UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

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

Выпуск: 9(75)

Сентябрь 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 Universum: химия и биология: научный журнал. – № 9(75). М., Изд. «МЦНО», 2020. – 88 с. – Электрон. версия печ. публ. – <http://7universum.com/ru/nature/archive/category/9-75>

ISSN : 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2020.75.9

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2020 г.

Содержание	
Биологические науки	5
Общая биология	5
Микробиология	5
СПОСОБНОСТЬ БАКТЕРИЙ РОДА ACINETOBACTER СИНТЕЗИРОВАТЬ НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА И ИХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ Лобанова Инна Валерьевна	5
Физико-химическая биология	8
Биохимия	8
ОЦЕНКА ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНОГО И АНТИОКСИДАНТНОГО ДЕЙСТВИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА РУТИНА Баратов Кузижон Раббим угли Рахмонова Гульнора Гуломовна Махмудов Лазизбек Умаржонович Кузиев Шерали Наруллаевич Матчанов Умарбек Давлатбоевич Выпова Наталия Леонидовна Якубова Рана Абдримовна Тагайалиева Нигора Абдунабиевна	8
Химические науки	15
Биоорганическая химия	15
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И АМИНОКИСЛОТ В PRUNUS PERSICA VAR. NECTARINA Карабаева Рано Ботировна Ибрагимов Алиджан Аминович Назаров Отабек Мамадалиевич	15
N ^I -ТРИПТОФАНИЛО-N ^{IV} -ГЛИЦИНИЛО-N ^{II} , N ^{III} -ГЕКСАНО-БИС- (МОЧЕВИНА), ОБЛАДАЮЩИЙ АКТИВНОСТЬЮ РОСТОСТИМУЛЯТОРА РАСТЕНИЙ Холбоев Юсубжон Хакимович Абдурахманов Улугбек Курганбаевич Махсумов Абдухамид Гофурович	19
ПРИМЕНЕНИЕ GLINBUT - СТИМУЛЯТОРА РОСТА НА СЕМЕНА ЯРОВОЙ ПШЕНИЦЫ Алланиязова Мапруза Кдырбаевна Нагыметов Оракбай Кушиев Хабибжон Хожибобоевич Бекбанов Бисенбай Арэпович Назарымбетов Илхам Каллибекович	22
ВЛИЯНИЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА РОСТ И РАЗВИТИЕ ПШЕНИЦЫ Шапулатов Уткир Мухамеджанович Алланиязова Мапруза Кдырбаевна Гафуров Махмуджон Бокиевич Кушиев Хабибжон Хожибобоевич	25
СТИМУЛИРУЮЩИЕ И ФУНГИТОКСИЧНЫЕ СВОЙСТВА МИКРОЭЛЕМЕНТНЫХ КОМПОНЕНТОВ ГЛИЦИРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ Алланиязова Мапруза Кдырбаевна Шапулатов Уткир Мухамеджанович Кушиев Хабибжон Хожибобоевич	30
МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ CISTANCHE MONGOLICA G. BECK Турсунов Жахонгир Исроилович Ибрагимов Алиджан Аминович Курбанов Бахтияр Ибрагимович	34

Высокомолекулярные соединения	38
ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО И БРИЛЛИАНТОВОГО ЗЕЛЕННОГО ГИДРОГЕЛЕМ СОПОЛИМЕРА АКРИЛАМИДА-N-ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ	38
Мирзалимова Сабина Алишеровна Гулямова Ирода Ботиржоновна Мухамедиев Мухтар Ганиевич	
Коллоидная химия	45
ЗНАЧЕНИЯ ФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА, ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ И МЕХАНИЗМОВ ИХ ДЕЙСТВИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ	45
Бухоров Шухрат Буриевич Қодиров Хасан Иргашевич Абдикамалова Азиза Бахтияровна Эшметов Иззат Дўсимбатович	
Математическая и квантовая химия	51
АНТИАРОМАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЕВЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ	51
Усманова Сайёра Адиловна Мухтаров Адил Позилович Акбаров Хамдам Икрамович	
Неорганическая химия	56
ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 2-АМИНО-5-ЭТИЛТИО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛА С ИОНАМИ КОБАЛЬТА (II), НИКЕЛЯ(II), МЕДИ(II) И ЦИНКА	56
Торамбетов Батырбай Сметович Кадилова Шахноза Абдухалиловна Зияев Абдухаким Анварович Тошмуродов Турдибек Турдимуродович Абдреймов Абдурахман Толегенович	
Органическая химия	62
АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТНОГО ПРЕПАРАТА, СОДЕРЖАЩЕГО ОЛЕИНОВУЮ КИСЛОТУ	62
Нигора Сагдуллаевна Маткаримова Ойтура Ситдиқовна Максумова	
РАЗРАБОТКА ЦИНК, ЦИРКОНИЙ ПРОМОТИРОВАННОГО ЦЕОЛИТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ	65
Бобомуродова Санобар Юнусовна Матчанова Мухаббат Ботировна Холмуминова Дилором Анваровна	
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ПОПУТНЫХ ГАЗОВ И ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛИЗАТОРОВ	70
Бобомуродова Санобар Юнусовна	
СИНТЕЗ 2-АЛКОКСИ-2-ОКСИЭТИЛ-4-БРОМБЕНЗОАТОВ	76
Сапаев Фрунза Адомбоевич Холиков Турсунали Суюнович Таджимухамедов Хабибулла Сайфуллаевич Курбонов Улугбек Абдурахмонович	
Физическая химия	80
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ ИЗ ТРИХЛОРАЦЕТАТА И ТИОМОЧЕВИНЫ	80
Абдурахманов Улугбек Курганбаевич Холбоев Юсубжон Хакимович	
АДСОРБЦИЯ ПАРОВ БЕНЗОЛА НА УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ PAULOWNIA	83
Абдурахимов Акмал Ходжиакбарович Рахматуллаева Нигора Тургуновна Жумаева Дилноза Жураевна Салиханова Дилноза Саидакбаровна Эшметов Иззат Дусимбатович	

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

ОБЩАЯ БИОЛОГИЯ

МИКРОБИОЛОГИЯ

СПОСОБНОСТЬ БАКТЕРИЙ РОДА ACINETOBACTER СИНТЕЗИРОВАТЬ
НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА И ИХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ*Лобанова Инна Валерьевна**мл. науч. сотр. Института микробиологии Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: lobanova-i.v@mail.ru*ABILITY OF BACTERIA OF THE GENUS ACINETOBACTER TO SYNTHESIZE
SILVER NANOPARTICLES AND THEIR ANTIBACTERIAL ACTIVITY*Inna Lobanova**Junior Researcher, Institute of Microbiology, Uzbekistan Academy of Sciences,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Целью исследования являлось проверить и изучить способность микроорганизмов рода *Acinetobacter* синтезировать наночастицы серебра и их антибактериальная активность. Бактерии рода *Acinetobacter* проявляют устойчивость при добавлении водного раствора AgNO_3 различных концентраций ионов серебра и способны к биосинтезу наночастиц. Максимальное количество образования наночастиц серебра и наибольшая антибиотическая активность биогенных наночастиц наблюдались после добавления 100 мг/л ионов серебра. Размер полученных биогенных наночастиц серебра варьируются от 20 до 300 нм, которые затем образуют агрегаты с размерами от 150 до 500 нм.

ABSTRACT

The aim of the study was to test and study the ability of microorganisms of the genus *Acinetobacter* to synthesize silver nanoparticles and their antibacterial activity. Bacteria of the genus *Acinetobacter* are resistant to the addition of an aqueous solution of AgNO_3 of various concentrations of silver ions and are capable of biosynthesis of nanoparticles. The maximum amount of formation of silver nanoparticles and the highest antibiotic activity of biogenic nanoparticles were observed after the addition of 100 mg / l of silver ions. The size of the biogenic silver nanoparticles obtained varies from 20 to 300 nm, which then form agglomerates with sizes from 150 to 500 nm.

Ключевые слова: микроорганизмы, наночастицы серебра, *Acinetobacter*, биосинтез, антибактериальная активность.

Keywords: microorganisms, silver nanoparticles, *Acinetobacter*, biosynthesis, antibacterial activity.

Введение

В настоящее время одной из быстро развивающихся областей нанотехнологии становится создание и использование наночастиц различных металлов. Особое внимание в последнее время обращено на наночастицы серебра. Бактерицидные и ранозаживляющие свойства серебра известны медицине

давно. Но если серебро и прочие металлы использовать в виде наночастиц, эти свойства резко усиливаются. Применение серебра в наноразмерных формах позволяет в сотни раз снизить концентрацию металлического серебра с сохранением бактерицидных свойств этого металла в химически чистой форме [2, с. 30].

Наночастицы серебра обладая широким спектром высокой антимикробной активности во многом лишены недостатков, связанных с проблемой резистентности к ним патогенных микроорганизмов. Чувствительность разных патогенных и непатогенных организмов к серебру неодинакова. Патогенная микрофлора намного более чувствительна к ионам серебра, чем непатогенная. Поэтому серебро действует избирательно, в большей степени уничтожая вредные микроорганизмы [1, с. 170].

Наночастицы серебра средним размером 3–4 нм получают с помощью физических, химических и биологических методов. Однако последние являются наиболее предпочтительными, поскольку они экологичны и безопасны. Так с помощью биохимических и биотехнологических подходов наночастицы серебра могут быть получены в стабилизированных водных растворах AgNO_3 с использованием в качестве стабилизаторов и восстановителей органических соединений: желатина, глюкозы, декстрана или продуктов гидролиза клеточных стенок микроорганизмов. При росте в присутствии ионов серебра некоторые микроорганизмы и грибы способны продуцировать в цитоплазматическом пространстве плоские полиэдрические наночастицы серебра с размерами 50–100 нм [5, с. 49].

Согласно этому, определенный интерес представляет поиск наиболее активных микробных продуцентов наночастиц серебра, с целью выявления биообъектов, способных к максимально быстрому и эффективному синтезу наночастиц серебра [3–4, с. 26, с. 160], [6, с. 74].

Целью данного исследования являлось проверить и изучить способность микроорганизмов рода *Acinetobacter* синтезировать наночастицы серебра при добавлении различных концентраций ионов серебра, а также определить антибактериальную активность биогенных наночастиц по отношению условно-патогенных микроорганизмов.

Материалы и методы

Объектом исследования являлись бактерии рода *Acinetobacter*, выделенные из сточных вод. Культивирование бактерий осуществлялось на мясопептонном бульоне (МПБ) со значениями $\text{pH}=8.0$.

Для синтеза наночастиц через 48 часов культивирования в культуральную жидкость (КЖ) с биомассой вносили водный раствор AgNO_3 в дозах 25 мг/л, 50 мг/л, 75 мг/л, 100 мг/л Ag^+ , далее инкубировали в качалочных условиях с постоянным перемешиванием при 150 об/мин при температуре 28–30°C в течение 72 часов и более.

В качестве контроля на все варианты была использована КЖ на мясопептонном бульоне (МПБ) без добавления AgNO_3 с исходным значением pH среды равной 7.0.

Образование НЧ серебра фиксировали визуально по изменению цвета растворов КЖ в характерный бурый и коричневый цвета. Количественный учет биомассы проводили путем высева предельных разведений в чашки Петри на мясопептонный агар (МПА) с последующей инкубацией в термостате при температуре 28°C. Через 2–3 суток подсчитывали колонии.

Антибактериальную активность биогенных наночастиц серебра проводили на 3 сутки инкубации методом агаровых лунок, где в качестве тест-культур использовали условно-патогенные бактерии *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis* и *Candida albicans*, предоставленных коллекцией микроорганизмов Института микробиологии АН РУз.

Результаты и обсуждение

Способность синтезировать наночастицы серебра бактериями рода *Acinetobacter* фиксировали визуально (рис. 1). Проведенные эксперименты показали, что интенсивное изменение цвета КЖ от желтого до темно-коричневого с внесенным раствором AgNO_3 наблюдалось по прошествии 48 часов культивирования в образцах с содержанием ионов серебра от 50 мг/л до 100 мг/л.

Рисунок 1. Образование НЧ серебра КЖ *Acinetobacter*:

где К – контроль (КЖ); №1 – КЖ+25мг Ag^+ ; №2 – КЖ+50мг Ag^+ ; №3 – КЖ+75мг Ag^+ ; №4 – КЖ+100мг Ag^+ .

Количественный учет биомассы в процессе биосинтеза наночастиц позволил установить, что данные бактерии рода *Acinetobacter* проявляют устойчивость к действию солей тяжелых металлов и способность к биосорбции серебра. КОЕ бактерий колебалась в пределах $100\text{--}114 \cdot 10^6$ на 4 сутки биосинтеза НЧ, по прошествии 8 суток биосинтеза НЧ – КОЕ снижалась до значений $17 \cdot 10^4$.

Проведенные исследования также позволили определить фактор влияния размера внесенной биомассы бактерий для получения наночастиц серебра. Установлено, что наиболее оптимальным является внесение $3,25 \cdot 10^5$ кл/мл.

Исследование антимикробной активности полученных биогенных НЧ серебра показало, что

наибольшую антибиотическую активность проявляли наночастицы, синтезированные бактериями в концентрации 100 мг/л ионов серебра по отношению к тест-культурам *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis*, кроме *Candida albicans*, в то время как остальные концентрации 25 мг/л, 50 мг/л, 75 мг/л серебра не оказывали никакого бактерицидного действия на рост всех тест-культур патогена, за исключением непатогена *Bacillus subtilis* (Табл. 1). Повышение концентрации до 200 мг/л Ag^+ также не вызвало появления антимикробной активности по отношению к *Candida albicans*. Зона подавления роста патогенных тест-культур вокруг лунки с биогенными наночастицами, синтезированных при концентрации 100 мг/л составляет от 3 до 10 мм.

Таблица 1.

Антибактериальная активность биогенных наночастиц, синтезированных бактериями рода *Acinetobacter* при различных концентрациях ионов серебра

Тест-культура	Диаметр зон задержки роста бактерий				
	25 мг Ag^+	50 мг Ag^+	75 мг Ag^+	100 мг Ag^+	контроль
<i>St. aureus</i>	0	0	0	4 ± 1 мм	0
<i>E. coli</i>	0	0	0	1 ± 2 мм	0
<i>P. aeruginosa</i>	0	0	0	3 ± 2 мм	0
<i>B. subtilis</i>	0	0	5 ± 2 мм	9 ± 1 мм	0
<i>C. albicans</i>	0	0	0	0	0

Таким образом, механизм действия серебра на микробную клетку заключается в том, что ионы серебра сорбируются клеточной оболочкой, которая выполняет защитную функцию. Клетка остается жизнеспособной, но при этом нарушаются некоторые ее функции, например, деление (бактериостатический эффект). Как только на поверхности микробной клетки сорбируется серебро, оно проникает внутрь клетки и ингибирует ферменты дыхательной цепи, а также разобщает процессы окисления и окислительного фосфорилирования в микробных клетках, в результате чего клетка гибнет [1, с. 170].

Синтезированные наночастицы стабилизированы хитозаном *Vombuhtogi* и получены пленки методом сухого формования. Образцы идентифициро-

ваны спектральными и микроскопическими методами. Результаты проведенных исследований показывают, что размеры полученных биогенных наночастиц серебра варьируются от 20 до 300 нм, которые затем образуют агрегаты с размерами от 150 до 500 нм. Следует отметить, что с повышением содержания ионов серебра в реакционной системе, увеличивается не только размер наночастиц, но и меняется их форма из сферического до игольчатого.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что данные исследований показывают возможность бактерий рода *Acinetobacter* синтезировать наночастицы серебра, что в дальнейшем позволяет использовать их для получения серебряных наночастиц так называемым «зеленым» методом биологического производства наночастиц.

Список литературы:

1. Букина Ю.А., Сергеева Е.А. Антибактериальные свойства и механизм бактерицидного действия наночастиц и ионов серебра // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 14. – № 15. – С. 170–172.
2. Гарасько Е.В., Шилев Р.Р., Чуловская С.А., Парфенюк В.И. Применение наноразмерных частиц серебра в медицине // Вестник Ивановской медицинской академии. – 2008. – Т. 13. – № 3–4. – С. 30–34.
3. Зайнитдинова Л.И., Куканова С.И., Ташпулатов Ж.Ж., Лобанова И.В. Скрининг коллекционных культур продуцентов наночастиц. // Microbiology and virology. – Алматы – 2018. – № 1 (20). – С. 26–33.
4. Zaynitdinova L.I., Tashpulatov J.J., Kukanova S.I., Lobanova I.V. Bacteria–potential producer of nanoparticles. // International Journal of Molecular Biology: Open Access. – 2018. Vol. 3 (3). – P. 160–162.
5. Мосин О.В., Игнатов И. Коллоидное серебро в бионанотехнологии // Биотехносфера. – 2012. – № 5–6 (23–24). – С. 49–55.
6. Тюпа Д.В., Алексеева Л.С., Калёнов С.В., Кузнецов А.Е. Поиск наиболее активных микробных продуцентов наночастиц серебра // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Том XXVIII. – № 5. – С. 74–77.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ**БИОХИМИЯ****ОЦЕНКА ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНОГО И АНТИОКСИДАНТНОГО ДЕЙСТВИЯ
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА РУТИНА****Баратов Кузижон Раббим угли**

*мл. науч. сотр., Институт биофизики и биохимии при Национальном университете Узбекистана
им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: guzijon.baratov@mail.ru*

Рахмонова Гульнора Гуломовна

*мл. науч. сотр., Институт биоорганической химии им. акад. А.С. Садыкова АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: rahmonova-1987@mail.ru*

Махмудов Лазизбек Умаржонович

*мл. науч. сотр., Институт биоорганической химии им. акад. А.С. Садыкова АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: mahmudov.lazizbek@mail.ru*

Кузиев Шерали Наруллаевич

*ст. преп., Национальный Университет Узбекистана им. М. Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: kuziev.sherali@gmail.com*

Матчанов Умарбек Давлатбоевич

*мл. науч. сотр., Институт химии растительных веществ АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: olim_0172@mail.ru*

Выпова Наталия Леонидовна

*ст. науч. сотр., Институт биоорганической химии им. акад. А.С. Садыкова АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: yupova.natalia@mail.ru*

Якубова Рана Абдримовна

*ст. науч. сотр., Институт биоорганической химии им. акад. А.С. Садыкова АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: ranogen@mail.ru*

Тагайалиева Нигора Абдунабиевна

*завлаб., Институт биоорганической химии им. акад. А.С. Садыкова АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: tnigora@mail.ru*

CHARACTERISATION OF THE ANTI-INFLAMMATORY AND ANTIOXIDANT EFFECTS OF THE SUPRAMOLECULAR COMPLEX OF RUTIN

Quzijon Rabbim ugli Baratov

Junior Researcher, Institute of Biophysics and Biochemistry at NUU named after Mirzo Ulugbek, Uzbekistan, Tashkent

Gulnora G. Rakhmonova

Junior Researcher, A. S. Sadykov Institute of Bioorganic Chemistry, AS RUz, Uzbekistan, Tashkent

Lazizbek Um. Makhmudov

Junior Researcher, A. S. Sadykov Institute of Bioorganic Chemistry, AS RUz, Uzbekistan, Tashkent

Sherali N. Kuziev

Senior Lecturer, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Uzbekistan, Tashkent

Umarbek D. Matchanov

Junior Researcher, The Institute of the Chemistry of Plant Substances named acad. S. Yu. Yunusov, AS RUz, Uzbekistan, Tashkent

Natalia L. Vypova

Senior Researcher, A. S. Sadykov Institute of Bioorganic Chemistry, AS RUz, Uzbekistan, Tashkent

Rana Ab. Yakubova

Senior Researcher, A. S. Sadykov Institute of Bioorganic Chemistry, AS RUz, Uzbekistan, Tashkent

Nigora Ab. Tagayalieva

Head of Laboratory, A. S. Sadykov Institute of Bioorganic Chemistry, AS RUz, Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Для повышения биодоступности рутина получен его супрамолекулярный комплекс с глицирризиновой кислотой, названный Биорутин. При пероральном введении рутина и Биорутина крысам в дозах 20 и 40 мг/кг на моделях воспаления (карагениновый отек и «ватная» гранулема) показана высокая антиэкссудативная и антипролиферативная активности, снижение уровня продуктов перекисного окисления липидов и повышение активности ферментов антиоксидантной системы. Низкодозовый препарат рутина, Биорутин, оказался более эффективным по всем изученным параметрам.

ABSTRACT

The supramolecular complex of rutin with glycyrrhizic acid, called Biorutin, was obtained to increase its bioavailability. Oral administration of rutin and Biorutin to rats at doses of 20 and 40 mg/kg in the models of inflammation (carra-geenan-induced paw edema and cotton pellet-induced granuloma) reveals their high antiexudative and antiproliferative activities, a decrease in lipid peroxidation products level and an increase in the antioxidant system activity. The low-dose rutin preparation, Biorutin, was found to be more effective in all parameters studied.

Ключевые слова: рутин, супрамолекулярный комплекс, глицирризиновая кислота, противовоспалительная активность, антиоксиданты.

Keywords: rutin, supramolecular complex, glycyrrhizic acid, anti-inflammatory activity, antioxidants.

Лекарственные растения приобрели значение в системе здравоохранения во всем мире благодаря доказанным и эффективным терапевтическим свойствам [12, с. 69]. Среди всего этого многообразия биологически активных соединений растительного происхождения фенольные соединения, в том числе и флавоноиды

представлены наиболее широко. Основные их эффекты, такие как антиоксидантный, модуляция ферментативной активности и ингибирование клеточной пролиферации, благотворное влияние на организм, наряду

с низкой токсичностью определяют широкое использование этих веществ в медицинской практике для профилактики и лечения различных заболеваний [5, с.692].

Среди наиболее изученных и широко используемых флавоноидов следует назвать рутин и кверцетин, для которых показано наличие антиоксидантной, противовоспалительной, цитопротекторной, вазопротекторной, противоопухолевой, нейро- и кардиопротекторной, антимикробной, противовирусной и др. видов активности [6, с. 626]. Но несмотря на их выраженную биологическую активность в различных системах *in vitro*, биологические эффекты *in vivo* ограничены низкой биодоступностью этих флавоноидов. Использование систем доставки рутина или получение высокорастворимых производных может улучшить биодоступность рутина, а значит и повысить его значимость и перспективность для профилактики и/или лечения различных хронических заболеваний человека [4, с. 220].

В частности, группа итальянских ученых микроинкапсулировали рутин в хитозановую матрицу, используя метод распылительной сушки. Микрочастицы характеризовались гладкой поверхностью и обеспечивали контролируемое высвобождение активного соединения. Улучшение противовоспалительной активности рутина-нагруженных микросфер подтверждено *in vivo* и *in vitro* исследованиями [3, с. 583]. Babazadeh с соавторами создали инкапсулированную форму рутина с фосфатидилхолином (ФХ) с образованием комплекса ФХ-рутин, известного как нанофитосома, что позволило повысить растворимость в воде и биодоступность [1, с. 134]. Также сообщается об использовании ионной жидкости в качестве носителя для рутина [2, с.1].

Ранее нами сообщалось о получении супрамолекулярных комплексов рутина с глицирризиновой кислотой (ГК) и моноаммониевой солью ГК (глицирам) в качестве носителей этого препарата и их сравнительной характеристике [14, с.15-16]. Перспективным препаратом выбран комплекс ГК с рутином в молярном соотношении 4:1 и назван Биорутин. Целью настоящего исследования явилось изучение противовоспалительной активности Биорутин в сравнении с рутином.

Материалы и методы

Исследуемые препараты: 1) рутин, 2) Биорутин (супрамолекулярный комплекс ГК с рутином, молярном соотношении комплекса 4:1).

Модель каррагенинового отека

Исследования проводили на модели острого экссудативного воспаления, вызванного субплантарным введением классического флогогена - каррагенина. Опыты были выполнены на 30 крысах обоего пола массой 180 ± 20 г., по 6 в группе. Все манипуляции с животными проводили в соответствии с Европейской конвенцией о защите позвоночных животных, используемых для экспериментов или в иных научных целях (Страсбург, 1986). Исследуемые препараты вводили однократно в виде водных растворов перорально с помощью зонда в дозах 20 и 40 мг/кг. Через 1 час после введения препаратов под апоневроз задней лапки крысы инъецировали 0,1 мл 1% раствора каррагенина. Оценку противовоспалительного эффекта проводили через 3 часа и через сутки после индукции воспаления. Величину отека ΔV вычисляли по разнице между объемами невоспаленной

и воспаленной конечностей и представляли в процентах от объема невоспаленной конечности. Антиэкссудативную активность (АЭА, в процентах) определяли по степени уменьшения отека у опытных животных в сравнении с контрольными и рассчитывали по формуле [18, С.746-758]:

$$АЭА = (\Delta V_{\text{к}} - \Delta V_{\text{оп}}) / \Delta V_{\text{к}} * 100\%,$$

где $\Delta V_{\text{к}}$ - разница между объемами невоспаленной и воспаленной конечностей в контроле; $\Delta V_{\text{оп}}$ - разница между объемами невоспаленной и воспаленной конечностей в опытной группе.

Модель «ватной гранулемы»

Для оценки антипролиферативного и антиэкссудативного действия исследуемых препаратов был использован метод «ватной» гранулемы. Опыты проводились на 30 белых беспородных крысах массой 170 ± 20 г, по 6 в каждой группе. У крыс, находившихся под нембуталовым наркозом (50 мг/кг, внутривенно), в области спины тщательно выстригали шерсть и в асептических условиях ножницами делали продольный разрез кожи и подкожной клетчатки длиной 1-2 см. Затем пинцетом через образовавшийся разрез кожи в подкожную клетчатку, где формировалась полость, помещали предварительно простерилизованный ватный шарик массой 10 мг, после чего на рану накладывали 1-2 шва. Исследуемые препараты вводили в виде водных растворов перорально с помощью зонда в дозах 20 и 40 мг/кг ежедневно в течение 7 дней с первого дня эксперимента. Контрольная группа крыс получала дистиллированную воду в равном объеме. На 8-ые сутки эксперимента имплантированный ватный шарик с образовавшейся вокруг него грануляционной тканью извлекали, взвешивали, высушивали до постоянного веса при 55-60°C. Массу экссудата (МЭ) вычисляли по разнице масс между влажным и высушенным ватным шариком для каждого животного, а массу образовавшейся грануляционно-рубцовой ткани (МГ) - по разнице между весом высушенного ватного шарика и весом имплантированного (10 мг).

Сдерживающий эффект препаратов на пролиферативное воспаление оценивали по угнетению экссудации (УЭ, в процентах):

$$УЭ = (МЭ_{\text{к}} - МЭ_{\text{оп}}) / МЭ_{\text{к}} * 100\%,$$

и по угнетению пролиферации (УП, в процентах):

$$УП = (МГ_{\text{к}} - МГ_{\text{оп}}) / МГ_{\text{к}} * 100\%,$$

где $МЭ_{\text{оп}}$ и $МЭ_{\text{к}}$ – масса экссудата в опытной и контрольной группах, соответственно, мг; $МГ_{\text{оп}}$ и $МГ_{\text{к}}$ – масса сухой гранулемы в опытной и контрольной группах, соответственно, мг.

В качестве биохимических параметров воспаления определяли изменение состояния перекисного окисления липидов (ПОЛ) и антиоксидантной системы (АОС) под действием изучаемых препаратов. В крови фиксировали: 1) уровень вторичного продукта ПОЛ - малонового диальдегида (МДА), по реакции образования окра-

шенного триметильного комплекса с 2-тиобарбитуровой кислотой в условиях высокой температуры и кислотности, спектрофотометрически при максимальном спектре поглощения 532 нм [19, с. 66-68], 2) содержание промежуточных продуктов ПОЛ - диеновых конъюгатов (ДК, 232 нм), сопряженных триенов (СТ, 278 нм) спектрофотометрически в гептановой фракции после нанесения смеси изопропанол/гептан и центрифугирования [20, с. 63-64], 3) активность экстрацеллюлярной супероксиддисмутазы (СОД) по способности фермента конкурентно тормозить восстановление нитросинего тетразоля [15, с. 30-33], 4) активность каталазы (КАТ) по способности разлагать перекись водорода до воды и молекулярного кислорода в присутствии аммония молибденовокислого, спектрофотометрически при длине волны 410 нм [16, с. 16-19].

Статистическая обработка цифрового материала выполнена в соответствии с методами количественного анализа с определением среднего значения в группе М и ошибки средней m , при уровне значимости $p < 0,05$.

Результаты и обсуждение

Первым этапом работы была оценка антиэкссудативной активности рутина и Биорутин на модели каррагенинового отека. Острое экссудативное воспаление, вызванное каррагенином, было изучено на крысах через 3 и 24 часа после введения флогогена. Как видно из таблицы 1, у контрольных крыс максимальный отек наступает через 3 часа, при этом объем лапы увеличился на $93,8 \pm 4,6\%$ относительно исходных показателей, затем к 24 часам отек спадал до $50,0 \pm 6,5\%$.

Таблица 1.

Влияние препаратов рутина и Биорутин на течение каррагенинового отека ($M \pm m$; $n=6$)

Препараты	Доза, мг/кг	Через 3 часа		Через 24 часа	
		Величина отека, %	АЭА, %	Величина отека, %	АЭА, %
Контроль		$93,8 \pm 4,60$	-	$50,0 \pm 6,5$	-
Рутин	20	$65,1 \pm 17,0$	31,0	$17,4 \pm 3,75^{**}$	65,2
	40	$53,3 \pm 14,3^*$	43,0	$22,4 \pm 2,47^{**}$	55,2
Биорутин	20	$44,1 \pm 6,80^{***}$	53,0	$12,8 \pm 2,75^{***}$	74,4
	40	$26,3 \pm 4,07^{***}$	72,0	$20,5 \pm 6,82^*$	59,0

Примечание: * - $p < 0,05$, ** - $p < 0,01$, *** - $p < 0,001$

Такая же динамика сохраняется и при введении рутина и Биорутин, однако, здесь мы наблюдаем значительно меньшую степень отека. Так, через 3 часа после введения каррагенина отек лап у крыс, принимавших препарата рутин в дозах 20 и 40 мг/кг, составил $65,1 \pm 17,0\%$ и $53,3 \pm 14,3\%$ ($p < 0,05$), а уже через 24 часа только $17,4 \pm 3,75\%$ ($p < 0,01$) и $22,4 \pm 2,47\%$ ($p < 0,01$), соответственно. При этом, антиэкссудативная активность, через 3 и 24 часа после введения каррагенина, при введении препарата рутин в дозе 20 мг/кг составила 31,0 и 65,2 %, а в дозе 40 мг/кг - 43,0 и 55,2% по отношению к контролю.

У крыс, получавших препарат Биорутин в дозе 20 и 40 мг/кг, отек через 3 часа, составил $44,1 \pm 6,8$ и $26,3 \pm 4,07\%$, затем через 24 часа - уже $12,8 \pm 2,75$ и $20,5 \pm 6,82\%$ соответственно, при этом все показатели были статистически значимо ниже контрольных значений. Антиэкссудативный эффект, через 3 и 24 часа при введении Биорутин в дозе 20 мг/кг составил 53,0 и 74,4 %, а в дозе 40 мг/кг - 72,0 и 59,0% по отношению к контролю.

Как видно из полученных данных, активность Биорутин превосходит активность самого рутина, но без статистически значимых различий. При этом полученные результаты хорошо коррелируют с показателями других исследователей. Так, в обзоре по анализу модели каррагенинового отека говорится о приросте объема лап крыс 66-180% и развитии максимального отека на 3-5 ч после введения каррагенина [21, с. 28]. Также, согласно Selloum с соавторами, пероральное введение

рутина в дозе 100 мг/кг приводит к уменьшению отека лап крыс, начиная с 2 часов после инъекции λ -каррагенина, кроме этого рутин значительно ($p < 0,05$) дозозависимо снижал хемотаксис полиморфноядерных нейтрофилов [9, с. 313]. Внутримышечное введение рутина в той же дозе также показало свою эффективность, при этом отек лап, индуцированный каррагенином, значительно уменьшался от 1 до 6 часов по сравнению с группой контроля, процент подавления воспаления через 6 ч при введении рутина составил $29,94 \pm 1,49\%$ [7, с. 185].

Таким образом, исследование влияния препарата Биорутин на антиэкссудативную активность при воспалении показало, что препарат оказался более эффективным чем рутин во всех исследованных дозах.

Вторым этапом работы явилось изучение противовоспалительной активности рутина и Биорутин на модели «ватной» гранулемы, которая позволяет оценить антиэкссудативный и антипролиферативный эффекты препаратов. Полученные нами данные показали (табл. 2), что рутин уменьшает уровень экссудации с $346,0 \pm 29,4$ мг в контроле до $243,3 \pm 23,3$ мг ($p < 0,05$) при введении 20 мг/кг и до $250,0 \pm 35,4$ мг - при 40 мг/кг, при этом угнетение экссудации составило 29,7 и 27,7%, соответственно. Подобная степень угнетения пролиферации (28,1-30,0%) обнаруживается и при измерении массы грануляционно-фиброзной ткани на ватных шариках: она уменьшается с $86,5 \pm 9,70$ мг в контроле до $62,2 \pm 6,98$ и $60,0 \pm 5,96$ мг ($p < 0,05$) при введении рутина в дозах 20 и 40 мг/кг, соответственно.

Таблица 2.

**Изучение противовоспалительной активности рутина и Биорутин
на модели «ватной» гранулемы у крыс ($M \pm m$; $n=6$)**

Группы	Доза (мг/кг)	МЭ, мг	УЭ, %	МГ, мг	УП, %
Контроль	-	346,0 $\pm$ 29,4	-	86,5 $\pm$ 9,70	-
Рутин	20	243,3 $\pm$ 23,3*	29,7	62,2 $\pm$ 6,98	28,1
	40	250,0 $\pm$ 35,4	27,7	60,0 $\pm$ 5,96*	30,0
Биорутин	20	228,0 $\pm$ 22,4*	34,1	55,8 $\pm$ 7,4*	35,5
	40	207,0 $\pm$ 4,62**	40,2	53,8 $\pm$ 8,8*	37,8

Примечание: * - $p < 0,05$, ** - $p < 0,001$

Применение низкодозового препарата рутина в виде супрамолекулярного комплекса показало увеличение его эффективности при тех же дозах применения, но без статистически значимых различий по сравнению с самим рутином. Угнетение экссудативных процессов увеличивается уже до 34,1 и 40,2% при введении 20 и 40 мг/кг Биорутин, и пролиферативных процессов – до 35,5 и 37,8%. При этом все показатели уменьшения экссудата и грануляционно-фиброзной ткани оказались статистически значимо в 1,5 и более раз отличными от контрольных значений.

Ранее в работе Бакумовой с соавторами на модели «ватной» гранулемы была показана противовоспалительная активность рутина и его производных. Было отмечено, что из 30 флавоноидов наиболее эффективно тормозят развитие хронического воспаления флавоноиды, содержащие остаток пирокатехина (катехольный фрагмент). Противовоспалительный эффект флавоноидов, зависимый от используемой экспериментальной модели, наиболее выражен для флавонов и флавонолов, имеющих 3',4'-дигидрокси- или 2',4'-диметоксизаместители [13, с. 171].

Таким образом, исследование влияния препарата Биорутин на развитие воспаления на модели «ватной» гранулемы показало, что на фоне выраженных пролиферативных процессов препарат оказался более эффективным чем рутин во всех исследованных дозах.

