as the distribution of electron density, charges in the morpholine molecule of both the initial and its unsaturated derivatives are presented. The results of quantum chemical calculations of the above compounds are also presented.

Ключевые слова: 3D-структура молекул, морфолин, винилацетилен, N-морфолин-бутадиен-2,3, N-морфолин-бутин-2, полужемпирические методы, AM1, MNDO, INDO, CNDO, ZINDO и RM3.

Keywords: 3D structure of molecules, morpholine, vinylacetylene, N-morpholine-butadiene-2,3, N-morpholine-butyne-2, semiempirical methods, AM1, MNDO, INDO, CNDO, ZINDO and RM3.

Теоретический подход основывается на методах квантовой химии и предполагает расчет переходного состояния изучаемой реакции и учет всех факторов, определяющих направление процесса и его энергетические составляющие [1].

Квантовая химия занимается рассмотрением химических и физических свойств веществ на атомном уровне (взаимодействия представлены в терминах электронно-ядерной структуры и квантовой механики). Поскольку сложность исследуемых объектов часто не позволяет найти определенное решение уравнений, описывающих процессы в химических системах, используются приближенные вычислительные методы. Вычислительная химия неразрывно связана с квантовой химией - наукой, в которой используются математические методы квантовой химии, адаптированные для создания специальных компьютерных программ, используемых для расчета молекулярных свойств, имитирующих амплитуду вероятности образования электронов в атомах и молекулярного поведения [2].

Приближение нулевого дифференциального перекрывания, параметризация полуэмпирических методов вычисляется с использованием таких как MNDO, INDO, CNDO, ZINDO, AM1, PM3, PM6 а также расчет молекулярных характеристик (энергия, геометрия молекулы, форма МО, заряды атомов, распределение электронного потенциала, дипольный момент) [3].

На базе экспериментальных методов определяются кинетические параметры процесса которые сопоставляются с физическими характеристиками реагирующих частиц. Трудности такого подхода обусловлены тем обстоятельством, что для многих радикальных реакций имеющиеся в литературе значения энергий активации приведены, зачастую, для различных условий эксперимента, получены в узком температурном диапазоне и определены разными методами, что не всегда пригодно для сравнительного анализа.

Обобщая их, была изучена структура электронного состояния используемых в исследовании алленовых и ацетиленовых аминов и проведены квантово-хи-

мические расчеты. Значения, полученные для пространственной геометрии и электронной структуры молекулы морфолина, были обобщены с использованием полукруглых методов AM1 и RM3 и показаны на примере морфолина и его производных N-морфолин бутадиен-2,3, N-морфолин бутин-2 (рис. 1).

Рисунок 1. 3D-структура молекулы морфолина

Распределение зарядов в атомах в исследуемых молекулах показывает, что атом кислорода в кольце молекул исходных материалов обладает высоким отрицательным зарядом, что приводит к повышению основных свойств атома азота.

Рисунок 2. Распределение зарядов в атомах в молекуле морфолина

Рисунок 3. Распределение электронной плотности в молекуле морфолина

Это говорит о том, что аминогруппа в исходном материале и электрофильный реагент обусловлены высокой электронной стабилизацией электрона в реакционном центре связывания вследствие реакции винилирования, которая происходит в этих центрах. Квантово-химические расчеты синтезированных соединений аллена и ацетиленовых аминов были

также выполнены для подробного описания веществ и их использования в качестве базы данных (рис. 4). Получение ацетиленовых аминов проводили при нагревании в водном растворе (под давлением) при нагревании избыточным количеством морфолина.

Рисунок 4. Распределение электронных плотностей в молекуле *N*-морфолин-бутадиен-2,3

Рисунок 5. Распределение электронных плотностей в молекуле *N*-морфолин-бутин-2

На основании анализа полученных результатов направления процесса винилирования определяется по атому азота аминогруппы, что подтверждается

экспериментальными результатами и на основе спектрального анализа. Результаты представлены в виде иконок, диаграмм и таблиц.

Таблица 1.

Квантово-химические расчеты использованных соединений

Соединения	Общая энергия, ккал/мол	Энергия образования, ккал/мол	Теплота образования, ккал/мол	Энергия электрона, эВ	Энергия ядра, ккал/мол	Дипольный момент (Д)	Заряд атома кислорода
Исходные вещества							
Винилацетилен	-12291.9	-825.7	66.266	-36325.86	24033.95	0.1485	-
Морфолин	-24650,263	-1369,4224	-44,385	-104150,12	79499,86	1,142	-0,255
Синтезированные алленовый и ацетиленовые аминные соединения							
N-морфолин бутадие- 2,3	-36958.80	-2211.76	-5.24307	-194420	157461	1,32	-0,261
N-морфолин бутин-2	-36966,01	-2218.9682	-1,9632	-192900.06	155934,019	1.4	-0.262

Заключение

В данной работе приведены квантово-химические расчеты исходных материалов и образовавшихся соединений: трехмерная пространственная структура

молекулы, распределение заряда и электронная плотность каждого из атомов в составе молекулы, полная энергия молекулы, энергия и теплота образования молекулы, энергия электронов, энергия ядра и дипольный моменты атомов в составе молекулы.

Список литературы:

1. F. Silversmith, Ernest; Nickon, Alex. Organic Chemistry: Modern Coined Terms and Their Origins *Elsevier Science*, 2013.- P.313.
2. Сирик А.В., Плисе Е.М., Русаков А.И. Квантово-химический анализ связи строения с реакционной способностью в реакциях отрыва свободными радикалами атома водорода от С-Н-связей. // Изв. вузов. Хим и хим. техн. -2004, том 47, вып. 7. - с. 43 - 47..
3. Кнунянц Л.И. Химическая энциклопедия, М. 1988, т. 1, стр. 366.
4. Бутырская Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами GAUSSIAN и GAUSSVIEW / Е.В. Бутырская. – М.: Солон Пресс, 2011. – 224 с.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Мамарахмонов Мухаматдин Хомидович

*PhD, доц., кафедра химии, Андиганский госуниверситет,
Республика Узбекистан, г. Андиган
E-mail: muhamatdin@mail.ru*

Аскарлов Ибрагим Рахманович

*д-р хим. наук, проф., кафедра химии, Андиганский госуниверситет,
Республика Узбекистан, г. Андиган
E-mail: stek@inbox.ru*

Киргизов Шахабиддин Мирзарайимович

*канд. хим. наук, проф., кафедра химии, Андиганский госуниверситет,
Республика Узбекистан, г. Андиган
E-mail: sh_kirgizov@mail.ru*

Ноибжоновна Хуршида

*ассистент, Андиганский государственный медицинский институт,
Республика Узбекистан, г. Андиган
E-mail: knoibzhonova@mail.ru*

Эгамбердиев Достон

*учитель, кафедра химии, Андиганский госуниверситет,
Республика Узбекистан, г. Андиган*

QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATION OF NATURE OF SATURATED CARBOXYLIC ACIDS

Mukhamatdin Mamarakhmonov

*PhD, docent, department chemistry, Andijan State University
Republic of Uzbekistan, Andijan*

Ibragim Askarov

*Dr., Prof. department chemistry, Andijan State University
Republic of Uzbekistan, Andijan*

Shakhabiddin Kirgizov

*Dr., Prof. department chemistry, Andijan State University
Republic of Uzbekistan, Andijan*

Khursida Noibjonova

*Assistant, lecturer of department chemistry,
Andijan State Medicinal Institute,
Republic of Uzbekistan, Andijan*

Doston Egamberdiyev

*Teacher of department chemistry, Andijan State University
Republic of Uzbekistan, Andijan*

АННОТАЦИЯ

В данной статье изучена природа силы у некоторых органических кислот современными методами квантовой химии. Установлены геометрия, электронное строение соединений в нейтральной и анионной форме. На основе сопоставления данных расчетов ряда кислот объяснена зависимость силы кислотности от строения гомологического ряда.

ABSTRACT

This article has studied the nature of the acidity some organic acids using modern methods of quantum chemistry. The geometry and electronic structure of compounds in a neutral and anionic form are established. Based on a comparison of the calculation data for a number of acids, the dependence of the strength of acidity in relation to the structure of the homological series is explained.

Ключевые слова: карбоновые кислоты, квантово-химический расчет, геометрия, электронное строение, гомологический ряд, сила кислотности.

Keywords: carbonic acids, quantum chemical calculation, geometry, electronic structure, homological series, acidity.

Общеизвестно, что сила кислотности у гомологического ряда предельных органических кислот убывает с удлинением алкильного радикала. На основе экспериментальных и теоретических наблюдений ученые пришли к выводу, что кислотность, то есть легкость отщепления атома водорода в виде

протона из карбоксильной группы, зависит от природы алкильных заместителей у атома углерода кислотной группы R-COOH.

Для качественного и количественного анализа влияния алкильной группы на силу кислоты нами проведены квантово-химические расчеты соединений, представленные в схеме 1.

Схема 1.

Расчеты проведены по двум методам: DFT/B3LYP и HF с базисным набором 3-21G. Ранее нами показано [1–3], что эти подходы в полной мере могут быть использованы для исследования гетероциклических и конденсированных систем, металлоценовых соединений, не говоря уже о ациклических молекулах. В процессе расчетов по программе Gaussian98 [4] были оптимизированы все

геометрические параметры структур. А полученные результаты расчетов представлены в таблице 1.

На примере первых трех членов гомологического ряда предельных карбоновых кислот нами изучены электронное строение и геометрические данные молекул.

Таблица 1.

Полные энергии (E_n), дипольные моменты (μ) соединений

DFT					HF			
Соед.	E_n , а.е.	E_n , Ккал/ моль	ΔE_n	μ , D	E_n , а.е.	E_n , Ккал/ моль	ΔE_n	μ , D
1	-188,69	-11841,4	0	1,273	-187,70	-117783,8	0	1,40
1a	-188,10	-118036,6	372,80	0,706	-187,10	-117410	373,724	1,46
2	-227,81	-142954,4	0	1,390	-226,53	-142152,5	0	1,65
2a	-227,21	-142578,7	375,72	2,931	-225,93	-141775,3	377,227	3,75
3	-266,92	-167492,9	0	1,249	-265,36	-166514	0	1,51
3a	-264,76	-166138,4	372,37	5,349	-264,758	-166138,4	375,644	5,35

Отрицательный заряд на атоме кислорода гидроксильной группы O2 увеличивается соответственно от муравьиной кислоты к пропионовой; а положительный заряд на атоме водорода той же функциональной группы у муравьиной кислоты имеет максимальное значение $q(H) = +0,362e$, нежели у уксусной и пропионовых кислот, соответ-

ственно равные $q(H) = +0,359e$. Межатомные расстояния у гидроксильной группы, наоборот, укорачиваются в ряду 1, 2, 3 соответственно $d = 1\text{Å}$; $0,998\text{Å}$; $0,998\text{Å}$. Не пренебрегая силой кулоновского взаимодействия с другими атомами, мы вычислили силу притяжения между атомами гидроксильной группы кислот. Согласно полученным расчетам с увеличением числа цепи метиленовых групп и абсолютное

значение кулоновской силы связи $|F_{O-H}|$ нарастает в ряду $1 < 2 < 3$. Этим и объясняется тенденция трудности отщепления водорода гидроксильной группы в виде протона с ростом гомологического ряда у предельных карбоновых кислот. При этом высокая

кислотность сильнее выражена у муравьиной кислоты, имеющей наименьшую силу кулоновского взаимодействия притяжения $|F| = 1,728 \times 10^9$ Н у гидроксильной группы.

Таблица 2.

Заряды на атомах и сила связи в гидроксильной группе соединений 1-3

Атомы	Заряды на атомах $q(e)$, DFT/B3LYP			Заряды на атомах $q(e)$, HF		
	1	2	3	1	2	3
O1	-0,449	-0,473	-0,479	-0,575	-0,6	-0,607
O2	-0,531	-0,551	-0,556	-0,702	-0,714	-0,719
C3	0,412	0,596	0,636	0,626	0,823	0,872
C4		-0,627	-0,485	0,414	-0,681	-0,555
C5			-0,546			-0,579
H2	0,362	0,359	0,359	0,237	0,41	0,41
H3	0,206	0,226			0,25	
H4'		0,235	0,234		0,256	0,261
H4''		0,235	0,234		0,256	0,261
H5			0,207			0,224
H5'			0,207			0,224
H5''			0,189			0,207
Длина связи d_{O-H} (Å) и сила взаимодействия F_{O-H} (10^8 Н)						
d_{O-H} , Å	1,000	0,998	0,998	-0,166	-0,293	-0,295
F_{O-H} , 10^8 Н	-1,728	-1,778	-1,794	-1,495	-2,631	-2,649

Список литературы:

1. Квантово-химические исследования азолов. Сообщение 3*. Термодинамическая стабильность нейтральных молекул и интермедиатов, образующихся при электрофильном замещении азолов с тремя и четырьмя гетероатомами / Л.И. Беленький, М.Х. Мамарахмонов, А.Н. Субботин, Н.Д. Чувылкин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2015. – № 5. – С. 1032–1035.
2. Квантово-химические исследования пиримидин-4-онов. Сообщение 3*2-Оксо(тиоксо, селеноксо)пиримидин-4-оны и 5,6-диметил-2-оксо(тиоксо)тиено[2,3-d]пиримидин-4-оны / М.Х. Мамарахмонов, Л.И. Беленький, Н.Д. Чувылкин, М.А. Аширматов [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2014. – № 9. – С. 350–354.
3. Квантово-химическое изучение производных ферроцена. Сообщение 1. Реакции арилирования с аминобензойными кислотами / М.Х. Мамарахмонов, Л.И. Беленький, А.М. Джураев, Н.Д. Чувылкин [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2017. – № 4. – С. 721–723.
4. Frisch M.J. Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian, Inc. – Wallingford CT, 2009.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

РАЗРАБОТКА И ИЗУЧЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ
БЫТОВОГО СИГНАЛИЗАТОРА МЕТАНА (ПРИРОДНОГО ГАЗА)*Насимов Абдулло Мурадович**д-р техн. наук, профессор кафедры неорганической химии и материаловедения
Самаркандского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Самарканд**Абдурахманов Илхом Эргашбоевич**доктор философии (PhD) по химическим наукам,
преподаватель кафедры неорганической химии и материаловедения
Самаркандского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Самарканд
E-mail: ergash 50 yandex.ru*DEVELOPMENT AND STUDY OF PARAMETERS OF HOUSEHOLD METHANE
(NATURAL GAS) ALARM SYSTEM*Abdullo M. Nasimov**Doctor of technical Sciences, Professor
of the Department of inorganic chemistry and material science
of the Samarkand state University,
Uzbekistan, Samarkand**Ilkhom Er. Abdurakhmanov**doctor of philosophy (PhD) in chemical Sciences, lecturer,
Department of inorganic chemistry and materials science,
Samarkand state University,
Uzbekistan, Samarkand*

АННОТАЦИЯ

Разработан сигнализатор, предназначенный для обнаружения мест утечек и скоплений горючих газов в замкнутых экологических системах. Время срабатывания сигнализации составляет не более 20 с. Суммарная дополнительная погрешность сигнализатора $\pm 2,1\%$. Проведенные исследования показали, что разработанный сигнализатор метана вполне удовлетворяет требованиям ГОСТа для данного класса приборов.

ABSTRACT

An alarm system designed to detect leaks and accumulations of flammable gases in closed ecological systems has been developed. The alarm response time is no more than 20 seconds. The total additional error of the indicator is $\pm 2.1\%$. Research has shown that the developed methane detector fully meets the requirements of state standard for this class of devices.

Ключевые слова: сигнализатор метана, природный газ, термодаталитический сенсор, взрывоопасные смеси, пожаробезопасность.

Keywords: methane detector, natural gas, thermocatalytic sensor, explosive mixtures, fire safety.

Введение

Метан является одним из опасных компонентов воздуха бытовых и производственных помещений [1, 2; с.176-197]. Он создает с воздухом взрывоопасную смесь. Поэтому контроль концентрации метана в воздухе необходим [3].

Существующие сигнализаторы и пожарные извещатели не обеспечивают достаточно точного и оперативного контроля концентраций взрывоопасных компонентов воздуха (в частности, метана) [4; с. 3103-3109,5.]. Учитывая выше изложенное, исследование, направленное на изучение и разработку путей

повышения качества контроля метана в воздухе является актуальным.

К основным требованиям, предъявляемым к приборам контроля метана, относятся минимальные размеры, низкая потребляемая мощность и высокая надежность. В настоящее время для обеспечения пожаро- и взрывобезопасности бытовых и производственных помещений применяются различные сигнализаторы, действие которых основано на фиксировании наличия дыма, повышение температуры, открытого пламени и т. д. [6, 7; с.44-49]. Для них характерен один недостаток – такие датчики «ждут» когда опасные факторы пожара достигнут самого извещателя. Поэтому важной задачей становится предупреждение опасной ситуации путем контроля химического состава воздуха и своевременное предупреждение персонала об опасности.

Нами разработан сигнализатор газа, который благодаря применению селективного термокаталитического сенсора лишен перечисленных выше недостатков [8].

Методика эксперимента

Разработанный сигнализатор предназначен для автоматического непрерывного контроля содержания метана. Прибор обеспечивают звуковую и световую сигнализацию при достижении установленных предельных значений концентрации контролируемого компонента. Прибор предназначен для работы в производственных и бытовых помещениях. Проверка и настройка сигнализатора осуществляется с помощью поверочных газовых смесей. Чувствительные элементы сигнализаторов имеют защиту, которая исключает прямой доступ жидкости и пыли к сенсорам. Подстройка нулевых показаний, чувствительности и пороговых значений срабатывания сигнализации осуществляется с помощью поверочных газовых смесей.

Результаты и их обсуждение

Результаты зависимости сигнала сигнализатора от концентрации при заданных значениях последнего приведена в таблице 1.

Таблица 1.

Зависимость сигнала датчика от концентрации метана в смеси
(диапазон измерения 0-5,0 % об. n=5, P=0,95)

№ п/п	Концентрации метана в смеси % об..	Показания прибора в , % об.	Концентрация при которой срабатывает сигнализатор, ($x \pm \Delta x$), % об.	Погрешности сигнализации	
				основной абсолютной,	основной приведенной
1	0,50	0,50	$0,53 \pm 0,01$	0,03	0,6
2	1,00	1,00	$0,95 \pm 0,01$	0,05	1,0
3	2,00	2,00	$2,08 \pm 0,02$	0,08	1,6
4	2,50	2,50	$2,45 \pm 0,03$	0,05	1,0

Граница основной приведенной погрешности измерения метана в воздухе при заданных значениях концентрации (объемной доли): 0,5 %; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 % составляет не более 10 %. Время срабатывания сигнализации на каждом установленной точке (при скачкообразном изменении содержания метана от 0 до 2,5) составляет не более 20 с.

Проверку дополнительной погрешности термокаталитического сенсора метана (ТКС-CH₄), обусловленной изменением температуры окружающей среды, осуществляли в диапазоне температур 0 - 60 °C. Эксперименты проводили при атмосферном

давлении 680 ± 40 мм рт. ст. с использованием газовой смеси с содержанием метана, % об.: 0,50 и 2,50. Последовательность установления температуры в камере +20 °C (нормальная температура, установленная при определении основной погрешности) 0; +30; +50 °C. Число параллельных опытов при каждой температуре не менее пяти раз. Результаты изучения влияния температуры окружающей среды на срабатывание сигнализатора метана приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Результаты изучения влияния температуры на эффективность работы сигнализатора (n=5, P=0,95)

№ п/п	Тем-ра о к р уж. с р е д ы	Сигнал, мВ				Дополнительная погреш- ность	
		C _{CH4} =0,50 % об.		C _{CH4} =2,50 % об.			
		x ± Δx	Осн. абсол. погр-ность	x ± Δx	Осн.абсол. погр-ность	C _{CH4} =0,5 % об.	C _{CH4} =2,5 % об.
1	+20	0,48±0,02	0,02	2,55±0,08	0,05	-	-
2	0	0,53±0,01	0,03	2,60±0,07	0,10	0,01	0,05
3	+30	0,47±0,01	0,03	2,41±0,09	0,09	0,01	0,04
4	+60	0,54±0,02	0,04	2,56±0,06	0,06	0,02	0,01

Влияние температуры газовой среды на дополнительную погрешность сенсора (%) для каждой точки определяли по формуле:

$$\gamma_{\text{доп}} = \gamma_t + \gamma_{\text{нор}} \quad (1),$$

где γ_t - погрешность, полученная при i -м значении температуры; $\gamma_{\text{нор}}$ - погрешность газоанализатора при нормальных условиях температуры (20 ± 2 °C).

Результаты определения дополнительной погрешности сигнализатора, обусловленной изменением температуры окружающей среды (0 – 60 °C) представлены в таблице 2, из которых следует, что она в интервале температур 0 – 60 °C не превышает 4 % и меньше чем основная погрешность самого

прибора. Влияние атмосферного давления на дополнительную погрешность сигнализатора проводились в интервале 600-800 мм рт. ст на примере анализа газовой смеси с содержанием метана % об.: 1,00 и 2,50. Эксперименты осуществлялись в следующей последовательности: после внешнего осмотра газоанализатора включали в схему и приводили к нормальным условиям испытания ($t_{\text{окр. ср}} = 20 \pm 2,0$ °C; давления 740 ± 30 мм рт. ст.). После начальной стабилизации определяли основную погрешность при нормальных условиях испытаний. Дальнейшая последовательность установления давления в камере, мм рт. ст: 600; 700 и 800. Результаты эксперимента по определению влияния давления в диапазоне 600-800 мм.рт.ст. на дополнительную погрешность прибора приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Дополнительная погрешность сигнализатора от изменения давления окружающей среды (температура 20 °C, n=5, P=0,95)

№ п/п	Давление в испытатель- ной камере	Сигнал сенсора, мВ				Дополнительная погрешность	
		CCH4=1,00 % об.		CCH4=2,50 % об.			
		x ± Δx	Осн. абсол. погр- ность	x ± Δx	Осн. абсол. погр- ность	CCH4=1,0 % об.	CCH4=2,5 % об.
1	760±10	1,04±0,02	0,04	2,53±0,05	0,03	-	-
2	600±10	1,05±0,03	0,05	2,56±0,04	0,06	0,01	0,03
3	700±10	1,07±0,02	0,07	2,55±0,08	0,05	0,03	0,02
4	800±10	1,03±0,04	0,03	2,56±0,05	0,06	0,01	0,03

Как следует из приведенных данных, в изученном интервале изменения давления (600 и 800 мм рт.), работа сигнализатора сохраняет свою стабильность. Значения дополнительной погрешности анализатора за счет изменения давления окружающей среды, определенной по формуле (1), не более 0,03 %.

В экспериментах погрешность сигнализатора, за счет изменения влагосодержания газовой среды определяли как разницу сигналов увлажнённой и неувлажнённой смеси анализируемого газа при температуре 20 ± 2 °C, содержание метана в смеси 0,5 и 2,5 % об. Испытания по изучению влияния влажности проводили в камере влажности при условиях,

приведенных к нормальным. После начальной стабилизации определяли изменение значений выходного сигнала датчика для газовой смеси с содержанием метана 0,5 и 2,5 % об CH₄. Через час определяли погрешность, подавая на вход сигнализатора смесь с содержанием метана 0,5 и 2,5 % об CH₄, увлажненную до 95 %. Результаты установления дополнительной погрешности сигнализатора CH₄ за счет влажности газовой среды представлены в таблице 4. Из данных таблицы 4 видно, что значение дополнительной погрешности за счет влажности газовой среды не превышает 10 % и намного меньше, установленного ГОСТом.

Таблица 4.

Результаты по установлению дополнительной погрешности сигнализатора метана от изменения влагосодержания анализируемой газовой смеси (температура 20 ± 2 °C; n=5, P=0,95)

№ п/п	Содержание метана в смеси, % об.	Сигнал сенсора, мВ				Дополнительная погрешность
		Сухая газовая смесь		Увлажненная смесь		
		$x \pm \Delta x$	Осн. абсол. погрешность	$x \pm \Delta x$	Осн. абсол. погрешность	
1	1,00	1,06±0,02	0,06	1,04±0,03	0,04	0,02
2	2,50	2,57±0,05	0,07	2,59±0,04	0,09	0,02

Согласно ГОСТу 13320-81 предельно допустимые значения суммарной дополнительной погрешности не должны превышать удвоенного значения предела допустимой основной погрешности. Суммарная дополнительная погрешность термокаталитического

сигнализатора составляла $\pm 2,1$ %. Проведенные исследования показали, что разработанный нами термокаталитический сигнализатор метана (Рис.1) вполне удовлетворяет требованиям ГОСТа для данного класса приборов.

Рисунок 1. Внешний вид сигнализатора метана

Работой анализаторов управляют при помощи двух кнопок - рабочей КР и поверочной КП. Кнопка КР служит для включения анализатора. Кнопка КП используется при настройке и градуировке анализаторов. В рабочем режиме производится измерение концентрации метана, звуковой или цветовой индикации в необходимых точках. В режиме градуировки производится корректировка нулевых показаний, градуировка записи пороговых значений срабатывания сигнализации и вывод на индикатор пре-

дела индикации. Питание анализатора осуществляется от искробезопасного блока питания, содержащего малогабаритные аккумуляторы. Опытные образцы разработанного анализатора успешно прошли лабораторные испытания.

Выводы

Разработанный сигнализатор предназначен для обнаружения мест утечек и непрерывного автоматического контроля скоплений горючих газов (природного газа, пропан- бутановой смеси) в замкнутых экологических системах (кухнях, жилых домах, котеджах, гаражах, салонах автомобилей, подвальных помещениях, коммуникационных колодцах) и помещениях котельных различной мощности, работающих на сжиженном или природном газе. Сигнализатор можно использовать также в различных отраслях промышленности, производственных, административных помещениях, подземных сооружениях, газифицированных автомобилях и складских помещениях топлива, для контроля загазованности и обеспечения пожаро-взрывобезопасности при использовании природного газа.

Список литературы:

1. ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 29.09.88 N 3388.
2. Голинько В.И., Котляров А.К., Белоножко В.В. Контроль взрывоопасности горных выработок шахт. Донецк: Наука и образование, 2004. – 207 с.
3. Метан. XuMuK.ru - Метан - Большая Советская Энциклопедия//<https://xumuk.ru/bse/1639.html>.
4. Liu D., Fu S.N., Tang M., Shum P., Liu D.M. Comb filter-based fiber-optic methane sensor system with mitigation of cross gas sensitivity//J. Lightwave Technol, 30, 2012. p. 3103–3109.
5. Сигнализатор загазованности в котельной // <https://www.seitron.ru/novosti/> Дата обращения: 16.05. 2020.
6. Поляков Ю.А., Иванов А.Е., Кабанов Д.Г. Разработка сенсоров и автоматического сигнализатора контроля дозрывоопасной концентрации метана // Интернет-журнал "Технологии техносферной безопасности" (<http://ipb.mos.ru/ttb>) Выпуск № 4 (32) 2010. С.44-49. Дата обращения: 16.05.2020.
7. Эшкобилова М.Э. Разработка химических сенсоров для мониторинга метана//Автореф. дисс. доктора философии (PhD) по химическим наукам. – Самарканд, 2019. - 23 с.

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ АНДЕЗИБАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВЫХ И ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ

Ниязова Шохиста Мансуралиевна

мл. науч. сотр., Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Кадырова Зулайхо Раимовна

д-р хим. наук, проф., Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: kad.zulayho@mail.ru

Усманов Хикматулла Лутпуллаевич

канд. техн. наук, ст. науч. сотр.,
Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Хомидов Фахриддин Гафурович

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

DEVELOPMENT OF COMPOSITIONS OF ANDEZIBASALT FIBERS BASED ON MINERAL RAW MATERIALS AND SECONDARY RESOURCES

Shokhista Niyazova

Junior scientific employee of the Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Zulaykho Kadyrova

doct. chem. sciences, prof. Institute of General and Inorganic Chemistry,
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Hikmatulla Usmanov

cand. techn. sciences, senior Scientific Institute of General and Inorganic Chemistry,
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Fakhriddin Khomidov

doctoral candidate at the Institute of General and Inorganic Chemistry,
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты исследований по разработке опытных шихтовых масс для получения минеральных волокон на основе композиции «андезибазальт – шлак – доломит» и физико-химические свойства полученных волокон. Показано, что добавление 20 масс.% металлургического шлака в состав шихты снижает температуру плавления на 100–150 °С. Следует отметить, что испытания оптимальных составов при высоких концентрациях агрессивных сред, потеря веса в испытуемых опытных образцах находятся в пределах допустимого, указанных во многих источниках. Установлено, что исследуемый андезибазальт Карахтайского месторождения является перспективным сырьевым материалом для получения теплоизоляционных материалов различного назначения.

ABSTRACT

The article presents the results of studies on the development of experimental charge masses for the production of mineral fibers based on the composition “andesibasalt – slag – dolomite” and the physicochemical properties of the obtained fibers. It is shown that the addition of 20 wt.% Metallurgical slag to the composition of the charge reduces the melting temperature by 100–150 °C. It should be noted that tests of optimal compositions at high concentrations of aggressive

media, weight loss in the tested experimental samples are within acceptable limits indicated in many sources. It has been established that the studied andesite basalt of the Karakhtay deposit is a promising raw material for the production of heat-insulating materials for various purposes.

Ключевые слова: волокно, андезибазальт, теплоизоляционный материал, физико-химические свойства, модуль кислотности, вязкость, температура, химическая устойчивость.

Keywords: fiber, andesibasalt, heat-insulating material, physicochemical properties, acidity modulus, viscosity, temperature, chemical stability.

Введение

В настоящее время в нашей стране придается огромное значение проблеме создания и внедрения новых технологий по выпуску энергосберегающих и импортозамещающих видов продукции. Такие инновационные производства обеспечивают рациональное и комплексное использование природных ресурсов, что является одним из наиболее важных аспектов экономической и хозяйственной политики нашего государства. В связи с этим одним из путей скорейшего решения проблемы является разработка и освоение эффективной технологии производства волокон для получения теплоизоляционных материалов на основе сырьевых ресурсов Узбекистана, обладающих комплексом высоких физико-химических и эксплуатационных свойств.

Цель исследования

Определение пригодности и комплексное исследование природного сырья и вторичных ресурсов для получения расплава волокна с низкой температурой плавления и высокими технологическими свойствами.

Материалы и методы исследований

В качестве объектов исследования выбраны магматическая порода андезибазальт Карахтайского месторождения, доломит Гулмамасайского месторождения и шлаковый отход Узбекского металлургического комбината, химические составы которых приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Результаты химического анализа сырьевых компонентов

Наименование сырья	Содержание оксидов в масс. %								ППП, мас. %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O+K ₂ O	SO ₃	
Андезибазальт Карахтайский	58,89	16,48	5,91	—	4,60	2,97	4,14	0,70	6,31
Доломит Гулмамасайский	1,80	2,11	1,61	—	30,12	17,52	1,44	0,49	45,40
Шлак «Узметкомбинат»	31,81	7,18	21,39	1,67	24,87	8,25	1,03	1,36	2,44

Для определения фазового состава исследуемых андезибазальта и доломита, а также металлургического шлака нами использован рентгенографический метод. Дифракционные картины были получены по методу порошка на установке Bruker AXS D8-Focus, ДРОН-4,0 на CuK α - и CoK α -излучении Ni-фильтром. Съемка рентгенограммы осуществлялась в основном при скорости 2 град/мин. На полученных рентгенограммах андезибазальта наблюдаются присутствие дифракционных максимумов, соответствующие минералам: кварца ($d = 0,424; 0,334; 0,245; 0,228; 0,223; 0,212$ нм); хлорита ($d = 1,421; 0,710; 0,586; 0,473; 0,424; 0,385; 0,376; 0,366; 0,354; 0,334; 0,298; 0,284$ нм); альбита ($d = 0,636; 0,402; 0,385; 0,298; 0,284; 0,276; 0,254; 0,252; 0,245; 0,238; 0,228$ нм) и в незначительном количестве кальцита ($d = 0,385; 0,302; 0,284$ нм) [6].

Данные рентгенофазового анализа подтверждают результаты химического анализа о высоком содержании карбонатов кальция и магния в сырье. На рентгенограмме доломита идентифицируются все дифракционные отражения доломита ($d = 0,368; 0,288; 0,266; 0,206; 0,201; 0,156$ нм), кварца ($d =$

$0,334; 0,226; 0,222; 0,217; 0,212$ нм) невысокой интенсивности и отмечаются слабоинтенсивные линии кальцита ($0,332; 0,302; 0,226; 0,212; 0,190$ нм) и глинистых минералов ($0,761; 0,321$ нм).

Результаты рентгенофазового анализа пробы шлаков в основном состоят из минералов оккорманита $2CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$, смешанного во всех отношениях с геленитом $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, образуя серию твердых растворов с присутствием гематита ($d = 0,269; 0,251; 0,184; 0,169; 0,148; 0,130$ нм), а также мелилита с дифракционными максимумами ($d = 0,442; 0,371; 0,306; 0,239; 0,229; 0,177; 0,175$ нм) и мервинита с дифракционными максимумами ($d = 0,292; 0,284; 0,281; 0,273; 0,274; 0,276; 0,241; 0,226; 0,220; 0,203$ нм) и минерала вюститита с дифракционными линиями ($d = 0,253-0,247; 0,219-0,214; 0,153$ нм) [3].

Дифференциально-термический анализ исследуемого андезибазальта и доломита регистрировали на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей со скоростью 10 град/мин и навеской 0,130 г при чувствительности гальванометров $T = 1000$ °C, ТГ-200 ДТА-1/10, ДТФ-1/10. Затем проводили термический анализ при нормальных атмосферных условиях.

Держателем служил платиновый тигель с диаметром 10 мм без крышки. В качестве эталонов использовали Al_2O_3 . Полученные результаты дифференциально-термического анализа проб андезибазальта показали, что на кривой нагревания образца андезибазальта обнаружили четыре эндотермических эффекта при температурах 86, 133, 164, 774 °С, связанные с удалением гигроскопической, абсорбированной и кристаллизационной воды. Появление трех экзотермических эффектов при температурах 360, 487 и 660 °С связано с окислением и выгоранием органических веществ, а также разрушением структуры минерала андезибазальта и перекристаллизацией аморфных продуктов разложения минералов магматической породы. Появление термических эффектов обусловлено уменьшением массы. Общая потеря массы в диапазоне температур 60–900 °С по кривой термогравиметрии составляет 6,93 % [6].

На кривой нагревания образца доломита обнаружены четыре эндотермических эффекта при 150, 310, 410, 890 °С и два экзотермических эффекта при 711 и 770 °С. Первые три эндотермических эффекта протекают в интервалах температур 70–160, 160–350, 350–522 °С, и потери массы составляют 0,77; 1,59; 0,40 % соответственно. Последующие два экзотермических эффекта также сопровождаются уменьшением массы. В диапазонах температур 522–742; 742–820 °С убыль массы составляет 3,57 и 6,59 % соответственно. Характер последнего эндотермического эффекта обусловлен интенсивным разложением карбонатов с образованием оксида кальция и магния. Уменьшение массы в интервале температуры 820–918 °С по кривой ТГ составляет 32,54 %. Общая потеря массы в диапазоне 70–918 °С составляет 46,48 %.

Результаты исследования и обсуждение

Из литературных данных [6; 1] известно, что предварительную оценку пригодности сырья для выработки минеральных волокон проводят по исходному химическому составу, от которого зависят их модуль кислотности (Мк), модуль вязкости (Мв) и технологические свойства расплава. Показатель модуля вязкости оказывает существенное влияние на весь технологический процесс, начиная от гомогенизации расплава и заканчивая формированием волокна.

В ходе проведения научно-исследовательских работ авторов [6; 5] для получения штапельных и тонких непрерывных волокон могут использоваться породы с модулем кислотности выше 1,2. Известно, что при производстве минеральных ват величина по требованию ГОСТ 4640–2011 (Мк) сырья или сырьевой композиции не должна превышать 2,0. Однако модуль кислотности для базальтовых однокомпонентных шихт должен составлять значение больше <4,0, а иногда до 5,5–7,0. Наиболее оптимальным считается химический состав, где значение модуля кислотности составляет 3,0–7,0 [2; 4].

Исходя из этого, для улучшения гомогенизации, снижения температуры плавления, уменьшения вязкости расплава и повышения прочности волокна на основе Карахтайского андезибазальта с использованием шлаков «Узметкомбината» и Гулмамасайских доломитов были приготовлены ряд опытных составов в тройной системе на их основе, шихтовые составы которых приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Составы шихт на основе тройной композиции
«андезибазальт – шлак «Узметкомбинат» – доломит Гулмамасай»

Наименование образцов	Состав шихт, масс %			Наименование образцов	Состав шихт, масс. %		
	Андезибазальт	Шлак	Доломит		Андезибазальт	Шлак	Доломит
АШД-1	85	10	5	АШД-10	70	25	5
АШД-2	85	5	10	АШД-11	70	20	10
АШД-3	80	15	5	АШД-12	70	15	15
АШД-4	80	10	10	АШД-13	70	10	20
АШД-5	80	5	15	АШД-14	65	30	5
АШД-6	75	20	5	АШД-15	65	25	10
АШД-7	75	15	10	АШД-16	65	20	15
АШД-8	75	10	15	АШД-17	60	35	5
АШД-9	75	5	20	АШД-18	60	30	10

В табл. 3 приведены содержание основных оксидов в составе шихт исследуемых образцов на основе

андезибазальта и их модули кислотности, вязкости, а также вязкость при оптимальной температуре.