Исследования последнего десятилетия показали четкую взаимосвязь оксидантного стресса и системного воспалительного ответа, дальнейшее изучение которой может помочь в поиске путей подавления избыточной

генерации активных форм кислорода, уменьшения степени воздействия повреждающих факторов, а также указать направление поиска фармакологических препаратов, способных прервать патологическую активность свободных радикалов и, как следствие, окислительного стресса [17, с.31]. В этом аспекте для антиоксидантов показана высокая противовоспалительная активность [8, с. 696-699]. В связи с чем для дальнейшей сравнительной характеристики рутина и Биорутин на 8 сутки после имплантации стерильного ватного шарика и введения в течение 7 дней препаратов мы исследовали их антиоксидантную активность на фоне воспаления: состояние ПОЛ (определяли содержание МДА, ДК и СП в крови) и АОС (определяли активность СОД и КАТ в крови) (табл. 3).

По сравнению с интактным уровнем в контроле изучаемые продукты ПОЛ возросли в 2 раза и выше и составили: МДА - 20,9 $\pm$ 0,8 нмоль/л, ДК – 2,5 $\pm$ 0,3 Е/мл, СТ - 0,7 $\pm$ 0,1 Е/мл. В тоже время активность ферментов АОС снизились: СОД в 1,5 раза (10,9 $\pm$ 0,3 Е/мл) и КАТ в 2 раза (4,7 $\pm$ 0,4 мкат/л). При введении рутина отмечена тенденция к уменьшению уровня продуктов ПОЛ - МДА, ДК и СТ на 28,0-29,7 и 27,7-30,0%, соответственно дозе введения 20 и 40 мг/кг. При применении Биорутин уровни этих показателей ниже контроля уже на 34,1-35,5% при дозе 20 мг/кг и 37,8-40,2% при 40 мг/кг, т.е. повышение растворимости рутина приводит к тенденции улучшения показателей, при этом во всех дозах все три показателя ПОЛ были статистически значимо ниже контрольных значений. Для рутина значимости достигли только показатели уровня МДА в крови.

Таблица 3.

Влияние препаратов рутина и Биорутин состояние ПОЛ и АОС при развитии воспаления на модели «ватной» гранулемы у крыс ($M \pm m$; $n=6$)

Показатели	МДА, нмоль/л	ДК, Е/мл	СТ, Е/мл	СОД, Е/мл	Катализа, мкат/л
Интактная группа	10,24 $\pm$ 1,35	1,34 $\pm$ 0,08	0,24 $\pm$ 0,05	14,5 $\pm$ 0,6	8,6 $\pm$ 0,8
Контрольная группа	20,9 $\pm$ 0,8	2,5 $\pm$ 0,3	0,7 $\pm$ 0,1	10,9 $\pm$ 0,3	4,7 $\pm$ 0,4
Рутин, мг/кг	20	15,05 $\pm$ 1,83*	1,79 $\pm$ 0,19	0,5 $\pm$ 0,08	12,1 $\pm$ 1,3
	40	14,69 $\pm$ 1,92**	1,78 $\pm$ 1,14	0,49 $\pm$ 0,06	12,43 $\pm$ 1,4
Биорутин, мг/кг	20	13,77 $\pm$ 2,09 **	1,63 $\pm$ 0,13*	0,45 $\pm$ 0,04*	13,19 $\pm$ 0,95*
	40	13,0 $\pm$ 1,58***	1,48 $\pm$ 0,16*	0,41 $\pm$ 0,05*	12,97 $\pm$ 1,1

Примечание: * - $p < 0,05$, ** - $p < 0,01$, *** - $p < 0,005$

Введение исследуемых препаратов в дозах 20 и 40 мг/кг также эффективно сказывается на АОС организма: уровень КАТ значимо возрастает в 1,35 раза при введении рутина (соответственно, до 6,17 $\pm$ 0,9 и 6,36 $\pm$ 0,61 мкат/л), и в 1,5 раза и выше при введении Биорутин (соответственно, до 7,06 $\pm$ 0,58 и 7,63 $\pm$ 0,8 мкат/л). СОД менее активно реагирует на введение

флавоноидов: статистически значимого увеличения активности наблюдается только при введении Биорутин в дозе 20 мг/кг.

Ранее во многих исследованиях с использованием различных моделей и тест-систем была показана высокая антиоксидантная активность рутина, его производных, а также метаболитов при применении в широком

диапазоне доз от 50 до 200 мг/кг. [4, с. 226; 6, с. 11, 11, с. 1065-1067]. В наших исследованиях при применении рутина и Биорутин в меньших дозах статистической значимости различий с контрольными значениями достиг низкодозовый препарат.

Дальнейшие исследования по Биорутину будут направлены на изучение активности препарата при низких дозах введения с учетом улучшения биодоступности рутина, а также возможного синергического влияния глицирризиновой кислоты [10, с. 274].

Таким образом, на модели каррагенинового отека для рутина и Биорутин показана высокая антиэкссудативная активность: через 3 и 24 часа после введения каррагенина уменьшению отека лапы по отношению к контролю при введении рутина в дозе 20 мг/кг составляет 31,0 и 65,2%, в дозе 40 мг/кг – 43,0 и 55,2%, при

введении Биорутин в дозе 20 мг/кг – 53,0 и 74,4 %, в дозе 40 мг/кг – 72,0 и 59,0%.

На модели ватной гранулемы для рутина в дозах 20 и 40 мг/кг угнетение экссудации составило 29,7 и 27,7%, а угнетение пролиферации – 28,1 и 30,0%, отмечен такой же уровень уменьшения содержания продуктов ПОЛ, при этом уровень КАТ значимо возрастает в 1,35 раза. При введении Биорутин (20 и 40 мг/кг) угнетение экссудативных процессов увеличивается уже до 34,1 и 40,2% и пролиферативных процессов – до 35,5 и 37,8%, соответственно, равно снижаются показатели ПОЛ; уровень КАТ значимо возрастает в 1,5 раза, при этом статистически значимого увеличения активности СОД наблюдается только при введении Биорутин в дозе 20 мг/кг.

Список литературы:

1. Babazadeh A., Ghanbarzadeh B., Hamishehkar H. Phosphatidylcholine-rutin complex as a potential nanocarrier for food applications // *Journal of Functional Foods*. – 2017. – Vol. 33. – P. 134-141.
2. Caparica, R., Júlio, A., Araújo, M. E. M., Baby, A. R., Fonte, P., Costa, J. G., & Santos de Almeida, T. Anticancer Activity of Rutin and Its Combination with Ionic Liquids on Renal Cells. // *Biomolecules*. – 2020. – Vol. 10. – №. 2. – P. 233
3. Cosco D., Failla P., Costa N., Pullano S., Fiorillo A., Mollace V., Fresta M., Paolino D. Rutin-loaded chitosan microspheres: Characterization and evaluation of the anti-inflammatory activity // *Carbohydrate polymers*. – 2016. – Vol. 152. – P. 583-591.
4. Gullón B., Lú-Chau T. A., Moreira M. T., Lema J. M., Eibes G. Rutin: A review on extraction, identification and purification methods, biological activities and approaches to enhance its bioavailability // *Trends in food science & technology*. – 2017. – Vol. 67. – P. 220-235.
5. Jucá M. M., Cysne Filho F. M. S., de Almeida J. C., Mesquita D. D. S., Barriga J. R. D. M., Dias K. C. F., Barbosa T.M., Vasconcelos L.C., Leal L.K.A.M., Ribeiro J.E., Vasconcelos S. M. Flavonoids: biological activities and therapeutic potential // *Natural product research*. – 2020. – Vol. 34. – №. 5. – P. 692-705.
6. Luca S. V., Macovei I., Bujor A., Miron A., Skalicka-Woźniak K., Aprotosoiaie A. C., Trifan A. Bioactivity of dietary polyphenols: The role of metabolites // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. – 2020. – Vol. 60. – №. 4. – P. 626-659
7. Modi, F. D., Bhavsar, S. K., Patel, J. H., Varia, R. D., Modi, L. C., Modi, M., & Kale, N. Pharmacokinetic profile of rutin after intramuscular administration in rats favours its in vivo anti-inflammatory activity in carrageenan-induced rodent model of inflammation // *Annals of Phytomedicine*. – 2019. – Vol. 8. – №. 1. – P. 185-192.
8. Neha K, Haider MR, Pathak A, Yar MS. Medicinal prospects of antioxidants: A review // *European journal of medicinal chemistry*. – 2019. – Vol. 178. – P. 687-704.
9. Selloum, L., Bouriche, H., Tigrine, C., Boudoukha, C. Anti-inflammatory effect of rutin on rat paw oedema, and on neutrophils chemotaxis and degranulation // *Experimental and Toxicologic Pathology*. – 2003. – Vol. 54. – №. 4. – P. 313-318.
10. Selyutina OY, Polyakov NE. Glycyrrhizic acid as a multifunctional drug carrier - From physicochemical properties to biomedical applications: A modern insight on the ancient drug // *Int J Pharm*. – 2019. - №559. – P. 271-279.
11. Sharma S., Ali A., Ali J., Sahni J. K., Baboota S. Rutin: therapeutic potential and recent advances in drug delivery // *Expert opinion on investigational drugs*. – 2013. – Vol. 22. – №. 8. – P. 1063-1079.
12. Shukla A. C. *The Herbal Drugs* // *Advances in Pharmaceutical Biotechnology*. – Springer, Singapore, 2020. – P. 69-75.
13. Бакумова Е. В., Назарова В. Д., Бектемисова А. У. Природные полифенолы и их биологическая активность // *Материалы международной научно-практической конференции «Козыбаевские Чтения-2014: роль Казахстана в интеграции евразийского пространства»*. – Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева. – Т. 1. – С. 169-174.
14. Баратов К. Р. У., Махмудов Л. У., Матчанов У. Д., Тагайалиева Н. А. Сравнительная биологическая активность супрамолекулярных комплексов рутина // *Universum: химия и биология: научный журнал*. – № 8(74). Часть 1. – С. 15-18.
15. Дубинина Е. Е., Сальникова Л. А., Ефимова Л. Ф. Активность и изоферментный спектр СОД эритроцитов в плазме крови человека // *Лаб. дело*. – 1983. – №. 10. – С. 30-33.

16. Королюк М.А., Иванова Л.И., Майорова И.Г., Токарев В.Е. Методы определения активности каталазы// // Лаб. дело. - 1988. - №1. - С.16 – 19.
17. Лысенко В. И. оксидативный стресс как неспецифический фактор патогенеза органных повреждений (обзор литературы и собственных исследований) //Медицина неотложных состояний. – 2020. – Т. 16. – №. 1.- С. 24-35
18. Методические рекомендации по доклинического изучению нестероидных противовоспалительных лекарственных средств//Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств/ I часть, 2012, Миронов А.Н., Бунятян Н.Д. и др., 2012. – 946 с.
19. Стальная И. Д., Гаришвили Т. Г. Метод определения малонового диальдегида с помощью тиобарбитуровой кислоты // Современные методы в биохимии / Под ред. В. Н. Ореховича. – М.: Медицина, 1977. – 392 с. - с. 66-68.
20. Стальная И. Д. Метод определения диеновых конъюгат высших жирных кислот // Современные методы в биохимии / Под ред. В. Н. Ореховича. – М.: Медицина, 1977. - 392с. - С. 63-64.
21. Хонг Х. К., Хазиахметова В. Н., Зиганшина Л. Е. Моделирование воспалительных отеков: взаимозаменяемы ли модели? //Экспериментальная и клиническая фармакология. – 2015. – Т. 78. – №. 7. – С. 24-31.

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И АМИНОКИСЛОТ
В PRUNUS PERSICA VAR. NECTARINA**Карабаева Рано Ботировна***докторант кафедры химии Ферганского государственного университета,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: imronka@mail.ru***Ибрагимов Алиджан Аминович***д-р хим. наук, профессор кафедры химии Ферганского государственного университета,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: alijon.ibragimov.48@mail.ru***Назаров Отабек Мамадалиевич***доктор философии по химическим наукам (PhD), ст. преп. кафедры химии
Ферганского государственного университета,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: fulluren777@mail.ru*DETERMINATION OF THE CONTENT OF CHEMICAL ELEMENTS
AND AMINO ACIDS IN PRUNUS PERSICA VAR. NECTARINA**Rano Karabayeva***Doctoral student, Department of chemistry, Fergana State University,
Uzbekistan, Fergana***Alijan Ibragimov***Doctor of Chemistry, professor, Department of chemistry, Fergana State University,
Uzbekistan, Fergana***Otabek Nazarov***PhD, the senior lecturer, Department of chemistry, Fergana State University,
Uzbekistan, Fergana*

АННОТАЦИЯ

Методом нейтронно-активационного анализа определен элементный состав и количественное содержание 32 макро- и микроэлементов, а также изучен аминокислотный состав анализом ФТК-производных аминокислот методом ВЭЖХ в листьях и в ядрах косточек *Prunus persica var. nectarina* произрастающего в Узбекистане.

ABSTRACT

The quantitative content of 32 macro and microelements was determined by neutron activation analysis, as well as the amino acid composition was studied by the analysis of FTK-derivatives of amino acids by HPLC method in the leaves and kernels of seeds *Prunus persica var. nectarina* growing in Uzbekistan.

Ключевые слова: макро- и микроэлементы, аминокислоты, *Prunus persica var. nectarina*, нейтронно-активационный анализ.

Keywords: macro-and microelements, amino acids, *Prunus persica var. nectarina*, neutron activation analysis.

Нектарин (*Prunus persica* var. *nucipersica*) — подвид персика обыкновенного, относится к семейству Rosaceae. Нектарин является очень популярной и достаточно распространенной во всем мире разновидностью персика. Сорты нектарина представлены различными эколого-географическими и помологическими группами, подгруппами и экотипами. К

характерным особенностям плодов относится наличие гладкой и очень привлекательной кожицы. Растение может достигать в высоту семи метров. Листья зелёные, ланцетовидной и удлинённой формы, относительно крупных размеров, с наличием зубчиков на кромке. Цветок ароматный, белый. Плод шаровидный, с бороздкой, или так называемом швом

на одной из сторон[1]. Химические компоненты различных видов персика (*Prunus persica*) широко изучаются во всём мире. Наряду с химическим составом растений, также изучают минеральные компоненты персика[2-5]. Хотя нектарин, как и персик относится к роду *Prunus* количественное содержание макро – и микроэлементов различных видов нектарина недостаточно изучены. Изучение качественного и количественного содержания элементов *Prunus persica* var. *nucipersica* в зависимости от эколого-географических условий и связанный с этим поиск новых источников ценных для организма веществ является актуальной задачей.

Материалы и методы. Два образца сорта “Жёлтый нектарин” (*Prunus persica* var. *nectarina*) были собраны в Кувинском и в Алтарыкском районах Ферганской области Республики Узбекистан в июле 2019 г. Объектами исследования служили высушенные части растения: листья и ядра косточек *Prunus persica* var. *nectarina*. Образцы пронумерованы в следующем порядке: 1-образец - листья (Кувинский район Ферганской области); 2-образец - листья (Алтарыкский район Ферганской области); 3-образец - ядра косточек (Кувинский район Ферганской области); 4-образец - ядра косточек (Алтарыкский район Ферганской области).

Количественное определение макро- и микроэлементов осуществляли с использованием инструментального нейтронно-активационного анализа в аналитической лаборатории института Ядерной физики АН РУз.

Листья и ядра косточек растения массой 50 г сушили до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре не более 60°C. Затем образцы растирали в фарфоровой ступке до однородной массы, после чего взвешивали (по две навески: 40–50 мг – для анализа по короткоживущим радионуклидам и 90–100 мг – для анализа по средне- и долгоживущим радионуклидам) и упаковывали их в маркированные полиэтиленовые пакеты. Подготовленные пробы растения были подвергнуты нейтронно-активационному анализу[6,7]. В качестве источника нейтронов использовали ядерный реактор ВВР-СМ ИЯФ АН РУз. Поток нейтронов в каналах облучения составляет 5×10^{13} нейтрон/см² сек.

Количественное определение аминокислот осуществляли в лаборатории химии белков и пептидов института Биоорганической химии им. академика А.С.Садыкова АН РУз.

Выделение свободных аминокислот. Воздушно-сухие листья и ядра косточек экстрагировали дистиллированной водой. Осаждение белков и пептидов водного экстракта в центрифужных стаканах: для этого к 1 мл исследуемого образца добавляли по 1 мл (точный объем) 20% ТХУК. Через 10 мин осадок отделяли центрифугированием при 8000 об/мин в течение 15 минут. Отделив 0.1 мл надосадочной жидкости, лиофильно высушивали. Гидролизат упаривали, сухой остаток растворяли в смеси триэтиламин-ацетонитрил-вода(1:7:1) и высушивали. Эту операцию повторили дважды для нейтрализации кислоты. Реакцией с фенилтиоизоцианатом получали фенилтиокарбомил-производные (ФТК) аминокислот по методу Steven A., Cohen Daviel[8]. Идентификацию производных аминокислот проводили методом ВЭЖХ. Условия ВЭЖХ: хроматограф Agilent Technologies с DAD детектором 1200, колонка 75x4.6 mm Discovery HSC18. Раствор А: 0.14M CH₃COONa + 0.05% ТЭА pH 6.4; В: CH₃CN. Скорость потока 1.2 мл/мин, поглощение 269 нм. Градиент % В/мин: 1-6%/0 - 2.5мин; 7-30%/2.51 - 40мин; 31-60%/40.1 - 45мин; 60-60%/45.1-50мин; 60-0%/50.1-55мин.

Обсуждение результатов.

В таблице 1 приведены данные по содержанию макроэлементов в листьях и в ядрах косточек растения. Порядок убывания содержания макроэлементов для листьев растения Ca > K > Na. Содержание макроэлементов в ядрах косточек убывает в следующем порядке K > Ca > Na. Листья нектарина произрастающего в Алтарыкском районе и ядра косточек нектарина произрастающего в Кувинском районе характеризуются более высоким содержанием макроэлементов. Самое высокое содержание в листьях наблюдалось для Ca, значения варьировали от 21000 мкг/г до 30000 мкг/г, а в ядрах косточек для K, значения варьировали от 7500 мкг/г до 10700 мкг/г (табл.1).

Таблица 1.

Содержание макроэлементов в *Prunus persica* var. *nucipersica*, мкг/г.

№	Элемент	1	2	3	4
1	Na	57	69	190	38
2	K	20600	21600	10700	7500
3	Ca	21000	30000	4000	1500

В таблице 2 приведены количественные данные по содержанию микроэлементов в листьях и в ядрах косточек растения. Для листьев порядок убывания содержания основных микроэлементов является следующим Sr > Fe > Mn > Zn > Ba > Rb > Br > Ni. Содержание основных микроэлементов для ядер косточек растения в порядке убывания: Fe > Zn > Sr > Mn > Ba > Cr > Ni > Mo (3 образец) и Zn > Fe > Sr

> Mn > Rb > Ba (4 образец). В листьях содержание стронция было самым высоким среди микроэлементов и варьировалось от 400 мкг /г до 510 мкг/кг, в среднем 455.5 мкг/г. В ядрах косточек из микроэлементов преобладают железо (3 образец) и цинк (4 образец). Самое низкое содержание среди микроэлементов имеют лутеций, тербий и тантал.

Такие часто встречающиеся микроэлементы, как бор, медь, хлор, кремний не обнаружены.

Таблица 2.

Содержание микроэлементов в *Prunus persica* var. *nucipersica*, мкг/г.

№	Элемент	1	2	3	4
1	Au	0.0011	0.0049	0.0011	0.0016
2	Ba	6.9	21	2.5	<1.0
3	Br	1.5	0.92	0.35	0.13
4	Ce	0.25	0.25	0.17	0.1
5	Co	0.053	0.061	0.052	0.045
6	Cr	0.60	0.55	1.1	0.1
7	Cs	0.040	0.031	0.013	0.014
8	Eu	0.0036	0.0032	<0.01	<0.01
9	Fe	110	130	84	34
10	Hf	0.024	0.024	0.02	0.0098
11	La	0.090	0.12	0.076	<0.01
12	Lu	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
13	Mn	37	110	10	17
14	Mo	0.29	0.11	0.73	0.1
15	Ni	1.2	<1.0	<1.0	1.3
16	Rb	5.0	5.5	0.77	7.4
17	Sb	0.037	0.045	0.015	0.0082
18	Sc	0.032	0.038	0.021	0.0022
19	Se	0.13	0.10	<0.01	<0.01
20	Sm	0.015	0.013	0.013	<0.01
21	Sr	400	510	13	22
22	Tb	<0.001	0.0080	<0.001	<0.001
23	Th	0.029	0.042	0.018	<0.01
24	U	0.076	0.071	<0.01	<0.01
25	Yb	<0.001	0.0057	<0.01	<0.01
26	Zn	18	22	38	43
27	Ta			<0.001	<0.001

Среди токсичных элементов обнаружены ртуть (только 3 и 4 образцах) и мышьяк (табл. 3). Их

содержание значительно меньше ПДК для пищевых продуктов.

Таблица 3.

Содержание токсичных элементов в *Prunus persica* var. *nucipersica*, мкг/г.

№	Элемент	1	2	3	4
1	As	0.17	0.097	<0.01	<0.01
2	Hg			<0.001	<0.001

Содержание аминокислот приведены в табл.4. В листьях обнаружено 19, а в ядрах косточек 20 аминокислот. В листьях гистидин не обнаружен. Общее количество аминокислот в листьях больше, чем в ядре косточек.Самое высокое содержание в листьях имеет пролин (1 - 4.400817 мг/г; 2 - 3.900817мг/г), а в ядрах косточек аспарагин (3 - 0.63105 мг/г) и аргинин (4 - 0.869 мг/г). Самое низкое содержание в листьях имеет лизин (1 - 0.06688 мг/г) и серин (2 - 0.103741мг/г), а в ядрах косточек фенилаланин (3 - 0.052332 мг/г) и метионин (4 - 0,071

мг/г). В листьях и в ядрах косточек обнаружены все незаменимые аминокислоты: треонин, метионин, изолейцин, валин, фенилаланин, лейцин, триптофан и лизин. Самое высокое содержание в листьях имеет треонин (1 - 2.867409 мг/г; 2 - 3.067309мг/г), а в ядрах косточек триптофан (3 - 0.337478 мг/г; 4 - 0.457мг/г). Самое низкое содержание в листьях имеет лизин (3 - 0.06688 мг/г; 4 - 0.18680 мг/г), а в ядрах косточек фенилаланин (3 - 0.052332 мг/г) и метионин; 4 - 0.071мг/г).

Таблица 4.

Содержание аминокислот в *Prunus persica* var. *nucipersica*, мг/г.

№	Аминокислота	1	2	3	4
1	Аспарагиновая к-та	0.736573	0.836573	0.387936	0.402
2	Глутаминовая к-та	0.703812	0.603912	1.079132	1.104
3	Серин	0.105741	0.103741	0.155054	0.165
4	Глицин	0.261532	0.160032	0.630963	0.854
5	Аспарагин	0.262671	0.362622	0.63105	0.854
6	Глутамин	1.650929	1.850139	0.281449	0.581
7	Цистеин	0.884615	0.984712	0.382878	0.182
8	Гистидин	0	0	0.212687	0.112
9	Аргинин	0.603679	0.513679	0.362463	0.869
10	Аланин	3.361894	2.361874	0.261056	0.465
11	Пролин	4.400817	3.900817	0.21881	0.208
12	Тирозин	0.822542	1.022532	0.106853	0.145
13	Валин	1.191397	1.192396	0.163928	0.301
14	Метионин	1.364142	1.368182	0.08127	0.071
15	Изолейцин	1.108212	1.908912	0.155925	0.185
16	Лейцин	0.742721	1.542791	0.114763	0.194
17	Треонин	2.867409	3.067309	0.163112	0.198
18	Триптофан	0.775985	0.978984	0.337478	0.457
19	Фенилаланин	0.713934	1.913994	0.052332	0.078
20	Лизин HCl	0.06688	0.18680	0.082185	0.091
	Всего	22.62549	24.860001	5.861326	7.516

Выводы: Согласно полученным результатам, растение *Prunus persica* var. *nectarina* является источником необходимых для жизнедеятельности организма элементов, таких как K, Ca, Fe, Na, Sr, Zn и Mn. В различных органах растения из токсичных элементов обнаружены только ртуть и мышьяк в минимальных количествах. Общее количество макро- и микроэлементов в листьях больше чем, в ядрах

косточек нектарина. Определён состав и количество аминокислот в листьях и в ядрах косточек. В нектарине произрастающем в Алтартыкском районе Ферганской области общее количество аминокислот больше, чем в Кувинском аналоге. Листья нектарина как источник некоторых макро- и микроэлементов и незаменимых аминокислот можно рекомендовать для приготовления препаратов.

Список литературы:

1. Череватенко А.С. Селекция персика в Узбекистане. - Ташкент, 1961. -123 с.
2. Evangelos S. Lazos Composition and oil characteristics of apricot, peach and cherry kernel// Grasas y aceites.1991. Vol. 42 Fase. 2 pp.127-131.
3. Kamel B.S., Kakuda Y. Characterization of the Seed Oil and Meal from Apricot, Cherry, Nectarine, Peach and Plum// JAOCS.1992. Vol. 69. №5.pp.492-494.
4. Ashraf C. M., Iqbal Sh., Ahmed D. Nutritional and physicochemical studies on fruit pulp, seed and shell of indigenous *Prunus persica*// Journal of Medicinal Plants Research.2011.Vol.5. №.16 pp. 3917-3921.
5. Iordănescu O.A., Alexa E., Radulov I., Costea A., Dobrei Alina, Dobrei Alin Minerals and Amino Acids in Peach (*Prunus persica* L.) Cultivars and Hybrids Belonging to World Germoplasm Collection in the Conditions of West Romania //Agriculture and Agricultural Science Procedia. 2015.Vol.6.pp.145 – 150.
6. Ehmann W. D., Vance D. E. Radiochemistry and Nuclear Methods of Analysis. N. Y.:John Wiley and Sons, 1991. 531 p.
7. Lutz G. J. et al. Activation Analysis: A Bibliography. NBS Technical Note 467. Gaithersburg, MD, 1968.
8. Steven A., Cohen David J. Amino acid analysis utilizing phenylisothiocyanate derivatives//Jour.Analytical Biochemistry.1988.V.17.№.1. pp. 1-16.

N^I-ТРИПТОФАНИЛО-N^{IV}-ГЛИЦИНИЛО-N^{II}, N^{III}-ГЕКСАНО-БИС- (МОЧЕВИНА), ОБЛАДАЮЩИЙ АКТИВНОСТЬЮ РОСТОСТИМУЛЯТОРА РАСТЕНИЙ

Холбоев Юсубжон Хакимович

канд. хим. наук, доц., завкафедрой медицинской химии,
Андижанский государственный медицинский институт,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: holboev70@mail.ru

Абдурахманов Улугбек Курганбаевич

канд. хим. наук, доц. кафедры медицинской химии, Андижанский государственный медицинский институт,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: Chemist_au@list.ru

Махсумов Абдухамид Гофурович

д-р хим. наук, проф., Ташкентский химико-технологический институт, Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: abduhamid.mahsumov@mail.ru

N^I - TRIPTOPHANYLO - N^{IV} - GLYCINYLO - N^{II}, N^{III} - HEXANO-BIS - (UREA) POSSESSING PLANT STIMULANT GROWTH ACTIVITY

Yusubzhon Kholboev

Ph.D. of Chemistry, Andijan State Medical Institute,
Republic of Uzbekistan, Andijan

Ulugbek Abduraxmanov

Kandidat of Chemical Sciences, Andijan State Medical Institute,
Republic of Uzbekistan, Andijan

Abdukhamid Makhsuov

Doctor of Chemical Sciences, professor Tashkent Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Синтезирован и разработан способ получения нового препарата на основе триптофана, глицина и гексаметилендиизоцианата. Проведена идентификация вновь синтезированного соединения химическим и физико-химическими методами анализа. Установлена структурная формула N^I-триптофанило-N^{IV}-глицинило-N^{II}, N^{III}-гексано-бис-(мочевины). Изучена биологическая активность препарата и выявлена высокая биологическая активность у овощных культур и хлопчатника. Сделан вывод, что препарат может быть использован в сельском хозяйстве в качестве ростостимулятора технических растений нового класса.

ABSTRACT

A method for producing a new drug based on tryptophan, glycine and hexamethylene diisocyanate was synthesized and developed. The newly synthesized compound was identified by chemical and physicochemical methods of analysis. The structural formula N^I-tryptophanilo-N^{IV}-glycinylo-N^{II}, N^{III}-hexano-bis-(urea) is established. The biological activity of the preparation was studied and high biological activity was revealed on vegetable crops and cotton. It is concluded that the drug can be used in agriculture as a growth stimulator of industrial plants of a new class.

Ключевые слова: триптофан, глицин, гексаметилендиизоцианат, N^I-триптофанило-N^{IV}-глицинило-N^{II}, N^{III}-гексано-бис-(мочевина).

Keywords: tryptophan, glycine, hexamethylene diisocyanate, N^I-tryptophanilo-N^{IV}-glycinylo-N^{II}, N^{III}-hexano-bis-(urea).

Несмотря на огромные успехи, достигнутые за последние годы в развитии технологии органических веществ, проблема биостимуляторов для технических растений, прежде всего в хлопководстве, селекции пшеницы и кукурузоводстве остается актуальной.

Большое количество исследований в области производных бис-мочевин, проводимых в настоящее время, побуждается не только фундаментальными, научными, но и практическими потребностями. С этой точки зрения производные бис-мочевины пред-

ставляют несомненный интерес как вещества, обладающие различной биологической, фармакологической и технической активностью. В сельском хозяйстве они нашли применение как пестициды, гербициды, акарициды, фунгициды, инсектициды (для плодовых деревьев, цитрусовых, кофе, чая, какао), ростостимуляторы и другие [3].

Поэтому развитие этой отрасли органической химии является сегодня актуальной проблемой, требующей глубоких разработок и научно обоснованных подходов. Разработка безотходной технологии получения и синтеза новых соединений на основе бис-мочевины и их практическое применение имеют широкие перспективы в решении первоочередных задач, прежде всего, развития сельского хозяйства и в целом всего народного хозяйства [1].

Целью настоящей работы является разработка способа получения, идентификация и изучение биологической активности вновь синтезированного препарата N^I -триптофанило- N^{IV} -глицинило- N^{II} , N^{III} -гексано-бис-(мочевины), что может быть

использовано в сельском хозяйстве в качестве ростостимулятора технических растений нового класса.

Синтез целевого соединения

В смесь триптофана и глицина в присутствии водного раствора КОН при комнатной температуре при перемешивании добавляют гексаметилендиизоцианат в течение трех часов. Осадок несимметричной дизамещенной бис-мочевины отфильтровывают, подкисляют и сушат.

Выход – 83,55 %, т. пл. – 150–151 °С, брутто формула $C_{21}H_{29}N_5O_6$. Новое биоорганическое соединение высоко повышает ростостимулирующую активность технических растений до 167,8–141,8 % при концентрации 0,0001 %, т.е. 7500 раз разведений, против известного «Рослина» 120,7–116 % при концентрации 0,75 % [2].

Структурная формула N^I -триптофанило- N^{IV} -глицинило- N^{II} , N^{III} -гексано-бис-(мочевины), обладающей ростостимулирующей активностью для технических культур:

Получение N^I -триптофанило- N^{IV} -глицинило- N^{II} , N^{III} -гексано-бис-(мочевины)

В четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, холодильником и двумя капельными воронками, помещают 4,08 г (0,02 моль) триптофана, 1,5 г (0,02 моль) глицина и 2,12 г (0,02 моль) гидроксида калия в 20 мл воды. При комнатной температуре по каплям добавляют 1,68 мл (0,01 моль) гексаметилендиизоцианата в 10 мл этилацетата.

Перемешивание реакционной смеси продолжали при 20–25 °С в течение 3 часов. Осадок несимметричной дизамещенной бис-мочевины отфильтровывали, фильтрат подкисляли разбавленной серной кислотой (H_2SO_4 : H_2O = 1:3) до pH = 3. Выпавший осадок N^I -триптофанило- N^{IV} -глицинило- N^{II} , N^{III} -гексано-бис-(мочевины) перекристаллизовывался из водного спирта (1:1).

R_f = 0,70, т. пл. – 150–151 °С, выход – 6,06 г (83,55 %).

Найдено, %	C 57,86 57,79	H 6,29 6,36	N 12,69 12,71
Вычислено, для $C_{21}H_{29}N_5O_6$, %	C 58,19	H 6,69	N 12,93

В ИК-спектре нового соединения N^I -триптофанило- N^{IV} -глицинило- N^{II} , N^{III} -гексано-бис-(мочевины) присутствует интенсивная средняя полоса поглощения в области 1621 cm^{-1} , характерная для валентных колебаний

групп, колебания в области 3357 cm^{-1} соответствуют $H^I O^{II} H^I$ валентным колебаниям $-\text{N}-\text{H}$ связи, сильные полосы поглощений в области 745 cm^{-1} и 2993 cm^{-1} для $(CH_2)_6$ и $-\text{CH}_2$ -группе, а также интенсивная полоса поглощения в области 1704 cm^{-1} для $-\text{COOH}$ группы.

Был изучен новый перспективный препарат N^I -триптофанило- N^{IV} -глицинило- N^{II} , N^{III} -гексано-бис-(мочевина) на ростостимулирующую активность в

лаборатории фитотоксикологии института химии растительных веществ АН Республики Узбекистан. Биотестами служили семена овощных культур и хлопчатника. Представлена достаточно точная оценка первичной биологической активности препаратов на семенах выше указанных биотестов.

Первичный скрининг проведен по методике Ю.В. Ракитина [4]. Данный метод позволяет довольно быстро определить степень физиологической активности биоорганических химических соединений, которая выявляется по стимуляции или торможению всхожести семян растений, а также по изменению длины корней и длины стеблевой части.

Препарат был испытан методом замочки семян в растворах разных концентраций с последующим проращиванием в чашках Петри. Контрольные семена замачивали в дистиллированной воде.

Каждая серия опытов сопровождается контролем. В контрольных вариантах в питательную среду вносят только чистый растворитель. Результаты опытов фиксируют через 5, 7 и 10 дней после инокуляции.

Сравнительные испытания также показывают, что испытуемый препарат, т.е. производные бис-мочевин, от 7,5 до 7500 раз разведений проявили более высокую ростостимулирующую активность, чем ныне применяемый в сельском хозяйстве известный препарат «Рослин» (0,75 % концентрации, а эффект – от 109 до 113 %), а новый препарат при концентрации 0,0001 % (в 7500 раз меньше концентрации) – эффект до 167,8 %.

На культуре хлопчатника препарат проявил преимущественно ростостимулирующие свойства на

росте корневой части хлопчатника. Так, рост корня при концентрациях 0,01–0,001 % (т.е. при разведении от 75 до 750 раз) был на 120,6–105,5 % выше контроля. Так, при взятии в опыт трех концентраций рост корня составил: 133,7 %; 125,9 %; 123,1 % выше контроля.

Препарат по влиянию на рост стебля выявлялся при концентрации 0,01 % (разведение 75 раз), где рост стебля был на 134,8 % выше контроля.

А на культуре помидоров были активными в двух концентрациях – 0,01 и 0,001 %. Так, рост корня при этих концентрациях составил 139–167,8 %, а рост стебля – 156,1–141,8 % выше контроля.

Таким образом, можно сделать вывод, что, несмотря на 7500-разовое разведение (по сравнению с известным «Рослином»), N^I-триптофанило-N^{IV}-глицинило-N^{II}, N^{III}-гексано-бис-(мочевина) имеет очень высокую биологическую активность на всех взятых опытных культурах.

Список литературы:

1. Синтез биостимулятора на основе производных бискарбамата / У.К. Абдурахманов, Ю.Х. Холбоев, М.М. Юсупов, А.Г. Махсумов // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. – 2019. – № 12 (66) / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/8306>.
2. Список химических и биологических средств борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками, дефолиантов и регуляторов роста растений, разрешенных для применения в с/х РУз, на 2002–2006 годы // Приложение к журналу «Сельское хозяйство Узбекистана». – Ташкент, 2002. – № 2. – С. 86.
3. Технология получения стимулятора роста для технических культур / Ю.Х. Холбоев, У.К. Абдурахманов, М.М. Юсупов, А.Г. Махсумов // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. – 2019. – № 11 (65) / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/8098>.
4. Холбоев Ю.Х., Абдурахманов У.К., Махсумов А.Г. Гексаметилен бис-[(гексаноил) карбамат] в качестве стимулятора роста // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. – 2019. – № 10 (67) / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/7968>.