Таблица 3.

Химические составы и технологические свойства исследуемых образцов

Наименование образцов	Суммарное содержание основных оксидов в шихтах, %							Мк	Мв	Вяз-кость, Lgη 1350 °C
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O+K ₂ O			
АШД-1	53,33	14,83	7,24	0,17	7,90	4,23	3,69	5,6	2,4	16,5
АШД -2	51,83	14,58	6,25	0,08	8,17	4,69	3,71	5,2	2,5	11,0
АШД -3	51,97	14,37	8,02	0,25	8,92	4,49	3,54	4,9	2,2	14,2
АШД -4	50,47	14,11	7,03	0,17	9,18	4,95	3,56	4,6	2,2	9,8
АШД -5	48,97	13,86	6,04	0,08	9,44	5,42	3,58	4,2	2,2	6,6
АШД -7	50,62	13,90	8,79	0,33	9,93	4,75	3,38	4,4	2,0	12,3
АШД -8	49,12	13,65	7,80	0,25	10,19	5,22	3,40	4,1	2,0	8,7
АШД -9	47,62	13,39	6,81	0,17	10,46	5,68	3,42	3,8	2,0	5,9
АШД -10	46,12	13,14	5,82	0,08	10,72	6,14	3,44	3,5	2,0	4,0
АШД -11	49,27	13,44	9,57	0,42	10,94	5,02	3,23	3,9	1,8	10,7
АШД -12	47,77	13,18	8,58	0,33	11,21	5,48	3,25	3,7	1,8	7,6
АШД -13	46,26	12,93	7,59	0,25	11,47	5,94	3,27	3,4	1,8	5,3
АШД -14	44,76	12,68	6,60	0,17	11,73	6,41	3,29	3,2	1,8	3,6
АШД -15	47,91	12,97	10,34	0,50	11,96	5,28	3,07	3,5	1,7	9,3
АШД -16	46,41	12,72	9,35	0,42	12,22	5,75	3,09	3,3	1,7	6,7
АШД -17	44,91	12,46	8,36	0,33	12,48	6,21	3,11	3,1	1,7	4,7
АШД -18	46,56	12,51	11,11	0,58	12,97	5,55	2,92	3,2	1,5	8,0

Разработанные шихтовые составы обжигали в ванной печи при температуре 1350 °C для получения расплава. Из этого расплава непрерывно вытягивали волокно диаметром 3–6 мкм, длиной 2 м. Влияние водной, щелочной и кислотной сред на химическую стойкость изучали на опытных андезибазальтовых волокнах, полученных из разработанных составов. Водная среда заметного влияния на свойства опытных образцов не оказывает. Испытания в щелочной среде в 2н. NaOH показали потерю веса образцов от 5,9 до 7,5 %. А при испытании в высококонцентрированном растворе (2н.Н) соляной кислоты потеря веса в испытуемых образцах изменяется от 7,4 до 8,9 масс.%.

Хотя при испытании нами были использованы высокие концентрации агрессивных сред, потеря веса в испытуемых опытных образцах находится в пределах допустимого, принятого нормативными документами.

Выводы

Таким образом, установлено, что получение андезибазальтовых волокон на основе тройной композиции «андезибазальт – шлак – доломит» состав АШД-7 показал, что при добавлении 20 % металлургического шлака в состав шихты температура плавления сырьевой массы снижается примерно на 100–150 °C, что, соответственно, приводит к экономии энергетических и сырьевых ресурсов.

Список литературы:

1. Воронкович Е.Л., Папко Л.Ф. Технологические свойства базальтовых расплавов // Сборник материалов IX Всероссийской научно-практ. конф. молодых ученых «Россия молодая». – Минск : БГТУ, 2017. – С. 65
2. Джигирис Д.Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий / Д.Д. Джигирис, М.Ф. Махова. – М. : Теплоэнергетик, 2002. – 412 с.
3. Ниязова Ш.М., Пурханатдинов А.П. Проектирование составов минеральных волокон с использованием магматических пород и металлургического шлака. – Томск, 2018. – Т. 2. – С. 461–463.
4. Способ получения непрерывного волокна на основе базальта // Патент 2540676 Россия МПК C03C 13/02. 10.02.2015, Бюл. № 4 / Гутников С.И., Липатов Я.В. [и др.].
5. Татаринцева О.С., Зимин Д.Е. Особенности плавления горных пород и волокнообразования из расплавов // Ползуновский вестник. – 2006. – № 2. – С. 158–162.
6. Chemical and Mineralogical Studies of Magmatic Rocks of Uzbekistan for Obtaining Heat-Insulating Materials / Sh.M. Niyazova, Z.R. Kadyrova [et al.] // Glass and Ceramics. – 2019. – Vol. 75. – Iss. 11–12. – P. 491–495.

НЕФТЕХИМИЯ**ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СВОЙСТВ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ
ТЕХНИЧЕСКИХ ВОД****Хурмаматов Абдугаффор Мирзабдуллаевич**

д-р техн. наук, заведующий лабораторией,
Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: gafuri_19805@mail.ru

Маллабаев Одилжон Тохиржанович

ассистент,
Наманганский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: o.mallabayev@mail.ru

Эргашев Ойбек Каримович

д-р хим. наук, проректор по научной работе и инновациям
Наманганский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: oybek_0701@bk.ru

**DEFINITIONS OF COLLOIDAL PROPERTIES OF MECHANICAL IMPURITIES
OF TECHNICAL WATERS****Xurmamatov Abdugaffor Mirzabdullayevich**

Doctor of Technical Sciences, Head of Laboratory
Institute of general and inorganic chemistry of academy of sciences
of the republic of Uzbekistan,
Tashkent city

Mallabayev Odiljon Tokhirjanovich

assistant,
Namangan institute of engineering and technology,
Uzbekistan, Namangan city

Ergashev Oybek Karimovich

Doctor of Chemical Sciences, Vice-Rector for Research and Innovation
Namangan institute of engineering and technology,
Uzbekistan, Namangan city

АННОТАЦИЯ

В статье, приведены результаты исследования по определению, коллоидных свойств механических примесей Тудакулских и Куймазарских вод. Определены дисперсности твердых частиц механических примесей ситовым анализом (размеры от 0,25 мкм до 50 мкм). Также изучены происходящие химические реакции при использовании различных реагентов для снижения жесткости исследуемой воды. Исследовано снижение количество мелко-дисперсных твердых частиц механических примесей при их коагуляции от 24,3 % до 15,3 % в гравитационном поле.

ABSTRACT

The article presents the results of a study to determine the colloidal properties of mechanical impurities in the Tudakul and Kuymazar waters. The dispersion of solid particles of mechanical impurities was determined by sieve analysis (sizes from 0.25 μm to 50 μm). The chemical reactions occurring using various reagents to reduce the hardness of the test water were also studied. The decrease in the amount of fine solid particles of mechanical impurities during their coagulation from 24.3% to 15.3% in a gravitational field is investigated.

Ключевые слова: твердые частицы, техническая вода, укрупнение, коагуляция, осаждение, слипание.

Keywords: solid particles, industrial water, coarsening, coagulation, precipitation, sticking.

Техническая вода нефтеперерабатывающего завода считается коллоиднодисперсной системой, её размер колеблется от $0,25 \cdot 10^{-6}$ - $50 \cdot 10^{-6}$ м. Такие частицы уже не оседают при любой продолжительности отстаивания дисперсной системы. Коллоидные частицы, совершая броуновское движение, могут при столкновении приближаться настолько, что между ними начинают проявлять себя силы Ван-Дер-Ваальса. В результате частицы начинают слипаться, частицы дисперсной фазы укрупняются. При этом большей частью образуются настолько крупные хлопья (процесс флокуляции), что они выпадают осадок (процесс седиментации) [1]. Механические примеси состоят главным образом из взвешенных в них высокодисперсных частиц песка, глины и других твердых пород пласта, кристаллов солей. Твердые частицы не только стабилизируют эмульсию воды, они уменьшают производительность аппаратов и трубопроводов, в результате соле- и осадкообразования, увеличивают расход топлива вследствие снижения коэффициента теплоотдачи в теплообменниках, но и создаются условия локализации коррозионных процессов, а также иногда они способствуют эрозионному износу деталей центробежных насосов, штурцов, фитингов и запорной арматуры. Механические примеси образуют с технической водой также дисперсную систему – «жидкость-твердое тело», разделение которой проводится методом отстаивания в сепараторах и отстойниках на промыслах [2,3,4].

В составе природной воды содержатся различные органические и неорганические вещества. Их можно разделить на *основные ионы*: катионы- Ca^{2+} , Na^{+} , K^{+} , Mg^{2+} (иногда Fe^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}) и анионы- HCO_3^{-} , SO_4^{2-} , Cl^{-} , CO_3^{2-} (иногда SO_3^{2-} , HSiO_3^{-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). *Растворенные газы*: азот, сероводород, углекислый газ, кислород, метан. *Биогенные вещества*: фосфор, кремний, железо, различные формы азота (аммиачный, нитритный, нитратный). *Микроэлементы*: элементы, которые содержатся в воде (в количестве меньше $10^{-3}\%$). *Органические вещества* - это могут быть различного рода растительных и

животных организмов, микроорганизмы и продукты их взаимодействия с окружающей средой [5,6].

Очистка циркуляционных вод нефтеперерабатывающего завода является актуальной проблемой. Исходя из вышеизложенных, определены концентрации механических примесей и их дисперсности ситовым методом. Традиционным методом контроля однородности и дисперсности сыпучих и порошковых материалов является ситовой анализ. Данный вид анализа регламентируется ГОСТ 6613-86, ГОСТ 3584-5. Сущность метода заключается в том, что порошок просеивают через сита, с разным размером ячеек, установленным последовательно друг над другом. Вверху располагаются сита с наибольшей ячейкой, далее размер ячейки сита последовательно уменьшается. Ситовой анализ позволяет определить размер частиц, отделить частицы разного размера друг от друга и вычислить количественное соотношение частиц различной дисперсности [2,7,8,].

Для определения средней концентрации твердых мелкодисперсных и крупнодисперсных частиц механических примесей в составе циркуляционных технических вод нефтеперерабатывающего завода нами проведено серия опытов. Все опыты проведены при температурах окружающей среды. Во время опытов брали 100 мл загрязненной воды (привезенной из Куймазарской озерной воды) для фильтрования, после чего бумажный фильтр высушивали в печи марки – СНОЛ 1,6,2,5.1/11-И2 в течение часа при температуре 110°C , после этого, бумажный фильтр охлаждали в эксикаторе в течении 30 мин, затем взвешивали с погрешностью 0,0002 г с помощью электронных весов марки – FA1004G. Расчеты по определению твердых частиц механических примесей вычисляли как средне арифметически из результатов десять параллельных опытов. Проведенные эксперименты показывают, что общая концентрация механических примесей в составе Куймазарских вод составляло в среднем – 6,006 %. Также изучены дисперсный (фракционный) состав механических примесей Куймазарских вод, результаты проведенных исследований приведены в табл.1.

Таблица 1.

Дисперсный состав твердых частиц механических примесей Куймазарских вод

Размер частиц, мкм	<0,25	0,5-0,25	0,5-1,0	1,0-2,0	2,0-3,0	3,0-5,0	5,0-10	10-20	20-50	Σ
В %	24,3	16,9	14,4	11,6	9,4	7,3	6,8	5,4	3,9	100

Из табл.1 видно, что концентрация твердых частиц механических примесей размером 20-50 мкм в составе циркуляционных вод составляет 3,9%, 10-20 мкм частиц 5,4%, 5-10 мкм частиц 6,8%, дальнейшее уменьшение размера твердых частиц механических

примесей до 0,25 мкм его концентрация увеличивается до 24,3 % т. е. с уменьшением размеров твердых частиц их концентрация постепенно увеличивается. Результаты полученных данных также проиллюстрированы на рис.1.

Рисунок 1. Концентрация твердых частиц механических примесей в составе циркуляционных вод

Из рис.1 также видно, в составе циркуляционных вод нефтеперерабатывающего завода мелкодисперсные <0,25 мкм частиц составляет 24,3%. Мелкодисперсные твердые частицы практически не осаждаются, из-за незаметных их сопротивлений на среду, поэтому для интенсификации процесса очистки твердых мелкодисперсных частиц целесообразно коагулировать, либо их укрупняют.

При очистке циркуляционных вод в гравитационном поле также наблюдается механические коагуляции твердых частиц. При изучении коагуляции твердых частиц в гравитационном поле наблюдаются, что крупнодисперсные твердые частицы оседают быстрее, чем мелкодисперсные, при этом они при оседании по ходу сцепляются взвешенные мелкодисперсные частицы, в результате появляется крупные хлопья. Результаты приведены в табл.2.

Таблица 2.

Сцепление твердых частиц в гравитационном поле

Размер частиц, мкм	<0,25	0,5-0,25	0,5-1,0	1,0-2,0	2,0-3,0	3,0-5,0	5,0-10	10-20	20-50	Σ
До отстоя										
в %	24,3	16,9	14,4	11,6	9,4	7,3	6,8	5,4	3,9	100
После отстоя										
в %	22,1	15,3	13,6	10,2	8,92	6,7	7,5	7,78	7,9	100

Из табл.2 видно, что количества мелкодисперсных твердых частиц (от <0,25 мкм до 3,0-5,0 мкм) механических примесей уменьшается от 22,1 % до 6,7%, количества крупнодисперсных частиц (5,0-10÷20-

50 мкм) увеличивается от 7,5% до 7,9%. Результаты проведенных исследований также проиллюстрированы на рис.2.

Рисунок 2. Укрупнения твердых частиц механических примесей до и после отстоя

Из рис.2 видно, что содержание мелкодисперсных частиц до 25 мкм составляет 24,3%, после отстоя их концентрация уменьшается до 22,1%, а содержания 0,5-0,25 мкм частиц составляет 16,9%, после отстоя её содержание снижается до 15,3 %. Это объясняется тем, что мелкодисперсные твердые частицы в гравитационном поле не очень слипаются друг с другом, из-за недостаточного турбулентного режима движений внутри аппарата. Мелкодисперсные твердые частицы практически не осаждаются, из-за незаметного сопротивления их на среде. Турбулентный режим движения внутри аппарата приводит достаточное столкновение твердых частиц, то есть

твердые частицы сцепляются одна с другой, при этом их масса увеличивается, а также их скорость осаждения ускоряется. С целью решения этой проблемой, нами установлен фильтр (рис.2.1), предназначенный для глубокой очистки технической воды от мелкодисперсных твердых частиц механических примесей.

Для снижения жесткости циркуляционных вод использовали следующие реагенты: смесь Na_3PO_4 +сульфонат; Na_2PO_4 ; Na_2PO_4 +сульфонат; $Ca(OH)_2$; 0,2 % ный Na_3PO_4 . При использовании таких реагентов происходит нижеследующие химические реакции:

Таким образом, исследуемая Куймазарская вода – является смесь мелкодисперсных твердых частиц ($<0,25\div 50$ мкм) и с высокой твердости 47 мг-экв/л, а по стандарту жесткость воды не должна превышать от 7 мг-экв/л. Как нам известно, жесткость Тудакул-ской воды составляет 13,2 мг-экв/л. Из-за недостаточного турбулентного режима движений внутри

аппарата, мелкодисперсные твердые частицы в гравитационном поле не очень сцепляются друг с другом. В итоге мелкодисперсные твердые частицы практически не осаждаются, из-за незаметного сопротивления их на среде.

Список литературы:

1. Кульман А.Г. Общая химия. Изд. 2-е, перераб. -М.: «Колос». – 1968. –С. 263-264, 274. 576 с.
2. Хурмаматов А.М. Совершенствование процесса глубокой очистки нефтегазоконденсатного сырья от механических примесей. Дисс....докт. техн.наук. –Ташкент, 2018. 184 с. –С. 102-103.
3. Терновский И.Г., Кутепов А.М. Гидроциклонирование. – М.: Наука, 1994. – С. 201-202, 350 с.
4. Мустафаев А.М., Гутман Б.М. Гидроциклоны в нефтедобывающей промышленности. – М.: Недра, 1981. –С. 158-159. 260 с.
5. Коровин Н.В. Общая химия. -М.: Высш.шк., 2007. –С. 85-86. 365 с.
6. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. -М.: Высш. шк., 2006. –С. 110. 440 с.
7. Болдырев Д.М. Разработка метода расчета вязкости нефтепродуктов: Дис. ... канд. техн. наук. Грозный, 1994. – 227 с.
8. Григорьев Б.А., Расторгуев Ю.Л., Ковальский Е.В., Шевченко Н.В. / Плотность (удельный объем) жидких нефтей и нефтепродуктов РМР- 8. ГСССД Методика. 1982. – 26 с.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕНЗОЛСОДЕРЖАЩЕЙ ФРАКЦИИ НИЗКООКТАНОВОГО АВТОМОБИЛЬНОГО БЕНЗИНА

Наубеев Темирбек Хасетуллаевич

канд. хим. наук, Каракалпакский государственный университет,
Республика Каракалпакстан, г. Нукус
E-mail: timan05@mail.ru

Махмудов Мухтор Жамолович

доктор философии (PhD),
Бухарский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, Бухарская область, г. Бухара
E-mail: makhmudov.mukhtor@mail.ru

Сапашов Икрамжон Яумытбаевич

ассистент, Каракалпакский государственный университет,
Республика Каракалпакстан, г. Нукус
E-mail: sapashov85@mail.ru

Бектурганова Сарбиназ Суханбердиева

ассистент, Каракалпакский государственный университет,
Республика Каракалпакстан, г. Нукус

METHODOLOGY FOR DETERMINING A BENZENE-CONTAINING FRACTION OF A LOW-OCTANE AUTOMOBILE PETROL

Temirbek Kh. Naubeev

cand. chem. sciences, Karakalpak State University
Republic of Karakalpakstan, Nukus

Mukhtor J. Makhmudov

Doctor of Philosophy (PhD), Bukhara Engineering Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Bukhara region, Bukhara

Ikramjan Y. Sapashov

Assistant, Karakalpak State University
Republic of Karakalpakstan, Nukus

Sarbinaz S. Bekturganova

Assistant, Karakalpak State University
Republic of Karakalpakstan, Nukus

АННОТАЦИЯ

В работе изложены основные проблемы, стоящие перед нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслью мира, по получению экологически чистых и качественных компонентов автомобильных топлив. С целью определения бензолсодержащей фракции и поиска оптимального метода их снижения в бензине АИ-80, в работе использовался ряд классических и современных методов исследования.

ABSTRACT

The paper presents the main challenges facing the oil refining industry of the world, to increase the depth of refining gasoline and production of ecologically pure and high-quality components of motor fuels. To determine the amount of aromatic hydrocarbons (particularly, benzene) and finding the optimal method of reducing them in gasoline AI-80, we used a number of classical and modern research methods.

Ключевые слова: бензин, бензолсодержащая фракция, фракционирование, групповой состав, ароматические углеводороды, бензол, хроматография, криоскопия.

Keywords: gasoline, benzene-containing fraction, fractionation, group composition, aromatic hydrocarbons, benzene, chromatography, cryoscopy.

Введение. По прогнозам Navigant Research, в ближайшем будущем годовые продажи легковых автомобилей могут вырасти до 126,9 млн. штук. При таком показателе уже к 2035 году мировой автопарк достигнет 2 млрд. Впервые за миллиардную отметку количество транспортных средств перешагнуло в 2010 году. По данным исследования компании Wards Auto, тогда на планете насчитывалось 1,015 млрд. машин, а уровень автомобилизации населения составлял 1 к 6,75. Для сравнения: в 2009 году мировой автопарк состоял из 980 млн. единиц техники, в 1986 году – из 500 млн., а в 1970 году – из 250 млн. Начиная с 1950 года количество машин стало удваиваться примерно каждые десять лет. Эксперты Wards Auto уверены, что такое стремительное увеличение автопарка напрямую связано с ростом рынков развивающихся стран. Например, в Китае в 2016 году было реализовано 28 млн. машин, что составляет почти треть от общего объема мировых продаж автомобилей [1].

Как нам известно, автотранспорт является основным источником загрязнения окружающей среды. В настоящее время увеличение вредных выбросов мировым автомобильным парком составляет более 1100 млн. т в год.

Одним из путей улучшения экологических показателей автомобильных бензинов является снижение содержания в них ароматических углеводородов и, в том числе бензола (самый легкокипящий среди ароматических углеводородов), который является особенно токсичным [2].

Для уменьшения количества ароматических углеводородов, в частности бензола в составе автомобильных бензинов, разработаны различные методы. Основная цель этих методов направлена на переработку бензолсодержащих фракций бензинов [1].

Целью данной работы является определение бензолсодержащих фракций товарного бензина АИ-80.

Объектами исследования являются отраслевой бензин марки АИ-80 и его фракции с различными температурами кипения.

Методы исследования и материалы. Исследования физико-химических характеристик исходного сырья и продуктов эксперимента проводились согласно следующих государственных стандартов и методик [2-7]:

- плотность по ГОСТ 3900-85;
- фракционный состав ГОСТ 2177-82; ГОСТ 11011-85;
- содержание парафинов ГОСТ 11851-85;
- коэффициент преломления на рефрактометре ИРФ-22;
- О.Ч. бензина определяли на испытательной установке топлив – ИТД-9М по ГОСТ 511-82.
- молекулярную массу и групповой углеводородный состав бензина определяли адсорбционно – криоскопическим методом [3].

Для определения индивидуального и детализировано-группового состава отдельных нефтепродуктов применялась газовая и газожидкостная хроматография [5].

Групповой углеводородный состав бензина АИ-80 и его фракций, а также полученных продуктов определяли адсорбционно - криоскопическим методом (разработка лаборатории «Химия нефти» ИОНХ АН РУз) [3].

Результаты и обсуждения. С целью уменьшения в составе объекта исследования содержания бензола и ароматических углеводородов нами из бензина АИ-80 путем фракционной перегонки отогнаны низкокипящие фракции, с высоким содержанием бензола.

Для исследования индивидуального состава низкокипящих фракций бензина с целью определения количественного содержания бензола в каждой полученной фракции использовали метод газожидкостной хроматографии. Полученные результаты приведены в табл. 1 [4].

Как видно из представленных данных, во фракции выкипающей выше 100°C значительно уменьшается содержание бензола, однако в ней ещё сохраняется часть толуола. Так как, нашей целью было не только сокращение количества бензола (до 1% об.) в составе бензина, а также, и содержания общих ароматических углеводородов, поэтому для процесса гидроизомеризации, в качестве сырья, была выбрана широкая фракция бензина, выкипающая в пределах от н.к. до 120°C [4].

Таблица 1.

Материальный баланс перегонки автобензина АИ-80 по фракциям и содержанию бензола

№	Фракция	Количество, мл	Количество бензола %, об.
1.	Исходный бензин	100	8,11
2.	до 80°C	28,5	17,4
3.	от 80°C до 90°C	9,7	15,5
4.	от 90°C до 100°C	11,2	11,35
5.	от 100°C до 110°C	2,4	7,8
6.	от 110°C до 120°C	7,5	4,7
7.	от 110°C до 120°C	8,4	0,04
8.	Остаток в колбе	32,3	0,00

Таблица 2.

Содержание углеводородов в бензине АИ-80 и его фракциях

№	Наименование образцов	Объём, мл	Показатель преломления	Плотность, г/см ³	Содержание углеводородов, % масс.			Количество бензола, в % .об
					ароматических	н-парафиновых	изо-парафиновых + нафтеновых	
1	Бензин АИ-80	100	1,4631	0,770	48,24	15,3	36,46	8,11
2	Фракция н.к. – 100°С	49,4	1,4455	0,740	42,12	12,2	45,68	13
3	Фракция выше 100°С	50,6	1,4850	0,790	55,32	6,89	37,79	0,03

Результаты исследования фракционной перегонки бензина АИ-80 и некоторые физико-химические характеристики фракций бензина представлены в табл. 2.

Выводы. Исходя из этих результатов, можно заключить, что фракцию н.к. – 100°С целесообразно, извлекать и перерабатывать физическими, химическими

или физико-химическими методами для получения бензина, соответствующего требованиям Евро-5 по содержанию ароматических углеводородов и бензола. Для достижения экономического и эксплуатационного эффекта, возможно сочетание нескольких вариантов, исходя из особенностей НПЗ, наличия сырья, концепции переработки и интеграции с химическим производством.

Список литературы:

1. Autonews – Электронный ресурс /режим доступа <https://www.autonews.ru/news/5c9114d69a7947491f827c6e>
2. Капустин В.М. Технология производства автомобильных бензинов. – М.: Химия, 2015. – 256 с.
3. Хайитов Р.Р. Адсорбционное улучшение качества бензина, полученного из нефтегазоконденсатного сырья. Автореферат дисс. ... к.х.н. – Ташкент, 2012. – 25 с.
4. Махмудов М.Ж., Хайитов Р.Р., Нарметова Г.Р. Современные требования к моторным топливам // Российский журнал «Молодой ученый», Казань, 2014. – №21 (80). – С. 181-183.
5. Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В. Хроматографические методы анализа. Методическое пособие для специального курса. – Москва, 2007. – 109 с.
6. Суриндер Паркаш. Справочник по переработке нефти. ООО «Премиум Инжиниринг», Москва, 2012. – 776 с.
7. Элверс Б. Топлива. Производство, применение, свойства. ЦОП «Профессия», Спб, 2012. – 416 с.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ БЕНЗИНА С ЦЕЛЮ УЛУЧШЕНИЯ ЕГО КАЧЕСТВА**Махмудов Мухтор Жамолович**

доктор философии (PhD),
Бухарский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, Бухарская область, г. Бухара
E-mail: makhmudov.mukhtor@mail.ru

Наубеев Темирбек Хасетуллаевич

канд. хим. наук,
Каракалпакский государственный университет,
Республика Каракалпакстан, г. Нукус
E-mail: timan05@mail.ru

Сапашов Икрамжон Яумытбаевич

ассистент,
Каракалпакский государственный университет,
Республика Каракалпакстан, г. Нукус
E-mail: sapashov85@mail.ru

Бектурганова Сарбиназ Суханбердиева

ассистент,
Каракалпакский государственный университет,
Республика Каракалпакстан, г. Нукус

FRACTIONATION OF GASOLINE TO IMPROVE ITS QUALITY**Makhmudov Mukhtor Jamolovich**

Doctor of Philosophy (PhD), Bukhara Engineering Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Bukhara region, Bukhara

Naubeev Temirbek Khasetullaevich

cand. chem. sciences, Karakalpak State University
Republic of Karakalpakstan, Nukus

Sapashov Ikramjan Yaumytbaevich

Assistant, Karakalpak State University
Republic of Karakalpakstan, Nukus

Bekturganova Sarbinaz Suxanberdievna

Assistant, Karakalpak State University
Republic of Karakalpakstan, Nukus

АННОТАЦИЯ

С целью улучшения качества автобензина АИ-80 и соответствия его нормам Евро-5 разработан способ уменьшения количества бензола до требуемых норм адсорбционным методом. В качестве адсорбента использован синтетический цеолит NaX

ABSTRACT

With the aim of improving the quality of benzine AI-80 and bring it into compliance with Euro-5 a method is developed for reducing the amount of benzene to the required norms adsorption method. As the adsorbent was used a synthetic zeolite NaX

Ключевые слова: фракционирования, перегонка, бензин, фракционный состав, ароматические углеводороды.

Keywords: fractionation, distillation, benzine, fractional composition, aromatic hydrocarbons.

Автомобильный транспорт является основным потребителем светлых нефтепродуктов. Если мировое потребление моторных топлив составляет около 1,75 млрд. т/год, то на долю автомобильных бензинов приходится более 800 млн. т/год [1].

Постоянный рост автомобильного парка привел к тому, что основная доля вредных выбросов в окружающую среду крупных городов приходится на автотранспорт.

Требования Европейских стандартов к качеству автомобильных бензинов из года в год возрастают в направлении снижения токсичности отработавших газов, что достигается снижением содержания в бензинах бензола, серы, ароматических и олефиновых углеводородов [2].

Эти требования приведены в ряде Международных документов таких как Европейские нормалы EN-228 и EN-590 (табл. 1).

Таблица 1.

Новые требования к качеству бензинов

Показатели	Требования			
	Евро-2 1995 г.	Евро-3 2000 г.	Евро-4 2005 г.	Евро-5 2009 г.
Содержание бензола, не более, %	5,0	1,0	1,0	1,0
Содержание серы, %	0,05	0,015	0,005	0,001
Содержание ароматических углеводородов, %	-	42	35	35
Содержание олефиновых углеводородов, %	-	18	14	14
Содержание кислорода, %	-	2,3	2,7	2,7
Фракционный состав, %:				
до 100°C перегоняется, не менее	-	46	46	46
до 150°C перегоняется, не менее	-	75	75	75
Давление насыщенных паров, кПа, не более	-	лето 70 зима 90	лето 70 зима 90	лето 70 зима 90

Ранее нами выполнена работа, где количество ароматических углеводородов в бензине АИ-80 снижено с подбором селективных адсорбентов до норм Евростандартов 4 и 5 [3,4].

Объектом исследования был местный автомобильный бензин АИ-80 (А-80). Он не значится в мировой классификации топлив из-за своего низкого качества.

Из таблицы 1 видно, что содержание ароматических углеводородов в автобензине не должно превышать 35% масс., а бензола – не более 1% об. Анализ имеющихся данных показывает, что склонность автомобильных бензинов к нагарообразованию зависит, главным образом, от содержания в них ароматических углеводородов.

Возможно сочетание нескольких вариантов, исходя из особенностей НПЗ, наличия сырья, концепции переработки и интеграции с химическим производством.

Согласно требованиям Евро-4 и Евро-5 суммарное содержание ароматических углеводородов не должно превышать 35% об. По данным Хайтова Р.Р. адсорбцией на специально модифицированном адсорбенте на основе АИ-80 получен бензин отвечающий требованиям Евростандарта-5 [3].

Согласно поставленной цели нами в бензине АИ-80 путем фракционной перегонки отогнана низкокипящая фракция (н.к.-120°C), где содержатся бензол. Хотя температура кипения бензола 80°C, перегнано до 120°C, т. к. учитывалась его упругость паров. Данные представлены в табл. 2.

Адсорбционно – криоскопическим методом (разработка ИОНХ АН РУз) [6] определено содержание общей суммы ароматических углеводородов первой фракции, которое равно 30,23%, в том числе содержание бензола 7,2%.

Таблица 2.

Характеристика низкокипящей фракции автобензина АИ-80

№	Фракция	Количество, мл	Показатель преломления	Плотность, г/см ³
1.	Бензин АИ-80	100	1,4632	0,770
2.	Фракция н.к. – 120°C	62,7	1,4550	0,741
3.	Остаток в колбе	34,7	1,4750	0,799
4.	Потери	2,6	-	-

Для подбора соответствующего сорбента с целью выделения суммы ароматических углеводородов из этой фракции рассчитаны размеры молекул ароматических углеводородов по моделям Бриггса-Стьюарта-Дрейдинга, которые могут встречаться во

фракции бензина н.к. – 120°C [7]. В таблице также приводится физико – химическая характеристика метилбензола (толуола), температура кипения его 114°C, поэтому возможно присутствие которого во фракции н.к. – 120°C. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3.

Размеры молекул ароматических углеводородов

№	Молекулы ароматических углеводородов	Структурная формула	Размеры, нм	
			ширина	длина
1	Бензол		0,65	0,65
2	Метилбензол (толуол)		0,65	0,82

В связи с этим для выделения всей суммы ароматических углеводородов 1-ой фракции использовали синтетический цеолит NaX, критический диаметр которого соответствует размерам молекул ароматических углеводородов низшей фракции.

Для характеристика сорбционной емкости синтетического цеолита NaX определяли её по адсорбции бензола в динамических условиях из жидкой

фазы. Было установлено, что его емкость составляет 9,16 г бензола на 100 г сорбента. Следует отметить, что синтетический цеолит может использоваться в процессах адсорбции-десорбции до 8-ми циклов.

Групповой углеводородный состав бензина АИ-80 и низшей фракции, определенных адсорбционно-криоскопическим методом (разработка ИОНХ АН РУз) [7] дан в таблице 4.

Таблица 4.

Содержание углеводородов в бензине и низшей фракции

№	Наименование образцов	Содержание углеводородов, % масс.		
		ароматических	н-парафиновых	изо-парафиновых+нафтеновых
1	Бензин АИ-80	48,78	26,82	24,4
2	Фракция н.к. – 120°C	30,23	9,30	13,9
3	Остаток в колбе	18,55	17,52	10,5

Как следует из приведенных данных, в самом бензине содержание ароматических углеводородов составляет 48,78%, из них на долю ароматики низшей фракции приходится 30,23%, в т. к. бензола 7,2% и остальное количество – на остаток.

Исходя из вышеизложенных экспериментальных данных следует, что необходимо удаление согласно требованиям Евро-5 порядка 7,2% масс. бензола. Для этого расчетным путем установлено количество

цеолита, необходимое для проведения процесса деароматизации и проведен сам процесс.

Таким образом, достигнуто требование Евро-5 к автомобильному бензину АИ-80 и достигнуто содержание бензола 1% об.

Выделенный излишек бензола может быть использован для различных целей: в качестве реактива, для нефтехимического синтеза и др.

Список литературы:

1. Емельянов В.Е. Все о топливе. Автомобильный бензин: Свойства, ассортимент, применение. - М.: ООО «Издательство Астрель»: ООО «Издательство АСТ», 2003. – 79 с.
2. Мирзабеков Б.А., Сайдахмедов Ш.М., Хамидов Б.Н., Нарметова Г.Р. Технология облагораживания бензинов с улучшением их эксплуатационных и экологических свойств. – Ташкент, 2015. – 160 с.
3. Хайитов Р.Р. Адсорбционное улучшение качества бензина, полученного из нефтегазоконденсатного сырья. Автореф. ... к.х.н. – Ташкент, 2012. – 25 с.

4. Махмудов М.Ж., Хайитов Р.Р., Нарметова Г.Р. Современные требования к моторным топливам // Российский журнал «Молодой ученый», Казань, 2014. - №21 (80). – С. 181-183.
5. Ахметов Л.А. Автомобильный транспорт и охрана окружающей среды: (справочник) / Л.А. Ахметов, Е.В. Корнев, Т.З. Ситшаев. – Ташкент: Мехнат, 1990. – 214 с.
6. Рябова Н.Д. Адсорбенты для светлых нефтепродуктов. Ташкент, ФАН, 1975. – 144 с.
7. Нарметова Г.Р. Коллоидно – химические основы создания полифазных сорбентов для газо – жидко – твердо-фазной хроматографии: Автореф. дис. ... д.х.н. – Ташкент, 1993. – 38 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА НТК-4 ДЛЯ СИНТЕЗА БУТИРОНИТРИЛА

Анваров Тохир Уткирович

докторант,
Самаркандский госуниверситет, химический факультет,
Республика Узбекистан, г. Самарканд

Мурадов Кадир

доцент,
Самаркандский госуниверситет, химический факультет,
Республика Узбекистан, г. Самарканд

Мурадова Дилафруз

ассистент, Джизакский пединститут,
Республика Узбекистан, г. Джизак

SYNTHESIS OF BUTYRONITRIL IN THE PRESENCE OF THE NTK-4 INDUSTRIAL CATALYST

Tokhir Ut. Anvarov

doctoral student,
Samarkand State University, Department of Chemistry,
Uzbekistan, Samarkand

Muradov Kadir

Associate Professor,
Samarkand State University, Department of Chemistry,
Uzbekistan, Samarkand

Muradova Dilafruz

assistant, Jizzakh Pedagogical Institute,
Uzbekistan, Jizzakh

АННОТАЦИЯ

Изучена каталитическая активность промышленного катализатора НТК-4 в реакции каталитического взаимодействия бутилового спирта с аммиаком. Изучены влияния температуры, стабильность катализатора и соотношение исходных веществ на протекание процесса.

ABSTRACT

The catalytic activity of the NTK-4 industrial catalyst in the catalytic reaction of butyl alcohol with ammonia was studied. The influence of temperature, catalyst stability, and the ratio of starting materials on the process was studied.

Ключевые слова: катализатор, каталитическая активность, бутиронитрил, бутиловый спирт, объемная скорость, производительность реакции.

Keywords: catalyst, catalytic activity, butyronitrile, butyl alcohol, space velocity, reaction rate.

Введение

В связи с постоянным расширением сферы применения и масштабов использования азотсодержащих органических соединений большую актуальность приобретают исследования, направленные на создание новых высокоэффективных методов их получения.