ПРИМЕНЕНИЕ GLINBUT - СТИМУЛЯТОРА РОСТА НА СЕМЕНА ЯРОВОЙ ПШЕНИЦЫ**Алланиязова Манруза Кдырбаевна***канд. хим. наук, доцент Каракалпакского государственного университета,
Узбекистан, г. Нукус**E-mail: mapruza661@mail.ru***Нагыметов Оракбай***канд. с.-х. наук, сотрудник Каракалпакского научно-исследовательского института земледелия,
Узбекистан, г. Чимбай***Кушиев Хабибжон Хожибобоевич***д-р биол. наук, профессор, заведующей лаборатории «Экспериментальной биологии»
Гулистанского государственного университета,**Узбекистан, г. Гулистан**E-mail: www.kushiev.guldu.uz**E-mail: kushiev@mail.ru***Бекбанов Бисенбай Арепович***канд. с.-х. наук, сотрудник Каракалпакского научно-исследовательского института земледелия,
Узбекистан, г. Чимбай***Назарымбетов Илхам Каллибекович***соискатель Каракалпакского научно-исследовательского института земледелия,
Узбекистан, г. Чимбай***APPLICATION OF GLINBUT - GROWTH STIMULATOR ON SPRING WHEAT SEEDS****Mapruza Kd. Allaniyazova***Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Karakalpak State University
Uzbekistan, Nukus***Orakbay Nagymetov***Candidate of agricultural Sciences of the Karakalpak Scientific Research Institute of Agriculture
Uzbekistan, Chimbay***Khabibjon Kh. Kushiev***Doctor of Biological Sciences, Professor, Head of the Laboratory of "Experimental Biology"
of the Gulistan State University of
Uzbekistan, Gulistan.***Bisenbay Bekbanov***Candidate of agricultural Sciences of the Karakalpak Scientific Research Institute of Agriculture
Uzbekistan, Chimbay***Ilham K. Nazarymbetov***Applicant of the Karakalpak Scientific Research Institute of Agriculture,
Uzbekistan, Chimbay***АННОТАЦИЯ**

В статье приводятся данные исследований, которые были проведены на площадках экспериментальной базы Каракалпакского научно-исследовательского института земледелия Чимбайского района Республики Каракалпакстан. Для опыта использовались новый, местный препарат «Glinbut» - стимулятора роста пшеницы. При изучении влияния стимулятора роста Glinbut на рост и развитие яровой пшеницы в агроклиматических условиях Каракалпакстана, выявило высокую всхожесть семян у всех опытных сортов пшеницы. Кроме того, имеется

наилучшими показателями высота роста, фазы выхода в трубку и колошение данных сортов пшеницы опытного образца, чем контролем.

ABSTRACT

The article provides data from studies carried out on the sites of the experimental base of the Karakalpak scientific research agriculture of the Chimbay region of the Republic of Karakalpakstan. For the experiment, we used a new, local preparation "Glinbut" - a wheat growth stimulator. When studying the effect of the growth stimulator Glinbut on the growth and development of spring wheat in the agro-climatic conditions of Karakalpakstan, revealed a high germination of seeds in all experimental wheat varieties. In addition, there are better indicators of growth height, phase of tube emergence and heading of these wheat varieties of the prototype than control.

Ключевое слова: Каракалпакстан, семена, пшеница, стимуляторы роста, яровая пшеница, Glinbut, контроль, опыт, всход, засоленность почвы, агротехника.

Keywords: Karakalpakstan, seeds, wheat, growth stimulants, spring wheat, Glinbut, control, experience, emergence, soil salinity, agricultural technology.

Введение

В настоящее время селекция растений, используя традиционные методы, достигла значительных успехов в улучшении качественных и количественных признаков различных сельскохозяйственных культур. Особенно это касается основных злаковых культур, где за последние годы существенно возросла урожайность пшеницы примерно на половину, благодаря использованию лучших сортов, остальное за счет агротехнических приемов.

Несомненно, что мир растений как источник различных соединений обладает большим потенциалом. Химическая промышленность далеко не единственная область промышленности, базирующейся на растениях. Химические вещества растительного происхождения варьируют от высокоочищенных соединений, до сложных суммарных продуктов.

Предпринимаемые попытки химического синтеза, часто лимитированы низким выходом продукта, высокой стоимостью, сложными химическими реакциями и т.д. В большинстве случаев синтез их в растениях оказывается более эффективным.

Убранные семена не всегда имеют хорошую всхожесть, для многих семян нужно дополнительное время, чтобы в них закончились процессы послеуборочного дозревания. Они трогаются в рост через какой-то определенный для каждого вида растения период, названный периодом покоя семян. У семян некоторых видов растений он весьма продолжителен, что побудило исследователей к поискам способов нарушения периода покоя и создания благоприятных условий прорастания семян.

В последние годы в связи с широким использованием достижений химии и физики, выявлены возможности улучшения посевных качеств семян, путем воздействия на них различными физиологическими активными веществами, в том числе фитогормоны растений - регуляторы (стимуляторы) роста и развития растений (PPP) - в современных условиях приобретают все большее значение. Их применение в земледелии, растениеводстве и лесном хозяйстве потенциально может обеспечить получение результатов, которых нельзя достичь другими способами

Изучение влияния химических веществ на прорастание семян началось довольно давно. Опыты химической стимуляции семян, казалось, открывали новые

возможности улучшения семенного материала, но они не нашли широкого практического использования. Но опыты, проведенные Г.К. Самохваловым [1], показали, что предпосевная обработка семян мягкой пшеницы в растворах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, KMnO_4 , MgCl_2 увеличивала всхожесть семян, а растения, полученные из таких семян, имели более мощный вид и давали более высокий урожай.

Гибберелловая кислота была использована для ускорения определения всхожести семян зерновых культур с незаконченным периодом послеуборочного дозревания. Полная всхожесть через пять дней наблюдалась при смачивании песка раствором гиббереллина на озимой пшенице 200 мг/л [2].

Намачивание семян ячменя в растворе гибберелловой кислоты, (20-100 мг/мл) в течение 1-2 суток, вызывает глубокие изменения алейронового слоя [3].

Приведенные материалы указывают на высокую отзывчивость многих семян на дополнительное обогащение их химическими веществами. Применяемые химические вещества участвуют в важнейших процессах обмена веществ, способствующих нарушению периода покоя семян и стимулированию их прорастания.

При высоких температурах воздуха и недостаточном количестве осадков продолжительность послеуборочного дозревания семян уменьшается, а при низких температурах и повышенной влажности – увеличивается.

До начала 90-х годов доминировало представление о существовании трех видов стимулирующих фитогормонов - ауксинов, цитокининов, гиббереллинов и двух видов ингибирующих - абсцизинов и этилен [4-6]. Кроме этих гормонов обнаружено много других органических веществ, которые в малых дозах сильно влияют на рост и развитие растений. Многие ученые считают салициловую кислоту фитогормоном. Салициловая кислота и жасминовая кислота во многих случаях являются антагонистами стимулирующих фитогормонов [7]. Они участвуют в защитных реакциях на поражение патогенными микроорганизмами.

К фитогормонам иногда относят полиамины, они важны для поддержания молодого ювенильного состояния тканей [8]. Считают, по ним отмеряется время жизни листьев и цветков, потому что по мере старения полиаминов их становится меньше.

Методика

Для выяснения влияния ростстимулирующего препарата Glinbut, на семена 5 различных сортов яровой пшеницы, проводили полевые опыты на площадках экспериментальной базы Каракалпакского научно-исследовательского института земледелия Чимбайского района, Республики Каракалпакстан.

При изучении влияния Glinbuta на рост и развития пшеницы в агроклиматических условиях Каракалпакстана проводили поэтапные подходы. Первом этапе подготовили семена для посева. Для этого посевные семян пшеницы обрабатывали препаратом 10^{-6} М концентрации по расчете 20 литр раствор для 1 т семян пшеницы в течение 30 минут.

Посев проведен в оптимальный срок для сортов яровых культур 15-апреля 2020. по схеме:

1. «Жануб гавхари» – контроль
2. «Жануб гавхари» - опыт
3. «Саратовская – 29» – контроль
4. «Саратовская- 29» – опыт

5. «Семург» – контроль
6. «Семург» – опыт
7. «Зомин–1» контроль
8. «Зомин -1» опыт
9. «Сауле» – контроль
10. «Сауле» - опыт

Как показывает полученные данные, за появлением всходов у опытных вариантов с применением стимулятора Glinbuta в дозе 10^{-6} М раствора в экспозиции, всходы появились на 2 дня раньше, чем контрольного варианта у сортов «Жануб гавхари» и «Зомин–1», по 1 день у сортов «Семург» и «Сауле», а у сорта Саратовская-29» всходы появились на контрольных и опытных вариантах одновременно.

Следует отметить, что в лабораторных условиях часто весьма трудно определить действительное влияние на семена того или иного соединения, поскольку в природе на семена воздействует не только это соединение, но и целый ряд других, которые могут усиливать или ослаблять действия первого.

Таблица 1.

Влияние стимулятора роста – Glinbut на всхожести разных сортов яровой пшеницы

Сорт пшеницы	Варианты	Появление всходов, %, к контролю	Высота растений, см
«Жануб гавхари»	контроль	100,0	102,0
	опыт	108,0	104,0
«Саратовская – 29»	контроль	100,0	110,0
	опыт	103,0	114,0
«Семург»	контроль	100,0	107,0
	опыт	105,0	110,0
«Зомин – 1»	контроль	100,0	108,0
	опыт	106,0	112,0
«Сауле»	контроль	100,0	100,0
	опыт	106,0	107,0

Как видно из данных таблицы 1, обработанные семена стимулятором Glinbut всех сортов давали дружные всходы, в сравнении с контрольным вариантом, при этом превышение от контрольного варианта составляла от 3,0 до 8,0 процентов. Это, в конечном счете, отражалось и на последующие жизни растений. Так, по высоте растений опытные варианты превышали растений контрольного варианта от 2,0

до 7,0 см. По фазе выхода в трубку и колошение также растений опытного варианта были лучшими перед контролем от 3 до 5 дней.

И так, выяснение реакции разнокачественных семян на обработку их химическими факторами, не только дало бы ценный материал о физиологических особенностях этих семян, но и указало бы на новые пути улучшения качества неполноценных семян.

Список литературы:

1. Самохвалов Г.К. Влияние намачивания семян в солевых растворах на развитие и урожай яровой пшеницы. //Химизация соц.земледелия.-1936.- №4.
2. Радионова Н.А. Действие гибберелловой кислоты на рост растений и активность ферментной системы. // В сборнике «Физиологические активные вещества и их применение в растениеводстве». Вильнюс, «Минтис», с.150-154.
3. Озеров Г.В., Озерова М.А. Эффективность некоторых приемов предпосевной обработки и подготовки семян.// Труды Брестской сельскохозяйственной опытной станции. -1960, вып.1.- с 32-36.
4. Полевой В.В. Физиология растений. - Москва: Высшая школа, 1989.-464с
5. Дерфлинг К. Гормоны растений. - Москва: Мир, 1985. - 304 с.
6. Уоринг Ф., Филлипс И. Рост растений и дифференцировка. - Москва: Мир. 1984.- 512с.
7. Kleczkowski K., Shell J. Phytohormone conjugates. Nature and function. //Critical Reviews in Plant Sciences. 1995. - V.14. - 4. - P.283 - 298.
8. Фатхуллова Г.Н., Наджитдинова Н.А., Наджимов У.К. и др. Нетрадиционные биостимуляторы и каллусогенез у хлопчатника.// Доклады Академии Наук руз. 1994. N 5. - с. 57 – 58.

ВЛИЯНИЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА РОСТ И РАЗВИТИЕ ПШЕНИЦЫ

Шапулатов Уткир Мухамеджанович

докторант (PhD) по биологическим наукам Гулистанского государственного университета,
Узбекистан, г. Гулистан

Алланиязова Мапруза Кдырбаевна

канд. хим. наук, доцент Каракалпакского государственного университета,
Узбекистан, г. Нукус
E-mail: mapruza661@mail.ru

Гафуров Махмуджон Бокиевич

д-р хим. наук, ведущий науч. сотр. Института Биоорганической химии Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: mahmudgafurov@mail.ru

Кушиев Хабибжон Хожибобоевич

д-р биол. наук, профессор, заведующей лаборатории «Экспериментальной биологии»
Гулистанского государственного университета,
Узбекистан, г. Гулистан
E-mail: www.kushiev.guldu.uz,
E-mail: kushiev@mail.ru

INFLUENCE OF PHYSIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES ON THE GROWTH AND DEVELOPMENT OF WHEAT

Utkir M. Shapulatov

doctoral student (PhD) in Biological Sciences of Gulistan State University,
Uzbekistan, Gulistan

Mapruza Kd. Allaniyazova

candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Karakalpak State University
Uzbekistan, Nukus

Mahmudjon B. Gafurov

doctor of Chemistry, Leading Researcher of the Institute of Bioorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Khabibjon Kh. Kushiev

doctor of Biological Sciences, Professor, Head of the "Experimental Biology" laboratory of Gulistan State University.
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Было изучено влияние натриевых, калиевых, литиевых, аммониевых солей глицирризиновой кислоты (ГК) в различных концентрациях на всхожесть и рост пшеницы на засоленных почвах. Показатели всхожести выбранных сортов зерен пшеницы в растворах тринатриевых и монокальциевых солей ГК составили более низкие значения, а при литиевых и аммониевых образцах наблюдается увеличение показателей роста и развития, наземной биомассы по сравнению с контрольными образцами. Результаты анализа особенностей технической глицирризиновую кислоту (ТГК) и вторичных компонентов (ВК) и их комплексов, как определяющих рост и развитие, а также их роль в повышении устойчивости пшеницы к внешним стрессовым факторам стали основой для создания композиция ТГК:ВК. Обработка зерно пшеницы перед посевом данной композицией являлся одним из основных факторов повышения показателей урожайности.

ABSTRACT

We studied the effect of sodium, potassium, lithium and ammonium salts of glycyrrhizinic acid (GA) in various concentrations on the germination and growth of wheat in saline soils. The germination rate of the selected varieties of wheat grains in solutions of trisodium and monocalcium salts of glycyrrhizinic acid was lower than control sample results,

growth, development and terrestrial biomass indicators in solutions with lithium and ammonium samples showed higher results than control samples. The results of the analysis of the features of technical glycyrrhizic acid (TGA) and secondary components (SC) and their complexes, as determining growth and development, as well as their role in increasing the resistance of wheat to external stress factors, became the basis for creating a TGA:SC composition. Processing wheat grain before sowing with this composition was one of the main factors in increasing yields.

Ключевые слова: пшеница, сорт, засоленность почвы, корень солодки, ГК, рост, всхожесть, стимулятор, натрий, калий, литий, аммоний, биомасса, урожайность, концентрация, раствор, зерно, показатель.

Keywords: wheat, variety, soil salinity, licorice root, glycyrrhizic acid, growth, germination, stimulant, sodium, potassium, lithium, ammonium, biomass, yield, concentration, solution, grain, index.

ВВЕДЕНИЕ

В мире удовлетворение возрастающих потребностей населения в продовольственных продуктах является важной стратегической задачей сегодняшнего дня. В связи с этим повышение урожайности и качества сельскохозяйственных культур - одна из актуальных задач науки. Основной целью решения данной задачи является выявление новых физиологически активных веществ, контролирующих рост и развитие растения и обладающих биостимуляторными свойствами [1,2]. На сегодняшний день в сфере сельского хозяйства существует огромное количество применяемых или испытываемых химических препаратов (стимуляторы, гербициды, ингибиторы растений и т.д.), необходимо установление степени их влияния на рост и развития растений, в зависимости от влияния внешних стрессовых факторов, в том числе засоленности почвы [2-6].

Под воздействием солей в почве растение не может усваивать необходимые питательные вещества и элементы. С этой целью целесообразно изучить действие природных и синтетических физиологически активных веществ, в связи с повышением солеустойчивости пшеницы и стимулированием роста в засоленных почвенных условиях [7-10].

Повышенная засоленность почвы также может привести к гибели растений. В этом случае наблюдается, что гормоны или другие физиологически активные вещества не могут проявлять активности при регенерации растения. В таких случаях рекомендуется использовать природных или синтетических стимуляторов [3, 7-9].

Данные о стимулирующих и гормональных свойствах ГК, результаты экспериментов по выращиванию урожайности и качеству озимой пшеницы и хлопка, вместо солодки в регионах с высокой соленостью стали основой для использования ГК, выделенной из корней этого растения, в качестве физиологически активного вещества, ускоряющего рост растений [11,12]

Следует отметить, что уровень всхожести пшеницы, посеянной в районе уборки корней солодки, отличался от контроля в 2,4 раза, количества скопленных в 1,78 раза, количества продуктивных колосков в 2,2 раза на 1 м² и урожайности в 2,8 раза. Аналогичные результаты наблюдались у хлопка, посаженного в площадке, где был собран корень солодки [13].

Исходя из этого, мы изучили влияние солей ГК на развитие роста пшеницы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА

Объектом для исследования выбирали озимых сортов пшеницы высеваемых в условиях Узбекистана. А в качестве стимуляторов выбирали соли ГК, что раствор ГК в концентрации 10⁻⁸-10⁻⁶М увеличивал в несколько раз степень прорастания семян хлопка, а растворы ауксинов в концентрации 10⁻⁸-10⁻⁷М увеличивали степень прорастания пшеницы и формирование корневой системы бобов. Ряд аналогичных природных соединений ГК также показали важные стимулирующие свойства в росте и развитии многих растений.

На основании приведенных выше литературных данных мы изучили влияние солей ГК натрия, калия, лития, аммония на прорастание и развитие роста пшеницы.

Для этого мы проводили эксперименты в лабораторных условиях, сначала высевали зерны пшеницы, обработанные растворами солей с различной концентрацией ГК в чашки Петри, а затем высаживая их в горшки и продолжали наблюдения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На основе полученных, экспериментальных данных можно сказать, что всхожесть выбранных сортов зерен пшеницы в растворах тринатриевых и монокальциевых солей ГК составило более низкие значения (Таблица 1): 12,3 и 11,2% для сорта Чиллаки; 1,2% для сорта Дустлик; 1,2 и 3,7% для сорта Сайхун; 11,7 и 1,3% для сорта Санзар-8, в то время как у сорта Бойовут-1 наблюдались 6 и 9,5%, а при обмене ионов Na⁺ и K⁺ вместо радикала R₂ на ионы Li⁺ и NH₄⁺: 7,4% в Чиллаки; 6 и 14,5% в Дустлике; 2,4 и 10,8% в Сайхуне; 1,3 и 16,9% в Санзаре-8; и сорт Воювут-1 имели высокие показатели 1 и 10,65% по сравнению всхожести контроля соответственно.

Точно такие же показатели наблюдались на всех этапах роста и развития сортов пшеницы, а также в наземной биомассе.

Следовательно, литиевые и аммониевые соли ГК, особенно аммония, не только стимулируют прорастание, рост и развитие пшеницы, но также увеличивают биомассу, что может позволить использовать эти соединения в качестве стимуляторов для регуляции роста и развития пшеницы в засоленных почвах.

Изучено также влияние солей ГК на развитие каллусных тканей органов и всхожесть пшеницы в условиях *in vitro* в концентрации 10⁻⁶-10⁻⁷М. Если в питательной среде ГК, имеющей моносодиевые, мо-

нокалиевые, монолитиевые соли, наблюдалось ускорение образования корней в каллусах пшеницы, то в питательной среде, имеющей моноаммониевые соли, наблюдалось ускорение образования стебля и листьев. На основе полученных результатов можно сказать, что под влиянием всех использованных солей ГК в условиях *in vitro* ткани органов пшеницы, хотя в определенной степени отличаются друг от друга, тем не менее проявили стимуляцию роста и развития пшеницы.

Полученные сведения стали основой для использования ГК в качестве стимулятора. На последующих этапах наших исследований мы применяли техническую глицирризиновую кислоту (ТГК), изготовленную из экстракта корня солодки Каракалпакстана. Для этого вначале известными методами выделяли

ТГК и, приняв во внимание количество ГК в ее составе, определили оптимальную концентрацию, стимулирующую рост и развитие пшеницы.

Рост и развитие растений связан со многими биологическими изменениями, связанными с вторичными комплексами (ВК). Используемый нами ВК участвует в процессе обмена веществ на всех этапах онтогенетического развития растений.

Сорт Санзар-8, обработанный различными концентрациями ВК, в своем росте и развитии даёт положительные результаты в сравнении с контролем: в том числе относительно контроля у него такие биологические признаки, как 2 добавочных урожайных стебля. На этой основе ВК использовали при изучении роста и развития сортов пшеницы.

Таблица 1.

Влияние солей ГК ($10^{-5}M$) на рост и развитие пшеницы

R ₁	R ₂	R ₃	Прорастание, %					Масса надземных органов, г									
								Влажный					Сухой				
			Чиллаки	Дустлик	Сайхун	Санзар-8	Боёвут-1	Чиллаки	Дустлик	Сайхун	Санзар-8	Боёвут-1	Чиллаки	Дустлик	Сайхун	Санзар-8	Боёвут-1
Назорат			81	83	83	77	85	8,5	9,9	9,5	9,7	14	3,2	3,7	3,5	4,2	4,8
H ⁺	Na ⁺	H ⁺	71	82	82	68	80	7,5	9,1	8,5	8,1	10,7	2,8	2,8	2,3	3,2	3,5
H ⁺	K ⁺	H ⁺	73	82	80	76	77	7,6	9,2	8,6	8,3	10,3	2,8	2,8	3,3	3,1	3,2
H ⁺	Li ⁺	H ⁺	87	88	85	78	85	7,7	11	13,2	13,1	12,4	2,9	3,1	3,6	4,0	4,1
H ⁺	NH ₄ ⁺	H ⁺	87	95	92	90	94	8,7	11	13,2	13,5	14,2	2,9	4,1	3,8	4,5	4,8

В ходе экспериментов изученные сорта пшеницы по отдельности подвергались обработке растворами 3,1 и 0,5% ТГК и 0,5, 0,1, 0,01, 0,001% ВК, а также их комплексами в объёме 0,02 литра на 1 кг зерна. При

этом для применения в исследованиях из положительно влияющих на потенциальную всхожесть, рост и развитие пшеницы концентраций были выбраны 0,5% -ный раствор ТГК, 0,001%-ный раствор ВК (рис.1).

Рисунок 1. Влияние ТГК и ВК на всхожесть пшеницы

Результаты анализа особенностей ТГК и ВК и их комплексов, как определяющих рост и развитие, а также их роль в повышении устойчивости пшеницы к внешним стрессовым факторам стали основой для создания композиция ТГК:ВК.

Одним из важнейших показателей растительной продукции является сухая масса, образующаяся в результате ассимиляционного процесса. В сортах пшеницы, обработанных ТГК:ВК, наблюдалось именно увеличение наземной биомассы. У этих проростков количество листьев, их длина и площади связаны с увеличением объема. Под влиянием ТГК:ВК у растений ускорился процесс образования листьев. Также, удлинился жизненный период образовавшихся листьев, это состояние сохранилось вплоть до полного созревания пшеницы.

Увеличение длины листьев растения и их числа, увеличение площади листьев станет причиной повышения возможности участия в процессе фотосинтеза [14]. Известно, что 95% органического вещества, образующегося у растения, связано с продуктивностью фотосинтеза. В варианте, обработанном ТГК:ВК, показатель продуктивности фотосинтеза по сравнению с контролем относительно низок.

Применение ТГК:ВК вместе с повышением жизнеспособности листьев приводит к уменьшению количества сухой массы листьев, то есть продукты фотосинтеза накапливаются в зерне. Это считается одним из основных факторов повышения урожайности. В исследованиях А.А.Ничипоровича также подчеркивалось именно это явление [14]. Поэтому можно констатировать, что обработка ТГК:ВК является одним из основных факторов повышения показателей урожайности (табл. 2).

Таблица 2.

Влияние ТГК:ВК на урожайность пшеницы

Варианты опыта	Урожайность, ц/га		Разница относительно контроля	
	Контроль	опыт	в, ц/га	в, %
Чиллаки (ДКМ-1)	53,1	58,3	5,2	8,9
Дустлик (ДКМ-1)	55,1	63,8	8,7	13,6
Сайхун (ДКМ-1)	63,1	69,2	5,9	8,5
Санзар 8 (ДКМ-1)	55,6	62,6	7,0	11,1
Баяут1 (ДКМ-1)	62,3	71,8	9,5	13,2
X± m	57,84±2,03	65,14±2,40	7,26±2,53	

Результаты подсчета, сделанные на основе полученной валовой урожайности, показали, что обработка семян перед посевом ТГК:ВК положительно влияет на урожайность зерна пшеницы.

ВЫВОДЫ

Показатели всхожести выбранных сортов зерен пшеницы в растворах тринатриевых и монокальциевых солей ГК составили более низкие значения, а при литиевых и аммониевых образцах наблюдается

увеличение показателей роста и развития, наземной биомассы по сравнению с контрольными образцами.

Результаты анализа особенностей технической глицирризиновую кислоту (ТГК) и вторичных компонентов (ВК) и их комплексов, как определяющих рост и развитие, а также их роль в повышении устойчивости пшеницы к внешним стрессовым факторам стали основой для создания композиция ТГК:ВК. Об-

работка зерно пшеницы перед посевом данной ком-
позиций являлся одним из основных факторов по-
вышения показателей урожайности.

Список литературы:

1. Шакирова Ф.М. Неспецифическая устойчивость растений к стрессовым факторам и ее регуляция. -Уфа: Гилем. -2001. -160 с.
2. Кинтя П.К. Природные биорегуляторы стероидного типа в сельском хозяйстве //2-я Международная конф: «Регуляторы роста и развития растений». Тез.докл. -Москва, 1993. -Ч.1. -С.97.
3. Sergey Shabala, Jiayin Pang, Meixue Zhou, Lana Shabala, Tracey A. Cuin, Peter Nick, Lars H. Wegner Electrical signalling and cytokinins mediate effects of light and root cutting on ion uptake in intact plants //Plant, cell & environment, 2009. -32(2). -P.194-207.
4. Yuda Hariadi, Karl Marandon, Yu Tian, Sven-Erik Jacobsen, Sergey Shabala Ionic and osmotic relations in quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) plants grown at various salinity levels //Journal of experimental botany, 2011. -62(1). -P.185-93.
5. Радюкина Н.Л., Мапелли С., Иванов Ю. В. , Карташов А. В., Брамбилла И., Кузнецов Вл. В. Гомеостаз полиаминов и антиоксидантные системы корней и листьев *Plantago major* при солевом стрессе, 2009. -Т.56. - № 3. -С.359-368.
6. Кинтя П.К., Лазурьевский Г.В., Балашова Н.Н. Строение и биологическая активность стероидных гликозидов ряда спиростана и фуростана. -Кишинев: «Штиинца», 1987. -144с.
7. Жакотэ А.Г., Швец С.А., Кинтя П.К. Индуцирование общей неспецифической устойчивости сельскохозяйственных растений к неблагоприятным факторам среды природными стероидными биорегуляторами //2-я Международная конф.: «Регуляторы роста и развития растений». Тез.докл. -Москва, 1993. -Ч.1. -С.92.
8. Лупашку, Кинтя П.К. Регуляторный эффект Павстима в повышении адаптивных свойств растений // 2-я Международная конф.: «Регуляторы роста и развития растений». Тез.докл. -Москва, 1993. -Ч.1. -С.102.
9. Удовенко Г.В. Устойчивость растений к абиотическим стрессам //Физиологические основы селекции. Теоретические основы селекции. -Т. II, ч. I. С-Пб.:ВИР. -1995. -С.293-352.
10. Шевелуха В.С. Рост растений и его регуляция в онтогенезе. -М.: Колос. -1992. -594 с.
11. Лукьянова С.В., Тойчиев А.А., Далимов Д.Н., Гагельганс А.И., Тонких А.К. Действие ГК на растения. //Химия природных соединений.- 2001. Спец выпуск.- с.14-15.
12. Лукьянова С.В., Тойчиев А.А., Джураев А.Д., Далимов Д.Н., Тонких А.К. Действие ГК на рецепторы для фитогормонов. //Химия природных соединений.- 2002. Спец выпуск.- с.14-15.
13. Kushiev N., Noble A., Abdullaev I., Toshbekov U. Remediation of Abandoned Saline soils using *Glycyrrhiza glabra*: A study from the Hunger Steppes of Central Asia. //International Journal of Agricultural Sustainability. -Vol.3, - № 2, -2005. -Pp. 112-121.
14. Чиркова Т.В. Физиологические основы устойчивости растений. – СПб: Изд-во СПб ун-та, 2002. – 244 с.
15. Жакотэ А.Г., Ессам А.Е., Енаки Р.М. и др. Антимутагенная активность стероидных гликозидов //4-я Международная конф: «Регуляторы роста и развития растений». Тез.докл. -Москва. -1997. -С.278.
16. Кирилов А.Ф., Тома С.И., Кинтя П.К., Козмик Р.А. и др. Физиологическое действие биорегулятора стероидной природы Молдстим на виноградные растения //Известия Академии наук Молдовы. Биологические, химические, и сельскохозяйственные науки, 2002. -№4(289). -Р.18-24.
17. Третьяков Н.Н., Кузнецов В.В., Холодова В.П. и др. Устойчивость сортов яровой пшеницы к абиотическим стрессам //Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии. –Москва, 2003. -Изд-во МСХА. -Вып. 4. –С. 71-88.

СТИМУЛИРУЮЩИЕ И ФУНГИТОКСИЧНЫЕ СВОЙСТВА МИКРОЭЛЕМЕНТНЫХ КОМПОНЕНТОВ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Алланиязова Мапруза Кдырбаевна

канд. хим. наук, доцент Каракалпакского государственного университета,
 Узбекистан, г. Нукус
 E-mail: mapruza661@mail.ru

Шапулатов Уткир Мухамеджанович

докторант (PhD) по биологическим наукам Гулистанского государственного университета,
 Узбекистан, г. Гулистан

Кушиев Хабибжон Хожибобоевич

доктор биологических наук, профессор, заведующей лаборатории «Экспериментальной биологии» Гулистанского государственного университета,
 Узбекистан, г. Гулистан
 E-mail: www.kushiev.guldu.uz,
 E-mail: kushiev@mail.ru

STIMULATING AND FUNGITOXIC PROPERTIES OF MICROELEMENTAL COMPONENTS OF GLYCYRRHIZINIC ACID

Mapruza K. Allaniyazova

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Karakalpak State University
 Uzbekistan, Nukus

Utkir M. Shapulatov

doctoral student (PhD) in Biological Sciences of Gulistan State University,
 Uzbekistan, Gulistan

Khabibjon Kh. Kushiev

doctor of Biological Sciences, Professor, Head of the "Experimental Biology" laboratory of Gulistan State University,
 Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье изложены результаты изучения стимулирующие и фунгитоксичные свойства микроэлементных компонентов глицирризиновой кислоты. Определена эффективность комплекса глицирризиновой кислоты с медным компонентом, которая на 75% - 80% предохраняет от желтой ржавчины сорта Чиллаки, ГулДУ, Ёнбош и 65% сорт Сангзар – 8. На 100% предохраняет от поражения бурой ржавчиной сорта Чиллаки, ГулДУ и на 65% и 75% сорта Ёнбош, Сангзар – 8.

ABSTRACT

The article presents the results of studying the stimulating and fungitoxic properties of the trace element components of glycyrrhizinic acid. The efficiency of a complex of lycyrrhizinic acid with a copper component has been determined, which protects 75% - 80% against yellow rust of the Chillaki, GulDU, Yonbosh varieties and 65% of the Sangzar - 8 variety. Protects 100% from brown rust of Chillaki, GulDU varieties and 65% and 75% Yonbosh, Sangzar - 8 varieties.

Ключевая слова: пшеница, стимулятор, фунгицид, глицирризиновая кислота, жёлтая и бурая ржавчина.

Keywords: wheat, stimulant, fungicide, glycyrrhizinic acid, yellow and brown rust.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы широкое распространение получили фитопатогенные заболевания, такие как желтая и бурая ржавчины, гельминтоспориозная, физиологическая и желтая листовые пятнистости, что очевидно вызвано привыканием заболеваний к постоянно применяемым препаратам [1-5]. Эти болезни

наносят значительный экономический ущерб, снижая не только урожай, но и качество зерна пшеницы. Это указывает на необходимость усиления научных разработок по созданию новых, высокоэффективных химических препаратов для борьбы с этими болезнями.

В связи с этим исходя из результатов ранее проведенных работ [6,7] нами были проведены работы

по разработке и подбору наиболее активных комплексов техническая глицизиновая кислота (ТГК) с раствором медного компонента (МК). При этом было изучено влияние комплексов на рост и развитие, а также на грибковые заболевания озимой пшеницы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА

Объектом для исследования выбраны сорта пшеницы, как Чиллаки, ГулДУ, Ёнбош и Сангзар – 8, подвергающим чувствительности к заражению грибковым заболеваниям (желтой и бурой ржавчиной) и устойчивую сорт Боёвут 1.

Изучали влияние комплекса ТГК и МК на рост и развития сортов пшеницы, а также на бурые и жёлтые ржавчины. Для этого были приготовлены растворы ТГК и МК в различных процентных соотношениях. Затем пшеничные зёрна были обработаны перед посевом: отдельно растворами ТГК, медьсодержащего

компонента и приготовленными в различных концентрациях комплексами – ТГК:МК.

Аналогичной обработке растение подвергалось в процессе вегетативного развития.

В процессе опытов семена озимых сортов Сайхун, Боёвут-1 в отдельности были подвергнуты действию 3%, 1% и 0,5%- растворов: ТГК, МК 0,5%, 0,1% и 0,01%, а также приготовленного из них в соотношении (ТГК:МК) 1:1 композиций в концентрациях (3%:0,5%, 1%:0,1%, 0,5%:0,01%).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Было определено, что для обработки 1 тонны семян пшеницы необходимо по 20 литров вышеуказанных растворов. Эти данные были получены на основании изучения и обобщения лабораторных опытов, где на чашке Петри и земляных горшочках определяли их всхожесть и этапы развития обработанных пшеничных зёрен сортов Сайхун и Боёвут-1.

Рисунок 1. Влияние концентрации ТГК на всхожесть зерен озимой пшеницы

Показано, что с увеличением концентрации раствора как ТГК, МК, а также композиций ТГК:МК всхожесть зерен пшеницы сильно снижается и наоборот до определённого предела разбавления раствора

всхожесть растёт и усиливается. Дальнейшее разбавление уже не влияет на всхожесть. Эти данные приведены в виде графика, зависимости всхожести семян пшеницы от концентрации стимулятора на рис. 1 и рис. 2.

Рисунок 2. Влияние концентрации МК на всхожесть зёрен озимой пшеницы

При обработке в лабораторных условиях семян пшеницы 3%, 1% и 0,5% раствором ТГК и 0,05, 0,01 и 0,001% раствором МК были получены весьма обнадеживающие результаты. Таким образом, для полевых условий были отобраны те концентрации, которые показали наиболее высокие результаты

Перед посевом семенных озимых сортов Сайхун и Боявут-1 на опытно-полевые участки зерна этих сортов были обработаны растворами 3%, 1% и 0,5% ТГК, 0,05%, 0,01% и 0,001% МК а также композиции ТГК:МК (в соотношении 1:1) при концентрации 3%:0,05%, 1%:0,01%, 0,5%:0,001%. Далее после посева этих сортов были проведены фенологические наблюдения (таблица 1) в этапах онтогенетического роста и развития.