Широкое использование медьсодержащих катализаторов в различных процессах в частности синтезе нитрилов, определяет пристальное внимание к изучению формирования активной поверхности этих

катализаторов. В литературе известно, что введение катионов металлов Al, Ga, Zr и Sn оказывает промотирующее действие на медноцинковые оксидные катализаторы. Ранее [1-2] нами был успешно применен медьсодержащий промышленный катализатор СНМ-1 в синтезе различных нитрилов из спиртов и аммиака. Целесообразно было проводить специальные эксперименты по изучению активности промышленного катализатора НТК-4 в синтезе алифатических нитрилов из спиртов и аммиака.

Экспериментальная часть

Цианирование бутилового спирта аммиаком проводили в газовой фазе при атмосферном давлении на проточной установке. Установка представляла собой электрическую трубчатую печь с помещенным в нее стеклянным реактором. Температура измерялась хромель-копелевой термопарой, соединенной с потенциометром, и регулировалась терморегулятором с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Жидкие продукты синтеза проводили методом газовой хроматографии на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности. Условия хроматографирования;

неподвижная жидкая фаза OV-225 нанесенная в количестве 15 % на твердый носитель хезасорб N-AW с размером зерен 0,250 – 0,325 мм, предварительно обработанный 5 % раствором едкого калия в этаноле, скорость потока газо-носителя азота 45 мл/минут.

Результаты исследования и обсуждение

Влияние температуры на каталитическую активность промышленного катализатора НТК-4 в синтезе бутиронитрила изучалось в интервале температур 250–450 $^\circ\text{C}$ с интервалом 25 $^\circ\text{C}$. Полученные при этом результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Результаты по изучению влияния температуры на процесс цианирования бутилового спирта аммиаком в присутствии катализатора НТК-4 (Удельная скорость подачи спирта 4,75 моль/кг.кат.час., парциальное давление спирта 0,025 МПа, аммиака 0,075 МПа)

Температура синтеза, $^\circ\text{C}$	Степень превращения спирта, %		Непрореагировавший спирт, %	Производительность катализатора, г/л.кат.час.
	в нитрил	в побочные продукты		
250	78,5	1,5	20,0	549,5
275	84,4	4,0	11,6	589,9
300	88,6	6,5	4,9	620,2
325	84,4	11,2	4,0	590,3
350	82,1	17,9	-	574,7
375	80,2	19,2	-	561,4
400	75,1	20,9	-	525,7

Как видно из данных табл.1, температура оказывает существенное влияние на относительные количества целевых и побочных продуктов в получаемых продуктах. Зависимость выхода нитрила от температуры носит экстремальный характер с максимумом вблизи 300 $^\circ\text{C}$. При этой температуре выход бутиронитрила возрастает до 88,6 %, а количество побочных продуктов достигает 6,5 %. Производительность процесса при этом составляет 620,2 г/л.кат.час

При более высоких температурах наблюдается заметное ускорение побочных реакций гидрирования и

деструкции исходного спирта, тогда как понижение температуры приводит к обогащению получаемых продуктов непрореагировавшим бутиловым спиртом.

Помимо активности и селективности, одним из важнейших параметров, характеризующих катализаторы, является их стабильность. В связи с этим были проведены длительные эксперименты по синтезу бутиронитрила в присутствии промышленного катализатора НТК-4. Полученные при этом результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Результаты по изучению стабильности катализатора НТК-4 в процессе синтеза бутиронитрила из бутилового спирта и аммиака. (Удельная скорость подачи спирта 4,754 моль/кг.кат.час., температура 300 $^\circ\text{C}$ парциальное давление спирта 0,025 МПа, аммиака 0,075 МПа)

Время, работы катализатора от начала испытания, час.	Степень превращения спирта, %		Производительность катализатора, г/л.кат.час.
	в нитрил	в побочные продукты	
1	88,6	6,5	620,2
50	88,5	7,8	619,3
100	86,5	6,4	605,5
140	87,8	5,9	614,6
180	89,3	7,2	625,1
200	87,2	6,9	610,4

Из приведенных в табл.29 данных видно, катализатор НТК-4 во время проведения экспериментов фактически не снизил свою каталитическую активность. Таким образом, катализатор НТК-4 оказался весьма эффективным в процесс цианирования бутилового спирта.

На селективность процесса цианирования спиртов в присутствии гетерогенных катализаторов также существенное влияние оказывает соотношение исходных продуктов. При изменении соотношения исходных продуктов изменяется парциальное давление компонентов. В зависимости от кинетических закономерностей (от парциальных давлений

каких компонентов зависит конечное скорость протекающих процессов) и от характера применяемых катализаторов, зависимость может быть по-разному. Анализ литературных данных показывает, что максимальный выход индивидуальных нитрилов из соответствующих спиртов и аммиака в присутствии различных катализаторов происходит при молярном соотношении исходных веществ 1 : 3 (спирт : аммиак). Эксперименты проводили в присутствии промышленного катализатора НТК-4 в интервале объемных соотношений бутиловый спирт – аммиак 1 : 1 – 1 : 6. Полученные экспериментальные данные представлены в табл.3.

Таблица 3.

Влияние объемного соотношения исходных продуктов на выход нитрила
(Температура 300° С, объемная скорость 4,754 моль/кг.кат.час⁻¹)

№	Объемное соотношение бутиловый спирт - аммиак	Степень превращения бутилового спирта, %		
		В нитрил	В побочные продукты	Общая
1	1 : 1	29,0	29,0	58,0
2	1 : 2	56,0	20,0	76,0
3	1 : 3	87,8	5,9	93,7
4	1 : 4	88,9	6,1	95,0
5	1 : 5	90,1	6,2	96,3
6	1 : 6	89,3	5,9	95,2

Как видно из данных табл. 3, объемное соотношение исходных веществ существенно влияет на селективность и активность катализатора. При стехиометрическом соотношении исходных веществ выход нитрила составляет всего 29 %. Это объясняется тем что основная часть аммиака разлагается по водород и азот. Это приводит к уменьшению парциального давления аммиака, что приводит к уменьшению выхода нитрила. В газообразных продуктах реакции наблюдается присутствие большого количества азота. С повышением парциального давления аммиака в исходной смеси увеличивается выход

нитрилов. Начиная с соотношения 1: 3 выход нитрилов фактически не имеется.

Выводы

1. Исследована каталитическая активность промышленного катализатора НТК-4 синтеза метанола в реакции цианирования бутилового спирта аммиаком.

2. Установлено, что промышленный катализатор НТК-4 синтеза метанола оказался весьма эффективным в процесс цианирования бутилового спирта аммиаком. Максимальная производительность катализатора составляет 625,1 г/л.кат.час. по бутиронитрилу.

Список литературы:

1. Мурадов К.М., Файзуллаев Н.И. . Оптимизация процесса синтеза алифатических нитрилов. Химическая промышленность. Россия 2003г №3 с.3-9.
2. Мурадов К.М., Клигер Г.А., Юсупов Д.Ю. Кинетика и механизм цианирования ароматических спиртов. Нефтехимия, 1999, том 39, № 6, с.451- 455.
3. Закиров Н.С., Абдурахманов Э.А., Мурадов К.М. , Башкиров, А.Н., Клигер Г.А. Катализатор для получения нитрилов. АС СССР, N 1110482 от 06.07.1982. БИ N 32 1982

**ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
АКТИВНОСТИ СОРБЕНТОВ ПРИ ОЧИСТКЕ И ОСВЕЩЕНИИ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО
АМИНОВОГО РАСТВОРА**

Шерматов Бобомирза Эшбаевич

канд. тех. наук, ст. науч. сотр.,
Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. А. Султанова (УзКФИТИ),
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: babamurza.shermatov@ent-en.com

Мансурова Малохат Сагдуллаевна

канд. хим. наук, ст. науч. сотр.,
Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. А. Султанова (УзКФИТИ),
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Ялгашев Элмурод Яахшибаевич

стажер-исследователь,
Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. А. Султанова (УзКФИТИ),
Республика Узбекистан, г. Ташкент.
E-mail: chemyalgashev@mail.ru

Курбанов Элмурод Нарзуллаевич

гл. инженер ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод»,
Республика Узбекистан, г. Мубарек
E-mail: tsmgpz@mail.ru

Исмамов Дилмурат Нуруллаевич

д-р тех наук, профессор,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент.
E-mail: dilmurod.1958@mail.ru

**EXPERIMENTAL INDUSTRIAL INSTALLATION FOR DETERMINATION
OF THE ACTIVITY OF SORBENTS WHEN CLEANING AND LIGHTING
THE REGENERATED AMINUM SOLUTION**

Shermatov Bobomirza Eshbaevich

Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher,
Uzbek scientific-research chemical-pharmaceutical Institute named after A. Sultanov (UzKFITI),
The Republic of Uzbekistan, Tashkent

Mansurova Malohat Sagdullaevna

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher,
Uzbek scientific-research chemical-pharmaceutical Institute named after A. Sultanov (UzKFITI),
The Republic of Uzbekistan, Tashkent

Yalgashev Elmurod Jaahshibaevich

Trainee researcher,
Uzbek scientific-research chemical-pharmaceutical Institute named after A. Sultanov (UzKFITI),
The Republic of Uzbekistan, Tashkent

Kurbanov Elmurod Narzullaevich

Chief Engineer of Mubarek Gas Processing Plant LLC,
The Republic of Uzbekistan, Mubarek.

*Ismatov Dilmurat Nurullaevich**Doctor of Technical Sciences, Professor,
Tashkent Chemical Technology Institute,
The Republic of Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Разработанная опытно-промышленная установка позволяет определить активности активированных углей в промышленных условиях при очистке и осветлении регенерированных аминовых растворов.

ABSTRACT

The developed pilot plant allows determining the activity of activated carbons in industrial conditions during the cleaning and clarification of the regenerated amine solutions.

Ключевые слова: сорбент, активированный уголь, активность, испытание, степень очистки амина, технология, температура, линейная скорость, опытно-промышленная установка, производство.

Keywords: sorbent, activated charcoal, activity, testing, degree of amine cleaning, technology, temperature, linear speed, experimental plant, production.

Для разделения и очистки газов, рекуперации летучих органических растворителей и осветления растворов могут быть использованы различные микропористые сорбенты – силикагель, природные и синтетические цеолиты, алюмогели, пористые стекла, иониты, активированные угли. Однако, только активные угли в полной мере отвечают требованию предъявляемым к твердому поглотителю [1,2], т. е. обладают большой сорбционной способностью и селективностью, высокой механической прочностью и регенерированной способностью, а также низкой стоимостью.

На предприятиях газоперерабатывающей отрасли, таких как ООО «Шуртаннефтегаз», ООО «Мубарекский ГПЗ» и Шуртанский газохимический комплекс на установках аминовой сероочистки используют активированные угли различных марок, закупаемых из России, Франции, Китая и др. Данная технология имеет существенный недостаток, связанный с вспениванием абсорбента, который связан с накоплением в растворах смолообразных веществ и побочных продуктов реакции аминов [3, 4, 5].

Борьба с пенообразованием ведется с помощью специальных добавок для гашения пены с применением ингибиторов или путем пропускания через фильтр, заполненный активированным углем. После внедрения адсорбционной очистки части циркулирующего раствора от примесей пенообразование в адсорберах уменьшалось в 20-30 раз [6].

До настоящего времени в литературных источниках не освещены следующие вопросы:

- основные требования к активированным углям, применяемые для очистки отработанного амина;
- степень эффективности очистки, применяемых активированных углей при очистке амина;
- оптимальные технологические параметры процесса фильтрации на активированных углях, такие как линейная скорость, время контакта и т. д.;
- природа и количество соединений, вызывающие вспенивание амина.

Исследование степени очистки аминового раствора на различных углях в лабораторных условиях проводится в стационарном режиме, где не учитывается влияние температуры раствора, давление системы и линейная скорость, проходящего раствора на сорбционную активность угля.

Из-за отсутствия пилотной или опытно-промышленной установки, поставщики не могли оценить качество синтезированных образцов или предлагаемых активированных углей при очистке и осветлении аминовых растворов в промышленных условиях.

В связи с этим в данной работе приведены технологические схемы и принцип работы опытно-промышленной установки, а также определения активности сорбентов при очистке и осветлении регенерированного аминового раствора.

Фильтрация раствора амина в промышленных условиях проводится индивидуально для каждого блока сероочистки по одному фильтру на блок.

Часть раствора в количестве 10% от циркулирующего раствора (20-40 м³/ч) подается из емкости регенерируемого раствора на всасывание насоса фильтрации. Насосом раствор регенерируемого амина подается в фильтр заполненный активированным углем. Пройдя очистку в через слой активированного угля, раствор поступает в трубопровод отвода фильтрата, снабженный смотровым фонарем, а затем в емкость. Для отбора раствора на анализ до и после фильтрата установлены пробоотборники. При малоэффективной работе фильтра производится регенерация активированного угля паром, в случае неэффективности регенерации – замена угля свежим. Учитывая технологические параметры процесса аминовой очистки на промышленных угольных фильтрах, рассчитаны оптимальные технологические параметры фильтра опытно-промышленной установки, которые приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Технологические параметры процесса аминовой очистки на угольных фильтрах промышленных и опытно-промышленных установках

№ п/п	Наименование параметров	Единица измерения	
		Фильтр-промышленной установки	Фильтр-опытно-промышленной установки
1.	Диаметр фильтра, м	1,95	0,042
2.	Поверхность фильтра, м ²	2,98	0,00138
3.	Высота слоя угля, м	2,73	2,89
4.	Объем фильтра, м ³	8,135	0,004
5.	Объем угля, м ³	8,1	0,0037
6.	Масса угля, кг	4470,0	2,2
7.	Объемная скорость, час ⁻¹	2,46-4,93	2,48-5,03
8.	Линейная скорость, м/с	0,00186-0,00373	0,00185-0,00375
9.	Время прохождения амина, мин	12,2-24,5	12,8-26,0
10.	Скорость фильтрования, л/м ² мин	111,8-223,7	110,9-224,6
11.	Объем амина проходящий через фильтр, м ³ /час	20 - 40	0,00919-0,0186

Рассчитанные параметры опытно-промышленной установки совпадают с данными промышленной установки, а именно объемной скоростью, линейная скорость, время прохождения амина и скорость фильтрования.

На основании выполненных расчетов и технологических параметров процесса была разработана технологическая схема опытно-промышленной установки, которая изготовлена и смонтирована на ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» и ООО «Шуртаннефтегаз» для определения активности активированных углей при очистке аминовых растворов. Схема опытно-промышленной установки приведена на рис. 1.

После монтажа установки, верхние соединения фланца реакторов снимают (поз. 1,2,3,4), а затем в реакторы загружают определенный объем углей. Например: в реактор (поз. 5,6) загружают промышленный уголь АГ-3 в объеме 3,7 литра, а в реактор (поз. 7,8) закупаемый или предлагаемый уголь в таком же объеме 3,7 литра.

После загрузки реакторов с активированным углем фланцы закрывают герметично.

Степень очистки или осветляющую способность активированных углей определяли путем пропускания через слой угля определенный объем регенерированного аминового раствора в течение одинакового времени.

Путем открывания крана (поз. 9) пропускаем регенерированный аминовый раствор в систему. Регенерированный раствор амина, с температурой 70-80°C и давлением 2-6 кгс/см², проходит через фильтр (поз. 10), где очищается от посторонних примесей (от продуктов коррозии, механических примесей и т. д.).

Очищенный от посторонних примесей регенерированный аминовый раствор, путем открывания кранов (поз. 11, 12 и 13, 14), под давлением поступает в реакторы (поз.5,6 и поз. 7,8).

Регенерированный раствор амина, проходя через слой угля, осветляется, очищается от смолистых и коррозийных веществ, далее через кран (поз. 15,16 и поз. 17,18) поступает в емкость – сборник.

Рисунок 1. Пилотная установка для определения активности углей при очистке регенерированного аминного раствора

Давление входящего аминного раствора в систему и исходящего контролируются манометрами соответственно (поз. 19, 20, 21, 22). Открыванием кранов (поз. 15, 16 и поз. 17, 18), можно регулировать скорость проходящего аминного раствора через слой угля.

Динамика очистки регенерированного амина на активированных углях изучается измерением оптической плотности исходного и очищенного аминного раствора. Оптическая плотность раствора до и после очистки аминного раствора измеряется на приборе ФЭК-3 в следующих условиях: длина волны – 400 нм; чувствительность – 2. Оптическая плотность исходного сырья измеряется отбором проб через кран (поз. 23), а очищенного раствора амина – отбором проб через краны (поз. 15, 16 и поз. 17, 18).

Данная установка также позволяет изучить влияние линейной скорости проходящего амина и высоту слоя угля на степень очистки регенерированного амина.

Проведена загрузка опытной партии угольно-минерального сорбента (УМС) разработанный Уз-КФИТИ в объем 3,7 литра и промышленный образец активированного угля марки НХ-30 в объеме 3,7 литра на адсорбционные колонки опытно-промышленной установки.

Для отработки технологических режимов работы установки и изучения динамики очистки метилдиэтанолamina (МДЭА) пропускали через активированный уголь регенерированный раствор (МДЭА) со скоростью расхода 9,0-10,0 литр в час, который соответствует объемной скорости промышленной установки, где она составляет 2,45-2,48 час⁻¹. Давление и температуру поддерживали одинаковые условия на обеих установках, т. е. температуру 50-60°C, а давление 2,5-2,6 кг/см².

Результаты по динамике очистки МДЭА на угольно-минеральном сорбенте (УМС) и НХ-30 приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Динамика очистки МДЭА

№	Уголь	Оптическая плотность МДЭА, у.е. через (час)						
		1,0	2,0	4	12	24	36	72
1.	УМС	0,005	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006
2.	НХ-30	0,005	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006

Оптическая плотность исходного регенерированного МДЭА – 0,015 у.е.

Степень осветление регенерированного раствора МДЭА на обоих углях в течение 72 час составляет 60 – 66,7%.

Аналогичная работа проведена загрузкой опытной партии угольно-минерального сорбента (УМС) в объеме 3,7 литра и промышленный образец активированного угля марки АГ-3 в объеме 3,7 литра на адсорбционные колонки опытно-промышленной установки ООО «Шуртаннефтегаз» при очистке регенерированного раствора диэтанолamina (ДЭА).

Для отработки технологических режимов работы установки и изучения динамики очистки ДЭА пропускали через активированный уголь регенерированный раствор диэтанолamina (ДЭА) со скоростью расхода 9,0-10,0 литр в час, который соответствует объемной скорости промышленной установки, где она составляет 2,4-2,48 час⁻¹. Давление и температуру поддерживали одинаковые условия на обеих

установках, т. е. температуру 50-60°C, а давление 3,5-3,6 кг/см².

Начальная оптическая плотность раствора ДЭА составляла 0,29 условных единиц (у.е.). После 72 часа опыта оптическая плотность очищенного ДЭА на обоих углях составляла в пределах 0,12-0,13 у.е. Это показывает, что степень очистки регенерированного раствора ДЭА на активированных углях марок УМС и АГ-3 составляет в пределах 55-57 %.

Полученные результаты показывает, что разработанная опытно-промышленная установка позволяет определить активированных углей в промышленных условиях при очистке регенерированных аминовых растворов, где учитывается влияние температуры раствора, давление системы и линейная скорость, проходящего раствора на сорбционную активность угля.

В данной установке можно определить времени регенерации или замены активированного угля.

Список литературы:

1. Кельцев Н.В. Основа адсорбционной техники. М.; Химия, 1984. -С. 75-150.
2. Дубинин М.М., Плаченев Т.Г. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. М.; Наука, 1985. -С. 150-160.
3. Richarol Pauley С. Лицом к фактам вспенивания аминов. Фильтрация. Chemical Engineering Progress, July, 1991, P.1-12.
4. Агаев Г.А. Борьба с пенообразованием в процессе аминовой очистки природного газа. М.; ВНИПЭГазпром. 1979. -С.33.
5. Жданова Н.В., Халиф А.Л. Осушка углеводородных газов. М.; Химия, 1984. -С.189.
6. Суетин Ю.И., Досумова Э.А., Прокопенко В.С. Подготовка и переработка газа и газового конденсата. М.; ВНИИЭГазпром. 1981. №5, -С.17-21.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

СИНТЕЗ МОНОМЕРНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

*Таджиева Шахноза Абдувалиевна**базовый докторант,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: tshah84@mail.ru**Максумова Ойтура Ситдиқовна**д-р хим. наук, профессор,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: omaksumovas@mail.ru*

SYNTHESIS OF MONOMERIC QUATERNARY AMMONIUM SALTS

*Tadjieva Shaxnoza Abduvalievna**PhD student, Tashkent Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent**Maksumova Oytura Sitdikovna**Doctor of Chemical Sciences, Professor, Tashkent Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В данной статье приводятся результаты синтеза водорастворимых мономеров - N,N-диаллилбензотриазолийбромида и N,N'-диаллилбензоимидазолийбромида, содержащих четвертичные атомы азота, с использованием реакции алкилирования. Синтез указанных мономеров осуществляли путем взаимодействия бензотриазола и бензимидазола с аллилбромидом при температуре 50-60 °C в среде органических растворителей. В качестве органических растворителей использованы ацетон, этанол, толуол. Структура синтезированных соединений подтверждена ИК-спектральным анализом и определены их физико-химические показатели.

ABSTRACT

This article gives the results of synthesis of water-soluble monomers - N, N-diallylbenzotriazolium bromide and N, N'-diallylbenzimidazolium bromide containing quaternary nitrogen atoms using alkylation reaction. Synthesis of these monomers was carried out by reacting benzotriazole and benzimidazole with allyl bromide at 50-60 °C in organic solvent medium. Acetone, ethanol and toluene are used as organic solvents. Structure of synthesized compounds is confirmed by IR-spectral analysis and their physical and chemical indices are determined.

Ключевые слова: аллил бромид, бензотриазол, бензимидазол диаллильная соль, четвертичный азот.

Keywords: allyl bromide, benzotriazole, benzimidazole, diallyl salt, quaternary nitrogen

Введение

Интерес исследователей к химии азотсодержащих гетероциклических соединений обусловлен их высокой биологической активностью и другими практически полезными свойствами, благодаря которым эти вещества используют при создании фармацевтических и медицинских препаратов широкого спектра действия, ингибиторов коррозии, автомобильных антифризов и т. д. Одним из перспективных классов катионных мономерных четвертичных солей являются вещества, полученные на основе

взаимодействия аллилгалогенидов с различными азотсодержащими соединениями. Известно, что наличие атома азота обуславливает возможность использования их в качестве светостабилизаторов, пластификаторов, флокулянтов, структураторов почв и др.

Развитие различных отраслей промышленности выдвигает перед наукой новые задачи по расширению ассортимента катионных полиэлектролитов, которые обладали бы комплексом ценных свойств.

Поэтому синтез новых мономеров и полимеров, содержащих четвертичные аммониевые группы является весьма актуальной задачей науки и производства [1].

Исследованию реакции получения мономеров, содержащих четвертичные аммониевые группы и их радикальной полимеризации посвящен целый ряд работ [2–5]. В работе изучен способ получения термочувствительных сополимеров на основе поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний-хлорида с N-изопропилакриламидом в среде водно-органических растворителей в присутствии инициаторов различной природы: перекиси водорода, персульфата аммония при температуре 28–50 °C [6]. Для создания новых биоцидных высокомолекулярных соединений авторами исследована сополимеризация диаллилдиметиламмоний хлорида с метакрилатгуанидином [7]. Авторами показано, что данная реакция идет с высокими скоростями и получаются полимерные продукты, обогащенные метакрилатным сомономером.

Как видно, синтез ионогенных мономеров и полимеров на их основе привлекает внимание многих исследователей.

Целью данной работы является синтез новых мономерных четвертичных солей на основе аллилбромид с бензотриазолом и бензимидазолом.

2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы

В качестве объектов исследований выбраны: мономерная четвертичная соль диаллилбензотриазолийбромид и диаллилбензимидазолийбромид. Для выявления оптимальных условий синтеза исследовано влияние температуры, продолжительности реакции и соотношения взаимодействующих реагентов. Исходные реагенты очищали по известным методам [8].

2.2. Синтез диаллильных мономеров

Реакцию образования солей взаимодействием бензотриазола или бензимидазола с аллилбромидом проводились в среде органического растворителя при температуре 50–60 °C в течение 10 часов. После этого растворитель отгоняли при атмосферном давлении и оставляли на три дня при комнатной температуре. При этом образуются игольчатые коричневые кристаллы. Полученные соли перекристаллизовывали из этилового спирта. Вещество получено в виде бесцветных кристаллов, его выход составляет 80–85%. Чистота полученной соли проверена методом ТСХ.

Температуру плавления синтезированных соединений определяли на нагревательном столике

«Boetius» (Германия). Чистоту продуктов контролировали методом тонкослойной хроматографии SilufoUV-254 в системе бензол, метанол 3:1.

ИК-спектры снимали на спектрометре “IRTracer-100” (ShimadzuCORP, Япония, 2017) в комплекте с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НРВО) MIRacle-10 с призмой diamond/ZnSe (спектральный диапазон по шкале волновых чисел 4000–400 см⁻¹; разрешение 4 см⁻¹, чувствительность соотношение сигнал шум-60.000:1; скорость сканирования- 20 спектров в секунду).

3. Результаты и обсуждения

Азотсодержащих гетероциклических соединений - бензотриазола и бензимидазола алкилировали аллилбромидом. Структуру мономерной соли N,N-диаллилбензоимидазолийбромид (1) из бензимидазола и бромистого аллила и соли N,N-диаллилбензотриазолийбромид (2) из бензотриазола и бромистого аллила можно описать представить следующими схемами:

Экспериментально установлено, что синтезированные четвертичные соли хорошо растворяются в воде, этаноле, но не растворяются в толуоле и бензоле.

Физико-химические показатели синтезированных солей представлены в таблице.

Таблица 1.

Физико-химические характеристики солей

№	Формула синтезированных соединений	Брутто формула	Агрегатное состояние	Мол. масс.	Растворяется в	Т _{пл.} , °С
1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2 \text{ Br}$	белые кристаллы	279	этаноле, диэтиловом эфире, диметилформамиде	140-145
2	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_3 \text{ Br}$	белые кристаллы	280	этаноле, диэтиловом эфире, диметилформамиде	110-115

Структура синтезированных мономеров доказана методами ИК-спектральными исследованиями (рис.1,2). В ИК-спектре полученного продукта - N,N-диаллилбензоимидазолил бромида (ДАБИБ) имеются полосы поглощения N-H-групп в области 3406 см^{-1} ; характерные полосы валентных колебаний аллильной группы находятся при 3026 см^{-1} , валентные колебания $-\text{C}=\text{C}-$ связи находятся в области 1610 см^{-1} (рис.1).

В ИК-спектре N,N-диаллилбензотриазолилбромида (ДАБТБ) имеются полосы поглощения N-H-групп в области 3406 см^{-1} ; валентных колебаний аллильной группы $-\text{C}=\text{C}-$ связи находятся в области 1612 см^{-1} , валентные колебания ароматического кольца находятся в области 1556 см^{-1} что указывает образование диаллильной четвертичной соли (рис.2).

Рисунок 1. ИК-спектр диаллильной мономерной соли ДАБИБ

Рисунок 2. ИК-спектр диаллильной мономерной соли ДАБТБ

Далее проведены термоаналитические исследования синтезированной ДАБТБ соли (рис.3).

Рисунок 3. Термограмма синтезированной ДАБТБ соли

Рисунок 4. Термограмма синтезированной ДАБТБ соли

Как видно из термограммы, ДАБИБ образец в температурном интервале 40-70°C претерпевает потерю массы $\Delta m=13.6\%$, что возможно связано с потерей молекулы растворителя. (Эндотермический пик при $T=52.4^\circ\text{C}$ энтальпия $\Delta Q=-186.2 \text{ J/g}$.) При дальнейшем нагреве потери массы не наблюдалось, но при 170°C наблюдается эндотермический пик $\Delta Q=-70.27 \text{ J/g}$ что соответствует температуре плавления соединения. Характер пика говорит об кристаллическом состоянии вещества. Дальнейший нагрев приводит к разложению вещества, которое наступает при 237.5°C . Потеря массы при этом составляет $\Delta m=59.6\%$

ДАБТБ образец в температурном интервале 30-250°C претерпевает потерю массы в два этапа. Первый этап $\Delta m=20.4\%$, что возможно также связано с потерей молекул растворителя. Наблюдаются два

эндотермических пика при $T=58.5^\circ\text{C}$ и 83.9°C (общая энтальпия $\Delta Q=-456.8 \text{ J/g}$.) Второй этап потери массы идет в диапазоне 150-210°C потеря массы составляет $\Delta m=-11.03\%$.

Вывод

Таким образом, в результате исследования впервые синтезированы диаллиловые четвертичные аммониевые соли. Наличие в составе аллиловых двойных связей определяет возможность проведения реакций полимеризации и сополимеризации, а также дальнейшей структурной модификации синтезированных соединений для придания новых свойств.

Структура и термостабильность синтезированных диаллильных мономеров идентифицирована ИК-спектроскопией и термоаналитическим анализом.

Список литературы:

1. Евдокимова М.В., Подковырина Т.А. Синтез полиэлектролитов на основе смешанного ангидрида акриловой и хлоруксусной кислот //Актуальные проблемы экологии, биологии и химии: материалы Республиканской научно- практической конференции /МарГУ. Йошкар-Ола, 2013. Вып. 4. –С. 130–133.
2. Топчиев Д.А., Малкандуев Ю.А. Катионные полиэлектролиты ряда поли-N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний галогенидов: особенности процессов образования, свойства и применения. Нальчик, 1997. –С. 240.
3. Джалилов А.Т., Малкандуев Ю.А., Микитаев А.К. Синтез и свойства реакционноактивных полимеров. М.: «Изд-во РХТУ им. Д.И.Менделеева», 2011. –282 с.
4. Максумова А.С. Водорастворимые полимеры и сополимеры на основе диметиламиноэтилметакрилата с галлоидными аллилами //Вестник ГулГУ, 2004. –№ 1.–С.14-17.
5. Курбатова М.В., Подковырина Т.А. Полимеризация четвертичных аммониевых солей на основе бромистого аллила //Актуальные проблемы экологии, биологии и химии:материалы конференции по итогам НИР за 2010 г. / МарГУ.Йошкар-Ола, 2011. –С. 90–92.
6. Соловьева О.М., Клязина О.Б., Мурзабекова Т.Г., Топчиев Д.А. Радикальная блок-сополимеризация с участием четвертичных диаллильных аммониевых солей. Тезисы докладов 2-го Всероссийского Каргинского симпозиума «Химия и физика полимеров в начале XXI века». Черноголовка, 2000. –Ч. 2. –С. 24.
7. Н.А. Сивов, А.И. Мартыненко, Е.Ю. Кабанова, Н.И. Попова, С.Ю. Хаширова, Ю.А. Малкандуев. Соплимеризация диаллил диметил-аммонийхлорида и метакрилатгуанидина на глубоких степенях превращения // Известия ВУЗов. Северо Кавказский регион. Естественные науки, 2006. –№ 3. –С.33-36.
8. Г.Б. Володина, И.В. Якунина. Лабораторный практикум по органической химии. Тамбов: Изд-во Тамб. Гос. Техн. Ун-та, 2004. – 80 с.

СИНТЕЗ АМИДОВ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Юсупов Алишер Бердияр угли

докторант,
Самаркандский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Самарканд
E-mail: ayusupov.chem@gmail.com

Алимова Мунаввар

канд. хим. наук, доцент,
Самаркандский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Самарканд
E-mail: malimova@samdu.uz

SYNTHESIS OF AMIDES HETEROCYCLIC ACIDS

Yusupov Alisher

doctoral student Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand

Alimova Munavvar

Candidate of Chemical Sciences, associate professor,
Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand

АННОТАЦИЯ

В данной работе изучены реакции конденсации не активированных карбоксильных групп гетероциклических кислот с гомовератриламином, которые можно проводить при повышенной температуре без использования растворителя и катализатора. Впервые были проведены реакции конденсации гомовератриламина с гетероциклическими кислотами и синтезированы соответствующие амиды. В результате синтезировано 4 новых амида на основе гетероциклических кислот. Химическая структура амидов определялась с помощью ИК и ПМР спектроскопии.

ABSTRACT

In this work study the condensation reactions of unactivated heterocyclic acids with homoveratrylamine can be performed in solvent-less high temperature in the absence of catalyst. For the first time, condensation reactions of homoveratrylamine with heterocyclic acids were carried out and the corresponding amides were synthesized. As a result, 4 new amides based on heterocyclic acids were synthesized. The chemical structure of amides was determined using IR and PMR spectroscopy.

Ключевые слова: гомовератриламин, имидазол, гетероциклический амид, конденсация, тонкослойная хроматография, ЯМР-спектроскопия.

Keywords: homoveratrylamine, imidazole, heterocyclic amid, condensation, think layer chromatography, NMR-spectroscopy.

Азот, кислород и серу содержащие гетероциклические кислоты и их производные входят в состав многих лекарственных средств. Амиды являются одними из важнейших азот содержащих соединений в фармакохимии [20].

Действительно, 25% всех синтетических фармацевтических препаратов, используемых в мире, содержат хотя бы одну амидную связь. Амиды также важны в синтетической органической химии и являются частью многих биологически активных молекул. Амиды обладают широким спектром фармакологической активности, включая противовоспалительное [2], антибактериальное [9],

антипаразитарное [18], противораковое [17], противовирусное и антигипогликемическое [13].

Карбоновые кислоты, сложные эфиры, альдегиды, спирты, нитрилы и оксиды могут быть использованы в качестве исходных материалов для синтеза амидов. Одним из эффективных методов синтеза амидов является конденсация карбоновых кислот с аминами. Хотя реакции с участием галогенангидридов протекают в гораздо более мягких условиях, сами галогениды очень чувствительны к влаге, и разрушение при длительном их хранении может вызывать неудобства при синтезе. Когда соединения бора используются в качестве катализаторов в синтезе амидов в присутствии карбоновой кислоты и

аминов, реакции протекают в гораздо более мягких условиях, но это требует дополнительных реагентов и занимает много времени [12, 4, 14, 16, 8].

Прямое амидирование карбоновых кислот с аминами происходит при высоких температурах ($>160^{\circ}\text{C}$). В этом процессе взаимодействие кислоты и амина первоначально образует соль, а амиды получают при последующем интенсивном нагревании солей [5, 10, 19]. В этом случае реакцию проводят в одну стадию без дополнительных реагентов.

Имидазольные кольца часто встречаются в форме конденсированных продуктов (бензимидазол, имидазоизохинолин) и являются одними из важнейших строительных блоков живой природы.

Исследования показали, что амиды, содержащие фрагменты имидазола, обладают противовоспалительной [1], противогрибковой [3] и противоопухолевой активностью [11]. Присутствие ингибиторов гистамина и рекомендуемых агентов для лечения сахарного диабета среди соединений, содержащих имидазольное кольцо [15], стимулирует дальнейшие исследования этих соединений.

Цель исследования заключается в синтезе активных соединений путем объединения различных функциональных групп или фрагментов. Поэтому модификация имидазольных колец и синтез новых соединений на их основе является одной из актуальных задач химии гетероциклических соединений.

Обсуждения результатов

В настоящее время существует несколько методов синтеза амидов. Способы, которые не требуют дополнительных реагентов или стадий, имеют особое преимущество. Хотя для синтеза амидов гетероциклической кислоты требуются особые методы в соответствии с гетероциклической структурой [6, 7], мы использовали одинаковые условия реакции при синтезе различных амидов из имидазол и бензоксотиазол содержащих кислот.

Реакции с одноосновными кислотами проводились по следующей схеме:

Строение синтезированных веществ изучили методами ИК- и ЯМР спектроскопии. В ИК-спектре амидов присутствовали интенсивные полосы поглощения амидных карбониллов от 1632 до 1655 см^{-1} , Ar-CH $2930\text{--}2938\text{ см}^{-1}$ и NH-групп $3249\text{--}3432\text{ см}^{-1}$. В ИК-спектре амида **3d** наблюдалась также полоса C=S группы при 1773 см^{-1} . В ЯМР ^1H спектре сигналы ароматических протонов β -фенилэтиламина проявляются при $6,56\text{--}6,73$ м.д., а ароматическим области протоны гетероцикла наблюдались при $6,83\text{--}7,5$ м.д. Сигналы $-\text{CH}_2$ -группы обнаружены при $2,59\text{--}3,37$ м.д., в виде квартета и триплета. Протоны 3-(2-тиоксобензо[d]-оксазол-3 (2H)-пропановой кислоты в ароматическом кольце в следующих полях: $7,22$ д, $J = 7,3, 7,26$ дт, $J = 4,4, 7,7, 7,30$ дд, $J = 2,6, 4$ и $7,35$ д, $J = 7,3$ наблюдаются в форме дублета, дублета-дублета и дублета-триплета.

Экспериментальная часть

ИК-спектр снимали на приборе FTIR system 2000 (Perkin-Elmer) в таблетке KBr. Спектры ЯМР регистрировали с использованием UNITY-400+Varian (400 МГц) (растворители CDCl_3 и DMCO-d_6 , внутренний стандарт GMDS). Идентификацию веществ проводили методом тонкослойной хроматографии с использованием пластин LS 5/40 (Чехословакия).

В качестве системы растворителя использовали смеси хлороформ-метанол в соотношениях 8:1 (система 1) и 12:1 (система 2). Пластины наблюдали в CAMAG UV-254/366. Температуру плавления всех синтезированных веществ измеряли с помощью STUART SMP10.