В результате проведенных исследований показано, что высокие концентрации ТГК, МК, композиций ТГК:МК приводят к подавлению роста и развития пшеницы т.е. при действии ТГК, МК композиций

ТГК:МК в концентрациях (3% и 0,5%) наблюдалось подавление роста пшеницы по сравнению с контролем. Дальнейшее разбавление растворов ТГК, МК композиций ТГК:МК привело изменения в положительную сторону. При этом концентрация ТГК 0,5%, концентрация МК 0,01% и взятые в соотношении 1:1 при этих концентрациях ТГК:МК показали результаты значительно превосходящие значения при контроле.

В результате проведенных исследований показано, что высокие концентрации ТГК, МК, композиций ТГК:МК приводят к подавлению роста и развития пшеницы т.е. при действии ТГК, МК композиций ТГК:МК в концентрациях (3% и 0,05%) наблюдалось подавление роста пшеницы по сравнению с контролем. Дальнейшее разбавление растворов ТГК, МК композиций ТГК:МК привело изменения в положительную сторону.

Таблица 1.

Влияние ТГК, МК и композиций ТГК:МК на рост и развитие двух сортов озимой пшеницы Сайхун и Боявут-1

Препараты (растворы в %)	Рост расте- ния	Кол-во колосо- образо- вания	Вес 1 ко- лоса	Кол-во зё- рен в 1 ко- лосе	Вес 1000 зерен	Заражённость ржавчиной	
						Бурой	Желтый
Боявут-1							
контроль	106	5	3	46	43,3	5	0
3% раствор ТГК	95,6	4,5	2,4	44	43	5	0
1% раствор ТГК	96	5	2,8	46	43,5	5	0
0,5% раствор ТГК	98,7	5,2	3	48	51	5	0
0,05% раствор МК	75	3,5	2,8	46	45	0	0
0,01% раствор МК	81	4	3,2	48,5	51	0	0
0,001% раствор МК	85	5,2	3,1	49	52	0	0
раствор ТГК:МК (3%:0,05%)	84,2	3,2	2,3	43	41,3	0	0
раствор ТГК:МК (1%:0,01%)	86	4	2,5	43	43,5	0	0
раствор ТГК:МК 0,5%:0,001%	92	5,9	3,3	52,3	53,8	0	0
Сайхун							
Контроль	89	3,8	2,3	45,7	43,5	10	10
3% раствор ТГК	80,2	3,3	2,3	42,1	42,2	10	10
1% раствор ТГК	82,8	3,8	2,8	45,5	44	10	10
0,5% рас-твор ТГК	83,5	4,1	3	45,7	44,6	10	10
0,05% раствор МК	75,6	3,2	2,2	44	43	0	0
0,01% раствор МК	78,3	4	2,8	46	44	0	0
0,001% раствор МК	80	4,9	3	47,1	48	0	0
ТГК:МК (3%:0,05%)	74	3,2	2,1	42,2	41,3	0	0
ТГК:МК (1%:0,01%)	78	4	2,8	44	45	0	0
ТГК:МК 0,5:0,001%	82	5,2	3,1	51	49,5	0	0

При этом концентрация ТГК 0,5%, концентрация МК 0,001% и взятые в соотношении 1:1 при этих концентрациях ТГК:МК показали результаты значительно превосходящие значения при контроле.

Особо следует отметить, что зараженные ржавчиной пшеница имеет низкую урожайность и низкое качество урожая. Чему причиной конечно поражение пшеницы ржавчиной.

В проведенных нами опытах при обработке семян пшеницы раствором МК ни в одном концентрационном интервале заражение ржавчиной не наблюдалось. Так как целью данного исследования является не только создание стимулятора роста и изучение ростостимулирующих свойств исследуемых веществ, но и определение их фунгитоксичности против основного заболевания пшеницы бурой и желтой

ржавчины. В связи с этим нами изучено в период роста и развития пшеницы влияние наиболее активных концентраций ТГК, МК и комплексов ТГК:МК в сравнении с известным фунгицидом Байлетон на различные по чувствительности к ржавчине сорта пшеницы.

Для проведения опытов по фунгитоксичности мы выбрали сорта САНГЗАР-8; Ёнбош; ГулДУ; Чиллаки так как эти сорта позволяют наблюдать поражаемость ржавчиной во время этапов их вегетативного развития.

Во время проведенных опытов мы наблюдали положительное влияние выбранных концентраций

ТГК, МК и композиции ТГК:МК на уменьшение поражаемости ржавчиной вышеприведенных сортов пшеницы в сравнении с известным импортным фунгицидом Байлетоном.

Для проведения опытов против желтой и бурой ржавчины были использованы ТГК – 0.5%; МК – 0.001% и композиция ТГК(0.5%):МК(0.001%) в соотношении 1:1. Наблюдения проводили в периоды вегетативного развития – ранней весной, в период стеблеобразования и перед образованием колоса. Обработку растений проводили опрыскиванием. Результаты проведенных исследований приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Влияние ТГК (0.5%); МК (0.001%) и композиции ТГК(0.5%):МК(0.001%) на поражаемость желтой и коричневой ржавчиной в сравнении с Байлетоном

Сорта пшеницы	контроль(%)		Байлетон (%)		ТГК (%)		МК (%)		ТГК:МК (1:1)(%)	
	Жёлт. Ржав.	Бурая Ржав.	Жёлт. Ржав.	Бурая Ржав.	Жёлт. Ржав.	Бурая Ржав.	Жёлт. Ржав.	Бурая Ржав.	Жёлт. Ржав.	Бурая Ржав.
Чиллаки	40	10	25	5	35	10	10	0	5	0
ГулДУ	45	10	30	5	40	10	15	0	5	0
Ёнбош	30	25	15	10	30	20	5	10	5	10
Санг зар-8	55	30	30	10	45	30	20	15	15	15

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты по контролю показывают диагностику и состояние полей к периоду выполнения этих исследований. Как видно из данных приведенных в таблице, поражаемость сортов пшеницы Чиллаки, ГулДУ примерно одинакова, несколько малочувствительна Ёнбош, высокопоражена Сангзар -8. ТГК незначительно снижает поражаемость этих сортов пшеницы. Весьма эффективна МК, которая на 75% - 80% предохраняет от желтой ржавчины сорта Чиллаки, ГулДУ, Ёнбош и 65% сорт

Сангзар – 8. На 100% предохраняет от поражения бурой ржавчиной сорта Чиллаки, ГулДУ и на 65% и 75% сорта Ёнбош, Сангзар – 8.

В тоже время фунгицид Байлетон предохраняет от поражения желтой ржавчиной сорт Чиллаки, Ёнбош на 50%, ГулДУ, Сангзар-8 на 35%, а от поражения бурой ржавчины сорта Чиллаки, ГулДУ - 80%, а сорта Ёнбош, Сангзар на 60-75% соответственно.

Таким образом созданная нами композиция на основе природного соединения ТГК оказалось намного эффективнее импортного фунгицида Байлетона.

Список литературы:

1. Санин С.С. Проблемы применения новых препаратов в России //Защита и карантин растений. -1998. №9. – С.8-9.
2. Шпаар Д. Устойчивость растений //Защита растений. -1994. №6. –С.10-11.
3. Лебедев В.Б., Юсупов Д.А., Силаев А.И., Мызникова Н.И. Фунгициды против бурой ржавчины и мучнистой росы пшеницы //Защита и карантин растений. 1996. -№6.-С.22-23.
4. Державин Л.М. Химизация и экология //Химизация сельского хозяйства.-1991. -№7. –С.3-7.
5. Шуровенков О.Ю., Попов Ю.И., Попова О.В., Рукин В.Ф. Защита зерновых культур на основе фитосанитарной оценки //Защита и карантин растений. -1998. -№10. –С.13-15.
6. Лукьянова С.В., Тойчиев А.А., Джураев А.Д., Далимов Д.Н., Тонких А.К. Действие глицирризиновой кислоты на рецепторы для фитогормонов. //Химия природных соединений.2002. Спец выпуск.с.14-15(20)
7. Койшибаев М. Роль микроэлементов в борьбе с головней проса. –Защита от вредителей, болезней и сорняков. –Алма-Ата, 1982. С.96-106.

МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ CISTANCHE MONGOLICA G.BECK

Турсунов Жахонгир Исроилович

стажёр-исследователь кафедры химии Ферганского государственного университета,
Узбекистан, г. Фергана
E-mail: bioximik1177@mail.ru

Ибрагимов Алиджан Аминович

д-р хим. наук, профессор кафедры химии Ферганского государственного университета,
Узбекистан, г. Фергана

Курбанов Бахтияр Ибрагимович

д-р тех. наук, ст. науч. сотр. лаборатории Экологии и биотехнологии Института ядерной физики
Академии наук РУз,
Узбекистан, г. Ташкент

MACRO- AND MIKROELEMENT COMPOSITION OF CISTANCHE MONGOLICA G.BECK

Jagongir Tursunov

Research trainee, Department of chemistry, Fergana State University,
Uzbekistan, Fergana

Alijan Ibragimov

Doctor of Chemistry, professor, Department of chemistry, Fergana State University,
Uzbekistan, Fergana

Bahtiyor Ibragimov

Doctor of Tehnical Sciences, the senior researcher, laboratory of ecology and biotechnology, Institute of Nuclear physics Academy of Sciences,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Впервые изучен макро- и микроэлементный состав надземной части и подземных органов цистанхе монгольской (*Cistanche mongolica* G.Beck., сем.Заразиховые -*Orobanchaceae*). Было определено количество макро- и микроэлементов, таких как Na, K, Mn, Sm, Re, Mo, Lu, U, Yb, Au, Nd, As, W, Br, Ca, La, Ce, Se, Hg, Tb, Th, Cr, Hf, Ba, Sr, Cs, Ni, Sc, Rb, Zn, Co, Ta, Fe, Eu, Sb

ABSTRACT

For the first time studied the macro- and microelement composition of the aboveground part and inderground organs of the plant(*Cistanche mongolica* G.Beck., family -*Orobanchaceae*).The amount of macro- and microelementa was determined, such as Na, K, Mn, Sm, Re, Mo, Lu, U, Yb, Au, Nd, As, W, Br, Ca, La, Ce, Se, Hg, Tb, Th, Cr, Hf, Ba, Sr, Cs, Ni, Sc, Rb, Zn, Co, Ta, Fe, Eu, Sb

Ключевые слова: *Cistanche mongolica* G. Beck., макро-и микроэлементы, нейтронно-активационный анализ.
Keywords: *Cistanche mongolica* G.Beck., macro-and microelements, neutron activation analysis.

В настоящее время, с развитием медицины, обеспечение лекарственных средствами становится все более важным. В то же время, вещества полученные из растений, при лечении различных заболеваний по своему действию опережают биологические активные синтетические вещества. Растения в зависимости от его рода, климата, семейства и других особенностей содержат различные биологические активные веществ. Для разработки научных основ рациональ-

ного использования биологических ресурсов все более актуальной становится проблема нормирования содержания минеральных элементов в растениях.

На сегодняшний день из видов *Cistanche* были выделены терпеноиды, стероиды, иридоиды, фенольные соединения, лигнаны[1]. Японские и китайские ученые доказали, что виды растений *Cistanche* обладают противовоспалительным и антиоксидантным действием на организм, обладают иммуностимулирующими свойствами[2]. Возможно, что лечебный

эффект данного лекарственного растения зависит не только от присутствующих в нем биологически активных веществ, но и обусловлен сконцентрированными макро- и микроэлементами, сведения о количественном содержании которых в растениях рода *Cistanche* практически отсутствуют.

Цель работы: изучение элементного состава надземной и подземных частей растения *Cistanche mongolica*, произрастающего в Узбекистане.

О растении: *Cistanche mongolica* G.Beck. Семейство *Orobanchaceae* (заразиховые) род *Cistanche* (цистанхе) вид *mongolica*. Стебель прямой, цилиндрический, мясистый, 30-40 см высоты, в надземной части 1-2 см толщины, в подземной утолщенный до 5 см, бороздчатый, голыми, туповатыми или заостренными, чешуями до 3 см длины. Соцветие многоцветковое, цилиндрическое, 20-50 см длины, обычно рыхлое, в молодом состоянии нередко плотное. Цветет в апреле – мае, плодоносит в июне-июле. В долинах рек и в пустыне; паразитирует на корнях видов рода *Tamarix*. Распространен в Средней Азии (юг), Афганистане и Синьцзяне (Китай). В Узбекистане встречается в Ташкентской, Ферганской и Сурхандарьинской областях [3].

Материалы и методы.

Исследуемый материал (*Cistanche mongolica*) был собран в территории Язёванского районного отдела природных памятников Ферганского государственного лесного хозяйства в июле 2019 года в период цветения растения. Собранное растение было очищено и разделено на цветочную часть, надземный стебель и подземный стебель.

Методика нейтронно-активационного определения концентрации химических элементов исследуемых образцов основана на регистрации спектров гамма-излучения радиоактивных изотопов, которые образуются при облучении образцов потоком замедленных нейтронов. В нашем случае в качестве источника нейтронного излучения служил уникальная ядерно-физическая установка – атомный реактор типа ВВР-СМ Института ядерной физики (ИЯФ) Академии наук РУз. Исследования по нейтронно-активационному анализу на сегодняшний день ведется в научной лаборатории «Экология и биотехнологии» ИЯФ АН РУз [4].

Подготовка пробы для анализа. Исследуемые образцы очищают от посторонних загрязнителей. Образцы растения сначала моют водопроводной водой,

а затем дистиллированной водой, затем смешивают для обеспечения усредненного значения по содержанию элементов. Образцы растительности сначала сушат в сушильном шкафу до постоянного веса при температуре 60 градусов (С), затем измельчают и смешивают. Для облучения на нейтронном пучке реактора берут в среднем по 100 мг образца. Исследуемый образец и используемый эталонный образец герметично упаковывают, размещают в специальную капсулу изготовленного из алюминия, и облучают постоянным потоком нейтронов атомного реактора. При взаимодействии нейтронов с атомными ядрами исследуемого образца, происходит ядерные превращения, которая зависит от индивидуального периода полураспада получаемого радиоактивного ядра. Период полураспада зависит от конкретных радиоактивных изотопов и может варьироваться от долей секунды до нескольких лет. После облучения нейтронным пучком в течении определенного времени исходя из поставленной задачи и выдержки измеряют спектры гамма-излучения от образцов. В данном методе концентрация элементов определяются относительно эталонных образцов, где известны концентрации искомых элементов. Исследуемые образцы и эталоны облучают в одинаковых условиях и одинаковое время. По интенсивности аналитических пиков элементов, в эталоне и исследуемых образцах, учитывая весы эталона и исследуемого образцов, по известной формуле вычисляют концентрацию искомых элементов [5].

В спектрометрический комплекс входит полупроводниковый германиевый детектор с энергетическим разрешением 2 кэВ на гамма-линии радионуклида ^{60}Co с энергией 1333 кэВ, многоканальный анализатор марки DSA-1000 с программным обеспечением. Компьютерная программа обеспечивает обработку сложных спектров гамма-излучения и по аналитическим пикам вычисляли содержанию 35 элементов в исследованных объектах. Единицы измерения содержания микро- и макроэлементов, в мкг/г (микрограмм на грамм).

Результаты и обсуждение

В результате нейтронно-активационного анализа растения *Cistanche mongolica* были определено содержание 3 макроэлементов (см. табл.1), 29 микроэлементов (см. табл.2) и 3 токсичные элементы (см. табл.3) в образцах растений.

Таблица 1.

Содержание Макроэлементов в образцах растений, мкг/г.

№	Элемент	Семена растений	Надземный стебель растения	Подземный стебель растения
1	Na	580	1160	2900
2	K	17800	12800	20200
3	Ca	1300	1900	2800

Таблица 2.

Содержание Микроэлементов в образцах растений, мкг/г.

№	Элемент	Семена растений	Надземный стебель растения	Подземный стебель растения
1	Mn	11,7	12,4	6,4
2	Sm	0,023	0,057	0,0053
3	Re	<0.001	<0.001	0,013
4	Mo	0,32	0,25	<0.1
5	Lu	<0.001	0,0029	0,001
6	U	<0.01	0,17	0,094
7	Yb	<0.001	0,029	<0.001
8	Au	0,0012	0,0018	0,0023
9	Nd	<0.1	<0.1	<0.1
10	W	<0.1	<0.1	<0.1
11	Br	2,6	1,2	11,6
12	La	0,15	0,50	0,070
13	Ce	0,27	0,94	0,17
14	Se	0,18	0,25	0,31
15	Tb	< 0.005	0,0077	< 0.005
16	Th	0,051	0,16	0,039
17	Cr	0,75	4,6	1,6
18	Hf	< 0.01	0,19	< 0.01
19	Ba	5,5	23	4,5
20	Sr	6,3	20	50
21	Cs	0,041	0,012	0,024
22	Ni	3,5	3,0	1,8
23	Sc	0,056	0,14	0,021
24	Rb	3,0	3,0	3,6
25	Zn	54	16	17
26	Co	0,24	0,19	0,2
27	Ta	< 0.01	< 0.01	< 0.01
28	Fe	196	2075	110
29	Eu	< 0.01	0,018	< 0.01

Таблица 3.

Содержание токсичные элементов в образцах растений, мкг/г.

№	Элемент	Семена растений	Надземный стебель растения	Подземный стебель растения
1	As	<0.1	<0.1	<0.1
2	Hg	<0.001	<0.001	<0.001
3	Sb	0,078	0,034	0,018

Выводы

Таким образом, в результате проведенной работы была определена концентрация 35 макро- и микроэлементов растения *Cistanche mongolica*,

собранного в территории памятника природы Язёванского района Ферганского государственного лесного хозяйства.

Имеются сведения по содержанию макро- и микроэлементного состава *C. tubulosa*, произрастающей на территории Китая, а также *C. Phelypae*, произрастающей в Египте [6,7]. Нами исследован макро- и микроэлементный состав *Cistanche mongolica* (табл.1,2,3). В *C. mongolica* нами обнаружено 35 макро- и микроэлементов, которые в порядке убывания представлены таким образом:

Семена растения: K > Ca > Na > Fe > Zn > Mn > Sr > Ba > Ni > Rb > Br > Cr > Mo > Ce > Co > Se > La > Nd > W > As > Sb > Sc > Th > Cs > Sm > Ta > Eu > U > Hf > Tb > Au > Yb > Re > Lu > Hg.

Надземный стебель растения: K > Fe > Ca > Na > Ba > Sr > Zn > Mn > Cr > Ni > Rb > Br > Ce > La > Mo > Se > Co > Hf > U > Th > Sc > Nd > W > As > Sm > Sb > Yb > Eu > Cs > Ta > Tb > Lu > Au > Re > Hg

Подземный стебель растения: K > Na > Ca > Fe > Sr > Zn > Br > Mn > Ba > Rb > Ni > Cr > Se > Co > Ce > Mo > Nd > W > As > U > La > Th > Cs > Sc > Sb > Re > Eu > Ta > Hf > Sm > Tb > Au > Lu > Yb > Hg.

Наблюдается высокое содержание калий, натрия, железо и кальция. Полученные нами результаты по содержанию K, Na, Ca в столонах цистанхе согласуются с имеющимися литературными данными для видов *C. tubulosa* и *C. phelypae* [6,7]. У исследуемого образца *C. mongolica* отмечено большее накопление Zn по сравнению с другими обнаруженными микроэлементами, что характерно и для *C. phelypae* [7], тогда как для китайских образцов характерно накопление Fe [6]. Таким образом, в исследованных нами столонах *C. mongolica* наблюдается накопление K, Na, Ca с заметным преобладанием K по сравнению с другими макроэлементами.

Нейтронно-активационный анализ элементов этого растения был проведен сотрудниками лаборатории экологии и биотехнологии Института ядерной физики Академии наук Узбекистана, за что мы выражаем им искреннюю благодарность.

Список литературы:

1. Растительные ресурсы, России и сопредельных государств, Част II, Санкт-Петербург «Мир и Семья – 95», 1996г, 289-стр
2. Zhifei Fu, Xiang Fan, Xiaoying Wang, Xiumei Gao. Cistanches Herba: An overview of its chemistry, pharmacology, and pharmacokinetics property Journal of ethnopharmacology Volume 219. 12 June 2018 Pages 233-247
3. Флора Узбекистана, Том –V, Издательство академии наук Узбекской ССР. Ташкент -1961, стр-505
4. Кист А.А., Данилова Е.А., Осинская Н.С. Достижения лаборатории активационного анализа Института ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан. //Микроэлементы в медицине. № 17 (1), 2016., стр. 45-50
5. Кузнецов Р.А. Активационный анализ.—М., 1974.— 343с.
6. Du Y., Sheng J.-H., Cui X.-S., Zhai Z.-X., Dong H.-H., Guo Y.-H. Determination of the content of mineral elements in *Cistanche tubulosa* from different area // Spectroscopy & Spectral Analysis. 2012. Vol. 32. N10. Pp. 2824–2827.
7. Elwakil H.E., Abdelsalam N.R., Abd El-Azeem R.M., Hemeida A.A. Abass N.Y., Nasar A. Morphological and molecular genetics characterization of holoparasitic plant; *Cistanche phelypae* L. in Siwa Oasis, Egypt. URL: <http://www.academia.edu/6034293/>

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО И БРИЛЛИАНТОВОГО ЗЕЛЕННОГО ГИДРОГЕЛЕМ СОПОЛИМЕРА АКРИЛАМИДА-N-ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

Мирзалимова Сабина Алишеровна

мл. науч. сотр. НИИ окружающей среды и природоохранных технологий при государственном комитете
Республики Узбекистан по экологии и охране окружающей среды,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: mailtomirzalimova_sabi@mail.ru

Гулямова Ирода Ботиржоновна

докторант, преподаватель Национальный Университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент

Мухамедиев Мухтар Ганиевич

д-р хим. наук, профессор, Национальный Университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент

STUDY OF SORPTION OF METHYLENE BLUE AND BRILLIANT GREEN HYDROGEL OF ACRYLAMIDE-N-CITRIC ACID COPOLYMER

Sabina Al. Mirzalimova

Junior Researcher, Research Institute of Environment and Environmental Protection technologies
under the State Committee for Ecology of Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Iroda B. Gulyamova

doctoral student, lecturer, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek
Uzbekistan, Tashkent

Mukhtar G. Mukhamediev

Doctor of Science, Professor, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Для оценки сорбционных характеристик была изучена кинетика и термодинамика сорбции красителей метиленового синего и бриллиантового зеленого гидрогелем сополимера акриламида с акриламидо-N-лимонной кислотой. Было обнаружено, что данные адсорбции соответствуют кинетической модели псевдо второго порядка. Было определено, что с увеличением температуры возрастала сорбция красителей гидрогелем сополимера акриламида с акриламидо-N-лимонной кислотой при участии реакционноспособных групп полимера. Данные исследования свидетельствуют о протекании в этом процессе химической адсорбции. Процесс сорбции протекает самопроизвольно, с уменьшением энтальпии и увеличением энтропии системы. Максимальная сорбция красителей гидрогелем достигается за 4 часа, тем самым гидрогели позволяют обеспечить очистку сточных вод от красителей.

ABSTRACT

To assess the sorption characteristics, the kinetics and thermodynamics of sorption of dyes methylene blue and brilliant green hydrogel of a copolymer of acrylamide with acrylamide-N-citric acid were studied. The adsorption data was found to fit a pseudo second order kinetic model. It was determined that with an increase in temperature, the sorption of dyes by the hydrogel of a copolymer of acrylamide with acrylamide-N-citric acid increased with the participation of reactive groups of the polymer. These studies indicate the occurrence of chemical adsorption in this process. The process of sorption proceeds spontaneously, with a decrease in the enthalpy and an increase in the entropy of the system. The maximum sorption of dyes by the hydrogel is achieved in 4 hours, thereby the hydrogels make it possible to ensure the purification of waste water from dyes.

Ключевые слова: гидрогель, полиакриламид, лимонная кислота, сорбция, метиленовый синий, бриллиантовый зеленый, термодинамические функции.

Keywords: hydrogel, polyacrylamide, citric acid, sorption, methylene blue, brilliant green, thermodynamic functions.

Введение.

В настоящее время в мире постепенно увеличивается потребность в гидрогелевых полимерных материалах, применяемых в фармацевтике [1], медицине [2], химической промышленности [3]. Текстильная промышленность является одним из серьезных источников загрязнения окружающей среды, это связано с использованием в технологических процессах широкого ассортимента красителей. Попадая со сточными водами в объекты окружающей среды, красители не только очень заметны, нарушая эстетическое восприятие водной среды, но и угнетают жизнедеятельность экосистем и отрицательно влияют на процессы самоочищения водоемов [4]. Существует несколько физико-химических процессов удаления цветных материалов и красителей из сточных вод, из которых адсорбция является одной из наиболее эффективных. Важным аспектом процесса адсорбции является легкая регенерация и меньшие эксплуатационные расходы. Методы адсорбции доказали свою эффективность в удалении окрашенных органических веществ, и выбор адсорбента является одним из ключевых факторов, определяющих эффективность любого процесса адсорбции [5].

В последнее время наблюдается значительный интерес к использованию модифицированных полимеров, имеющих в своем составе различные функциональные группы для частичного или полного удаления красителей [6]. Синтез гидрогеля на основе полиакриламида и лимонной кислоты, а также его сшивание формалином позволяет получить сшитый гидрогель сополимера акриламида с акриламидо-N-лимонной кислотой (ПАА-N-ЛК) с тремя карбоксильными группами в боковой цепи [7], который может

быть использован в качестве адсорбента катионных красителей для очистки сточных вод текстильных предприятий.

Методы исследования.

Для процесса сорбции брали 4 массы сухого геля на основе полиакриламида и лимонной кислоты примерно по 0,2 г. Затем гели подвергали набуханию в 100 мл. дистиллированной воды. После набухания дистиллированную воду сливали, а к набухшему гелю приливали 100 мл раствора красителя (бриллиантового зеленого и метиленового синего) различной концентрации (20 мг/л, 40 мг/л, 60 мг/л, 100 мг/л). Гель ставили перемешиваться на мешалку на 4 часа при температуре 10⁰, 20⁰ и 30⁰С. Пробу отбирали каждый час.

Для изучения влияния ионной силы на процесс сорбции брали 4 массы сухого геля примерно по 0,2 г. Затем гели подвергали набуханию в 100 мл дистиллированной воды. После набухания дистиллированную воду сливали, а к набухшему гелю приливали 100 мл раствора красителя концентрацией 100 мг/л приготовленного при различной концентрации NaCl (0,025 М, 0,05 М, 0,1 М). Гель ставили перемешиваться на мешалку на 4 часа, при температуре 30⁰С. Пробу отбирали также каждый час.

Результаты и обсуждение.

Начальная концентрация красителя играет важную роль на способность гидрогеля сополимера акриламида с акриламидо-N-лимонной кислоты сорбировать на себя бриллиантовый зеленый (БЗ) и метиленовый синий (МС). Влияние начальной концентрации красителя на гидрогель показано на рис. 1 и 2.

Рисунок 1. Кинетика сорбции бриллиантового зеленого гидрогелем сополимера акриламида с акриламидо-N-лимонной кислотой при начальных концентрациях красителя:
 ◇- 20 мг/л, □- 40 мг/л, △- 60 мг/л, ×-100 мг/л, t= 30⁰С.

Рисунок 2. Кинетика сорбции метиленового гидрогелем сополимера акриламида с акриламидо-N-лимонной кислотой при начальных концентрациях красителя: ◇- 20 мг/л, □- 40 мг/л, △- 60 мг/л, ×-100 мг/л, $t=30^{\circ}\text{C}$.

Высокая начальная концентрация красителя обеспечивает более сильную движущую силу градиента концентрации, что приводит к более высокой адсорбционной способности. При более низкой начальной концентрации красителя на поверхности геля имеется значительное количество активных центров, которые доступны для адсорбции БЗ и МС.

Процесс адсорбции занял примерно 4 ч, чтобы достичь равновесия при концентрации 100 мг/л.

Влияние ионной силы на сорбцию красителей ПАА-N-ЛК было изучено при 30°C . Из рис. 3 видно, что адсорбционная емкость геля снижалась с увеличением концентрации NaCl в растворе.

Рисунок 3. Влияние ионной силы на сорбцию красителей гидрогелем сополимера акриламида с акриламидо-N-лимонной кислотой: ◇- БЗ, □- МС, $t=30^{\circ}\text{C}$.

То есть возрастание ионной силы негативно отражается на сорбции красителей. Это объясняется тем, что большое количество ионов Na^+ могут экранировать отрицательные участки адсорбента, что приводит к снижению электростатической силы притяжения, и, соответственно, уменьшается количество адсорбированного БЗ и МС.

Изотерма адсорбции проводится на модели Ленгмюра при различной температуре и представлена на рисунке 4 и 5. Константы были рассчитаны

по наклонам и точкам пересечения графиков C_p / Γ_p к C_p и $\ln \Gamma_p$ к $\ln C_p$, и суммированы в таблице 1. Изотерма Ленгмюра основана на предположении, что точка активации на поверхности адсорбента способна адсорбировать одну молекулу, указывая на то, что адсорбированный слой имеет толщину в одну молекулу. Это выражается следующим уравнением:

$$\frac{C_p}{\Gamma_p} = \frac{1}{K \times \Gamma_{\infty}} + \frac{C_p}{\Gamma_{\infty}}$$

где C_p (мг / л) - равновесная концентрация, Гр (мг / г) – равновесная сорбция, Γ_{∞} -максимальная сорбция, K -(л / мг) представляет собой константу Ленгмюра.

Чтобы определить, является ли адсорбция «благоприятной» или «неблагоприятной», безразмерным постоянным коэффициентом разделения или параметром равновесия R_L рассчитывали по формуле:

$$R_L = \frac{1}{1 + K \times C_m}$$

где K - постоянная Ленгмюра (л / мг), а C_m - самая высокая начальная концентрация БЗ (мг / л). Значение R_L указывает, что тип изотермы является необратимым ($R_L = 0$), благоприятным ($0 < R_L < 1$), линейным ($R_L = 1$) или неблагоприятным ($R_L > 1$).

Рисунок 4. Изотерма сорбции Ленгмюра БЗ гидрогелем сополимера акриламида с акриламидо-N-лимонной кислотой при различных температурах: ◇- 10°C, □- 20 °C, △- 30 °C

Рисунок 5. Изотерма сорбции Ленгмюра MC гидрогелем сополимера акриламида с акриламидо-N-лимонной кислотой при различных температурах: ◇- 10°C, □- 20 °C, △- 30 °C

Таблица 1.

Константы изотермы Ленгмюра

Температура, (К)	Метиленовый синий				Бриллиантовый зеленый			
	Γ_{∞} мг/г	K л/мг	R_L	R^2	Γ_{∞} мг/г	K л/мг	R_L	R^2
283	62,5	0,03	0,25	0,9951	80,1	0,019	0,34	0,9782
293	71,42	0,042	0,125	0,9974	95,23	0,020	0,32	0,9888
303	90,9	0,051	0,167	0,9913	125,4	0,021	0,31	0,9783

Из таблицы 1 видно, что значения R_L при всех температурах для адсорбента были ниже единицы,

близки к нулю, подтверждая благоприятное поглощение процесса MC и БЗ. Как видно, значения Γ_{∞}

возрастают с увеличением температуры, что указывает на то, что адсорбция благоприятна при высоких температурах.

Кинетические исследования адсорбции БЗ и МС проводились с использованием кинетической модели псевдо-второго порядка:

Уравнение псевдо-второго порядка:

$$\frac{t}{\Gamma t} = \frac{1}{\Gamma_p} t + \frac{1}{K_2 \Gamma_p^2},$$

где: K_2 - константа скорости сорбции псевдо второго порядка (г/мг·ч); Γ_p и Γt - количество сорбированного красителя (мг/г) в равновесии и в момент времени t соответственно.

Рисунок 6. Кинетика псевдо второго порядка адсорбции БЗ гидрогелем сополимера акриламида с акриламидо-N-лимонной кислотой при начальных концентрациях красителя:

◇- 20 мг/л, □- 40 мг/л, △- 60 мг/л, x-100 мг/л, $t = 30^\circ\text{C}$.

Рисунок 7. Кинетика псевдо второго порядка адсорбции МС гидрогелем сополимера акриламида с акриламидо-N-лимонной кислотой при начальных концентрациях красителя:

◇- 20 мг/л, □- 40 мг/л, △- 60 мг/л, x-100 мг/л, $t = 30^\circ\text{C}$.

Таблица 2.

Сравнение констант скорости адсорбции псевдо второго-порядка и расчетных экспериментальных значений сорбции для различных начальных концентраций красителей при 30 °С

C, мг/л	Бриллиантовый зеленый				Метиленовый синий			
	Гр (эксп), мг/г	Гр, мг/г	K ₂ , г/мг·ч	R ²	Гр (эксп), мг/г	Гр, мг/г	K ₂ , г/мг·ч	R ²
20	8,8	13,77	0,032	0,9996	8,34	8,73	0,071	0,9949
40	17,2	18,83	0,037	0,9984	16,5	14,49	0,066	0,9907
60	25,2	27,77	0,019	0,9998	24,5	23,36	0,039	0,9991
100	41	42,73	0,09	0,9991	39,3	37,03	0,047	0,9974

График зависимости $t/\Gamma t$ от t , на рис. 6 и 7, показывает линейную зависимость с точкой пересечения, очень близкой к нулю. Коэффициенты корреляции находятся в диапазоне от 0,9949 до 0,9991 и представлены в таблице 2.. Значения Γ_r , полученные из аппроксимации для модели скорости реакции псевдо второго порядка, очень близки к экспериментальным значениям, полученным из кинетики сорбции в равновесии. Это подтверждает, что полученные кинетические данные соответствуют псевдо-второй кинетической модели.

Термодинамические соображения о процессе сорбции необходимы, чтобы определить, является ли процесс самопроизвольным или нет. Значение ΔG можно определить из следующего уравнения: $\Delta G = -RT \ln K$. Исходя из того, что $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ находили значения ΔH и ΔS . Для этого строили график зависимости $\ln K$ от $1/T$ (рис.8). Из тангенса угла наклона этой прямой рассчитывали ΔH , а ΔS рассчитывали из уравнения: $S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Рисунок 8. Зависимость константы равновесия от обратной температуры:
 ◇- БЗ, □- МС

Таблица.3.

Изменение термодинамических функций сорбции МС и БЗ гидрогелем сополимера акриламида с акриламидо-N-лимонной кислотой

Бриллиантовый зеленый						Метиленовый синий				
Т, К	Г _∞ мг/г	LnK	-ΔG, Дж/моль	ΔH, Дж/моль	ΔS, Дж/моль·К	Г _∞ мг/г	LnK	-ΔG, Дж/моль	ΔH, Дж/моль	ΔS, Дж/моль·К
283	80,1	0,65	1529,3		12,61	62,5	0,71	1647,0		19,36
293	95,2	0,655	1595,5	2100	12,82	71,4	1,15	3166,8	3833	23,88
303	125	1.02	2569,5		15,41	90.9	1.4	3526,7		24.29

Из таблицы видно, что процесс сорбции бриллиантового зеленого и метиленового синего протекает самопроизвольно с отрицательным изменением свободной энергии. Это показывает, что повышение температуры способствует процессу удаления красителя. Положительное значение ΔH показывает, что процесс адсорбции носит эндотермический характер, а положительное значение ΔS говорит о возросшей хаотичности на границе раздела твердое тело / раствор в процессе адсорбции из-за удаления молекул адсорбированной воды из гидрогеля.

Заключение.