В 5 мл метанола гомоватриламид и кислоты растворяли в мольном соотношении 1:1, соответственно. Затем нагревали смесь при 178°C в течение 2-4 часов. После этого реакционную смесь растворяли в 50 мл хлороформа. Хлороформный раствор сначала промывали 10%-ном раствором HCl , а затем - дистиллированной водой до нейтральной среды. После этого хлороформный раствор промыли 10%-ном раствором NaOH , и водой до нейтральной среды. Полученный хлороформный раствор сушили над Na_2SO_4 и упаривали. Остаток кристаллизовали из ацетона.

N-[2-(3,4-диметокси-фенил)-этил]-3-имидазол-1-ил-пропионамид (3a), $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$. Получено 0.88 г (0.00486 мол) гомоватриламид и 0.6 г (0.004286) 3(1H-имидазол-1-ил) пропионовая кислота. Выход реакции составляет 54% (0.7 г), R_f 0.5 (система 1). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3255 (NH), 2938 (Ar-CH), 1651 (N-C=O). ЯМР ^1H -спектр (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., J/Hz): 2.48 (2H, т, $J=6.5$; H-2'); 2.63

(2H, т, J=7.2; H-α) 3.37 (2H, кв, J=7.1; H-β); 4.18 (2H, т, J=6.5; H-3'); 3.75 (3H, с, OCH₃); 3.76 (3H, с, OCH₃); 6.57 (1H, дд, J=2.0; 8.0, H-6); 6.83 (1H, с, H-4'); 6.86 (1H, с, H-5'); 6.91 (1H, т, J=5.1, NH); 7.24 (1H, с, H-6'); 6.60 (1H, д, J=2, H-2); 6.69 (1H, д, J=8.0; H-5).

N-[2-(3,4-диметокси-фенил)-этил]-3-имидазол-1-ил-бутирамид (3b), C₁₇H₂₃N₃O₃. Получено 0.35 г (0.0019 моль) гомовератриламид и 0.2 г (0.0013 моль) 3(1H-имидазол-1-ил) масляная кислота. Выход 62% (0.255 г), R_f 0.6 (система 2). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3256 (NH), 2936 (Ar-CH), 1655 (N-C=O). Спектр ЯМР ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ, м.д., J/Hz): 1.46 (3H, д, J=6.9; CH₃ - 3'); 2.47 (2H, д, J=7.0 H₂ - 2'); 2.59 (2H, т; H - α); 3.34 (2H, т; CH₂ -β); 3.78 (6H, с, 2OCH₃); 4.70 (1H, т, H - 3'); 6.04 (1H, уш.т, NH); 6.56 (1H, дд, J=2.0, 8.0; H - 6); 6.59 (1H, д, J=2.0, H-2); 6.71 (1H, д, J=8.1; H - 5); 6.87 (1H, уш.с; H - 4'); 6.94 (1H, уш.с, H-5'); 7.50 (1H, уш.с, H-6').

N-[2-(3,4-диметокси-фенил)-этил]-3-(2-метил-имидазол-1-ил)-бутирамид (3с), C₁₈H₂₅N₃O₃. Получено 0.53 г (0.0029 моль) гомовератриламид и 0.4 г (0.0024 моль) 3(2-метил-1H-имидазол-1-ил) масляная кислота. Выход 58% (0.45 г), R_f 0.7 (система 1). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3249 (NH), 2936 (Ar-CH), 1655 (N-C=O). Спектр ЯМР ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ, м.д., J/Hz): 1.38 (3H, д, J=6.9; CH₃ - 3'); 2.35 (3H, с; CH₃-6'); 2.44 (2H, т; CH₂- 2'); 2.59 (2H, т; CH₂-α); 3.33 (3H, J=6.0; 7.0, CH₂- β); 3.75 (3H, с, -OCH₃); 3.83 (3H, с, -

OCH₃); 4.66 (1H, т; H - 3'); 5.61 (1H, NH); 6.56 (1H, дд, J=2.0, 8.0; H-6); 6.60 (1H, д, J=2.0; H-2); 6.72 (1H, д, J=8.0, H-5); 6.79 (1H, д, J=1.0, H-4'); 6.87 (1H, уш.с, H-5').

N-(3,4-диметоксифенилэтил)-3-(2-тиоксо-2,3-дигидробензофуран-3-ил) пропанамид (3d), C₂₀H₂₂N₂O₄S. Получено 0.41 г (0.00226 моль) гомовератриламид и 0.5 г (0.00226 моль) кислота. Выход 70% (0.6 г), т.пл. 149-151°C (ацетон), R_f 0.87 (система 1). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3432, 3309 (NH, N), 2930 (Ar-CH), 1773 (C=S), 1632 (N-C=O). Спектр ЯМР ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ, м.д., J/Hz): 2.54 (2H, т; J=7; CH₂-1'); 4.46 (2H, т; J=6.4; CH₂- 2'); 2.74 (2H, т; J=6.4; CH₂-α); 3.36 (2H, кв, J=6.7; CH₂-β); 3.81 (3H, с, -OCH₃); 3.82 (3H, с, -OCH₃); 5.54 (1H, с, NH); 6.57 (1H, с, H-2); 6.73 (1H, д, J=8.0, H-5); 6.52 (1H, д, J=1.2; H-6); 7.26 (1H, дт; J=4.4, 7.7; H-1'); 7.30 (1H, дд, J=2.6, 4; H-2'); 7.22 (1H, д, J=7.3; H-3'), 7.35 (1H, д, J=7.3; H-4').

Вывод. Получено 4 новых гетероциклических амидов кислот с выходами 54-70%. Синтез амидов проводился с использованием обычных методов. Чистота синтезированных соединений проверена методом тонкослойной хроматографии. Определены физические константы (выход, температура плавления, состав и цвет) синтезированных продуктов. Строение полученных веществ подтверждено данными ЯМР ¹H и ИК спектрами.

Список литературы:

- Albrecht W., Unger A., Bauer S.M., & Laufer S.A. Discovery of N-{4-[5-(4-Fluorophenyl)-3-methyl-2-methylsulfonyl-3 H-imidazol-4-yl]-pyridin-2-yl}-acetamide (CBS-3595), a Dual p38α MAPK/PDE-4 Inhibitor with Activity against TNFα-Related Diseases. – 2017
- Chandrika P.M., Yakaiah T., Rao, A.R. R., Narsaiah B., Reddy N.C., Sridhar V., & Rao J.V. Synthesis of novel 4, 6-disubstituted quinazoline derivatives, their anti-inflammatory and anti-cancer activity (cytotoxic) against U937 leukemia cell lines // European journal of medicinal chemistry. – 2008. – Т. 43. – №. 4. – С. 846-852.
- Friggeri L., Hargrove T.Y., Wawrzak Z., Blobaum A.L., Rachakonda G. Sterol 14α-Demethylase Structure-Based Design of VNI ((R)-N-(1-(2, 4-Dichlorophenyl)-2-(1 H-imidazol-1-yl) ethyl)-4-(5-phenyl-1, 3, 4-oxadiazol-2-yl) benzamide)) Derivatives to Target Fungal Infections: Synthesis, Biological Evaluation, and Crystallographic Analysis //Journal of medicinal chemistry. – 2018. – Т. 61. – №. 13. – С. 5679-5691.
- Gernigon N., Al-Zoubi R.M., Hall D.G. Direct amidation of carboxylic acids catalyzed by ortho-iodo arylboronic acids: Catalyst optimization, scope, and preliminary mechanistic study supporting a peculiar halogen acceleration effect //The Journal of organic chemistry. – 2012. – Т. 77. – №. 19. – С. 8386-8400.
- Goossen L.J., Ohlmann D.M., Lange P.P. The thermal amidation of carboxylic acids revisited //Synthesis. – 2009. – Т. 2009. – №. 01. – С. 160-164.
- Heterocyclic amides // Патент США №5521179, 28.05.1996/ Bernstein P.R. et al.
- Heterocyclic amides, a process for their preparation, compositions comprising them and their use // Патент США №7332509 B2, 19.02.2008/ Schaper W. et al.
- Huang Z., Reilly J.E., Buckle R.N. An efficient synthesis of amides and esters via triacyloxyboranes //Synlett. – 2007. – Т. 2007. – №. 07. – С. 1026-1030.
- Kohli D., Hashim S.R., Vishal S., Sharma M., & Singh A.K. Synthesis and antibacterial activity of quinazolinone derivatives. *Int J Pharm Pharm Sci* 1: 2009. – С. 163-69.
- Lanigan R.M., Starkov P., Sheppard T.D. Direct synthesis of amides from carboxylic acids and amines using B (OCH₂CF₃)₃ //The Journal of organic chemistry. – 2013. – Т. 78. – №. 9. – С. 4512-4523.

11. Lelais G., Epple, R., Marsilje, T.H., Long, Y.O., McNeill, M., Chen, B. Discovery of (R, E)-N-(7-Chloro-1-(1-[4-(dimethylamino) but-2-enoyl] azepan-3-yl)-1 H-benzo [d] imidazol-2-yl)-2-methylisonicotinamide (EGF816), a Novel, Potent, and WT Sparing Covalent Inhibitor of Oncogenic (L858R, ex19del) and Resistant (T790M) EGFR Mutants for the Treatment of EGFR Mutant Non-Small-Cell Lung Cancers //Journal of medicinal chemistry. – 2016. – Т. 59. – №. 14. – С. 6671-6689
12. Mohy El Dine T., Erb, W., Berhault, Y., Rouden, J., & Blanchet, J. Catalytic chemical amide synthesis at room temperature: One more step toward peptide synthesis //The Journal of organic chemistry. – 2015. – Т. 80. – №. 9. – С. 4532-4544.
13. Nikalje A.P. G., Deshpande D., Une H.D. Facile synthesis and in vivo hypoglycemic activity of novel 2, 4-thiazolidinedione derivatives //European Journal of Experimental Biology. – 2012. – Т. 2. – №. 2. – С. 343-353.
14. Orliac A., Gomez Pardo, D., Bombrun, A., & Cossy, J. Xtalfluor-E, an efficient coupling reagent for amidation of carboxylic acids //Organic letters. – 2013. – Т. 15. – №. 4. – С. 902-905.
15. Pfefferkorn J.A., Guzman-Perez A., Litchfield J., Aiello R., Treadway J.L. Discovery of (S)-6-(3-cyclopentyl-2-(4-(trifluoromethyl)-1 H-imidazol-1-yl) propanamido) nicotinic acid as a hepatoselective glucokinase activator clinical candidate for treating type 2 diabetes mellitus //Journal of medicinal chemistry. – 2012. – Т. 55. – №. 3. – С. 1318-1333.
16. Sawant D.N., Bagal D.B., Ogawa S., Selvam K., & Saito S. Diboron-Catalyzed Dehydrative Amidation of Aromatic Carboxylic Acids with Amines //Organic letters. – 2018. – Т. 20. – №. 15. – С. 4397-4400.
17. Sun A., Prussia A., Zhan W., Murray E.E., Doyle J., Cheng L.T., Yoon J.J., Radchenko E.V., Palyulin V.A., Compans R.W., Liotta D.C., Plemper R.K. and Snyder J.P. Nonpeptide inhibitors of measles virus entry// J Med Chem. – 2006.-vol. 49. – P. 5080-92.
18. Tipparaju S.K., Muench S.P., Mui E.J., Ruzheinikov S.N., Lu J.Z. Identification and development of novel inhibitors of Toxoplasma gondii enoyl reductase //Journal of medicinal chemistry. – 2010. – Т. 53. – №. 17. – С. 6287-6300.
19. Tukhtaev D.B., Saidov A.S., Alimova M. Synthesis and Cytotoxicity of N-(3, 4-Dimethoxyphenyl) Ethylamides of N-Benzoyl- α -Amino Acids //Chemistry of Natural Compounds. – 2019. – Т. 55. – №. 4. – С. 700-704.
20. Valeur E., Bradley M. Amide bond formation: beyond the myth of coupling reagents //Chemical Society Reviews. – 2009. – Т. 38. – №. 2. – С. 606-631.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

 КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ИНВАРИОМ МОДЕЛИРОВАНИЕ
 ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ ГИДРОХЛОРИДА
 5,5А,6,7,8,9-ГЕКСАГИДРОПИРИДО[2,1-В]ХИНАЗОЛИН-11-ОНА

Тожибоев Акмалжон Гуломжон угли

канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник,
 Институт Ионно-Плазменных и Лазерных Технологий
 Академии наук Республики Узбекистан,
 Республика Узбекистан, г. Ташкент
 E-mail: a_tojiboev@yahoo.com

Самаров Зариф Улашович

канд. хим. наук, доц. кафедры Органической и биоорганической химии
 Самаркандского государственного университета,
 Республика Узбекистан, г. Самарканд
 E-mail: zarif.samarov.80@mail.ru

 CRYSTAL STRUCTURE AND INVARIOM MODELING ELECTRON DENSITY
 OF 5.5A,6,7,8,9-HEXAHYDROPYRIDO[2,1-B]QUINAZOLIN-11-ONE HYDROCHLORIDE

Tojiboev Akmaljon

PhD, Senior researcher, Institute Ion-plasm and Laser Technologies
 of Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan,
 Uzbekistan, Tashkent

Samarov Zarif

PhD, Docent of Department of Organic and Bioorganic chemistry,
 Samarkand State University,
 Uzbekistan, Samarkand

АННОТАЦИЯ

Структура исследованного соединения, $C_{12}H_{13}N_2O \cdot Cl$, при 100 (2) К имеет ромбическую ($P2_12_12_1$) симметрию. Асимметричная ячейка кристалла состоит из протонированного 2,3-тетраметил-3,4-дигидрохиназолин-4-она, связанного с ионом Cl^- связью донор...акцептор N-H...Cl 3.0321(11) Å. Бензольное и центральное пиримидиновые кольца плоские в пределах $\pm 0,0233$ Å, шестичленный алицикл имеет конформацию полу-кресло. Молекулярную геометрию и распределение электронной плотности исследованного соединения оценивали с использованием моделирования Инвариом.

ABSTRACT

The structure of title compound, $C_{12}H_{13}N_2O \cdot Cl$, at 100(2) K has orthorhombic ($P2_12_12_1$) symmetry. The asymmetric unit of the crystal consist of a protonated 2,3-tetramethylene-3,4-dihydroquinazolin-4-one connected with a Cl^- ion by a donor...acceptor bond N-H...Cl 3.0321(11)Å. The benzene and central pyrimidine rings is planar within ± 0.0233 Å, six-member alicycle has a half-chair conformation. The molecular geometry and the electron density distribution of title compound were evaluated by using Invariom.

Ключевые слова: трициклические производные хиназолин-4-она, рентгеноструктурный анализ монокристаллов, кристаллическая структура, электронная плотность, Инвариом моделирование.

Keywords: tricyclic derivatives of quinazolin-4-one, single-crystal X-ray diffraction, crystal structure, electron density, Invariom modelling.

Введение

Производные 1,2,3,4-тетрагидрохиназолин-4-она представляют вещества, обладающие диуретическим

[1], анальгетическим [2], антигистаминным [3], противовоспалительным [4], седативным, местным анестезирующим, миорелаксантным и желчегонным действием [5].

В молекуле 1,2,3,4-тетрагидрохиназолин-4-онов имеются несколько реакционных центров: атомы азота в положениях 1 и 3, карбонильная группа у C-4, ароматическое кольцо, а также насыщенная –NH–HC< -связь. Наличие их дает возможность проведения реакций с электрофильными и нуклеофильными реагентами по тому или иному реакционному центру [6].

Для понимания биологической активности и потенциальных фармакологических применений исследуемого соединения, обычное (рутинное) определение геометрической структуры соединения недостаточно. Довольно точное знание электронной плотности также имеет первостепенное значение, потому что оно играет ключевую роль в выявлении реакционных центров в процессе целенаправленного синтеза органических соединений.

В соответствии с этим, исследована молекулярная и кристаллическая структура гидрохлорида 5,5a,6,7,8,9-гексагидропиридо[2,1-b]хиназолин-11-она (**1**) и изучена электронная плотность. Химическая схема соединения **1** показана на рисунке 1.

Рисунок 1. Химическая схема синтеза соединения **1**

Экспериментальная часть

Синтез 2,3-тетраметилена 5,5a, 6,7,8,9-гексагидропиридо [2,1-b] хиназолин-11-она (основание). Смесь антралиновой кислоты (3,335 г, 0,024 моль) и -валериолактама (3,6 мл, 0,048 моль) обработали POCl₃ (5,0 мл, 0,54 моль). Полученную смесь кипятили (в пределах 100°C) в течение 2-х часов. После охлаждения до комнатной температуры добавили ледяную воду. Экстрагировали хлороформом (трижды по 30 мл) растворитель отгоняли, перекристаллизовали из подходящего растворителя. Выход 65%. T_{пл.}=98-99°C (из циклогексана), Rf=0.66. По литературным данным T_{пл.}=98-100°C.

Синтез гидрохлорида 5,5a, 6,7,8,9-гексагидропиридо [2,1-b] хиназолин-11-она (1**).** Получен по методу [7] выход 90%, T_{пл.}=137°C (из этанола). По литературным данным T_{пл.}=137°C [7]. Исследуемое соединение **1** перекристаллизовали из этанола. Получены монокристаллы в виде бесцветных призм, пригодные для рентгенодифракционного эксперимента.

Рентгеноструктурный анализ (PCA). Данные рентгеновской дифракции монокристалла получены с использованием монохроматического синхротронного излучения ($\lambda = 0,63583 \text{ \AA}$) в SLS (Swiss Light Source) с детектором GM Pilatus при T=100K. Расшифровка структурных данных было сделано XDS, Kabsch [8].

Программа XD использовалась для сферических и инвариомных полноматричных уточнений наименьших квадратов по F^2 . Использовалась мульт-

типольная модель, сгенерированная программой *IN-VARIOMTOOL* [9]. Инвариом моделирование (*INVARIOM*) [10] было использовано при воспроизведении молекулярной электронной плотности путем суммирования псевдоатомных вкладов. Введение инвариомов улучшает $R(F)$ при использовании той же весовой схемы $\{w=1/[\sigma^2(F_o^2)]\}$, что и при уточнении сферических атомов программой *SHELXL* [11]. Кристаллографические данные представлены в таблице 1. Материалы PCA в виде CIF файла депонированы (№2005509) в Кембриджском центре кристаллоструктурных данных (CCDC) www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Обсуждение результатов

Молекулярная структура. На рисунке 2 показана молекулярная структура соединения **1**. Геометрический анализ связи N(1)=C(2) и C(2)-N(3) пиримидинового кольца показал, что их длина равна 1.3190(12) и 1.3413(13), соответственно. Эти длины связей близки к ранее найденным значениям в гидрохлориде дезоксивацинона - 2,3-триметилена-3,4-дигидрохиназолин-4-оне [12] и в гидрохлориде 2,3-пентаметилена-3,4-дигидрохиназолин-4-он [13] (Таблица 2). Длины связей во фрагменте -N1=C2-N3- непротонированного аналога молекулы [14] для N1=C2 1.296(9) и для C2-N3 1.389(8). Это указывает на sp^2 -гибридизацию атомов N1, N3 и участие одиночной электронной пары атомов азота в сопряжении. В структуре **1** бензольное и центральное пиримидиновые кольца плоские в пределах $\pm 0.0233 \text{ \AA}$, шестичленный алицикл имеет конформацию полукресло.