Настоящее исследование показало, что гидрогель сополимера акриламида с акриламидо-N-лимонной кислотой может быть использован в качестве адсор-

бента для удаления таких красителей как метиленовый синий и бриллиантовый зеленый. Более высокая начальная концентрация красителя обеспечивает достаточно сильную движущую силу градиента концентрации, что приводит к более высокой адсорбционной способности. Установлено, что максимальная сорбция достигается за 4 часа. Данные равновесия очень хорошо соответствуют уравнению изотермы Ленгмюра, предполагая, что поверхности адсорбента покрыты монослоем красителя. Было обнаружено, что скорость адсорбции соответствует кинетике псевдо второго порядка с хорошей корреляцией. Термодинамический анализ показал, что настоящий процесс адсорбции протекает самопроизвольно с отрицательными изменениями свободной энергии и положительными значениями энтальпии и энтропии.

Список литературы:

1. Гаврилин М.В. Применение полимеров и сополимеров производных акриловой кислоты и этиленоксида в фармации //Хим. Фарм. Журнал. –2001. – Т.35, –№1.– С. 33-36.
2. Малышев М.С. Исследование сорбции лекарственных веществ гидрогелями на основе акрилоилгликолевой кислоты// Ж. Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т.12, – Вып.1. – С.133-138.
3. Shirsath S. R. et al. Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: a comparative study //Ultrasonics Sonochemistry. – 2013. – Т. 20. – №. 3. – С. 914-923.
4. Ahmad R., Kumar R. Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon //Applied Surface Science. – 2010. – Т. 257. – №. 5. – С. 1628-1633.
5. Fayoud N. et al. Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of the adsorption of methylene blue dye onto agro-based cellulosic materials //Desalination and Water Treatment. – 2016. – Т. 57. – №. 35. – С. 16611-16625.
6. Pakdel P. M., Peighambaroust S. J. A review on acrylic based hydrogels and their applications in wastewater treatment //Journal of environmental management. – 2018. – Т. 217. – С. 123-143.
7. Гуломова И. Б., Хазраткулова С. М. Синтез полимеров на основе природной оксикислоты //Universum: химия и биология. – 2016. – №. 10 (28).

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**ЗНАЧЕНИЯ ФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА, ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ И МЕХАНИЗМОВ ИХ ДЕЙСТВИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ****Бухоров Шухрат Буриевич***канд. хим. наук, доцент, Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Қодиров Хасан Иргашевич***д-р хим. наук, профессор, Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Абдикамалова Азиза Бахтияровна***PhD, докторант, Каракалпакский научно-исследовательский институт
Каракалпакского отделения АНРУз,
Республика Узбекистан, г. Нукус***Эшметов Иззат Дўсимбатович***д-р техн. наук, проф., Институт общей и неорганической химии АНРУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***IMPORTANCE OF THE FLOTATION PROCESS, STUDY OF FLOTATION REAGENTS AND MECHANISMS OF THEIR ACTION ON THE SURFACE OF THE PHASE SECTION****Shukhrat Bukhorov***Candidate of chemical sciences, assistant-professor of Tashkent Chemical Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Xasan Ir. Kadirov***Doctor of Technical Sciences, professor of Tashkent Chemical Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Aziza Abdikamalova***PhD, doctoral candidate, Karakalpak Research Institute, Karakalpak Branch
of Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Nukus***Izzat Eshmetov***Doctor of Technical Sciences, Professor, Institute of General and Inorganic Chemistry,
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent***АННОТАЦИЯ**

Рассмотрены проблемы и перспективы флотационных процессов в различных отраслях промышленности. Приводятся данные о методах оптимизации процессов обогащения минерального сырья с использованием различных видов флотации и флотореагентов. Рассмотрены эффективные собиратели и пенообразователи и условия их применения в производственном промышленности.

ABSTRACT

The problems and prospects of flotation processes are considered in various industries. The data on methods of optimization of mineral processing processes using various types of flotation and flotation reagents are presented. Effective collectors and foaming agents and the conditions for their use considered in the manufacturing industry.

Ключевые слова: флотация, флотореагент, пенная флотация, собиратели, пенообразователи, регуляторы.

Keywords: flotation, flotation reagent, froth flotation, collectors, frothers, regulators.

Введение. В настоящее время в научно-технической литературе часто сталкиваемся с термином флотация, которая применяется для очистки воды от органических веществ и твёрдых взвесей, разделения смесей, ускорения отстаивания в химической, нефтеперерабатывающей, пищевой и др. отраслях промышленности. Флотация является одним из основных технологических процессов обогащения большинства полезных ископаемых, за счет разделения смесей тонкоизмельченных частиц [1]. Процессы флокуляции давно и успешно используются в процессах рудообогатения, вероятно и в этом направлении собран самый большой теоретический и практический опыт. Селективная флокуляция - наиболее перспективный метод концентрирования и обогащения полезных ископаемых, выделения особо ценных веществ из сырья [2].

Метод флотационного обогащения полезных ископаемых — один из наиболее распространенных процессов, подчиняющихся законам коллоидной химии. На сегодняшний день метод приобретает все большее значение, так как, именно его использование, способствует обогащению немагнитной и тонко вкрапленной руды со сложным вещественным составом, которая не обогащается другими классическими методами [3].

Флотация способствует решению ряда важных проблем, связанных: с расширением минеральных ресурсов за счет представления возможности вовлечение в эксплуатацию месторождения бедных комплексных руд; с комплексным использованием полиметаллических руд; с обогащением шламов [4].

Применение флотационного процесса непрерывно расширяется. По количеству и разнообразию перерабатываемого сырья флотация занимает первое место среди других технологических процессов обогащения. Первые данные о применении флотации в обогатительных процессах приведены в персидской рукописи, относящейся к XV веку. В этих указаниях предусматривались перемешивание сырья с маслом с последующем смешиванием с водой, что способствует разделению частиц, покрытых маслом и частиц избирательно смачивающейся с водой. Данная разновидность флокуляции была известна как масляная флокуляция и на неё В. Хайнсу (*Великобритания*) в 1860 году был выдан патент № 488 [5]. Однако, эффективность данного способа флотации была занижена вследствие расхода значительных количеств масляных веществ.

А. Нибелиусом (США, 1892) и А. Мак-Куистеном (*Великобритания*, 1904) была разработана другая разновидность — пленочная флотация, на основе способности гидрофобных минеральных частиц удерживаться на поверхности воды, в то время как гидрофильные частицы в ней тонут. В настоящее время вышеприведенные способы флотации практически не применяются.

В настоящее время самым распространенным способом флотации наверняка является пенная флотация, с помощью которой во всем мире ежегодно обогащают более 1 млрд. т горной массы и более 20 типов руд. По литературным источникам известно о первом патенте на этот способ, который был выдан Адольфу и Артуру Бесселям (*Германия*, 1877). Согласно чему, частицы графита, закрепившиеся на газовых пузырьках, образующихся при кипячении суспензии (пульпы), всплывают на поверхность, что дает возможность выделению из зоны разделения. Сегодня пенная флотация проводится подачей газа на флотационных установках. Существует многочисленные теоретические данные объясняющие характер образования пен и их устойчивости от размеров, составляющих системы, от наличия реагентов так называемых пенообразователей [6] и др. Данный вид флотации был описан как единственная самая важная операция, используемая для извлечения и обогащения сульфидных руд. Развитие пенной флотации улучшило извлечение ценных минералов, т. к. как медь и свинец из природных минералов. Она не только обеспечила полную механизацию добычи, но и позволила экономически эффективно восстанавливать ценные металлы из руды с более меньшим содержанием основного элемента, чем раньше. К настоящему времени известно такие модификации пенной флотации, как вакуумная, флотогравитация, ионная, электрофлотация, флотация с выделением CO_2 , пенная сепарация и др. [7].

Процесс флотации используется для отделения большого количества сульфидных, карбонатных и оксидных минералов перед дальнейшей очисткой. Фосфатные минералы и угольное сырье также очищаются по технологиям флотации. Несмотря на достигнутые достижения в этих направлениях производства продолжают многочисленные научные исследования для усовершенствования флотационных процессов обработки минералов. Так изучены проблемы и перспективы переработки тонких частиц, приводятся методы оптимизации процессов обогащения сульфидного минерального сырья и их устойчивость, а также состояние их поверхности в водных растворах и пульпах, механизм окисления и образования химических соединений для различных условий флотации [8].

Авторами проанализированы результаты окислительно-восстановительного взаимодействия компонентов сульфидных пульп. Исследована кинетика поглощения кислорода сульфидами, их смесями в растворах модификаторов. Определены концентрации влияния железа на процессы флотации пирита и сфалерита. Установлено активирующее влияние катионов меди на сфалерит.

Автором исследуется влияние окисления пульпы острым паром на параметры цинковой флотации. В результате проведенных автором исследований установлено, что нагрев пульпы перед операциями основ-

ной и первой переочистной флотации позволяет увеличивать извлечение цинка в конечный концентрат с 73,9 до 78,5 %.

Приведены результаты обогащения с помощью флотации минеральных медно-цинковых, медно-свинцово-цинковых, медно-молибденовых, медно-железных, золотосодержащих, содержащих драгоценные металлы [9].

Одним из процветающих направлений флотационных методов можно наблюдать в очистных сооружениях различных промышленности, где с помощью данного метода удаляются жиры, масла и взвешенные вещества из сточных вод. Эти установки называются установками флотации с растворенным воздухом. В частности, флотация в этом случае используется для удаления масла из сточных вод нефтеперерабатывающих заводов, нефтехимических и химических заводов, заводов по переработке природного газа и аналогичных промышленных объектов [10].

В качестве еще одной отрасли промышленности, которая не обходится без флотационного обогащения является отрасль по переработке бумаги. Пенная флотация является одним из процессов, используемых для извлечения переработанной бумаги. Цель состоит из выпуска и удаления гидрофобных загрязнений из переработанной бумаги. Загрязняющими веществами считаются печатные краски и липкие материалы [11].

Таким образом процессы флотации основаны на различных свойствах смачиваемости поверхности материалов. В принципе, флотация очень похожа на процесс погружения и плавания, где характеристики плотности материалов относительно среды, в которой они находятся, лежат в основе разделения. Как известно на сегодняшний день флотация приобретает все большее значение, так как, используя данный метод можно обогащать различные руды металлов, очищать сточные воды от различных масложировых и взвешенных веществ, а также и в др. отраслях промышленности для решения ряда важных процессов.

Назначение и классификация флотационных реагентов

Общеизвестно, что флотация осуществляется за счет адсорбции молекул воздуха к минеральным частицам компонентов под воздействием веществ называемых «флотореагенты». Ход процесса флотационного обогащения и её результат в значительной степени определяются реагентным режимом флотации, т.е. ассортиментным видом и способом их применения. Данный режим преимущественно определяется физико-химическими характеристиками полезного ископаемого, степенью его дисперсности, а также условиями, предъявляемыми к готовым продуктам [12].

В процессе флотации для лучшего обогащательного результата обычно применяют несколько флотореагентов, действие которых взаимосвязано и зависит от концентрации каждого из них. Поэтому превышение расхода одного реагента вызывает необходимость повышения расхода других реагентов и сверх увеличения (или уменьшения) их концентрации может привести к ухудшению технологических

показателей всего процесса. Эксперименты показали, что минимально возможные расходы реагентов обеспечивают меньшие затраты на переработку минерального сырья и более лучшие результаты процесса обогащения. Несмотря на накопленный теоретический и практический опыт, необходимое количество реагентов всегда определяются с помощью лабораторных флотационных опытов, уточняются в промышленных условиях для каждого минерального сырья [13].

На активность флотореагентов влияют различные физические процессы т.к. подача реагента (в парообразном состоянии или в виде аэрозоля) ультразвуковая, тепловая обработка и химические процессы, т.к. электрохимическое окисление, бактериальная обработка, смешивание разных реагентов, и др. В основном данные мероприятия используются для повышения технико-экономических показателей процесса в целом [14].

Целевое назначение флотореагентов предопределяет их соответствие на одного из трех больших классов: собиратели, пенообразователи и регуляторы.

Собиратели по природе являются органическими веществами, закрепляющиеся по большей части на поверхности раздела твердое-жидкость. Пенообразователи же поверхностно-активные органические вещества, которые адсорбируются преимущественно на поверхности раздела жидкость-газ. Регуляторы применяются в качестве дополнения к собирателям и пенообразователям для повышения селективности флотации или повышения извлечения минералов. Представителями данного класса являются вещества как неорганического, так и органического происхождения. Основное назначение собирателей состоит из гидрофобизации минеральной поверхности, увеличении скорости и прочности прилипания частиц к пузырькам воздуха [15].

В последнее время селективные собиратели в основном производятся на основе хелатообразующих органических соединений, содержащих электронодонорные атомы, т.к. азот, кислород, серы, фосфор и конечно же галогены. Как правило, неполярная часть анионных сульфгидрильных собирателей (полярная часть содержит S^{2-} содержит 2-6 атомов углерода, а оксигидрильные собиратели (полярная часть содержит O^{2-}) же содержат 12-18 атомов углерода. Из неионогенных собирателей в практике флотации применяют неполярные масла и нерастворимые в воде серосодержащие маслообразные реагенты [17].

Для флотации сульфидных и сульфидизированных руд тяжелых цветных металлов наиболее эффективны серосодержащие собиратели—сульфгидрильные и производные тиокарбаминовых кислот. При флотации окисленных минералов руд редких, черных и некоторых цветных металлов эффективны кислородсодержащие (карбоновые кислоты и их производные), азотсодержащие (амины, четвертичные аммониевые основания, соли аммония) и некоторые серосодержащие собиратели [18].

В качестве флотореагентов, селективных по отношению к золоту за счет образования труднорастворимых комплексных соединений в УРАН ИПКОН

РАН предложено использование модифицированных растворов сульфгидрильных собирателей – ксантогената и диэтилдитиокарбамата, в состав которых входят неионогенные компоненты, обладающие гидрофобизирующей способностью и комплексообразующими свойствами по отношению к благородным металлам [19].

При флотации кварца, силвинита, некоторых окисленных минералов цветных и редких металлов (смитсонит, каламин, вольфрамит и др.) применяют азотсодержащие (амины, четвертичные аммониевые основания, соли аммония) и кислородсодержащие (карбоновые кислоты и их производные) собиратели [20].

Установлено возможность повышения селективности флотационного разделения сульфидов меди и цинка путем применения композиции реагентов – диалкилдитиофосфата натрия и бутилового ксантогената. Определены влияния соотношения основного собирателя Кх и дополнительного собирателя БТФ на технологические показатели флотации и селективности разделения сульфидов меди и цинка. Для флотации сульфидных руд тяжелых цветных металлов также эффективны оксигидрильные и катионные собиратели; однако по селективности действия они значительно уступают в этом случае сульфгидрильным собирателям и производным тиокарбаминовых кислот [21].

Для эффективного диспергирования воздуха, доставляемого в флотационную камеру, на пузырьки с требуемыми объемом и стабильностью, применяются пенообразователи. Их молекулы имеют гетерополярное строение, т.е. содержат гидрофобную и гидрофильную группы атомов [22], неполярная часть которой включает один или несколько алифатических или циклических углеводородных радикалов. Полярной природой пенообразователи обязаны гидроксильной, карбоксильной, карбонильной, амино- или сульфогруппам.

Интенсивность процесса флотации определяется величиной поверхности раздела жидкость – газ, которая при одинаковых количествах газа будет увеличиваться с повышением дисперсности пузырьков. Однако этот процесс сопровождается с резким увеличением свободной поверхностной энергии, что повышает неустойчивой пульпы с точки зрения термодинамики, т.е. сливаются в более крупные, общая их поверхность и значение свободной энергии системы при этом уменьшаются. Чистые жидкости не могут образовывать устойчивую пену по причине того, что при столкновении воздушные пузырьки коалесцируют, уменьшая общую поверхность и значения свободной энергии системы. Пенообразователи замедляет процесс коалесценции, так как в результате адсорбции на поверхности раздела жидкость – газ образуется ориентированный слой молекул, полярные концы которых гидратируются диполями воды.

В зависимости пенообразовательной способности от pH вспениватели классифицируются на три основные группы: кислые, основные и нейтральные [23].

Кислые и нейтральные пенообразователи при флотации руд цветных и редких металлов практически не применяются, т.к. они являются токсичными (фенольные реагенты, тяжелые пиридиновые основания) и очистка сточных вод от них представляет большую трудность.

К нейтральным пенообразователям, содержащим ароматические спирты, относятся терпинел содержащие вещества и некоторые синтетические реагенты, содержащим эфирные связи, относятся моноэфиры полипропиленгликолей, полиалкоксиалканы, диалкилфталаты, диметилфталаты, реагенты ОПСБ (окись пропилен спирта бутилового), Э-1 и др. Пенообразователь ОПСБ обладает очень сильными пенообразующими свойствами и применяется при флотации медно-молибденовых и других руд, в цикле коллективной флотации сульфидов из полиметаллических руд [24].

К пенообразователям с эфирными связями относятся оксал (Т-80), Т-66, ОПСБ, ОПСМ, Э-1. Т-80 – это улучшенный вариант пенообразователя Т-66. Он менее токсичен и менее летуч, чем Т-66 и расход его ниже на 10-20%. Оксал является побочным продуктом производства диметилдиоксиана, в его состав входит свыше 60 соединений, из которых идентифицировано только 15 [25].

Пенообразователь для флотации руд цветных и благородных металлов получен на основе сивушного масла путем его модифицирования с применением серной кислоты в качестве катализатора и кислорода воздуха как окислителя. Продукт с наиболее выраженным пенообразующим качеством обозначен МФС- модифицированная фракция спиртов, испытан при флотации золотосодержащей руды.

При флотации руд цветных металлов реагенты на основе ацетиленовых спиртов ДМИПЭК и ДК-80 проявляют себя как селективные дополнительные собиратели, обладающие пенообразующими свойствами, и при расходе 3–35 г/т позволяют сократить время флотации, а также повысить извлечение меди до 3,5 %, цинка — до 12 %, золота до 8–10 %. Применение ДМИПЭК и ДК-80 в качестве дополнительных селективных собирателей-пенообразователей при флотации различных типов руд цветных и благородных металлов позволит повысить извлечение ценных компонентов на 1,5–12,0 %, увеличить скорость флотации почти в два раза, улучшить качество получаемых концентратов, повысить стабильность показателей флотационного процесса и снизить экологическую нагрузку на окружающую среду в районе действия флотационных фабрик за счет снижения содержания тяжелых металлов в хвостах обогащения. На базе продуктов переработки углеводородного сырья синтерзироваан пенообразователь АКА-9 для усовершенствования процесса флотации полиметаллического сырья.

Из нефтяного сырья получен новый сульфгидрильный пенообразователь (КСК-6) тетрагидропиранового ряда, который испытан при флотационном обогащении мономинералов и полиметаллической руды взамен реагента. Выявлено, что КСК-

6 при этом относительно более эффективен, чем Т-80 [26].

Созданы композиции на основе вспенивателя Т-80 с водными растворами натриевых серосодержащих неорганических солей способствуют снижению расхода пенообразователя, повышению извлечения и содержания ценных компонентов в концентраты. В результате исследований было выявлено, что при расходе реагента ЧГС – 1214 (30 % водный раствор смеси хлоридов N,N-диметил-N-додецил- и N₁N-диметил-N-тетрадецил гидрозиния) в количестве 2 г/т обеспечивается повышение качества медного концентрата на 0,87 % и извлечения меди в медный концентрат на 3,7 %, при этом извлечение никеля в медный концентрат снижается на 2,14 % [27].

Синтезированы весьма интересные комплексные селективные реагенты: композиционный ксантогенат (КК) и композиционный аэрофлот (КА) с получением смесей КС-1, КС-2, КС-3 на их основе при различных их соотношениях для флотационного извлечения сульфидных минералов с тонкой вкрапленностью золота из труднообогащаемых руд.

Имеются данные о синтезе пенообразователя на основе одноатомных вторичных спиртов, смеси метиловых эфиров бензолкарбоновых, изоаминовой, янтарной и глутаминовой кислот, получаемые в результате метилирования продукта окисления угля [28].

Таким образом, проведенный обзор показывает разнообразность существующих вспенивателей, применяемых на обогатительных предприятиях и предлагаемые исследователями для обогащения различных минеральных руд.

Как было отмечено регуляторы — это флотационные реагенты, применяемые в дополнение к собирателям и пенообразователям для повышения селективности флотации или повышения извлечения минералов. Для флотации минерального сырья предложено около четырехсот регуляторов. В зависимости от целевого назначения в процессе флотации в каждом конкретном случае различают регуляторы активирующего, депрессирующего или подавляющего действия и регуляторы среды.

Таким образом, в настоящей работе обобщены и проанализированы некоторые приведенные в научно-технической литературе данные по созданию флотореагентов и об их сорбционных способностях на разделе соприкасающихся фаз. Схожесть и отличительные свойства исследуемых объектов подтверждают возможность еще больше расширить список собирателей, пенообразователей. С этой точки зрения остается открытым вопрос дальнейшего исследования данных объектов, способов их получения, особенно на основе отходов промышленности, что является актуальным с научной точки зрения, а также экономически и экологически выгодным.

Список литературы:

1. Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения: Учебник. — 4-е изд., переработ. и доп. — М.: Издательство «Горная книга», 2016. — 595 с.:
2. Аксенов, В.И. Применение флокулянтов в системах водного хозяйства: учебное пособие / В.И. Аксенов, Ю.В. Аникин, Ю.А. Галкин, И.И. Ничкова, Л.И. Ушакова, Н.С. Царев. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2008. 92 с.
3. Губин С.Л., Авдохин В.М. Флотация магнетитовых концентратов катионными собирателями // Горный журнал. - 2006. - № 7. - С. 80-84.
4. Glembotskii, V. A., Klassen, V. I., and Plaksin, I. N. (1972), Flotation, Primary Sources, New York, 633 pages
5. Woodcroft B. Chronological Index of Patents Applied for and Patents Granted, For the Year 1860 (англ.). — London: Great Seal Patent Office, 1861. — P. 34.
6. Андреев А.П., Герасимова И.Н. Пенообразующие составы для тушения, изоляции и дегазации проливов экологически опасных веществ // Пожаровзрывобезопасность. – 2005, Т. 14, № 6, С. 67–70.
7. Нгуен, Ан (2003). Коллоидная наука о флотации. С. 11–12. ISBN 0824747828.
8. Авдохин В.М. Проблемы и перспективы переработки тонких частиц // Горный информационно-аналитический бюллетень (Научно-технический журнал) 2011. № 1, С. 567-580.
9. Усманова Н.Ф., Шошина А.С. Извлечение цветных и благородных металлов из шламовой фракции выветрелых хвостов обогащения медно-никелевых руд // Горный информационно-аналитический бюллетень (Научно-технический журнал), 2009. № 25, С.493-501.
10. Очистка сточных вод металлургии, машиностроения, гальванического производства [Электронный ресурс]. Режим доступа <https://envirochemie.ru/desisions/metall/> Загл. с экрана (дата обращения 26.07.2020).
11. Пузыров С. С., Ковалева О. П. Ресурсосберегающая технология переработки макулатуры. Часть 8: Удаление печатной краски // ЛесПромИнформ №4(44), 2007. <https://lesprominform.ru/jarticles.html?id=877>
12. Бобракова А.А. Обоснование реагентного режима сульфидной флотации молибденсодержащих руд алюмосиликатного состава // Горный информационно-аналитический бюллетень (Научно-технический журнал), 2013. С.298-302.
13. Понятие флотации примеры флотореагентов [Электронный ресурс]. <https://gist.github.com/anonymous/54b8d8b6f3ab91d6e0bdc68633eff825> Загл. с экрана (дата обращения 27.07.2020).
14. Seyed, Hamid & Hosseini, Hamid & Hosseini. (2008). Physicochemical studies of oxide zinc mineral flotation. 228 p.

15. Шубов Л.Я., Иванков С.И., Щеглова Н.К. Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья – М.: Недра, 1990. - Книга1 – С. 5-26.
16. Матвеева Т.Н., Иванова Т.А., Громова Н.К. Теоретические подходы к созданию селективных реагентов для извлечения сульфидов с эмульсионной вкрапленностью золота / Материалы международного совещания. Верхняя Пышма, 19-24 сентября 2011 г., Екатеринбург: Издательство «Форт Диалог-Исеть», 2011. – 580 с.
17. Назначение и классификация флотационных реагентов [Электронный ресурс]. Режим доступа <http://xn--80agec0aqcasshn.xnplai/articles/flotoreagenty/klassifikaciya-flotoreagentov> Загл. с экрана (дата обращения 27.07.2020).
18. Автоматизированная система управления дозирования реагентов Сатпаевской обогатительной фабрики [Электронный ресурс]. Режим доступа <https://revolution.allbest.ru/manufacture/00271329.html> Загл. с экрана (дата обращения 27.07.2020).
19. Чантурия В.А., Матвеева Т.Н., Иванова Т.А., Громова Н.К. Ланцова Л.Б. Исследование нового класса комплексобразующих реагентов для селекции золотосодержащих пирита и арсенопирита // ФТПРПИ, 2011, №1, С.81-89.
20. Определение флотореагентов и их классификация [Электронный ресурс]. Режим доступа https://otherreferats.allbest.ru/manufacture/00429984_0.html Загл. с экрана (дата обращения 27.07.2020).
21. Игнаткина В.А. Развитие теории селективности действия сочетаний собирателей при флотации труднообогатимых руд цветных металлов: Автореф. дис. ...кан.тех.наук. – М.: 2011. – 47 с.
22. Мелик-Гайказян В.И., Ворончихина В.В., Емельянова Н.П., Драганов А.В., Ермаков К.Г. Основная характеристика флотационной активности аполярных реагентов. Цветная металлургия, 2004. №4. -С.68-71
23. Пенообразователи и поверхностно-активные вещества для тушения пожаров: классификация пенообразователей и пены [Электронный ресурс]. Режим доступа <https://fireman.club/statyi-polzovateley/penoobrazovateli-i-poverxnostno-aktivnye-veshhestva-dlya-tusheniya-pozharov/> Загл. с экрана (дата обращения 27.07.2020).
24. George Z. Kyzas, Kostas A. Matis. The Flotation Process Can Go Green. Processes 2019, 7, 138.
25. Пенообразователи [Электронный ресурс]. Режим доступа <https://studbooks.net/1887698/tovarovedenie/penoobrazovateli> Загл. с экрана (дата обращения 27.07.2020).
26. Бектурганов Н.С., Тусупбаев Н.К., Семушкина Л.В., Калиева Р.С. Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья Цветные металлы, 2010. - №4.- С. 48-51.
27. Патент 2185891. Россия. Способ флотации сульфидных медно-никелевых руд. / Тимошенко Л.И., Самойлов В.Г., Семенова Л.А., Маркосян С.М. // Институт химии и химической технологии СО РАН. опубл. №11. 2005 г.
28. Авдохин В.М. Основы обогащения полезных ископаемых. – М.: МГТУ. Т. IV. 3-е изд., перераб. и доп. – 2008. – 710 с.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

АНТИАРОМАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЕВЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Усманова Сайёра Адилловна*PhD докторант, Национальный университет Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент***Мухтаров Адил Позирович***канд. физ.-мат. наук, доцент, Алмалыкский филиал НИТУ МИСиС,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: amukhtarov@gmail.com***Акбаров Хамдам Икрамович***д-р хим. наук, проф., Национальный университет Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент*

ANTIAROMATIC PROPERTIES OF THE SILICON FULLERENES

Sayyora Usmanova*PhD student, National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Adil Mukhtarov***Candidate of Science, Senior Lecturer, Almalyk Branch of NUST MISiS
Uzbekistan, Tashkent***Hamdam Akbarov***Doctor of Science, prof., National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Делокализация электронов на поверхности наночастиц определяют их уникальные свойства. Проведены исследования степени делокализации и образования поверхностных связей в кремниевых фуллеренах от Si₂₀ до Si₁₀₀ по Вайбергу-Майеру на базе натуральных орбиталей методом функционала локальной плотности. Si₂₀ и Si₆₀ найдены наиболее устойчивыми. Показано, что энергия образования связей, степень делокализации и количество несвязанных валентных электронов зависят от размера кластера, что объяснено антиароматическими свойствами π-связей кремниевых фуллеренов.

ABSTRACT

The delocalization of electrons on the surface of nanoparticles determines their unique properties. The study of the degree of delocalization and the formation of surface bonds in silicon fullerenes from Si₂₀ to Si₁₀₀ has been carried out using Wiberg-Mayer indexes on the basis of natural orbitals by local density functional method. Si₂₀ and Si₆₀ are found to be the most stable. It is shown that the bond formation energy, the degree of delocalization, and the number of unbound valence electrons depend on the cluster size, which is explained by the antiaromatic properties of the π-bonds of silicon fullerenes.

Ключевые слова: кремниевые фуллерены, делокализация, индекс Вайберга-Майера, ароматичность.

Keywords: silicon fullerenes, delocalization, Wiberg-Mayer indexes, aromaticity.

Открытие углеродных фуллеренов привело к интенсивному поиску и изучению фуллереноподобных наночастиц других элементов и неорганических соединений. Первым претендентом в этой гонке стал

кремний, элемент, наиболее близкий по свойствам к углероду. Однако было обнаружено, что кремниевые фуллерены не могут поддерживать идеальную кар-

касную структуру, как углеродные фуллерены. Расчеты теории функционала плотности показали, что даже с инкапсулированными частицами почти все эндодральные кремниевые фуллерены демонстрируют сильно сморщенные каркасные структуры по сравнению с их углеродными аналогами. В частности, структуры фуллерена и нанотрубок кремния можно стабилизировать путем инкапсуляции металла или водородного захвата [1-3]. В рамках приближения MINDO/3 с учетом межатомных взаимодействий методом Монте-Карло были оптимизированы структуры фуллеренов Si_n и Si_nH_n с размерами $20 < n < 60$ и стабильность полых кластеров кремния, состоящих более чем из 36 атомов. Показан рост энергии связи с увеличением их размера. В то же время теоретические и экспериментальные исследования показали, что полые наночастицы кремния с магическим числом атомов, как в углеродных фуллеренах, например Si_{60} , будут нестабильными. Таким образом, кремниевые фуллерены имеют другие магические числа, чем углеродные [4]. Также было предсказано, что проволоки диаметром 3–7 нм и длиной не менее 100 нм имеют атомную конфигурацию на основе Si_{24} -подобного фуллерена для нанопроволок [5]. Фуллерен кремния, содержащий пять атомов кремния внутри, приводит к образованию короны, окруженной π -связями с фуллереном. Эта модель ли-

шена оборванных связей и дает уникальные структуры для кластеров Si_{33} , Si_{39} и Si_{45} с очень низкой реакционной способностью [6]. Вычислительным экспериментом было показано, что молекулы фуллерена Si_{60} полимеризуются с образованием кремниевых нанопроволок [7]. Они выполнили оптимизацию низкоэнергетических геометрических структур кремниевых кластеров Si_{39} , Si_{40} , Si_{50} , Si_{60} , Si_{70} и Si_{80} методом функционала локальной плотности [8]. Однако, несмотря на большое количество исследований, характер делокализации электронов на поверхности фуллереновой сферы и вопрос об ароматичности π -связей остаются открытыми по сей день.

В данной работе мы исследуем стабильные формы кремниевых фуллеренов с использованием метода функционала локальной плотности с обменно-корреляционным потенциалом Бекке-Пердью на основе валентной двойной дзета с поляризационными функциями [9]. Оптимизация геометрии проводилась с сохранением симметрии модели. В таблице 1 приведены формы и энергии связей рассматриваемых 16 кластеров кремния фуллеренового типа из библиотеки Йошида [10], состоящих от 20 до 100 атомов. Для определения степени делокализации электронов был использован индекс Вайберга-Майера (ВМ) [11], вычисленные программой JANPA [12] на базе набора натуральных и оптимизированных по свойствам локализованных орбиталей (CLPO).

Таблица 1.

Энергии связей на атом и формы кремниевых фуллеренов

№	Кол-во атомов	Форма	$E_{св},$ эВ	№	Кол-во атомов	Форма	$E_{св},$ эВ
1	20		4,91	2	24		4,88
3	26		4,75	4	28		4,74
5	30		4,77	6	32		4,78
7	34		4,80	8	36		4,83
9	38		4,81	10	40		4,83
11	50		4,89	12	60		4,93

13	70		4,91	14	80		4,83
15	90		4,86	16	100		4,88

Как правило, устойчивость структуры углеродных фуллеренов объясняется правилом изолированных пятиугольников, согласно которому в стабильных конфигурациях фуллеренов, пятиугольники не должны иметь общих граней. Таким условиям удовлетворяют только фуллерены C_{60} и C_{70} , и фуллерены с числом атомов менее 60 являются неустойчивыми. Полученные результаты для кремниевых фуллеренов (рис. 1) показывают, что самые высокие энергии связей между атомами проявляют Si_{20} и Si_{60} . Причина такого различия между углеродными и кремниевыми фуллереновыми структурами, по-видимому, кроется в характере образования π -связей в фуллеренах типа

C_n и Si_n . Углеродные фуллерены образуют почти совершенные π -связи с индексом ВМ равным ~ 1.30 , аналогичным значениям ВМ для молекулы бензола. Индекс несвязанных электронов $\xi_{\text{несв}}$ составляет для C_n фуллеренов 0,01 и это значение является разностью эффективного заряда атома и суммы всех индексов ВМ данного атома. В случае фуллереноподобных кластеров кремния, $\xi_{\text{несв}}$ составляет от 0,03 для Si_{60} до 0,16 для Si_{24} , что указывает на частичное образование π -связи и является значением доли несвязанного состояния валентных негибризованных р-орбиталей кремния, что придает кластеру радикальный характер.

Рисунок 1. Диаграмма зависимости энергии образования Si-фуллерена от размера

Из рисунке 1 видно, что межатомные энергии связей растут с увеличением размера кластера. В диапазоне от Si_{20} до Si_{28} энергия связи уменьшается, затем от Si_{28} до Si_{60} увеличивается, что связано с количеством гексагонов, появление в начале которых приводит к усилению делокализации π -электронов согласно правилу Хюккеля и дестабилизирует структуру из-за антироматического характера кольца. Следует отметить, что Si_{28} в этом отношении самая симметричная форма, где идет симметричное чередование шестиугольников и пятиугольников, далее количество шестиугольных колец увеличивается, тогда как число пятиугольных колец во всех фуллеренах остается равным 5.

В таблице 2 приведены индексы Вайберга-Майера принятые для выражения несвязанных и делокализованных электронов для фуллереноподобных кластеров кремния. Здесь, N - количество негибризованных р-электронов, а также количество атомов кластера; $N_{\text{св}}$ - сумма индексов Вайберга-Майера атомов со всеми другими атомами и выражает степень участия электронов его внешней оболочки в образовании связей; N_1 - сумма индексов Вайберга-Майера атомов с соседними атомами, связанными σ -связью; $\Xi_{\text{несв}}$ - сумма индексов Вайберга-Майера несвязанных негибризованных валентных р-электронов, равная разности $N - N_{\text{св}}$; $\Xi_{\text{делок}}$ - сумма индексов Вайберга-Майера, являющийся показателем степени

делокализации электрона и вычисляемый путем вычета $N_{св}-N_1$; $\xi_{делок}$ - индекс Вайберга-Майера делокализации, приходящийся на каждый π -электрон; $\xi_{несв}$ -

индекс Вайберга-Майера несвязанных электронов на каждый негибридизованный валентный p -электрон.

Таблица 2.

Индексы Вайберга-Майера для различных полых кластеров Si

N	$N_{св}$	N_1	$E_{несв}$	$E_{делок}$	$\xi_{делок}$	$\xi_{несв}$
20	77,00	64,69	3,00	12,31	0,72	0,15
24	92,13	75,81	3,87	16,31	0,81	0,16
32	125,25	108,51	2,75	16,74	0,57	0,09
40	157,63	139,17	2,37	18,45	0,49	0,06
50	197,78	176,37	2,22	21,41	0,45	0,04
60	238,17	215,69	1,83	22,47	0,39	0,03
70	275,34	244,79	4,66	30,55	0,47	0,07

Из рисунка 2 видно, что с ростом размера кластера, степень делокализации и несвязанности электронов валентных оболочек уменьшаются до тех пор, пока размер не достигнет 60 атомов, затем снова плавно растет. Данная тенденция нарушается фуллереном Si_{24} . Уменьшение степени делокализации π -электронов с ростом размера кластера показывает, что в кремниевых сферических системах, в отличие от углеродных, кривизна структуры ведет к повышению перекрытия p -орбиталей и последующему увеличению делокализации электронов. Однако рост

делокализации электронов ведет к дестабилизации структур с ненулевой кривизной. В этом проявляется антиароматичность подобных структур и любая делокализация в таких молекулах ведет к понижению энергии связей между атомами. Таким образом, кремниевые фуллерены Si_{20} и Si_{60} являются наиболее относительно стабильными среди других форм из-за минимального количества свободных p -электронов, не участвующих в образовании связей между атомами и наименьшего значения степени делокализации π -электронов.

Рисунок 2. Диаграмма зависимости степени делокализации и несвязанности электрона в зависимости от размера кластера

Заключение

Несмотря на то, что уникальные свойства наночастиц, в основном, определяются свойствами их поверхности, в частности свойствами электронной подсистемы поверхностных атомов, детальному исследованию данного вопроса в литературе уделяется мало внимания. Нами проведены исследования степени делокализации и образования поверхностных связей в кремниевых фуллеренах, содержащих от 20

до 100 атомов с использованием метода функционала локальной плотности. Химические связи количественно изучались с применением индексов Вайберга-Майера натуральных орбиталей.

Было обнаружено, что наиболее стабильными из всех фуллереновых структур кремния являются Si_{20} и Si_{60} . Вместе с тем, выявлено, что с ростом размера кластера межатомные энергии связей увеличива-

ются, тогда как степени делокализации и несвязанности электронов валентных оболочек уменьшаются. Такая тенденция наблюдается до Si₆₀, затем происходит обратный процесс. Сделано предположение, что уменьшение делокализации π -электронов с ростом размера кластера связано с повышением перекрытия р-орбиталей и последующим увеличением делокализации электронов при искривлении структуры в

кремниевых структурах, тогда как в углеродных фуллеренах такой процесс приводит к обратному эффекту. Так как делокализация приводит к уменьшению устойчивости геометрической структуры, кремниевые фуллерены оказываются антиароматичными относительно π -связей.

Список литературы:

1. Kumar V. Nanosilicon. Elsevier, Oxford, 2007, p.368.
2. Gao Yi, Zeng X.C. M₄@Si₂₈, M=Al, Ga...: Metal-encapsulated tetrahedral silicon fullerene // The journal of Chemical Physics- 2005-N.123-p.204325-4.
3. Галашев А.Й. Термическая неустойчивость фуллеренов кремния, стабилизируемых водородом. Компьютерный эксперимент // ФТП – 2008 – Т.42, N.5 - с.611-617.
4. Ischenko A.A., Fetisov G.V., Aslanov L.A. Nanosilicon Properties, Synthesis, Applications, Methods of Analysis and Control. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2014. p.706.
5. Marsen B., Sattler R. // Phys Rev B -1999 – V.60 - p.11593.
6. Pan Jun, Ramakrishna Mushti V. Magic Numbers of Silicon Clusters // Physical Review B – 1994 – V.50 – N.20 - pp.15431–15434.
7. Sheka Y.F., Nikitina Y.A., Zayets V.A., Ginzburg I.Y. Fullerenovaya model' kremniyevykh nanovolokon // Pis'ma v ZHETF (Russian Letters to JETP) – 2001 – V.74 – N.3 - p.195-199.
8. Yoo Soohaeng, Shao N., Zeng X. C. Structures and relative stability of medium- and large-sized silicon clusters. VI. Fullerene cage motifs for low-lying clusters Si₃₉, Si₄₀, Si₅₀, Si₆₀, Si₇₀, and Si₈₀ // The journal of Chemical Physics – 2008 – V.128 – p.104316-9.
9. Neese, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0 // Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. – 2018 N.8 – p.e1327.
10. [Http://www.cochem2.tutkie.tut.ac.jp/Fuller/Fuller.html](http://www.cochem2.tutkie.tut.ac.jp/Fuller/Fuller.html)
11. Mayer I. Bond order and valence indices: A personal account // Journal of computational chemistry. – 2007. – V.28. – N.1. – p.204-221.
12. Николаенко Ю., Булавин Л.А., Ховорун Д.М. JANPA: кроссплатформенная реализация с открытым исходным кодом Natural Population Analysis на платформе Java // Вычислительная и теоретическая химия – 2014 – Т.1050 - с.15-22.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
2-АМИНО-5-ЭТИЛТИО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛА С ИОНАМИ КОБАЛЬТА (II), НИКЕЛЯ(II),
МЕДИ(II) И ЦИНКА****Торамбетов Батырбай Сметович**

аспирант химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз
E-mail: torambetov_b@mail.ru

Кадилова Шахноза Абдухалиловна

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

Зияев Абдухаким Анварович

ст. науч. сотр. института химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: aziyaev05@rambler.ru

Тошмуродов Турдибек Турдимуродович

аспирант института химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: ttt1609@mail.ru

Абдреймов Абдурахман Толегенович

магистрант химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз,
E-mail: abdreymov_a@mail.ru

**IR SPECTROSCOPIC STUDY OF THE COMPLEX COMPOUNDS OF 2-AMINO-5-ETHYLTHIO-
1,3,4-THIADIAZOL WITH COBALT (II), NICKEL (II), COPPER (II) AND ZINC IONS****Batirbay Torambetov**

PhD student of the Chemistry Department, the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU

Shakhnoza Kadirova

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

Abdukhakim Ziyaev

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

Turdebek Toshmurodov

PhD student of the Institute of Chemistry of Plant Substances named after Academician S.Yu. Yunusov,
Academy of Sciences of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Abdrakhman Abdreymov*Master student of the Chemistry Department, the National University of Uzbekistan, Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU*

АННОТАЦИЯ

Синтезированы новые комплексные соединения хлорида, нитрата и ацетата Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) на основе лиганда L-2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиадиазола. Состав и строение синтезированных соединений изучены методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. По результатам элементного анализа показано, что при синтезе образуются комплексы в мольном соотношении Металл:Лиганд (M:L) 1:2. Результаты ИК-спектроскопического анализа строения полученных соединений показали, что образуются комплексы с тетраэдрическим строением, где координационный полиэдр состоит из двух монодентатно связанных гетероциклических лигандов и двух ацидолигандов. Строение ацидолигандов не повлияло на реализацию тетраэдрического строения полученных комплексов.

ABSTRACT

A new complex compounds of chloride, nitrate and acetate of Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) on base of the ligand L-2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole have been synthesized. The composition and structure of the synthesized compounds were studied by elemental analysis and IR spectroscopy. According to the results of elemental analysis showed that the synthesis of complexes are formed in a molar ratio of M: L (ligand) 1: 2. The results of IR spectroscopic analysis of the structure of the obtained compounds showed that complexes with a tetrahedral structure are formed, where the coordination polyhedron consists of two monodentate linked heterocycles and two acidoligands. The structure of the acidoligands did not affect the realization of the tetrahedral structure of the obtained complexes.

Ключевые слова: координационные соединения, комплекс, переходные металлы Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), 1,3,4-тиадиазол, элементный анализ, ИК-спектр.

Keywords: coordination compounds, complex, transition metals, Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), 1,3,4-thiadiazole, elemental analysis, IR-spectrum.

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

Всестороннее изучение реакции комплексообразования, установление механизма реакции, формирование комплексных соединений в растворе и выделение их в твердом виде представляет несомненный теоретический и практический интерес. Кроме того, теоретические и практические результаты реакций комплексообразования с различными классами лигандов дают возможность создавать новые комплексы, разрабатывать новые способы определения металлов и получать особо чистые вещества, а также соединения с биоактивными свойствами.

Производные тиадиазолов имеют особое значение среди гетероциклических соединений. Из литературы [1-2] известно, что производные тиадиазолов проявляют антибактериальные, антимикробные, гербицидные и фунгицидные свойства. Интерес к комплексам 3d-металлов с биологически активными гетероциклическими лигандами, в частности с тиадиазолами, в первую очередь обусловлен перспективами их использования в качестве биологических препаратов в медицине и сельском хозяйстве [3]. Наличие нескольких атомов-доноров в молекулах тиадиазола

способствует формированию многочисленных координационных соединений с ионами переходных металлов с моно- и бидентатной координацией лигандов. Как показывает анализ литературных данных, несмотря на то, что история развития химии гетероциклических соединений насчитывает не одно десятилетие, область исследования гетероциклических соединений на основе производных тиадиазола в качестве лигандов координационных соединений является недостаточно изученной, хотя поиск среди них особого вида биологически активных веществ, учитывая явление синергизма, представляется весьма перспективным.

В настоящей работе приведены результаты синтеза 2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиадиазола (L) и его комплексов, с рядом переходных металлов а также изучения их строения методом ИК- спектроскопии.

Экспериментальная часть

Взаимодействием метанольных растворов лиганда (L) с соответствующими хлоридами, нитратами и ацетатами металлов в мольном соотношении M:L 1:2 получены комплексы с общей для всех синтезированных соединений формулой ML_2X_2 , где M - Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn; L – 2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиадиазол; X – Cl⁻, NO₃⁻ и CH₃COO⁻. Результаты элементного анализа и характеристики лиганда и комплексов металлов на его основе приведены в таблице 1.

Таблица 1.

**Результаты элементного анализа и характеристики синтезированных комплексных соединений
на основе лиганда L**

№	Соединение	Цвет	Выход, %	Т _{пл.} , °С	Найдено, %				Брутто-формула
					C	S	N	M	
1	L	Молочный	91	135-137	30,7	25,1	37,6		C ₄ H ₇ N ₃ S ₂
2	[CoL ₂ Cl ₂]	Синий	62	138	22,1	19,8	27,3	12,1	CoC ₈ H ₁₄ N ₆ S ₄ Cl ₂
3	[CoL ₂ (CH ₃ COO) ₂]	Коричне-вый	68	102-105	32,8	17,7	24,5	10,7	CoC ₁₂ H ₂₀ N ₆ S ₄ O ₄
4	[NiL ₂ Cl ₂]	Зелёный	61	195-197	25,6	20,2	27,4	12,4	NiC ₈ H ₁₄ N ₆ S ₄ Cl ₂
5	[NiL ₂ (NO ₃) ₂]	Зелёный	69	45-47	22,01	21,2	24,4	10,7	NiC ₈ H ₁₄ N ₈ S ₄ O ₆
6	[NiL ₂ (CH ₃ COO) ₂]	Зелёный	68	128-130	30,9	17,8	24,7	10,1	NiC ₁₂ H ₂₀ N ₆ S ₄ O ₄
7	[CuL ₂ Cl ₂]	Темно-зеленый	60	191-193	23,1	17,4	29,1	13,1	CuC ₈ H ₁₄ N ₆ S ₄ Cl ₂
8	[CuL ₂ (NO ₃) ₂]	Темно-зеленый	58	96-97	20,7	22,9	24,1	10,6	CuC ₈ H ₁₄ N ₈ S ₄ O ₆
9	[CuL ₂ (CH ₃ COO) ₂]	Темно-зеленый	69	160 с раз-м	30,6	17,7	24,4	11,7	CuC ₁₂ H ₂₀ N ₆ S ₄ O ₄
10	[ZnL ₂ Cl ₂]	Бледно-жёлтый	76	115-117	23,8	17,4	26,8	12,2	ZnC ₈ H ₁₄ N ₆ S ₄ Cl ₂
11	[ZnL ₂ (NO ₃) ₂]	Бледно-жёлтый	77	141-143	23,8	20,9	24,1	11,2	ZnC ₈ H ₁₄ N ₈ S ₄ O ₆
12	[ZnL ₂ (CH ₃ COO) ₂]	Бледно-жёлтый	74	93-94	30,4	16,2	23,4	11,2	ZnC ₁₂ H ₂₀ N ₆ S ₄ O ₄

В работе использованы хлориды, ацетаты и нитраты цинка, меди(II), кобальта(II) и никеля(II) квалификации “ч.д.а.” Анализ синтезированных комплексных соединений на содержание металла проводили на приборе “3030В” фирмы Perkin-Elmer (США), элементный анализ на содержание углерода, водорода, азота и серы - на приборе “EA 1108” фирмы Carlo-Erba (Италия). ИК-спектры поглощения соединений регистрировали в области 400-4000 см⁻¹ на спектрофотометре Avatar System 360 FT-IR и Protege 460 Magna-IR technology фирмы “Nicolet Instrument Corporation” (США), используя образцы в виде таблеток с KBr диаметром 7 мм и с разрешением - 4 см⁻¹. Результаты ИК-спектроскопических исследований приведены в таблице 2 и на рисунке 1.

Результаты и обсуждение

Методом ИК-спектроскопии изучены центры координации синтезированных комплексных соединений хлоридов, нитратов и ацетатов Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с гетероциклическим соединением – 2-амино-5-алкилтио-1,3,4-тиадиазолом (L).

ИК-спектр 2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиадиазола по функциональной группе и типу связей в составе молекулы характеризуется следующим.

В ИК спектре лиганда обнаружены характеристические полосы поглощения в высокочастотной области, валентные колебания функциональных групп N-H, C-H при 3257 см⁻¹ и 3095 см⁻¹ согласно [4, 5]. Полосы поглощения симметричных и ассиметричных колебаний функциональной группы C=N и деформационного колебания NH₂ аминогруппы появляется при среднечастотных областях 1620 см⁻¹ (ν_s C=N), 1419 см⁻¹ (ν_{as} C=N) и 1523 см⁻¹ (табл.2); валентные колебания фрагментов =N-N=, и C-S отмечены в области 1045 и 673 см⁻¹, соответственно [6-8] (рис. 1-а).

Сопоставляя ИК спектры L и его комплексов с хлоридами, ацетатами и нитратами металлов, можно сказать, что, в общем, значительным изменениям

подвергается положение полос симметричных валентных колебаний связи C=N и валентных колебаний связи =N-N= гетероцикла, которые при переходе от L к комплексам смещаются для первых в область низких частот на 6-20 см⁻¹ и на 5-39 см⁻¹ для вторых (табл. 2). Полосы ассиметричных валентных колебаний связи C=N смещаются в область низких частот на 5-30 см⁻¹. Такую картину, по-видимому, можно объяснить смещением электронной плотности при комплексообразовании по одному из атомов азота тиадиазольного кольца. Положение полосы валентных колебаний связи S-C остается почти неизменным, располагаясь в области 684-674 см⁻¹. Валентные колебания аминогруппы также остаются неизменными в области 3080-3300 см⁻¹, но в ИК спектре комплексов эти полосы более разрешены и имеют максимумы при 3085 и 3250 см⁻¹. Полосы, появившиеся в ИК спектрах комплексов при 412 - 443 см⁻¹, согласно [11], отнесены к валентным колебаниям связи M-N. Отсюда можно сделать вывод, что координация гетероциклических лигандов происходит за счет эндоциклических атомов азота. При этом, поскольку на основании данных ИК трудно определить, какой из эндоциклических атомов азота координируется, можно, основываясь на результатах РСА, полученных нами ранее для комплекса Cu [9], с большой долей вероятности утверждать, что и в случае синтезированных здесь комплексов координация осуществляется через эндоциклический атом азота, расположенный в 3-положении к сильному электронодонорному заместителю - экзоциклической аминогруппе.

Анализ ИК-спектров комплекса NiL₂(NO₃)₂ показал, что в спектре имеются полосы при 759 см⁻¹, 823 см⁻¹, 968 см⁻¹, 1303 см⁻¹, 1442 см⁻¹. Согласно [10-11], полоса при 968 см⁻¹ отнесена к ν_s, полосы при 1442 см⁻¹ и 1258 см⁻¹ - к обычным валентным колебаниям. К внеплоскостным и плоскостным деформационным колебаниям нитратной группы отнесены полосы в области низких частот при 823 см⁻¹ и 759 см⁻¹, соответственно. Кроме того, в ИК-спектр комплекса при

702 cm^{-1} наблюдается появление новой, не существующей в ИК спектре свободного лиганда, полосы, отнесенная нами к валентным колебаниям связи М-О. Согласно приведенным данным, анион NO_3^- является координированным ацидолигандом (рис. 1-в).

ИК спектр комплекса $\text{CoL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. В [11] указано, что валентные колебания некоординированной COO^- -группы должны проявляться при 1750-1700 cm^{-1} . В ИК спектре обсуждаемого комплекса эти полосы не обнаружены. Кроме того, согласно [11], полосы поглощения для ассиметричных валентных колебаний координированной COO^- -группы должны проявляться при 1650 - 1500 cm^{-1} , для симметричных валентных колебаний 1400-1300 cm^{-1} . Известно [11], что частота ассиметричного валентного колебания более чувствительна к влиянию координации, чем

частота симметричного; при этом частота ассиметричного колебаний возрастает, а симметричного убывает. В спектре анализируемого комплекса проявилась интенсивная полоса симметричного валентного колебания группы COO^- при 1375 cm^{-1} . А также проявляется полоса при 1722 cm^{-1} соответствующая на валентным колебаниям карбонильной группы. Это свидетельствует, что ацетатная группа монодентатно соединена к центральному атому. В ИК спектре комплекса валентные колебания аминогруппы остаются неизменными по отношению к свободному лиганду, имея уширенные сигналы с максимумами при 3080 и 3280 cm^{-1} . Таким образом, согласно данным ИК спектроскопии, ацетатный ион является монодентатно координированным к центральному атому ацидолигандом.

Таблица 2.

Основные частоты в ИК-спектрах L и комплексов на его основе (cm^{-1})

Соединение	$\nu_s(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{as}(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{N})$	νNH_2	$\nu(\text{C}-\text{S})$	δNH_2	M-N	M-O
L	1620	1419	1045	3257	673	1523		
$[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]$	1604	1450	1026	3242	698	1517	433	
$[\text{CoL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	1614	1415	1040	3244	671	1520	416	556
$[\text{NiL}_2\text{Cl}_2]$	1600	1448	1027	3230	642	1523	418	
$[\text{NiL}_2(\text{NO}_3)_2]$	1612	1442	1026	3294	646	1517	414	472
$[\text{NiL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	1613	1413	1024	3265	667	1516	422	561
$[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$	1611	1456	1034	3231	640	1519	443	
$[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$	1624	1436	1026	3286	644	1529	415	466
$[\text{CuL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	1606	1415	1022	3277	678	1519	412	534
$[\text{ZnL}_2\text{Cl}_2]$	1609	1413	1041	3263	675	1517	418	
$[\text{ZnL}_2(\text{NO}_3)_2]$	1631	1448	1026	3284	678	1521	412	455
$[\text{ZnL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	1613	1414	1020	3261	673	1521	425	560

а)

б)

в)

Рисунок 1. ИК-спектры L (а) и комплексов CoCl_2 (б), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (в) на его основе

Выводы. Таким образом, по результатам ИК-спектроскопического исследования синтезированных комплексов можно сделать вывод о том, что гетероциклический лиганд координируется атомом азота цикла. Ацидолиганды так же являются координированными и находятся во внутренней сфере координационных полиэдров. Отсюда следуют, что влияние объемистого в случае нитратного ацидолиганда и разветвленного в случае ацетатного ацидолиганда, строения анионов на реализацию определенного координационного узла не наблюдается. По результатам элементного анализа показано, что в реакциях

комплексобразования участвуют две молекулы гетероциклического лиганда и один атом комплексобразователя, образуя мооядерные комплексы. Вероятно, синтезированные комплексные полиэдры имеют тетраэдрическое строение, где два места в координационной емкости занимают молекулы гетероциклического лиганда, третье и четвертое места вне зависимости от своего строения занимают ацидолиганды.

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

где: Co(II) , Ni(II) , Cu(II) и Zn ;
 $\text{X} = \text{Cl}^-$, NO_3^- и CH_3COO^- .

Список литературы:

1. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. - М.: Химия, 1987. - С. 612-618.
2. Toshmurodov T.T., Ziyaev A.A., Elmurodov B.Zh., Ismailova D.S., Kurbanova E.R.. Highly Selective Synthesis and Fungicidal Activity of the Novel 2-Alkylthio-5-Amino-1,3,4-Thiadiazoles // Journal of Chemistry and Chemical Sciences, Vol.6(3), 199-204, March 2016.

3. Mahasin Alias, Huda Kassum, Carolin Shakir. Synthesis, spectral, thermal and antibacterial studies of Cd(II), Mn(II) and Fe(III) complexes containing trithiocarbonate 1,3,4-thiadiazole moiety // Journal of King Saud University - Science (2013) 25, 157–166
4. Казицына А.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. - М.: Книга по Требованию, 2013. - 264 с.
5. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. – М.: МГУ, 2012. - С.54.
6. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. - М.: Мир, 1971. - 318 с.
7. Наканиси К. ИК-спектры и строение органических соединений. / перевод с англ/.-М.: Мир, 1965.- С.14-144.
8. Kadirova S. A., Ishankhodzhaeva M. M., Parpiev N. A., Karimov Z., Tozhiboev A., Tashkhodzhaev B. A five-coordinate complex of copper chloride with 2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole. // Russian Journal of General Chemistry. 2007.- 77(10). – P/ 1799–1801. doi:10.1134/s1070363207100210
9. Torambetov B., Kadirova Sh., Toshmurodov T., Ashurov J., Parpiev N., Ziyaev A.. Crystal structure of tetra-μ-acetato-bis[(5-amino-2-methylsulfanyl-1,3,4-thiadiazole-κN¹)copper(II)] // Acta Crystallography Crystallographic Communications E ActaCryst. (2019). E75, 1239–1242. doi.org/10.1107/ S2056989019010272
10. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. -М.: Высшая школа, 1985. - С.178-186.
11. Накамото К. ИК-спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1996. - 206 с.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТНОГО ПРЕПАРАТА,
СОДЕРЖАЩЕГО ОЛЕИНОВУЮ КИСЛОТУ*Нигора Сагдуллаевна Маткаримова**ст. преп. Ташкентского Химико-Технологического Института,
Узбекистан г. Ташкент
E-mail: mns21071986@mail.ru**Ойтура Ситдиқовна Максумова**д-р хим. наук, проф. Ташкентского Химико-Технологического Института,
Узбекистан г. Ташкент
E-mail: omaksumovas@mail.ru*

ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF A COMPOSITE PREPARATION CONTAINING OLEIC ACID

*Nigora Matkarimova**senior lecturer of Tashkent Chemical-Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent**Oytura Maksumova**Doctor of Chemical Sciences, Prof. of Tashkent Chemical-Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Определена антимикробная активность композитного препарата, содержащего олеиновую кислоту. Оценка антимикробной активности проводилась методом диффузии в агар с использованием следующих штаммов микроорганизмов: *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus Epidermidis*, *Staphylococcus saprophyticus*, *Staphylococcus pyogenes*, *Escherichia Coli* ЛП6, *Escherichia Coli* ЛН 7, *Proteus*, *Pseudomonas*, *Klebsiella*, *Candida*.

ABSTRACT

The antimicrobial activity of a composite preparation containing oleic acid was determined. Antimicrobial activity was assessed by diffusion into agar using the following strains of microorganisms: *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus Epidermidis*, *Staphylococcus saprophyticus*, *Staphylococcus pyogenes*, *Escherichia Coli* LP6, *Escherichia Coli* LN 7, *Proteus*, *Pseudomonas*, *Klebsiella*, *Candida*.

Ключевые слова: композитный препарат, олеиновая кислота, лецитин, антибактериальная активность.
Keywords: composite preparation, oleic acid, lecithin, antibacterial activity.

Введение

В последние годы все актуальнее становится изыскание и введение в медицинскую практику новых антибактериальных препаратов. Недостатком большинства из этих средств является снижение терапевтической эффективности в результате появления резистентных штаммов возбудителей, что диктует необходимость поиска новых средств, лишенных этих отрицательных свойств. В ходе поиска новых перспективных препаратов авторами синтезированы антимикробные пептиды и изучены по выявлению резистентности некоторых штаммов бактерий к антимикробным пептидам и антибиотикам в целом [1]. Известны длинноцепочечные ненасыщенные жирные кислоты, которые могут быть использованы в качестве потенциальных антибиотиков, особенно в отношении патогенных микроорганизмов, таких

как *E. Coli*, *St. Aureus*, микробактерии и *Helicobacter pylori* [2]. Авторами был изучен многокомпонентный синтез между ароматическими альдегидами, производными анилина и β -кетозфирами. Полученные соединения исследовались на проявление антимикробной активности по отношению к штаммам *Escherichia Coli* ATCC 6538-P и *Staphylococcus aureus* ATCC 25922 и были установлены их минимальные подавляющие концентрации. Определена высокая антимикробная активность йодсодержащего препарата в отношении как грамположительных, так и грамотрицательных микроорганизмов [4]. Установлена конечная концентрация препарата при которой сохраняется высокая противомикробная активность, которая составляет 1%.

При анализе литературных источников нами не обнаружены данные о антибактериальной активности композитных препаратов, содержащих олеиновую кислоту. В связи с этим, основной целью данной работы стало - определение антибактериальных свойств нового композитного препарата, содержащего олеиновую кислоту (ЛОКЭ).

Микробиологические исследования проводились в условии микробиологической лаборатории Ташкентского стоматологического института (г. Ташкент).

Экспериментальная часть

Получение антибактериального композитного препарата. 13г фосфолипидного концентрата помещают в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой, добавляют 11г вазелинового масла и 10,3 г миндального масла, нагревают при 40 °С в течение 3 часов до полного растворения концентрата. Полученный раствор охлаждают до 20 °С и вводят 2,1 г олеиновой кислоты, 0,7 мл дистиллированной воды и выдерживают при этой температуре в течение 2 часов. После этого в смесь добавляют 0,5 г жасмина и перемешивают на механической мешалке при комнатной температуре в течение 1ч. Реакционную смесь тщательно перемешивают до образования однородной массы.

Определение антимикробной активности осуществляли методом диффузии в агар по отношению

к 10 тест-культурам. Метод основан на оценке угнетения роста тест-микроорганизмов определенными концентрациями испытуемого средства [5]. Чувствительность определяли в отношении следующих антибиотиков: нанохитозан и АБ Орлокс. Диаметры зон угнетения роста тест-микроорганизма при помощи соответствующих приборов измеряли с точностью до 0,1 мм.

Статистическая обработка данных. Измерения экспериментальных данных проводили в трех повторях и рассчитывали средние значения. Полученные данные были подвергнуты статистическому анализу. Статистическую обработку полученных результатов проводили при помощи программы Microsoft Excel. Достоверность отличий осуществляли по критерию Стьюдента. Величина уровня значимости p для критерия Стьюдента не превышал 0,05.

Результаты и обсуждение

Синтез препарата и методика его получения, структура и физико-химические характеристики описаны ранее [6]. В данной работе изучена антибактериальная активность синтезированного ранее препарата в условиях *in vitro*. Для определения антибактериальной активности использовали 10 штаммов микроорганизмов.

Полученные результаты по антибактериальной активности препарата на основе олеиновой кислоты, эфирного масла лецитина и жасмин (ЛОКЭ) представлены в таблице и рисунке. В качестве препаратов сравнения использованы нанохитозан и АБ Орлокс.

Таблица 1.

Изучение чувствительности микробов к композитному препарату ЛОКЭ в условиях *in vitro* (М±m)мм.

№	Группы микробов	Концентрации препарата в %					К
		0,5	1,0	5,0	Нано-хитозан	АБ Орлокс	
1	St. aureus	10,0±0,1	12,0±0,2	10,0±0,1	15,0±0,3	26,0±0,3	10,0±0,1
2	St. epidermidis	13,0±0,2	14,0±0,2	18,0±0,3	10,0±0,1	24,0±0,3	10,0±0,1
3	St. saprofiticus	14,0±0,2	13,0±0,1	13,0±0,2	10,0±0,1	20,0±0,3	10,0±0,1
4	Str. pyogens	18,0±0,3	24,0±0,3	27,0±0,4	15,0±0,3	22,0±0,3	9,0±0,1
5	E. coli ЛН	9,0±0,1	13,0±0,2	27,0±0,4	12,0±0,2	20,0±0,2	11,0±0,1
6	E. coli ЛП	15,0±0,2	25,0±0,3	30,0±0,5	13,0±0,2	24,0±0,3	11,0±0,1
7	Pr. vulgaris	10,0±0,1	10,0±0,1	10,0±0,1	12,0±0,2	15,0±0,1	11,0±0,1
8	Ps. aeruginosa	11,0±0,1	12,0±0,1	12,0±0,1	18,0±0,3	12,0±0,1	9,0±0,1
9	Klebsiella	14,0±0,2	14,0±0,2	30,0±0,4	14,0±0,2	14,0±0,1	10,0±0,1
10	Candida alb.	16,0±0,3	15,0±0,2	28,0±0,4	0	0	8,0±0,1

Примечание: единицы приведены в мм зоны задержки роста микробов

Антибактериальную активность препарата оценивали по размеру (в мм) зоны задержки роста микробов.

Следует особо подчеркнуть, что препарат ЛОКЭ начиная с концентрации 0,5% оказал действие на 6 видов микробов, при этом более чувствительными оказались Str. pyogenes и грибы рода Candida. Препар

ат в концентрации 1,0% еще более усилило антибактериальную активность, так в этой концентрации она действует на 7 видов микробов. При этом, на 3 видах микробов она оказала выраженное действие. И наконец, препарат в концентрации 5,0% оказал действие на 7 видов микробов, при этом на 6 видов отмечено выраженное действие.

Рисунок 1. Результаты чувствительности микробов к препарату ЛОКЭ в 5% концентрации.
 1-*Staph. Aureus*; 2-*Staph. Epidermidis*; 3-*St. saprofiticus*; 4-*Str. Pyogenes* 5- *Esch. Coli*/ПП6-*Esch. Coli*/ЛН 7-*Proteus* 8-*Pseudomonas* 9-*Klebsiella* 10-*Candida*

Сравнительное изучение чувствительности микробов к композитному препарату ЛОКЭ и стандартным препаратам показало, что препарат ЛОКЭ действует на многие микроорганизмы лучше, чем нанохитозани Орлокс.

На основании полученных микробиологических данных препарат ЛОКЭ можно рассматривать перспективным антибиотиком и рекомендовать для дальнейшего исследования с целью определения эффективности *in vivo*.

Выводы

1. На основании проведенных микробиологических исследований по изучению антибактериальной активности композитного препарата ЛОКЭ установлено, что с увеличением его концентрации усиливается антибактериальное действие.

2. В отличие от аналогов исследуемый препарат проявляет заметную активность к 7 видам микробов, при этом на 6 видов отмечено выраженное действие.

Список литературы:

1. Х.Г. Мусин. Антимикробные пептиды — потенциальная замена традиционным антибиотикам //Russian Journal of Infection and Immunity - Infektsiya i immunitet, 2018.-Vol. 8. -№ 3.-Рр. 295–308.
2. Е.В. Гуляева, Е.В. Токмакова, Н.М.Мурашова, Е.В. Юртов Лецитиновые органогели на основе фосфолипидного концентрата "Мослецитин"/ Успехи в химии и химической технологии, 2007. –Т.ХХI.–№8 (76).
3. Янкин А.Н., Носова Н.В., Гейн В.Л. Синтез и антимикробная активность функционализированных производных пиперидина//Вестник пермской государственной фармацевтической академии, 2014. –№ 14. – С.109-111.
4. Шантыз А.Х., Мирошниченко П.В., Хайруллин Д.Д. Определение антибактериальной активности нового йодсодержащего препарата //Ученые записки Казанской государственной академии ветеринарной медицины им. Н.Э.Баумана, 2014.–Т.220. –№4. –С. 231-234.
5. Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам: метод. указания МУК 4.2.1890–04// Клиническая микробиология и антимикробная химиотерапия, 2004. –Т. 6. –№ 4. –С. 306–359.
6. Matkarimova N.S., Maksumova O.S.Synthesis and study of antibacterial activity of licithin organogel with (oa) under invitro conditions. Scopus Journal of Critical Reviews., 2020. -Vol 7. -Issue 7. -P. 58-63.

РАЗРАБОТКА ЦИНК, ЦИРКОНИЙ ПРОМОТИРОВАННОГО ЦЕОЛИТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ

Бобомуродова Санобар Юнусовна

преподаватель химии Джизакского политехнического института,
Узбекистан, г Джизак

Матчанова Мухаббат Ботировна

преподаватель химии Джизакского политехнического института,
Узбекистан, г Джизак

Холмунинова Дилором Анваровна

преподаватель химии Джизакского политехнического института,
Узбекистан, г Джизак

E-mail: bekhruzjon_omanov509@inbox.ru

DEVELOPMENT OF ZINC, ZIRCONIUM PROMOTED ZEOLITE CATALYST FOR PROPANE-BUTANE FRACTION CONVERSION

Sanobar Bobomurodova

A chemistry teacher, Jizzakh Polytechnical Institute,
Uzbekistan, Jizzakh City

Mukhabbat Matchanova

A chemistry teacher, Jizzakh Polytechnical Institute,
Uzbekistan, Jizzakh City

Dilorom Kholmuminova

A chemistry teacher, Jizzakh Polytechnical Institute,
Uzbekistan, Jizzakh City

АННОТАЦИЯ

В ходе исследования изучалась каталитическая ароматизация пропан-бутановых фракций и каталитическая активность катализатора Zn-Zr / ВКЦ на выход реакции в реакции ароматических углеводородов и жидких топлив. Исследования проводились в проточной каталитической установке в неподвижной фазе катализатора (объем катализатора 6 см³), при температуре 450-600 °С, нормальном атмосферном давлении (P = 0,1 МПа) и объемной скорости пропан-бутановой фракции 400-600 ч⁻¹. В данной работе определены оптимальные условия реакции ароматизации в присутствии каталитической системы, содержащей (MoO₃)_x·(ZnO)_y·(ZrO₂)_z, путем изменения условий реакции (температуры, времени контакта, парциальных давлений реагентов).

ABSTRACT

In the study, the catalytic aromatization of propane-butane fractions and the catalytic activity of the catalyst Zn-Zr / HCZ on the reaction yield in the reaction of aromatic hydrocarbons and liquid fuels were studied. The studies were carried out in a flow catalytic device in the stationary phase of the catalyst (catalyst volume 6 cm³), at 450-600°C, at normal atmospheric pressure (P = 0.1 MPa), under volumetric velocity of propane-butane fraction 400-600 h⁻¹. In this study, the optimal conditions for the aromatization reaction in the presence of a catalytic system containing (MoO₃)_x·(ZnO)_y·(ZrO₂)_z by changing the conditions of the reaction (temperature, contact time, partial pressures of reagents) were determined.

Ключевые слова: пропан-бутановая фракция, ароматизация, выход реакции, конверсия, кислотный центр, степень кристалличности, мельница.

Keywords: propane-butane fraction, aromatization, reaction yield, conversion, acidity center, crystallinity level, mill.

Введение

Процесс ароматизации компонентов пропан-бутановой фракции протекает в присутствии различных каталитических систем, среди которых наиболее

эффективными оказались высококремнеземные цеолиты [1-3].

Природа носителя, содержание активного металлического компонента, способ и условия приготовления катализатора являются основными факторами,

определяющими его активность и селективность в процессе неокислительной конверсии компонентов пропан-бутановой фракции [2-4]. Одним из недостатков процесса неокислительной конверсии компонентов пропан-бутановой фракции, протекающего при высоких температурах (700–800 °C), является быстрая дезактивация катализаторов в результате интенсивного коксообразования [5-6].