Таблица 1.

**Кристаллографические характеристики, данные рентгеноструктурного эксперимента
и результаты уточнения для кристаллической структуры 1**

<i>Кристаллические данные</i>	
Эмпирическая формула: $C_{12}H_{13}N_2O \cdot Cl$	$Z=4$
Весовая формула: $M_r=236.69$	$F(000)=496$
Температура: 100 К	$D_x = 1.428 \text{ Mg} \cdot \text{cm}^{-3}$
Кристаллическая система: Ромбическая	$\mu = 0.24 \text{ mm}^{-1}$
Пространственная группа: $P2_12_12_1$	Синхротронное излучение, $\lambda = 0.63583 \text{ \AA}$
$a=5.817(1) \text{ \AA}$, $b=11.008(13) \text{ \AA}$, $c=17.196(16) \text{ \AA}$	Размер: $0.02 \times 0.02 \times 0.01 \text{ mm}^3$
Объем: $V = 1101.1(3) \text{ \AA}^3$	монокристалл : призматический, бесцветный
<i>Сбор данных</i>	
Дифрактометр: Pilatus 6M	Кремниевый монокроматор 111
Поправка на поглощения: Multi-scan (SADABS ver.2008/2, Sheldrick,2008b)	Тип сканирования: ω scan
Источник излучения: SLS, PXII	$\Theta_{\max} = 28.3^\circ$, $\Theta_{\min} = 2.0^\circ$
Число отражений: измеренных - 3531 независимых (N1) - 3501 наблюдаемых с $I > 2\sigma(I)$ (N2) – 3497	Пределы h, k, l : $-7 \leq h \leq 7$; $-15 \leq k \leq 15$; $-25 \leq l \leq 25$
<i>Уточнение</i>	
Метод уточнения: МНКпо F^2	Весовая схема: $w_2 = 1/[s^2(F_o^2)]$
Число отражений: 3503	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.0001$
Число уточняемых параметров: 145	Goodness-of-fit on F^2 : $S=1.60$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.037$, $wR(F^2) = 0.104$	Разностные пики электронной плотности $\Delta\rho_{\max} = 0.37 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, $\Delta\rho_{\min} = -0.67 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Рисунок 2. Молекулярная структура соединения 1, показана нумерация атомов

Таблица 2.

**Сравнительные геометрические характеристики N(1)=C(2) и C(2)-N(3) связей пиримидинового кольца
соединения 1 с литературными данными**

Соединение	N(1)=C(2), $\text{\AA}$	C(2)-N(3), $\text{\AA}$
гидрохлорид 2,3-триметилен-3,4-дигидрохиназолин-4-он [12]	1.303(7)	1.326(8)
гидрохлорид 5,5a,6,7,8,9-гексагидропиридо[2,1-b]хиназолин-11-он (1)	1.3190(12)	1.3413(13)
гидрохлорид 2,3 -пентаметилен-3,4-дигидрохиназолин-4-он [13]	1.314(4)	1.338(4)

Кристаллическая структура. Асимметричная ячейка кристалла состоит из протонированного 2,3-тетраметилен-3,4-дигидрохиназолин-4-она, связанного с ионом Cl^- связью донор...акцептор N-H...Cl 3.0321(11) $\text{\AA}$. Такое образование соли наблюдалось в гидрохлориде дезоксивацинона - 2,3-триметилен-3,4-дигидрохиназолин-4-оне [12] и в гидрохлориде 2,3-

пентаметилен-3,4-дигидрохиназолин-4-оне [13]. На рисунке 3 показана упаковка в кристалле вдоль кристаллографической оси a . Молекулы упакуются в конфигурации «сэндвич-елочка» в b кристаллографическом направлении.

Рисунок 3. Упаковка молекул соединения 1 с конфигурацией «сэндвич-елочка» в кристаллографическом направлении *b*

INVARIOM моделирование. Инвариомы (*invariant atom - invariom*) – это теоретические псевдоатомы в рамках мультипольного формализма Хансена и Коппенса. Они переносятся из одной молекулы в другую и обеспечивают обобщенные асферические атомные форм-факторы [10]. База данных INVARIOM расширяется от исходных аминокислот, белков и структур нуклеиновых кислот до многих других сред, встречающихся в органической химии. Она охватывает образцы органической химии, включающей элементы H, C, N и O. При этом постоянно модифицируются обозначения факторов рассеяния, которые улучшают простоту использования и показатели успешного автоматического назначения коэффициентов рассеяния на основе геометрии, в особенности в конденсированных гетероароматических кольцевых системах, что делает INVARIOM хорошо подходящим для замены уточнения с традиционной моделью сферически независимых атомов (IAM) для структур органических молекул.

По методу INVARIOM исследовано распределение электронной плотности (ЭП) в кристалле соединения 1. На основании определения ЭП, формально хлорид аниона является наиболее отрицательно заряженным атомом. Положительный заряд в катиона распределяется по протонированному N1 и атомов водорода в гетероароматическом катионе (Рис.4а).

На рис. 4б показано среднее значение для связей между атомами C, N и O для теста Хиршфельда [16] в зависимости от разрешения. Спроектированные по связи среднеквадратичные амплитуды смещения связанных атомов одинаковой массы должны быть сопоставимы. В нашем исследовании, мы используем среднее значение разность среднеквадратичных амплитуд смещений (DMSDA) для шестнадцати неводородных связей. Это значение представлено в зависимости от разрешения для базового набора B3LYP/6–311++G(3df, 3pd) на рис. 4б. Начиная с разрешения приблизительно $0.63 \text{ \AA}^{-1}$ в $\sin\theta/\lambda$ (или $d = 0.8 \text{ \AA}$), критерий Хиршфельда выполняется при использовании INVARIOM. В модели IAM, также включенном в рис. 4б, развертка не работает должным образом и тест Хиршфельда не выполняется при этом разрешении, а начинается выполняться только с разрешения приблизительно $0.66 \text{ \AA}^{-1}$ в $\sin\theta/\lambda$ (или $d = 0.76 \text{ \AA}$). Использование INVARIOM улучшает стандартный показатель точности структуры R-фактор расходимости, IAM уточнение ($R_1=0.0367$) и INVARIOM уточнение ($R_1=0.0351$).

Рисунок 4. (а, слева) Электростатический потенциал соединения 1 (построен в программе MolIso [15] и (б, справа) среднее значение для связей между атомами C, N и O для теста Хиршфельда в зависимости от разрешения. Согласно Хиршфельду, величина $\Delta A, B$ для жёсткой связи в формуле $\Delta = Z_{A \rightarrow B}^2 - Z_{B \rightarrow A}^2$ участием атомов углерода или более тяжёлых атомов не должна превышать $10 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$

Таким образом, на основании данных изучения кристаллической структуры органического соединения методом PCA и используя инвариомные асферические факторы рассеяния можно получить более точные параметры геометрии структуры. Также использование INVARIOM рекомендуется для наборов данных органических молекул различного. Обычно низкотемпературные рентгеноструктурные данные являются предпочтительными, хотя INVARIOM моделирование может быть успешно применено к данным рентгеноструктурных экспериментов при комнатных температурах. Применение INVARIOM для стандартных низкомолекулярных структур органических молекул, не требует никаких дополнительных расчетов или дополнительных экспериментальных процедур, что делает его быстрым, легкодоступным и полезным

инструментом для стандартной кристаллографической работы. INVARIOM обычно уменьшает R-фактор и повышает другие показатели качества по сравнению с IAM. INVARIOM дает возможность изучение электронной плотности органических соединений на основе рентгенодифракционных экспериментов с нормальным разрешением, тем самым облегчает жесткие требования такие, как хорошо дифрагирующий монокристалл в дальнейшем отражении, временные и финансовые затраты на проведение эксперимента высокого разрешения. В целом, изучение электронной плотности молекулярного кристалла низкомолекулярного органического соединения, может быть лучшим приближением к реальной ситуации в неизвестном и биологически значимом комплексе между фармацевтически активным веществом и его рецептором.

Список литературы:

1. Кожевников Ю.В., Смирнова Н.Н., Залесов В.С. и др. // Химико-фармацевт. журнал. — 1981. — Т. 26. — Вып. 4. — № 6. — С. 55—59.
2. Shetty B.V. // Ref. Zh. Khim. — U.S. Patent 3.577.117. — 1971. — No.23. — 23H367.
3. Okumura K., Oine T., Yamada Y., Hayashi G., Nakama M. Maqolaning nomi // J. Med. Chem. — 1968. — 11. — P. 348—352.
4. Yabuuti T., Fudzimura Kh., Khommura T., et al. // Ref. Z. Khim. - Jap. Patent 492.759. — 1975. - No. 9. - 90257.
5. Шахидоятов Х.М. Хиназолон-4 и их биологическая активность // Моног. - Ташкент: "Фан". АНУЗССРИХРВ, 1988. - С. 135.
6. Самаров З.У. Взаимодействие 2,3-триметилен-1,2,3,4-тетрагидрохиназо-лин-4-она и его гомологов с электрофильными реагентами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Ташкент, 2006. — 25 с.
7. Самаров З.У., Хакимова З.М., Окманов Р., Ташходжаев Б., Шахидоятов Х.М. // Химия природ. соедин. - 2008. — № 4. - С. 387-393.
8. Kabsch W. Processing of X-ray snapshots from crystals in random orientations // Acta Cryst. Sect. D: Biolog. Crystallography. — 2014. — E. 70:8 — P. 2204-2216.
9. Hübschle C.B., Dittrich B. Invariomtool, a Preprocessor Program for Aspherical Atom Modeling with XD using Invarioms // J. Appl. Cryst. - 2007. — E.40. — P. 623-627.
10. Dittrich B., Hübschle C.B., Pröpper K., Dietrich F., Stolpera T., Holstein J.J. The generalized invariom database (GID) // Acta Cryst. Section B. - 2013. — E.69. — P. 91-104.
11. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Cryst. - 2015. - E.71.-P. 3—8.
12. Тургунов К.К., Ташходжаев Б., Молчанов Л.В., Арипов Х.Н. // Химия природных соединений. — 1995. — Т. 31. - № 6. — С. 714-718.
13. Turgunov K.K., Tojiboev A.G., Tashkhodjaev B., Shakhidoyatov Kh.M. Crystal Structures of Hydrochlorides of 2,3-Pentamethylene-3,4-dihydroquinazolin-4-one // J. of Inclusion Phenom. and Macrocyclic Chem.- 2005.-E. 53. — P. 23—26.
14. Tashkhodzhaev B., Turgunov K.K., Dyakonov D.A., Belova G.A., Shakhidoyatov Kh.M. // Химия Прир. Соедин. — 1995. — Т. 31. - № 3. — С. 342 - 348.
15. Hübschle C.B., Luger P. Molliso — a program for colour-mapped iso-surfaces // J. Appl. Cryst. - 2006. — E.39. — P. 901-904.
16. Hirshfeld F.L. Can X-ray data distinguish bonding effects from vibrational smearing? // Acta Cryst. — 1976.- A32. — P. 239-244.

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОЛИГОМЕРОВ
НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ****Эшмуродов Хуришид Эсанбердиевич**

докторант,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: khurshid.eshmurodov.86@mail.ru

Гелдиев Юсуф Аллаярович

докторант,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: geldi.88@mail.ru

Тураев Хайит Худайназарович

д-р хим. наук, профессор,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: hhturaev@rambler.ru

Джалилов Абдулахат Туропович

академик, АН РУз,
директор ООО Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии,
Республика Узбекистан, Ташкентская обл., Зангиотинский р-н, п/о Ибрат
E-mail: gup_tniixt@mail.ru

SYNTHESIS AND RESEARCH OF OLIGOMERS BASED ON SILICIC ACID ESTERS**Hurshid Eshmurodov**

Postdoctoral Student, Termez State University,
the Republic of Uzbekistan, Termez

Yusuf Geldiyev

Postdoctoral Student, Termez State University,
the Republic of Uzbekistan, Termez

Hayit Turayev

Doctor of Chemistry, Professor, Termez State University,
the Republic of Uzbekistan, Termez

Jalilov Abdulahat

Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Director of LLC "Tashkent Research Institute of Chemical Technology",
the Republic of Uzbekistan, Tashkent Region, Zangiotinsky District, Ibrat

АННОТАЦИЯ

В данной статье представлен синтез и исследование олигомеров на основе сложных эфиров кремниевой кислоты и мономеров с двойной связью. Изучены свойства новых олигомеров, полученных на основе тетраэтоксисилана.

ABSTRACT

The article presents the synthesis and research of oligomers based on esters of silicic acid and monomers with a double bond. The properties of new oligomers, obtained on the basis of tetraethoxysilane are under study.

Ключевые слова: олигомер, кремниевой кислота, тетраэтоксисилана, акрилонитрил, ИК-спектроскопия, кремнийорганические соединения.

Keywords: oligomer; silicic acid; tetraethoxysilane; acrylonitrile; IR spectroscopy; organic silicon compound.

Введение

Получение новых видов материалов для производства строительных материалов и хозяйств, изучение их физико-механических и химических свойств является одной из важных задач современности. В связи с этим изучение кремнийорганических соединений играет важную роль в получении новых материалов.

Кремнийорганические полимеры доступны в различных агрегатных состояниях и используются в чистом или смешанном состоянии. Кремнийорганические жидкости используются в чистом виде. Когда эти жидкости используются в качестве покрытий, точность и долговечность чувствительных инструментов возрастают. Правильно подобранная жидкость предотвращает образование трещин и трещин, даже если в устройстве имеются значительные вибрации. Кремнийорганические жидкости предотвращают вибрации маховика в дизельных двигателях автомобилей и даже локомотивов. Они имеют хорошие свойства сжатия, что позволяет использовать их в авиационных амортизаторах. Они часто используются в качестве смазки, чтобы помочь отделить готовый продукт от формы при образовании различных продуктов [1].

Кремнийорганические смолы, благодаря своим превосходным качествам, позволяют использовать их для многих целей. Высокая гидрофобность, теплостойкость и другие ценные качества материалов на их основе помогли повысить надежность машин и оборудования, снизить вес и расход материалов, а также помочь создать новые, усовершенствованные электрические изоляторы, защитные покрытия и многое другое. В частности, смолы для покрытия используются при приготовлении красок, лаков и эмалей для улучшения внешнего вида, защиты поверхностей от коррозии и воздействия высоких температур. Связующие смолы для ламината, слоистых диэлектриков, используемых при производстве электрических панелей, изоляторов и прокладок в высококачественных трансформаторах, - используются для соединения большого количества

блоков слоев ткани, бумаги, асбеста или стекловолокна с целью получения прочных, надежных материалов слоев [2].

Смолы, используемые для отделения от формы, используются в качестве покрытий для форм в печах и при изготовлении тортов. Водостойкие смолы используются для получения композиций и водонепроницаемого бетона. Остаточные смолы аналогичны связующим для слоистых материалов, они используются только в качестве прокладок вместо ткани или бумаги. Эти поля могут иметь самую сложную форму. Они используются для изготовления изгибов, столбов, электрических выключателей, разъемов, картриджей, электронных устройств и двигателей. Силиконовые смолы, используемые в качестве электроизоляционных материалов, являются термостойкими, озоностойкими и устойчивыми к агрессивным средам. Такие смолы повышают технические свойства и долговечность электрооборудования.

Экспериментальная часть

В этом исследовании было изучено взаимодействие тетраэтоксисилана с акрилонитрилом. Для этого были выбраны подходящие среды и условия для взаимной поликонденсации мономеров с различными механизмами реакции полимеризации. Эксперимент проводили в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром, обратным холодильником и стеклянной трубкой для подачи азота. Температуру нагревали до 80°C, используя водяную баню, перемешивая, добавляя ТЭС и АН в молярном соотношении 1:2 к колбе. К раствору добавляли 1 мл по каплям из 1% раствора персульфата натрия в этиловом спирте. Процесс проводился в атмосфере азота. Через 20 минут он потемнел и образовалась темно-белая пухлая масса. Полученный продукт сушат и промывают дистиллированной водой и этиловым спиртом.

Анализ результатов

Состав нового продукта анализировали на спектрофотометре IRTracer-100. (рис. 1).

Рисунок 1. ИК-спектр продукта, полученного в соотношении 1:2 тетраэтоксисилана и акрилонитрила

ИК-спектры нового полученного олигомера показывают полоса поглощения 966 см^{-1} , принадлежащие к группе Si-O-Si. Наблюдаются полоса поглощения, принадлежащие Si-O-CN-группе в области 1074 см^{-1} и -CN-группе в слабой

области 2162 см^{-1} . Область 1633 см^{-1} имеет полоса поглощения, относящиеся к группе $-\text{CH}_2-\text{CH}-$.

Отмечено, что поля 3350 см^{-1} относятся к частотам валентных колебаний гидроксильных групп.

Рисунок 2. Примерная формула нового синтезированного олигомера

Выводы

Из проведенных исследований можно сделать вывод, что на основе сложных эфиров кремниевой кислоты можно проводить синтез олигомеров с различным новым содержанием. Это требует использования инициатора для увеличения выхода реакции, получения эквивалентного количества

мономеров и проведения процесса при оптимальной температуре.

Полученное новое кремнийорганическое соединение может быть использовано в качестве связующего в виде композиционного раствора с силикатными растворами.

Список литературы:

1. Соболевский М.В. и др. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М., 1975.
2. Андрианов К.А. Химическая промышленность / К.А. Андрианов, Соколов Н.Н. 1955.– С.329.
3. Соболевский М.В. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов / М.В. Соболевский, О.А. Музовская, Г.С. Попелева. – Москва: Химия.– 1975 г.– С. 296.
4. Аскаров М., Ёриев О., Ёдгоров Н. “Полимерлар физикаси ва химияси” Тошкент, Укитувчи 1993.
5. Ganicz T. et al. Linear and hyperbranched liquid crystalline polysiloxanes / Polymer. – 2005. – Т. 46. – №. 25. – С. 11380-11388.

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 7(73)
Июль 2020

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

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

16+