Наиболее активны в этой реакции высокоремнеземные (ВК) цеолиты, содержащие Zn, Ga, Pt [5-8]. При ароматизации пропан-бутановой фракции на ВК-цеолите, промотированном металлами, не нужно очищать сырье от влаги и серосодержащих соединений, а также использовать циркулирующий водород. К основным недостаткам каталитического действия этих систем относятся образование значительных количеств метана и высокомолекулярных ArU (нафталина и его производных). В результате сокращается время стабильной работы катализаторов.

Экспериментальная часть

ВКЦ, полученные из каолина в Пахтачинском районе Республики Узбекистан, были использованы в качестве пористых носителей [9-11]. Катализатор готовили следующим образом: 30% раствор $(NH_4)_2MoO_4$, $Zn(NO_3)_2$, $ZrO(NO_3)_2$ в 100 г ВКЦ заглаживали в течение 12 часов. Затем катализатор отделяли от раствора и сушили при 350–400 °C в потоке азота в течение 3 часов и уменьшали до размера гранул 5–7 мм.

Образец катализатора ($V = 1,0 \text{ см}^3$) помещали в трубчатый реактор из кварцевого стекла диаметром 12 мм. Перед началом реакции катализатор нагревали до 750 °C в потоке гелия и выдерживали 30 мин, затем пропан-бутановую фракцию с объемной скоростью 1000 ч^{-1} .

Исследования проводились в проточной каталитической установке в неподвижной фазе катализатора (объем катализатора 6 см^3), при температуре 450–600 °C, при нормальном атмосферном давлении ($P = 0,1 \text{ МПа}$), в условиях объемной скорости пропан-бутановой фракции 400–600 ч^{-1} [12–15].

Качественный и количественный состав пропан-бутановой фракции и продуктов реакции анализировали на хроматографе «Хроматек-Кристалл 5000М» при следующих оптимальных условиях: разделение газообразных продуктов в колоночном детекторе теплопроводности (ДТП) длиной 3 м и диаметром 3 мм, заполненном 8% $NaOH/Al_2O_3$ было выполнено [16].

Разделение жидких продуктов проводили в капиллярной кварцевой колонке ДВ-1 (30 м x 0,25 мкм), а детектирование - пламенно-ионизационным детектором [17-21].

Результаты и их обсуждение

В процессе каталитической ароматизации пропан-бутановой фракции высококремниевые цеолиты обладали высокой каталитической активностью, конверсией пропан-бутановой фракции и увеличением выхода ароматических углеводородов в присутствии 5,0% Mo / катализатора ЮКЦ. Затем были протестированы промоторные свойства различных металлов в катализаторе на основе молибдена. В результате самые высокие результаты были получены при добавлении циркония в катализатор на основе молибдена.

Бентонитовый катализатор, содержащий 1,0% Zr и 5,0% Mo , обладает высокой каталитической активностью. Затем, когда мы изменили содержание циркония в катализаторе на основе Mo в диапазоне от 0,25% до 2%, лучший результат был получен при содержании циркония 1,0%. Для дальнейшего повышения эффективности реакции к выбранному катализатору были добавлены металлы Zr и Zn . При введении оксидов цинка и галлия в катализатор, содержащий $Zr - Mo$, каталитическая активность катализаторов возрастает. В результате исследования был выбран оптимальный катализатор следующего состава: 5,0% $Mo * 1,0\% Zr * 1,0\% Zn$.

Каталитическая реакция ароматизации пропан-бутановой фракции в присутствии катализатора, содержащего $(MoO_3)_x \cdot (ZnO)_y \cdot (ZrO_2)_z$, увеличивает количество метана и этана в газовых продуктах с повышением температуры. С другой стороны, количество пропана и бутана уменьшается с повышением температуры.

Модифицированные цеолиты проявляют низкую каталитическую активность в превращении пропана в ароматические углеводороды. Превращение пропана в ароматические углеводороды дает большое количество метана и низкомолекулярных алкенов.

Важным вопросом при превращении пропана и бутана в ароматические углеводороды является увеличение выхода ароматических углеводородов и уменьшение образования метана и этана.

В катализаторе $(MoO_3)_x \cdot (ZnO)_y \cdot (ZrO_2)_z$ конверсия пропана начинается при 450 °C, а конверсия пропана увеличивается с повышением температуры и достигает 100%, когда она достигает 600 °C. Ароматические углеводороды образуются в достаточном количестве при 500 °C и достигают максимального значения 52,5% при 600 °C. Превращение бутана в ароматические углеводороды проще, чем у пропана, и при 550 °C выход ароматических углеводородов составляет 47%, в то время как конверсия бутана составляет 100%. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Основные показатели процесса ароматизации пропана и бутана в цеолитных катализаторах

Продукция	T, °C	X, %	S ₁ , %	S ₂ , %	S ₃ , %	S ₄ , %	S ₅ , %	A, %
Катализатор Zn-BKЦ								
Пропан	400	8	0,6	24,9	65,6	6,2	2,7	0,2
	450	20	1,2	43,5	40,9	9,5	4,9	0,9
	500	40	2,3	65,1	12,3	12,9	7,4	3,0
	550	78	2,5	50,0	1,0	9,6	36,9	28,6
	600	94	3,2	51,5	0,1	8,7	36,5	34,4
Бутан	400	76	0,1	4,5	91,6	2,4	1,4	1,0
	450	91	0,4	12,4	63,6	3,6	20,0	18,3
	500	96	1,2	26,9	39,6	6,5	25,8	24,8
	550	99	2,0	38,9	15,5	8,4	35,2	34,9
Катализатор Zn-Zr-Mo-BKЦ								
Пропан	400	11	4,8	27,9	47,0	5,8	14,5	1,6
	450	26	7,8	51,9	16,1	7,7	16,5	4,3
	500	68	4,6	34,6	1,9	4,6	54,3	36,6
	550	92	4,4	34,7	0,3	4,0	56,6	51,8
	600	100	4,4	37,6	0,1	5,4	52,5	52,5
Бутан	400	75	0,9	6,3	77,1	2,0	13,7	10,3
	450	92	1,8	13,8	50,6	3,0	30,8	27,5
	500	98	2,9	24,1	28,7	4,4	39,9	39,1
	550	100	3,4	31,2	12,8	5,6	47,0	47,0

X-конверсия, селективность образования S₁-водорода, S₂-метана и этана, S₃-C₃-C₅-алканов, S₄-C₂-C₄-алкенов и S₅-ароматических углеводородов; A-выход ароматических углеводородов

В таблице 2 представлен состав газообразных продуктов реакции ароматизации пропана и бутана в цеолитных катализаторах.

Таблица 2.

Содержание ароматического реакционного газа пропана и бутана в катализаторах на основе цеолитов с высоким содержанием кремния (T = 550 °C)

Катализатор					
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Алкены C ₂ -C ₄	Алканы C ₃ -C ₅
Пропан					
Zn-BKЦ	2,7	36,2	18,0	10,4	32,7
Zn-Zr-BKЦ	8,1	45,3	20,9	7,6	18,1
Бутан					
Zn-BKЦ	3,1	30,8	28,5	12,8	24,8
Zn-Zr-BKЦ	6,3	32,2	26,2	10,5	24,8

Рисунок 1. Реакция ароматизации пропана и бутанов в цеолитных катализаторах Состав жидких продуктов и выход катализатора (T = 550°C)

Состав жидких продуктов и выход катализатора ($T = 550^\circ\text{C}$) реакции ароматизации пропана и бутана в цеолитных катализаторах показаны на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1, основными продуктами каталитической конверсии пропана и бутана являются газообразные алканы $\text{C}_1\text{-C}_5$, алкены $\text{C}_2\text{-C}_4$, а жидкости - ароматические углеводороды. Катализатор представляет собой смесь

ароматических углеводородов (бензол, толуол и ксилолы-ВТС-фракция) и небольших количеств алкилбензолов, нафталина и алкилнафталина.

В работе рассмотрена возможность использования пропан-бутановой фракции в реакции каталитической ароматизации в присутствии катализатора $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z / \text{ВКЦ}$. Полученные результаты показаны на рисунке ниже.

Рисунок 2. Влияние температуры на состав газов

Взаимосвязь между выходом и температурой полужидких (ароматических) углеводородов показана на рисунке 3.

Рисунок 3. Влияние температуры на состав ароматических углеводородов

Как видно из рисунка, количество бензола и толуола увеличивается с увеличением температуры, тогда как общие количества ксилола и этилбензола уменьшаются, хотя и незначительно. Это связано с образованием кокса в слоях катализатора при повышении температуры.

Выводы

1) Эксперименты показали, что лучшими модифицирующими добавками являются Zn, Zr, Ga и Mo. Конверсия пропана начинается при 450°C и достигает 100%, когда достигает 600°C . Ароматические углеводороды образуются в

достаточном количестве при 500°C и достигают максимального значения 52,5% при 600°C . На основании полученных результатов было доказано, что превращение бутана в ароматические углеводороды происходит легче, чем у пропана, и при 500°C конверсия бутана составляет 100%, а выход ароматических углеводородов составляет 47%.

2) Исследована применимость катализатора, содержащего $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z / \text{ВКЦ}$, в каталитической ароматизации пропан-бутановой фракции. В результате экспериментальных

экспериментов было обнаружено, что центры кислотности высококремниевых цеолитов уменьшаются с увеличением времени обработки.

Список литературы:

1. Ахметов А.Ф., Белоусова О.Ю., Курмаев С.А. Влияние содержания промотора на каталитические свойства пентасил содержащих катализаторов в превращении углеводов C_3-C_4 // Башкирский химический журнал. - 2008. - Т. 15. - № 1. - С. 40-41.
2. Расулов С.Р., Мустафаева Г.Р., Махмудова Л.А. Перспективные катализаторы ароматизации пропана // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2012. № 1. С. 36-41.
3. Аддитивное влияние оксидов хрома и цинка на активность цеолита марки НЦВМ вароматизации пропан-бутановой фракции/А.Г. Дедов, А.С. Локтев, Л.Х. Кунашев, М.Н. Карташева, В.С. Богатырев, И.И. Моисеев//Химическая технология. -2002. -№. 8. -С. 15-19.
4. BP Statistical review of world energy. – London.: Pure print Group. – 2017. – 50 p.
5. Frey K., Lubango L.M., Scurrrell M.S., Guczi L. Light alkane aromatization over modified Zn-ZSM-5 catalysts: characterization of the catalysts by hydrogen/deuterium isotope exchange//Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. -2011. – Vol. 104. – P. 303-309.
6. Активные центры цеолита НЦВМ, промотированного оксидами цинка и хрома/А.Г. Дедов, А.С. Локтев, А.Н. Харланов, И.Ю. Карташев, Д.А. Удадьцов, И.И. Моисеев//Журнал физической химии. -2004. -Т. 78. - № 11. -С. 1980-1985.
7. Дергачев А.А., Лапидус А.Л. Каталитическая ароматизация низших алканов//Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). -2008. -Т. 52. -№ 4. -С. 15-21.
8. Кутепов Б.И., Белоусова О.Ю. Ароматизация углеводородов на пентасил содержащих катализаторах. -М.: Химия, 2000. – 95 с.
9. B.Sh.Shukurov., Sh.B. Raxmatov., N.I. Fayzullayev. High silicon zeolite preparation from kaolin //Scientific journal of Samarkand State University. 2018, V5 (109), 106-111 pp (in Uzbek).
10. I.I. Mamadoliev., N.I. Fayzullaev. Optimization of the Activation Conditions of High Silicon Zeolite// International Journal of Advanced Science and Technology. Vol. 29, No. 03, (2020), pp. 6807 – 6813
11. I.I. Mamadoliev., N.I. Fayzullaev., K.M. Khalikov. Synthesis of High Silicon of Zeolites and Their Sorption Properties// International Journal of Control and Automation Vol. 13, No. 2, (2020), pp. 703 – 709.
12. Fayzullayev N.I., S.M.Turobjonov. Catalytic Aromatization of Methane // International Journal of Chemical and Physical Science. -2015. -Vol. 4, No-4. P 27-34.
13. Fayzullaev N. I., Shukurov B. Sh. Catalytic aromatization of methane with non-mo-contained catalysts // Austrian journal of technical and natural sciences. № 7–8. - 2018. –PP-73-80.
14. N. I. Fayzullaev., B. Sh. Shukurov., A. O'. Normuminov. Kinetics and mechanism of the reaction of catalytic dehydroaromatization of methane// International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering. 2017; 5(6): 124-129. <http://www.sciencepublishinggroup.com/j/ogce>. doi: 10.11648/j.ogce.20170506.
15. Fayzullayev N.I., B.Sh. Shukurov., A. Normuminov. Kinetics and Mechanism of the Reaction of Catalytic Dehydroaromatization of Methane // Petroleum Science and Engineering. India. -2017; N6: 36-42pp.
16. Файзуллаев Н. И., Туробжонов С. М. Метан ва нефтнинг йўлдош газлари-ни каталитик ароматлаш // Кимё ва кимё технологияси. 2015. – No. 2. – Б. 3–11.
17. Fayzullaev N.I., Bobomurodova S.Y., Xolmuminova D.A. Physico-chemical and texture characteristics of Zn-Zr/VKTS catalyst// Journal of Critical Reviews.Vol. 7, Issue 7, -2020.P.. 917-920.
18. N.I. Fayzullaev., S.Yu. Bobomurodova., G.A. Avalboev., M.B. Matchanova., Z.T. Norqulova. Catalytic Change of C_1-C_4 -Alkanes// International Journal of Control and Automation Vol. 13, No. 2, (2020), pp. 827 – 835.
19. S.Yu. Bobomurodova., N.I. Fayzullaev., K.A. Usmanova. Catalytic Aromatization of Oil Satellite Gases// International Journal of Advanced Science and Technology Vol. 29, No. 5, (2020), pp. 3031 – 3039.
20. N.I. Fayzullaev., S.Yu. Bobomurodova., L.M. Kurbanova., A.Yu. Buronov. The Physicochemical and Textural Characteristics of Catalysts in the Catalytic Aromatization Reaction of Propane-Butane Fractions// International Journal of Control and Automation Vol. 13, No. 4, (2020), pp. 888 – 896.
21. N.I.Fayzullaev., S.Yu.Bobomurodova. Laws of Catalytic Aromatization Reaction of C_1-C_4 -Carbohydrates and Texture Characteristics of Catalysts//International Journal of Psychosocial Rehabilitation, Vol. 24, Issue 04, 2020. ISSN: 1475-7192.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ПОПУТНЫХ ГАЗОВ И ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Бобомуродова Санобар Юнусовна

*преподаватель химии Джизакского политехнического института,
Узбекистан, г. Джизак*

E-mail: bekhruzjon_omanov509@inbox.ru

CATALYTIC CHANGES OF OIL ASSOCIATED GASES AND TEXTURE CHARACTERISTICS OF CATALYSES

Sanobar Bobomurodova

*A chemistry teacher, Jizzakh Polytechnical Institute,
Uzbekistan, Jizzakh City*

АННОТАЦИЯ

В статье описывается влияние промоторов циркония и бора на каталитическую активность катализатора в реакции каталитической ароматизации C_1 - C_4 углеводородов. В результате каталитической ароматизации углеводородов C_1 - C_4 с использованием катализаторов $(MoO_3)_x \cdot (ZnO)_y$ на основании изучения свойств промотора Zr и B в каталитической системе был выбран катализатор $(MoO_3)_x \cdot (ZnO)_y \cdot (ZrO_2)_z \cdot (B_2O_3)_k$ и некоторые кинетические закономерности каталитической реакции ароматизации углеводородов C_1 - C_4 были изучены в присутствии этого катализатора. Также приведены характеристики текстуры катализаторов, полученных в ходе исследования.

ABSTRACT

In the article describes the effect of promoters of zirconium and bora on the catalytic activity of the catalyst in the reaction of catalytic aromatization of C_1 - C_4 hydrocarbons. In the catalytic aromatization of hydrocarbons C_1 - C_4 $(MoO_3)_x \cdot (ZnO)_y$ based on the study of the promoter properties of Zr and B in the catalytic system was selected catalyst $(MoO_3)_x \cdot (ZnO)_y \cdot (ZrO_2)_z \cdot (B_2O_3)_k$, and some kinetic laws of the catalytic aromatization reaction of C_1 - C_4 hydrocarbons were studied in the presence of this catalyst. The texture characteristics of the catalysts obtained in the study are also given.

Ключевые слова: C_1 - C_4 -углеводороды, ароматические углеводороды, выход реакции, селективность, удельная поверхность, конверсия.

Keywords: C_1 - C_4 -hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, reaction yield, selectivity, specific surface area, conversion.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время попутный нефтяной газ (ПНГ) используется для получения синтез-газа с целью последующей переработки в более ценные продукты нефтехимического синтеза. Объем растворенного в нефти газа сильно зависит от типа месторождения, пластовых условий и свойств нефти [1-10]. Разработка соответствующих процессов переработки ПНГ приведет к значительному повышению степени конверсии природных ресурсов и получению ценных химических продуктов. Осуществить химическое превращение компонентов природного и попутного газов в жидкие органические соединения в одну стадию невозможно без применения высокоактивных бифункциональных катализаторов. Основным компонентом таких катализаторов является цеолит семейства пентасил, содержащий некоторое количество промотирующих добавок, обладающих повышенной дегидрирующей способностью [10-14].

Цеолитные катализаторы, модифицированные металлами и их оксидами, широко применяются в

нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности [9-11]. Традиционным методом получения таких каталитических систем является пропитка носителя растворами солей металлов с последующим термическим разложением введенного прекурсора [12-14].

Этот подход перспективен как способ квалифицированной переработки газового углеводородного сырья (в том числе – попутного нефтяного газа) в ценные продукты нефтехимии. Детальное изучение механизма ароматизации попутного нефтяного газа привело к выводу о необходимости функционирования в составе катализатора кислотного и основного центров в качестве вицинальных групп [14-18]. В этом контексте представляет интерес введение в состав катализатора добавок, способных не только изменять активность катализатора, но и влиять на его структуру.

Целью работы является создание стабильных катализаторов с высокой каталитической активностью, эффективностью и селективностью, характери-

зующихся снижением степени коксования для реакции каталитического ароматизации нефтяных газов, изучение физико-химических и текстурных характеристик катализатора и оценка закономерностей процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

C_1 - C_4 - каталитическая конверсия углеводородов осуществлялась в стальном проточном реакторе с внутренним диаметром 12 мм, при нормальном атмосферном давлении, в диапазоне 550-650°C, объемной скорости смеси реагентов 175-350 мл / мин и времени контакта 0,5 -17,0 сек. Время контакта рассчитывалось по формуле $\tau = V/F$, где V - разность между пустым объемом реактора, т.е. объемом реактора и объемом катализатора; F - объемная скорость потока углеводородной смеси. Значение гетерогенного фактора S/V (S - поверхность катализатора, V - объем) варьировалось от 8,5 до $6,6 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$. Расчет константы скорости основан на связи между уравнением реакции первого порядка $\ln[1/(1-\alpha)]$ (где α - скорость преобразования) и временем контакта τ , а параметры активации основаны на значениях констант скорости при 5 температурах, и рассчитывается с использованием метода наименьших квадратов.

Для эксперимента использовали смесь газов следующего состава: CH_4 -60%; C_2H_6 -15%; C_3H_8 -15%; изобутан -5%; бутан-5%.

Катализатор готовили на основе ВКЦ (высококремнистый цеолит) путем поглощения им водных растворов $Zn(NO_3)_2$, $ZrO(NO_3)_2$, $Na_2B_4O_7$, $(NH_4)_2MoO_4$. После 12 часов такой обработки цеолита, его сушили при 150°C в течение 1 часа и прокаливали при 550-600°C в потоке воздуха.

Образец катализатора ($V = 1,0 \text{ см}^3$) помещали в трубчатый реактор из кварцевого стекла диаметром 12 мм. Перед началом реакции катализатор нагревали до 750°C в потоке гелия и выдерживали в течение 30 минут, а затем пропускали метан с объемной скоростью 1000 ч⁻¹.

Кислотные свойства Zn-содержащего цеолита изучали методом температурно-программированной десорбции аммиака. Силу кислотных центров катализатора оценивали по температурным максимумам

на термодесорбционной кривой, а их концентрацию определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в мкмоль на 1 г катализатора.

Удельную поверхность Zn-ВКЦ и параметры его пористой структуры определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора Sorbtometer М. Расчет удельной поверхности исследуемого образца проводили с использованием многоточечного метода Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ). Объем и размер пор катализатора определяли с использованием модели ВЖН (Barett-Joyner-Halenda) из данных изотерм адсорбции и десорбции при относительном давлении $P/P_0 = 0,99$.

Снимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) получали на электронных микроскопах JEM 2010 и JEM-2200FS (JEOL Ltd.) с разрешением по решетке 0,14 и 0,1 нм, соответственно.

Анализ газообразных и жидких продуктов реакции проводили методом ГЖХ с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2».

Для определения состава жидкой фазы использовали капиллярную колонку BP-1 PONA (100 м x 0,25 мм x 0,5 мкм), а для определения состава газовой фазы – капиллярную GS-Gas-Pro (60x0,32 мм) инабивную Carbosieve S-II (4 м x 2 мм, 60/80 меш) колонки. При проведении экспериментов определяли степень превращения исходных низших алканов, выход газообразных и жидких продуктов, а также рассчитывали селективность образования продуктов реакции. Расчет конверсии исходного сырья и селективности образования продуктов реакции проводили, используя данные хроматографического анализа состава исходного сырья, газообразных и жидких продуктов реакции, а также данные об их количественном выходе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения удельной поверхности катализаторов методом БЭТ и хроматографическими методами, а также их состав представлены в таблице 1 ниже.

Таблица 1.

Состав катализаторов и их удельная поверхность

Катализатор	Состав катализатора	Способ приготовления	$S_{\text{col}}, \text{ м}^2/\text{г}$
1	$(MoO_3)_x \cdot (ZnO)_y \cdot (ZrO_2)_z$	Совместная адсорбция	258
2	$(MoO_3)_x \cdot (ZnO)_y \cdot (B_2O_3)_z$	Совместная адсорбция	280
3	$(MoO_3)_x \cdot (B_2O_3)_y \cdot (ZrO_2)_z$	Совместная адсорбция	323
4	$(MoO_3)_x \cdot (ZnO)_y \cdot (ZrO_2)_z \cdot (B_2O_3)_k$	Совместная адсорбция	257

Затем мы продолжили эксперименты в присутствии катализатора, содержащего $(MoO_3)_x \cdot$

$(ZnO)_y \cdot (ZrO_2)_z \cdot (B_2O_3)_k$. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2.

**Каталитическое превращение нефтяных газов в катализаторе,
содержащем $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$**

Состав сырья, масс.	Конверсия и выход продукта, масс. %	Температура реакции, °C		
		500	520	530
Этан-3,0 Пропан-40,6 и-бутан-18,9 Бутан-37,5	Конверсия	78,6	90,7	90,7
	Газов	90,4	77,4	72,9
	Жидкость	33,8	42,5	59,8
	Селективность по выходу АС, %	42,5	47,8	65,8
Пропан-7,4 и-бутан-20,1 Бутан-72,5	Конверсия	80,8	87,2	93,6
	Газов	89,2	72,7	64,8
	Жидкость	44,8	51,8	62,7
	Селективность по выходу АС, %	56,3	67,2	67,0
Пропан-98,2 и-бутан-0,18 Бутан-1,62	Конверсия	63,2	67,8	95,4
	Газов	89,6	78,2	72,8
	Жидкость	50,4	55,8	66,5
	Селективность по выходу АС, %	81,6	83,6	69,7

Как видно из таблицы 2, содержание составляет пропан - 98,2; изо-бутан-0,18; когда смесь, содержащая бутан-1,62, подвергается каталитической ароматизации, выход реакции и селективность по отношению к ароматическим

углеводородам являются самыми высокими. В это время конверсия смеси составляет 95,4%, выход ароматических углеводородов составляет 66,5%, а относительная селективность по ароматическим углеводородам составляет 69,7%.

Таблица 3.

**Каталитическое превращение нефтяных газов в катализаторе,
содержащем $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$**

$T_{\text{оп}}, ^\circ\text{C}$	520	530	540	560	580	600
W, c^{-1}	1000	800	1000	1000	800	1000
Конверсия, %	82,7	100	94,6	89,8	100	98,8
$\sum \text{АУ}, \%$	57,8	69,8	62,4	53,4	54,8	58,6
АУ селективность, %	70,1	69,8	66,0	59,5	54,8	59,3
Содержание жидкого катализатора, % масс.						
Бензол	22,9	28,5	23,8	23,8	31,0	28,9
Толуол	34,6	41,5	35,4	39,2	43,5	33,1
Этилбензол	21,8	12,8	16,2	16,8	7,8	9,5
Ксилол	8,5	6,5	8,5	8,59	5,9	7,8
C_{8+}	6,9	4,2	6,4	3,9	1,9	3,2
Нафталины	9,6	7,5	12,6	11,6	8,8	18,5
Состав газообразного катализатора, %						
Водород	2,1	2,0	2,0	1,67	2,1	1,6
Этан	17,4	48,0	38,2	14,2	49,8	44,4
Этилен	13,5	17,8	18,7	22,2	16,3	20,6
Пропан	17,5	Сл	12,4	18,7	Сл	1,8
Пропилен	15,5	Сл	10,8	21,2	Сл	5,6
Бутаны	7,8	-	-	1,1	-	-
C_4 -олефины	3,7	-	-	3,1	-	-

В газообразных продуктах реакции с повышением температуры реакции уменьшается селектив-

ность образования алканов. Результаты исследований по превращению пропана и бутана на $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ -ВКЦ приведены в таблице 4.

Таблица 4.

Показатели процесса превращения C₃, C₄-алканов на (MoO₃)_x·(ZnO)_y·(ZrO₂)_z·(B₂O₃)_k-ВКЦ

Исходное сырье	T, °C	X, %	A, %	Селективность по продуктам, % масс				
				H ₂	CH ₄	Алканы C ₂ -C ₅	Алкены C ₂ -C ₅₄	Арены
Пропан	400	4	0,7	3,8	12,8	50,1	14,6	18,9
	450	14	2,1	8,2	17,1	45,5	14,4	14,8
	500	60	19,3	4,0	19,7	38,7	5,4	32,2
	530	96	44,0	3,0	23,3	36,8	1,9	45,8
	550	100	41,0	3,6	28,8	26,2	2,1	41,1
Бутан	450	13	0,9	2,3	4,8	76,9	11,5	4,7
	500	40	17,6	2,8	7,6	37,8	8,1	43,7
	520	79	30,8	2,9	13,9	37,7	6,7	38,7
	530	100	49,5	2,9	18,6	36,0	2,8	49,5
ПБФ	400	6	0,8	5,3	10,3	54,9	17,4	12,1
	450	17	2,9	7,7	18,6	42,1	14,0	17,6
	500	59	26,7	3,9	15,4	30,5	5,2	45,1
	530	95	42,4	3,2	20,8	35,4	2,3	44,6
	550	100	42,9	3,5	26,0	26,0	2,1	42,3

Примечание. T-температура процесса, X-конверсия, A-выход ароматических углеводородов.

Как видно из приведенных данных, заметное превращение пропана начинается при температуре реакции 450 °C. С повышением температуры конверсия пропана растет и при 550 °C достигает 100%. Одновременно увеличивается селективность образования метана (с 12,8 до 28,8%). Образование ароматических углеводородов начинается при 500°C, а максимальный их выход (44,0%) достигается при 530 °C. Следует отметить, что на состав ароматических углеводородов сильно влияет температура процесса. При ее повышении возрастает образование бензола, метил- и диметилнафталинов, снижается концентрация ксиолов и алкилбензолов C₈₊, а содержание толуола проходит через максимум при температуре 550 °C. Бутан подвергается ароматизации гораздо легче, чем пропан. Превращение бутана на (MoO₃)_x·(ZnO)_y·(ZrO₂)_z·(B₂O₃)_k-ВКЦ начинается уже при 400 °C, а заметное образование ароматических углеводородов – при 450 °C. С ростом температуры процесса конверсия бутана увеличивается, и при 530 °C она достигает 100%. Выход ароматических углеводородов при данных условиях проведения процесса составляет 49,5%, близкое количество ароматических углеводородов образуется при превращении пропана, но только при температуре 550 °C.

Таким образом, можно заключить, что в сопоставимых условиях степень превращения исходного углеводородного сырья и выход целевого продукта, образующегося на (MoO₃)_x·(ZnO)_y·(ZrO₂)_z·(B₂O₃)_k-ВКЦ, тем выше, чем больше длина углеводородной цепи алкана. Следовательно, для достижения определенного уровня конверсии и выхода ароматических углеводородов при использовании в качестве сырья бутана потребуется более низкая температура, чем в случае, когда превращению подвергается пропан.

На рис. 2 приведены данные по конверсии C₃, C₄-алканов на (MoO₃)_x·(ZnO)_y·(ZrO₂)_z·(B₂O₃)_k-ВКЦ при разных температурах процесса. Видно, что 100 %-я конверсия бутана достигается при температуре 550 °C, а пропана и ПБФ – при 600 °C.

Рисунок 1. Данные по конверсии C₃, C₄-алканов на (MoO₃)_x·(ZnO)_y·(ZrO₂)_z·(B₂O₃)_k-ВКЦ при разных температурах процесса

Результаты определения фазового состава исследованных катализаторов методом рентгеновской дифрактометрии до и после участия в катализе приведены на рис. 2.

Положение характеристических пиков на всех дифрактограммах было типичным для цеолитов. Десиликатизированный цеолит (см. рис. 3) также сохра-

няет структуру, но интенсивность характеристических пиков уменьшилась, что связано с частичным разрушением структуры цеолита.

Рисунок 2. Дифрактограммы $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ -ВКЦ до (1) и после (2) эксперимента

Рисунок 3. Дифрактограммы $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ -ВКЦ до (1) и после (2) десиликатиции

ВЫВОДЫ

1. C_1 - C_4 - Каталитическая конверсия углеводородов в стальном проточном реакторе с внутренним диаметром 12 мм, при нормальном атмосферном давлении в диапазоне 550-650 °С, объемной скорости смеси реагентов 175-350 мл / мин и времени контакта 0,5- изучены в условиях 17,0 сек.

2. Структура и положение активных центров катализатора определялись с помощью электронной микроскопии, а площадь поверхности определялась методом БЭТ.

3. Для каталитической реакции ароматизации легких углеводородов был выбран катализатор,

содержащий $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$.

Изучены кинетические закономерности каталитической реакции ароматизации легких углеводородов в присутствии этого катализатора. По результатам исследований содержание пропана 98,2%; изо-бутан-0,18%; Бутан-1,62% доказал, что выход реакции и селективность по отношению к ароматическим углеводородам имели наивысшее значение, когда смесь подвергалась каталитической ароматизации, и в это время конверсия смеси составляла 95,4%, выход ароматических углеводородов составлял 66,5%, а относительная селективность по ароматическим углеводородам составляла 69,7%.

Список литературы:

1. Fayzullayev N.I., S.M.Turobjonov. Catalytic Aromatization of Methane // International Journal of Chemical and Physical Science. -2015. -Vol. 4, No-4. P 27-34
2. Fayzullaev N.I., Bobomurodova S.Y., Xolmuminova D.A. Physico-chemical and texture characteristics of Zn-Zr/VKTS catalyst // Journal of Critical Reviews. Vol. 7, Issue 7, -2020. P. 917-920
3. N.I. Fayzullaev., S.Yu. Bobomurodova., G.A. Avalboev., M.B. Matchanova., Z.T. Norqulova. Catalytic Change of C_1 - C_4 -Alkanes // International Journal of Control and Automation Vol. 13, No. 2, (2020), pp. 827 – 835

4. S.Yu. Bobomurodova., N.I. Fayzullaev., K.A. Usmanova. Catalytic Aromatization of Oil Satellite Gases// International Journal of Advanced Science and Technology Vol. 29, No. 5, (2020), pp. 3031 – 3039
5. N.I. Fayzullaev., S.Yu. Bobomurodova., L.M. Kurbanova., A.Yu. Buronov. The Physicochemical and Textural Characteristics of Catalysts in the Catalytic Aromatization Reaction of Propane- Butane Fractions// International Journal of Control and Automation Vol. 13, No. 4, (2020), pp. 888 – 896
6. N.I. Fayzullaev., S.Yu. Bobomurodova. Laws of Catalytic Aromatization Reaction of C₁-C₄-Carbohydrates and Texture Characteristics of Catalysts//International Journal of Psychosocial Rehabilitation, Vol. 24, Issue 04, 2020. ISSN: 1475-7192
7. Восмеригов А.В., Кудряшов С.В. Перспективные технологии химической переработки попутного нефтяного газа в ценные жидкие продукты // Газохимия. 2010. № 2 (12). С. 62-67.
8. Васильева Н.А., Буянов Р.А. Генерация радикалов при пиролизе нундекана на BaCl₂ и дефектных оксидах магния // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12. № 6. С. 661-668.
9. Савицкий С.Ю. Разработка галлий скандий промотированного цеолитового катализатора конверсии углеводородов попутного нефтяного газа // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2012. № 2. С. 330-335. URL: http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Savitskii/Savitskii_1.pdf (дата обращения: 17.08.2019).
10. Aboul-Gheit A.K., Awadallah A.E., El-Kossy S.M., Mahmoud A.-L. H. Effect of Pd or Ir on the Catalytic Performance of Mo/H-ZSM-5 during the Non-Oxidative Conversion of Natural Gas to Petrochemicals // Journal of Natural Gas Chemistry. 2008. No. 17 (4). P. 337-343
11. B.Sh.Shukurov., Sh.B. Raxmatov., N.I. Fayzullayev. High silicon zeolite preparation from kaolin //Scientific journal of Samarkand State University. 2018, V5 (109), 106-111 pp (in Uzbek).
12. I.I. Mamadoliev., N.I. Fayzullaev. Optimization of the Activation Conditions of High Silicon Zeolite// International Journal of Advanced Science and Technology. Vol. 29, No. 03, (2020), pp. 6807 – 6813
13. I.I. Mamadoliev., N.I. Fayzullaev., K.M. Khalikov. Synthesis of High Silicon of Zeolites and Their Sorption Properties//International Journal of Control and Automation Vol. 13, No. 2, (2020), pp. 703 – 709
14. Fayzullaev N. I., Shukurov B. Sh. Catalytic aromatization of methane with non-mo-contained catalysts //Austrian journal of technical and natural sciences. № 7–8. - 2018. –PP-73-80.
15. N. I. Fayzullaev., B. Sh. Shukurov., A. O'. Normuminov. Kinetics and mechanism of the reaction of catalytic dehydroaromatization of methane// International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering. 2017; 5(6): 124-129. <http://www.sciencepublishinggroup.com/j/ogce>. doi: 10.11648/j.ogce.20170506.11
16. B.Sh.Shukurov., Sh.B. Raxmatov., N.I. Fayzullayev. High silicon zeolite preparation from kaolin //Scientific journal of Samarkand State University. 2018, V5 (109), 106-111 pp (in Uzbek).
17. I.I. Mamadoliev., N.I. Fayzullaev. Optimization of the Activation Conditions of High Silicon Zeolite// International Journal of Advanced Science and Technology. Vol. 29, No. 03, (2020), pp. 6807 – 6813
18. I.I. Mamadoliev., N.I. Fayzullaev., K.M. Khalikov. Synthesis of High Silicon of Zeolites and Their Sorption Properties//International Journal of Control and Automation Vol. 13, No. 2, (2020), pp. 703 – 709

СИНТЕЗ 2-АЛКОКСИ-2-ОКСИЭТИЛ-4-БРОМБЕНЗОАТОВ**Сапаев Фрунза Адомбоевич**

докторант, Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: SFXIMIK@mail.ru

Холиков Турсунали Суюнович

д-р хим. наук, доцент, Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
100174, Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: tursunali72@mail.ru

Таджимухамедов Хабибулла Сайфуллаевич

канд. хим. наук, и.о. профессора, Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент

Курбонов Улугбек Абдурахмонович

преподаватель, Каршинский Государственный университет,
Узбекистан, г. Карши
E-mail: SFXIMIK@mail.ru

SYNTHESIS OF 2-ALCOXY-2-OXYETHYL-4-BROMBENZOATES**Frunza Sapaev**

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

KholikovTursunali

Doctor of Chemical Sciences, Senior Lecturer, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent, Tashkent

Khabibulla Tadjimukhamedov

Candidate of chemical Sciences, Dots, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent

Ulugbek Ab. Qurbonov

Lecturer Karshi State University,
Uzbekistan, Karshi

АННОТАЦИЯ

Получены 2-алкокси-2-оксиэтил п-бромбензоаты реакцией натриевой соли п-бромбензойной кислоты эфирами хлоруксусной кислоты. С целью получения эфиров хлоруксусной кислоты проведено сравнение двух методов их синтеза. Показано, что выход реакции этерификации хлоруксусной кислоты относительно высоким по отношению получения данных эфиров реакций через натриевой соли хлоруксусной кислоты. Строение полученных 2-алкокси-2-оксиэтил п-бромбензоатов установлены современными физико-химическими методами, чистота определены методом тонкослойной хроматографии.

ABSTRACT

2-Alkoxy-2-hydroxyethyl p-bromobenzoates were obtained by the reaction of the sodium salt of p-bromobenzoic acid with chloroacetic acid esters. In order to obtain esters of chloroacetic acid, two methods of their synthesis were compared. It has been shown that the yield of the chloroacetic acid ethcrification reaction is relatively high in relation to the production of these esters of reactions through the sodium salt of chloroacetic acid. The structure of the obtained 2-alkoxy-2-hydroxyethyl p-bromobenzoates was established by modern physicochemical methods, the purity was determined by thin layer chromatography.

Ключевые слова: п-бромбензойная кислота, эфир монохлоруксусной кислоты, диметилформамид, ПМР, ИК-спектр.

Keywords: p-bromobenzoic acid, monochloroacetic acid ester, dimethylformamide, NMR, IR- spectrum

Введение

Соединения, синтезированные на основе ароматических карбоновых кислот, в том числе их сложных эфиров, широко используются в медицине, сельском хозяйстве и парфюмерии. К ним относятся производные бензойной кислоты, которые содержат различные заместители в бензольном кольце. Производные на основе бензойной кислоты, содержащие заместители в п-положении, относятся к наиболее биологически активным веществам. В литературе мало информации о синтезе и использовании эфиров п-нитро- и п-бромбензойной кислоты и их производных. Производные п-нитробензойной кислоты в основном используются в качестве промежуточных продуктов в синтезе соединений п-аминобензойной кислоты [1]. Имеется удобный и региоселективный метод синтеза биологически активных соединений 3-замещенных изокумаринов на основе в сложных эфирах о-бромбензойной кислоты и терминальных алкинов использованием медных катализаторов [2]. Соединения, синтезированные на основе ароматических карбоновых кислот, в том числе производные бензойной кислоты, имеют прямое

антимикробное действие [3] антибактериальное действие [4] оказывают активное воздействие на окружающую среду. Реакции конденсации о-ариллированных п-дикарбонильных соединений с дикарбонильными анионами о-бромбензойной кислоты показали хорошие результаты [5]. В результате взаимодействия п-бромбензойной кислоты с аминогруппой были разработаны оптимальные методы синтеза аминокислот и их сложных эфиров, пептидов [6].

Обсуждение результатов

Ранее нами было исследовано реакции натриевой соли п-бромбензойной кислоты н-бутиловым и бензиловым эфирами хлоруксусной кислоты [7]. Продолжая эти исследования, в настоящей работе приведено реакции изопропилового, изобутилового и изомилового эфиров хлоруксусной кислоты с натриевой солью п-бромбензойной кислоты.

Синтез эфиров хлоруксусной кислоты осуществляли по методике [8] с использованием натриевой соли хлоруксусной кислоты и бромида натрия. По этой методике реакцию проводили в растворе диметилформамида в течение 5 часов. Выход продукта составляет 70% от теоретического.

Полученный продукт представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с температурой кипения 183°C.

Реакции эфиров хлоруксусной кислоты натриевой солью п-бромбензойной кислотой

проводили по известной методике приведенной выше, в присутствии диметилформамида в качестве растворителя. Схему реакции можно написать следующим образом:

Эту же реакцию проводили и по другой методике в одном реакторе не выделяя полученного хлоруксусного эфира. Для этого в реакционную колбу объемом 50 мл поместили 3,5 г (0,03 моль) натриевой соли хлоруксусной кислоты и 0,03 моль бромистого изопропила (изобутила или изопентила) и нагревали 5 часа в растворе диметилформамида. После этого к реакционной смеси добавляли 6,7 г

(0,03 моль) натриевой соли п-бромбензойной кислоты. Выход продуктов по первой методике составляет 73, 69, 68%, по второй методике - 64, 60, 58%, соответственно. Полученные продукты легко плавящиеся кристаллические вещества желтого света.

Механизм реакции представляется следующим образом:

Полученные соединения представляют собой легко плавящийся маслянистые кристаллические вещества желтого цвета.

Чистоту синтезированных соединений проверяли методом ТСХ в системе хлороформ:бензол:метанол - 5: 1,5: 1.

При сравнении используемых методов синтеза были обнаружены некоторые недостатки второго метода.

- а) более низкий выход продукта реакции;
- б) образование дополнительных продуктов;
- с) продолжительность реакции больше, чем у первого метода (8 часов).

Экспериментальная часть

Синтезы 2-алкокси-2-этил-4-бромбензоатов осуществляли.

2-изоамилокси-2-оксиэтил-4-бромбензоат представляет собой легко плавящийся (70-72⁰С) кристаллическое вещество желтого цвета. Выход продукта составляет 68% от теоретического (4,47 г). Структура полученного соединения была определена методом ПМР-спектроскопией. [400 МГц, CD₃OD+CHCl₃, □ (p.p.m), J (Hz)]: 0,84 (3H, d, J= 4.58, 4'-CH₃), 0,85 (3H, d, J= 4.57, 4'-CH₃), 1.61 (1H, m, 3'-CH), 1.47 (2H, k, 1'-CH₂), 4.15 (2H, t, O-CH₂), 4.72 (2H, s, O-CH₂-CO), 7.55 (2H, dd, J= 8.27 Hz, J=8.52 Hz), 7.82 (2H, dd, J= 8.27 Hz, J=8.52 Hz)

2-Изопропил-2-оксиэтил-4-бромбензоат: желтое кристаллическое вещество, температура плавления 43-45 °С, выход 73% (4,4 г). Структура полученного соединения была проанализирована методом ПМР-спектроскопией. [400 МГц, CD₃OD+CHCl₃, □ (p.p.m), J (Hz)]: 0.84 (3H, dd, J= 1.91 Hz, J= 1.95 Hz

-CH₃'), 0.87 (3H, dd, J= 1.91 Hz, J= 1.95 Hz -CH₃, 3.8 (2H, s, O-CH₂-CO), 7.52 (2H, dd, J= 8.7 Hz, J= 8.56 Hz, 2,6-Ar), 7.75 (2H, dd, J= 8.7 Hz, J= 8.56 Hz, 3,5-Ar)

2-Бутоксид-2-оксиэтил-4-бромбензоат: желтые кристаллическое вещество, выход 70% (4,3 г), температура плавления 49-51⁰С. Структура полученного соединения была установлено методом ПМР спектроскопией. [400 МГц, Asetone-d₆, □ (p.p.m), J (Hz)]:0.82 ppm (3H, t, -CH₃), 1.29 (2H, m, -CH₂-CH₃), 1.53(2H, m, -CH₂-CH₂-), 4.09 (2H ,t, -O-CH₂), 4.76 (2H, s, O-CH₂-CO), 7.62 (2H, dd, J=8.72 Hz, J= 8.69 Hz, 2,6-Ar), 7.91 (2H, dd, J=8.72 Hz, J= 8.69 Hz, 3,5-Ar),

2-Изобутоксид-2-оксиэтил-4-бромбензоат: желтое кристаллическое вещество, выход 69% (4,3 г), температура плавления 45-46⁰С. В ИК спектре полученного продукта наблюдаются следующие полосы поглощения: в области 1120-1175 см⁻¹ полосы, соответствующие 1,4-дизамещенному бензольному кольцу, в области 1613, 1586,1485,1384 см⁻¹ полосы поглощения средней интенсивностью соответствующи ароматическому кольца, в области 980,1080 см⁻¹ сигналы соответствующие симметрическим валентным колебаниям -C(O)-O-CH₂, (-C-O-C) связей.

Структура полученного соединения была установлено методом ПМР спектроскопией. [400 МГц, Asetone-d₆, □ (p.p.m), J (Hz)]:0.87 ppm (3H, d, J=6.73 Hz -CH₃), 1.90 (1H, m, -CH), 3.94 (2H, d, J=6.64 Hz, -CH₂), 4.86 (2H, s, O-CH₂-CO), 8.21 (2H, dd, J=9.15 Hz, J=9.1 Hz 2,4-Ar), 8.26 (2H, dd, J=9.15 Hz, J=9.1 Hz 3,5-Ar)

Список литературы:

1. Альтшулер Г. Н., Шкуренок Г. Ю., Горлов А. А. Гидрирование эфиров п-нитробензойной кислоты в нанореакторах на основе сульфированных сетчатых полимеров // Бутлеровские сообщения. -2013. -Т.36. №12. – С. 105-109.
2. Mengli Sun, LebinSu, Jianyu Dong, Long Liu, Yongbo Zhou, Shuang Feng Yin. Copper-catalyzed annulation of 2-bromobenzoic esters with terminal alkynes towards 3-substituted isocoumarins // Tetrahedron Letters. - 2017. №. 28. -с. 2433-2437.
3. Kostyn K., Czemplik M., Kulma A., et al. Genes of phenylpropanoid pathway are activated in early response to Fusarium attack in flax plants // Plant Sci. - 2012. №190. – С. 103–115.

4. I. Kocacaliskan, I. Talan, and I. Terzi, Antimicrobial activity of catechol and pyrogallol as allelochemicals// Z. Naturforsch. -2006. C- 639–642.
5. A. Bruggink and A. Mckillo A study of the copper-catalysed direct arylation of β -dicarbonylcompounds with 2-bromobenzoic acids // tetrahedron -1975. №31. C-12607-2619
6. Frank Eißmann, Edwin Weber Synthesis and structural characterization of amino acid and peptide derivatives featuring N-(p-bromobenzoyl) substituents as promising connection unit for bio-inspired hybrid compounds // Journal of Molecular Structure -2011. № 994. C-392–402
7. Холиков Т.С., Сапаев Ф.А., Таджимухамедов Х.С., Абдушукуров А.К. Реакция натриевой соли п-бромбензойной кислоты с эфирами хлоруксусной кислоты // Universum: химия и биология. – 2017. - №.10 (40). -С 40-43.
8. Чапуркин В.В. Синтез сложных эфиров: Методические указания к лабораторным работам по органической химии. – Волгоград: ВолГТУ, 2012. - С. 20.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ ИЗ ТРИХЛОРАЦЕТАТА И ТИОМОЧЕВИНЫ

Абдурахманов Улугбек Курганбаевич

канд. хим. наук, доц. кафедры медицинской химии, Андижанский Государственный медицинский институт,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: Chemist_au@list.ru

Холбоев Юсубжон Хакимович

канд. хим. наук, доц., зав. кафедрой медицинской химии,
Андижанский Государственный медицинский институт,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: holboev70@mail.ru

PHASE EQUILIBRIUM IN WATER SYSTEMS FROM TRICHLOROACETATE AND THIUREA

Ulugbek Abduraxmanov

Kandidat of Chemical Sciences, Andijan State Medical Institute,
Uzbekistan, Andijan

Yusubzhon Kholboev

Ph.D. of Chemistry, Andijan State Medical Institute,
Uzbekistan, Andijan

АННОТАЦИЯ

Визуально политермическим методом изучена растворимость в системе тиомочевина - трихлоруксусная кислота - вода от $-20,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $70,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и на основе политерм растворимости бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма системы. На политермической диаграмме растворимости разграничены поля кристаллизации льда, тиомочевины, трихлоруксусной кислоты (моногидрата и безводного) и соединений $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH}$ и $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{Cl}_3\text{CCOOH}$.

ABSTRACT

The solubility in the thiourea - trichloroacetic acid - water system from $-20.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $70.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ was visually studied using the polythermal method, and a polythermal diagram of the system was constructed based on the solubility polytherms of binary systems and internal sections. On the polythermal solubility diagram, the crystallization fields of ice, thiourea, trichloroacetic acid (monohydrate and anhydrous) and the compounds $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH}$ and $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ are distinguished.

Ключевые слова: политерма растворимости, тиомочевина, трихлоруксусная кислота, трихлорацетат тиомочевины, дитрихлорацетат тиомочевины.

Keywords: solubility polytherm, thiourea, trichloroacetic acid, thiourea trichloroacetate, thiourea ditrichloroacetate.

Визуально политермическим методом изучена растворимость в системе тиомочевина - трихлоруксусная кислота - вода от $-20,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $70,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. На политермической диаграмме растворимости разграничены поля кристаллизации льда, тиомочевины, трихлоруксусной кислоты (моногидрата и безводного) и соединений $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH}$ и $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{Cl}_3\text{CCOOH}$.

Как известно, при обработке растений растворами производных галлоидкарбоновых кислот и тио-

мочевины последние проявляют ростостимулирующую и дефолирующую активность [1-3]. Получение различных соединений на их основе имеет большое значение при синтезе новых дефолиантов.

Для выяснения химизма взаимодействия трихлоруксусной кислоты с тиомочевинной в водной среде визуально политермическим методом изучена растворимость системы тиомочевина - трихлоруксусная кислота - вода [4]. Исходными компонентами служили тиомочевина и трихлоруксусная кислота марки

«с»), перекристаллизованные соответственно из воды и бензола.

Данные о растворимости компонентов в бинарных системах трихлоруксусная кислота - вода и тиомочевина – вода приведены в [5,6] и наши результаты хорошо согласуются с ними.

Растворимость тройной системы $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ - Cl_3CCOOH - H_2O изучали с помощью девяти внутренних разрезов: I – VIII проведены со стороны трихлоруксусная кислота – вода к вершине $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, а IX – со стороны тиомочевина – вода к вершине Cl_3CCOOH . На основе политем растворимости бинарных систем и внутренних разрезов построена политемическая диаграмма растворимости системы

тиомочевина - трихлоруксусная кислота – вода от температуры полного замерзания ($-20,0^\circ\text{C}$) до 70°C .

На политемической диаграмме растворимости через каждые 10°C нанесены изотермы растворимости, отражающие крутизну кристаллической поверхности выделяющихся твердых фаз. Для уточнения координат узловых точек тройной системы построены их проекции на соответствующие боковые стороны концентрационного треугольника.

Анализ диаграммы растворимости показал, что соединение $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ инконгруэнтно растворяется в воде и существует в системе в интервале температур от $-24,0$ до $33,7^\circ\text{C}$ при концентрации трихлоруксусной кислоты 74,4 – 93,8 % и тиомочевины 0,9 – 9,7 %.

Таблица 1.

Двойные и тройные узловые точки системы тиомочевина - трихлоруксусная кислота – вода

Состав жидкой фазы, мас. %			Температура кристаллизации, $^\circ\text{C}$	Твердая фаза
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	Cl_3CCOOH	H_2O		
2,8	93,9	3,3	30,2	$\text{Cl}_3\text{CCOOH} + \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{Cl}_3\text{CCOOH}$
1,8	92,1	6,1	12,2	То же
1,1	89,0	9,9	-16,2	То же
1,0	87,8	11,2	-19,4	$\text{Cl}_3\text{CCOOH} + \text{Cl}_3\text{CCOOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{Cl}_3\text{CCOOH}$
-	87,2	12,8	-18,9	$\text{Cl}_3\text{CCOOH} + \text{Cl}_3\text{CCOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
0,9	85,0	14,1	-24,0	$\text{Cl}_3\text{CCOOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH} + \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{Cl}_3\text{CCOOH}$
3,3	85,6	11,1	-10,0	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{Cl}_3\text{CCOOH} + \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH}$
4,5	85,9	9,6	-2,2	То же
9,7	87,4	2,9	33,7	То же
-	81,8	18,2	-36,2	Лед + $\text{Cl}_3\text{CCOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
0,8	81,2	18,0	-36,6	Лед + $\text{Cl}_3\text{CCOOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH}$
0,8	79,5	19,7	-34,2	Лед + $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH}$
0,9	69,4	29,7	-20,8	То же
1,0	49,5	49,5	-10,6	То же
1,1	29,6	69,3	-7,3	То же
2,5	19,5	78,0	-5,6	То же
3,2	14,5	82,3	-4,5	Лед + $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH} + \text{CS}(\text{NH}_2)_2$
3,9	10,2	85,9	-3,4	Лед + $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$
5,2	-	94,8	-0,6	То же
9,0	18,2	72,8	8,0	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH}$
17,9	24,5	57,6	25,2	То же
22,8	38,6	38,6	41,8	То же
23,1	53,9	23,0	55,7	То же

Конгруэнтно растворимое соединение $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH}$ в системе образуется начиная с 14,5 % ного содержания трихлоруксусной кислоты (при условии введения ее в насыщенный раствор тиомочевины).

Образующиеся в системе соединения выделены в кристаллическом виде и идентифицированы химическим и физико-химическими методами анализа. Приводим результаты химического анализа (содержание компонентов в полученных соединениях).

Соединение	Найдено, масс. %				Вычислено, масс. %				
	Cl	C	H	N	Cl	C	H	N	
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH}$	44,33	14,75	2,39	11,48	44,45	15,03	2,09	11,69	
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{Cl}_3\text{CCOOH}$	52,71	14,58	1,81	6,51	52,84	14,89	1,49	6,95	

По данным рентгенофазового анализа, на дифрактограмме выделенных соединений имеются

межплоскостные расстояния, отсутствующие в исходных компонентах: для $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH}$ (d):

9,5849; 9,1145; 8,9629; 7,3054; 6,8427; 6,4449;
 5,8892; 4,9686; 4,5623; 4,3188; 4,3157; 3,6229; 3,3048;
 3,2044; 2,9662; 2,8910; 2,8093; 2,7645; 2,5535; 2,3281;
 2,0591; 1,9755; 1,9265; 1,8899; 1,8594; 1,8086; 1,7756;
 1,7498; 1,6670; 1,6428; 1,5374; 1,4995; 1,4299 Å;

для соединения $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ (d):

7,0948; 6,2755; 6,0037; 5,3895; 5,1764; 4,9139;
 4,5530; 4,2991; 3,9999; 3,6671; 3,4485; 3,3440; 3,2226;
 3,1466; 2,9700; 2,8749; 2,8059; 2,7553; 2,6262; 2,5462;
 2,4822; 2,3398; 1,9293; 1,6760 Å.

Термический анализ трихлорацетата тиомочевины показал, что вещество плавится при 172 °C соответствует разложению соединения (потеря массы 67,0 %).

Последующие экзо- и эндотермические эффекты, наблюдаемые при 240 и 320 °C, соответствуют дальнейшему разложению соединения.

На кривой нагревания дитрихлорацетата тиомочевины зафиксирован ряд термических превращений. При 60 °C происходит инконгруэнтное плавление соединения с образованием смеси $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH}$ и Cl_3CCOOH . Полному его плавлению отвечает эндотермический эффект при 105 °C. С повышением температуры максимумом при 165 °C (убыль массы 72,0 %). Разложение продолжается до 320 – 330 °C.

Таким образом в изученной системе установлено образование соединений составов $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{Cl}_3\text{CCOOH}$ и $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{Cl}_3\text{CCOOH}$, интересных в качестве регуляторов роста и дефолиантов, выявлены их температурные и концентрационные пределы существования.

Список литературы:

1. Кучаров Х. Физико-химические исследования и разработка малотоксичных дефолиантов хлопчатника. Автореф. дис...докт.хим.наук. – Ташкент. 1994. -49 с.
2. Цукерваник И.П., Романова И.Б.//Докл.АН УзССР. 1956. № 6.
3. Мельников Н.Н., Баскаков Ю.А. Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М.: Госхимиздат, 1962. С.154-160.
4. Бергман А.Г., Лужная Н.П. Физико-химические основы изучения и использования соляных месторождений хлорид-сульфатного типа. М.: Изд. АН СССР. 1951. С. 232.
5. Справочник по растворимости. Кн. 1. М. – Л.: Изд. АН СССР. Т. 1. 1961. С. 378.
6. Закиров Б.С. Физико-химические исследования тройных систем физиологически активных веществ с компонентами минеральных удобрений. Автореф. дис. ...канд. хим. наук. Ташкент. 1979. С. 21.

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ БЕНЗОЛА НА УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ PAULOWNIA

Абдурахимов Акмал Ходжиакбарович

докторант, Институт общей и неорганической химии академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: akmal.abdurakhimov@list.ru

Рахматуллаева Низора Тургуновна

стажер исследователь, Ташкентский химико-технологический институт,
Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: nigoraraxmatullaeva89@gmail.com

Жумаева Дилноза Жураевна

д-р техн. наук, ведущий науч. сотр., Институт общей и неорганической химии
академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: d.jumayeva@list.ru

Салиханова Дилноза Саидакбаровна

д-р техн. наук, профессор, гл. науч. сотр., Институт общей и неорганической химии академии наук
Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: salihanova79@mail.ru

Эшметов Иззат Дусимбатович

д-р техн. наук, профессор, заведующий лабораторией, Институт общей и неорганической химии академии
наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: izzat.eshmetov.81@mail.ru

ADSORPTION OF BENZENE VAPOR ON CARBON ADSORBENTS OBTAINED FROM PAULOWNIA WOOD

Akmal X. Abdurahimov

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

Nigora T. Raxmatullaeva

trainee researcher, Tashkent Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent

Dilnoza J. Jumaeva

Doctor of Technical Sciences, Leading Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry,
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Dilnoza S. Salixanova

Doctor of Technical Sciences, Professor, Chief Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Izzat D. Eshmetov

Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry,
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье исследуется адсорбция паров бензола на углеродных адсорбентах, полученных из древесины Paulownia. Методом БЭТ проведены расчеты параметров изотерм адсорбции адсорбентов, полученных из древесной массы, подвергнутой термообработке в диапазоне 300°C÷800°C. Рассчитаны объем монослоя a_m , объем насыщения V_s , объем микрополярного слоя W_0 , объем мезоцеллюлярных частиц W_{me} , средний радиус r_m нм и удельная поверхность (S).

ABSTRACT

The article examines the adsorption of benzene vapor on carbon adsorbents obtained from Paulownia wood. The isotherm of adsorption of adsorbents obtained on the basis of heat-treated wood pulp at a temperature of 300°C ÷ 800°C has been studied. The obtained isotherms were calculated using the BET equation for the obtained carbon adsorbents. The heat-treated adsorbents of the monolayer volume a_m , the saturation volume V_s , the volume of the micropolar layer W_0 , the volume of mesocellular particles W_{me} , the average radius r_m nm, and specific surfaces (S) were calculated.

Ключевые слова: углерод, бензол, адсорбент, абсорбат, адсорбция, десорбция, изотерма.

Keywords: carbon, benzene, adsorbent, absorbate, adsorption, desorption, isotherm.

В настоящее время быстрое развитие химии и химической технологии способствует увеличению интереса к получению и применению адсорбентов. В частности, актуальным вопросом является создание недорогих адсорбентов с высокой адсорбционной емкостью для замены дорогостоящих импортных материалов.

Адсорбенты широко используются в различных отраслях промышленности. Известно, что если адсорбент имеет высокую удельную поверхность и высокую степень пористости, то он обладает высокой и эффективной сорбционной способностью. Для этого необходимо активировать адсорбент термическими и парогазовыми способами (водяным паром) при различных условиях. Чтобы получить адсорбент с высокими сорбционными свойствами, важно сначала выбрать подходящее сырье, которое может удовлетворить спрос на получаемый адсорбент. Активированные угли широко пользуются в пищевой промышленности и при очистке водно-спиртовых растворов от токсичных веществ (сивушных и эфирных масел, альдегидов и др.).

В настоящее время для очистки воды и алкогольной продукции от вредных веществ в традиционно используют импортные активированные угли, например, марки БАУ-А, импортируемые из России [1-3]. Это приводит к росту себестоимости продукции. В связи с этим организация производства углеродных адсорбентов из местного древесного сырья в республике остается важной задачей.

До настоящего времени для очистки нефтепродуктов, сточных промышленных вод от ионов тяжелых металлов и прочих экотоксикантов, а также в системах водоподготовки используются углеродсодержащие адсорбенты, активированные парогазовым методом [3-5].

Выбор сырья и его запасы в производстве адсорбентов для промышленного использования является важной задачей. Ранее нами были изучены свойства адсорбентов, полученных на основе углей различных

растений, в частности, из чинара и ясеня, и были рекомендованы для очистки промышленных сточных вод [4,6].

Принимая во внимание важность проблемы получения активированных углей из местного сырья, и продолжая начатые исследования, нами поставлена задача получения углеродсодержащих сорбентов на основе древесины *Paulownia*, также представляющего флору Узбекистана [7].

Экспериментальная часть

Дерево *Paulownia* в значительной мере отвечает требованиям производства адсорбентов, что обусловливается его прочностью, влагостойкостью и малой плотностью [8].

Для получения активированного угля нами были использованы древесно-стружечные отходы деревьев *Paulownia*, которые подвергались активированию без доступа кислорода при различных температурах и продолжительности времени активации.

Предварительно исходное древесное сырье подвергали термо-активации в диапазоне температур 300 – 800°C в течение 30 – 90 минут. Затем обуглившаяся масса обрабатывалась острым водяным паром.

Сорбционную емкость образцов адсорбента определяли эксикаторным методом по поглощению паров бензола. Бензол, выбранный в качестве адсорбата, очищали в вакууме, до установления давления насыщенного пара над замороженным образцом бензола, соответствующего таковым табличным значениям [9].

Изотермы адсорбции паров бензола активированными угольными адсорбентами были изучены на приборе МАК-BEN-BAKRA с использованием чувствительного кварцевого спирального устройства Макбена [10].

С использованием уравнения БЭТ рассчитывались основные адсорбционные характеристики полученных сорбентов.

Результаты и обсуждение

Пиролиз древесных адсорбентов без доступа кислорода и их активация водяным паром рассматривался в работе [10]. Мотивацией этого исследования также было получение импортозамещающего адсорбента [11]. Используя уже отработанную методику термоактивации древесины, нами были

сняты адсорбционные характеристики получаемых сорбентов по отношению к парам бензола.

На рисунке 1 приведены изотермы адсорбции паров бензола термоактивированными древесными адсорбентами при температурах в диапазоне 300-800°C.

Рисунок 1. Изотермы адсорбции паров бензола на термоактивированных древесных адсорбентах при температурах (1)-300°; (2)-400°; (3)-500°; (4)-600°; (5)-700°; (6)-800°C.

Из изотерм адсорбции следует, что с повышением температуры термообработки древесины увеличивается значение сорбционной емкости по отно-

шению к бензолу. При этом изотерма десорбции возвращается параллельно с адсорбцией, образуя гистерезис.

Интерпретация изотерм адсорбции представлена в таблице 1.

Таблица 1.

Адсорбция паров бензола в термически активированном адсорбенте

№	ПТФК адсорбент, полученный при комнатной температуре, °C	Вес контейнера с адсорбентом, г	Время, затраченное для насыщения адсорбента парами бензола, ч						
			0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	24	Полное поглощение, моль/кг
1	300	12,16	12,17	12,18	12,18	12,18	12,18	13,18	1,02
2	400	10,05	10,07	10,08	10,08	10,08	10,09	11,20	1,15
3	500	11,68	11,72	11,74	11,74	11,76	11,76	12,96	1,28
4	600	13,19	13,25	13,27	13,28	13,29	13,29	14,73	1,54
5	700	13,19	13,29	13,33	14,35	14,35	14,35	15,37	2,18
6	800	12,90	13,00	13,03	14,03	14,05	15,06	15,34	2,44

Как видно из табл. 1, адсорбция паров бензола увеличивается с вплоть до насыщения адсорбента, вместе с ростом температуры, при которой был термоактивирован сорбент и временем продолжительности сорбции. Так, для образца сорбента, термоактивированного при 800°C полное поглощение паров

бензола соответствует значению 2,44 моль/кг. Эти условия были приняты нами за оптимальные.

В работе, также изучался, процесс адсорбции паров бензола эксикаторном методом с использова-

нием адсорбентов, полученных парогазовой активацией (ППАУ- Paulownia активированный парогазом) при 400°C, 600°C и 800°C (Табл. 2).

Таблица 2.

Адсорбция паров бензола в парогазовом адсорбенте

№	Разные ППАУ адсорбент, полученный при комнатной температуре, °C	Исходный вес сорбника адсорбента, г	Время, затраченное на адсорбенты, насыщенные парами бензола, ч						
			0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	24	Полное поглощение, моль/кг
1	300	13,22	13,25	13,26	13,28	13,29	14,30	14,76	1,54
2	400	12,82	12,89	12,91	13,00	13,50	14,00	14,62	1,8
3	500	14,36	15,00	15,50	15,90	16,00	17,00	17,31	2,95
4	600	10,13	12,00	12,50	12,80	13,10	13,20	13,33	3,2
5	700	12,93	14,00	14,50	14,70	15,80	16,20	15,53	3,60
6	800	11,68	13,71	14,00	14,50	14,90	15,30	15,60	3,92

Здесь также наблюдается увеличение сорбционной емкости образцов адсорбентов с увеличением температуры термоактивации. При этом максимальное поглощение паров бензола – 3,92 моль/кг наблюдается у сорбента, термоактивированного при 800°C с последующей обработкой водяным паром.

На основе изотерм адсорбции с использованием уравнения БЭТ были рассчитаны объем монослоя a_m , объем насыщения V_s , объем микрополярного слоя W_0 , объем мезоцеллюлярных частиц W_{me} , средний радиус r_m нм и удельная поверхность ($S_{уд}$). Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Структурно-сорбционные параметры адсорбции паров бензола в термически активированных адсорбентах

№	Термически активный адсорбент, °C	Емкость монослоя, a , моль/кг	Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г	Размер микропор, $W_0 \cdot 10^3$, м ² /г	Размер мезопор, $W_{me} \cdot 10^3$, м ² /г	Объем насыщения, $V_s \cdot 10^3$, м ² /г	Средний радиус r_{cp} , нм
1	300	0,18	43	0,05	0,015	0,065	3,02
2	400	0,63	152	0,115	0,009	0,124	1,63
3	500	0,63	152	0,117	0,010	0,127	1,67
4	600	0,50	120	0,129	0,013	0,142	2,36
5	700	0,41	99	0,135	0,017	0,152	3,07
6	800	0,90	217	0,154	0,006	0,160	1,47

Из данных, представленных в таблице 3 следует, что при повышении температуры от 300°C до 500°C емкость монослоя (a_m) ($0,18 \div 0,63$) и удельная поверхность ($S_{уд}$) ($43 \div 152$ м²/г) увеличиваются соответственно. Когда температура достигает 600-700°C, емкость монослоя (a_m) ($0,50 \div 0,41$) и удельная поверхность ($S_{уд}$) ($120 \div 90$ м²/г) - уменьшаются.

В процессе пиролиза сначала при повышении температуры органические вещества древесины вспучиваются, и в результате удельная поверхность увеличивается. Когда температура достигает определенного значения 600-700°C, удельная поверхность уменьшается из-за того, что некоторые смолообразующие вещества в древесном угле закрывают поры. Затем при повышении температуры плавление и уда-

ление смолы приводит к увеличению удельной поверхности ($S_{уд}$) (217 м²/г), создавая дополнительные поры.

Из данных табл.3 также можно сделать заключение о структурно-адсорбционных параметрах адсорбции паров бензола. Основная часть молекул бензола в адсорбентах находится в монослое. Объем мезопор по отношению к адсорбционной емкости V_s составляет: 25,7 % для адсорбента, полученного при 300°C; 45% - для адсорбента 400°C; 44 % - для адсорбента 500°C; 31% - для адсорбента 600°C; 23,9% - для адсорбента 700°C, и 50% для адсорбента 800°C.

Выводы

В результате проведенных исследований нами сделан вывод о том, что, для изученных адсорбентов,

термоактивированных в диапазоне температур 300-800°C, характеристические величины $S_{уд}$, W_0 , W_{me} , V_s составляют, соответственно: для 400°C - 3,5; 2,3; 1,0; 1,9; для 500°C - 3,5; 2,3; 1,0; 2,0; для 600°C - 2,8; 2,6; 1,0; 2,2; для 700°C - 2,3; 2,7; 1,13; 2,3; для 800°C - 5,0; 3,0; 1,0; 2,4. При этом адсорбат – бензол образует на поверхности сорбента монослой, объем которого превышает объемы микро- и мезопор.

Результаты исследования позволяют интерполировать полученные данные для процессов в адсорбционных технологиях очистки пищевых продуктов (от токсичных веществ в водно-спиртовых растворах), а также при очистке сточных вод от различных экотоксикантов, с применением разработанных сорбентов на основе древесных отходов *Paulownia*.

Список литературы:

1. Поляков В.А., Бурачевский И.И., Морозова С.С., Устинова Е.В., Шубина Н.А. Новые адсорбенты в технологии приготовления водок // Журнал Пищевая Индустрия. – 2012. - № 5. – С. 40-43
2. Мухин В.М., Соловьев С.Н., Поляков В.А., Шубина Н.А. Активные угли марки ВСК в производстве водок и их реактивация // Ликероводочное производство и виноделие. - 2009, № 5. - С. 15-17.
3. Бурачевский И.И., Морозова С.С., Устинова Е.В. О перспективности применения углей «Norit» для очистки водно-спиртовых растворов // Ликероводочное производство и виноделие. - 2010, № 7-8. - С. 30-32.
4. Jumaeva D.J., Aymurzaeva L.G., Eshmetov I.D., Salikhanova D.S., Jumabaev B.A. Reagent Method For Wastewater Treatment In Textile Industries // International Journal of Psychosocial Rehabilitation. 2020. Volume 24, Issue 7, P. 8119-8128. DOI:10.37200/IJPR/V24I7/PR270788.
5. Jumaeva D. J., Eshmetov I.D., Jumabaev B.A., Agzamkhodjayev A.A. Carbon adsorbents on the basis of brown coal of Angren for cleaning industrial wastewater // Journal «Of chemical technology and metallurgy». – Bulgaria. - 2016. - Vol. 51, N2. - P. 210-214.
6. Жумаева Д.Ж., Эшметов И.Д., Салиханова Д.С., Агзамходжаев А.А. Отечественные адсорбенты для комплексной очистки промышленных стоков: Монография. – Т.: Издательство «Навруз», 2017. –159 с.
7. Павловния самое быстро растущее дерево в мире /www.denovaagro.com. Дата обращения: 15.04.2020 г.
8. Пайгамов Р.А., Салиханова Д.С., Эшметов И.Д., Жумаева Д.Ж. Получение угольных адсорбентов из древесины местных сортов // Узбекский химический журнал Ташкент, 2018. №2. - С. 28-32.
9. Покровская Е.Н., Никифорова Т.П., Маковский Ю.А. // 1-я Всерос. конф. по полимерным материалам пониженной горючести: Тез. докл. Волгоград. 1995.- С. 105- 107.
10. Абдурахимов А.Х., Жумаева Д.Ж. Физико-химические и адсорбционные свойства адсорбентов для очистки водно-спиртовых растворов // Узбекский химический журнал. - 2019. - № 4. - С. 22-28.
11. Paygamov R.A., Jumaeva D.J., Kuldashева Sh.A., Eshmetov I.D. Obtaining import-substituting adsorbents based on charcoal //Journal Chemical technology monitoring and control. - 2018. № 1-2.- P. 56-60.

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 9(75)
Сентябрь 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+