UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

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

Выпуск: 11(77)

Ноябрь 2020

Часть 1

**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;

Рублева Людмила Ивановна, 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. – № 11(77). Часть 1. М.,
Изд. «МЦНО», 2020. – 92 с. – Электрон. версия печ. публ. –
<http://7universum.com/ru/nature/archive/category/1177>

ISSN : 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2020.77.11-1

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2020 г.

Содержание	
Биологические науки	6
Общая биология	6
Биологические ресурсы	6
ПРИМЕНЕНИЕ КОЛЛАГЕНОВЫХ ПЛЁНОК С ВКЛЮЧЕННЫМ EX SITU ПСОРАЛЕНОМ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ ГНОЙНЫХ РАН	6
Абидова Азиза Джалиловна	
Цеомашко Наталья Евгеньевна	
Абдухаликова Нигора Фахриддиновна	
Ирискулов Бахтиёр Уктамович	
Ботаника	12
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ РОДА <i>GAGEA</i> SALISB. ПО БОТАНИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКИМ РАЙОНАМ УЗБЕКИСТАНА	12
Курбаниязова Гулсауир Танирберген қизи	
Жамалова Дилафруз Неъматилла қизи	
Каримов Фарход Исомиддинович	
Физико-химическая биология	17
Физиология	17
ВАЗОРЕЛАКСАНТНОЕ ДЕЙСТВИЕ АЛКАЛОИДОВ КОПСИНИН И N4-ЙОД МЕТИЛАТ КОПСИНИНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ	17
Юнусов Лазизбек Содикович	
Зайнобиддинов Анвар Эркинжонович	
Адизов Шахобиддин	
Халилов Эргаш Халилович	
Ахмедов Фазлиддин Юсупович	
Муталипов Азизбек Абдуллажон угли	
ИЗМЕНЕНИЯ АКТИВНОСТИ НАД.Н ОКСИДАЗЫ И ВЫХОДА ЦИТОХРОМА <u>C</u> ИЗ ВНУТРЕННЕЙ МЕМБРАНЫ МИТОХОНДРИЙ ПРИ АВТООКИСЛЕНИИ И ПЕРЕКИСНОМ ОКИСЛЕНИИ ЛИПИДОВ ПРИ ИШЕМИИ	24
Ахмедова Саидахон Эргашали кизи	
Джаббарова Гулчехра Мухамед-Каримовна	
Мирзакулов Собитжон Олтинович	
Абдуллаева Гулбахор Толибжоновна	
Анварова Гулшода Анвар кизи	
Химические науки	29
Аналитическая химия	29
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ИНДИГО И ЕГО АНИОНОВ МЕТОДОМ DFT	29
Эшчанова Азиза Карриевна	
Сманова Зулайхо Асаналиевна	
Ешимбетов Алишер Гулумбаевич	
Султанов Асон Айтмуратович	
Машарипова Айша Комиловна	
Каримова Роза Бахтияровна	
ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАЦЕТАМОЛА В НЕКОТОРЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ	38
Рузметов Учкун Урунбоевич	
Туракулов Аббос Уролович	
Рахмонов Охунжон Олим угли	
Сманова Зулайхо Асаналиевна	

Биоорганическая химия	42
ПОСТАДИЙНЫЙ КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА СУБСТАНЦИИ СТАХИДРИНА ИЗ РАСТЕНИЙ <i>CAPPARIS SPINOSA</i> L	42
Ботиров Рузали Анварович Муталова Дилноза Каримбердиевна Валиев Неъматжон Валижон угли Жураев Обиджон Тухлиевич Садиков Алимджан Заирович Сагдуллаев Шамансур Шахсаидович Турсунова Шахзода Зоҳиджонова	
СИНТЕЗ ЛИТИЕВЫХ СОЛЕЙ П-ФЕРРОЦЕНИЛ-БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ КАК БИОСТИМУЛЯТОРОВ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ КУР	46
Саттарова Барнохон Набиевна Кодиров Зуфаржон Зафарович Хусанова Нафисахон Сайдиллаевна	
ВЛИЯНИЕ ПРЕПАРАТОВ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НА УРОЖАЙНОСТЬ ХЛОПЧАТНИКА И КАЧЕСТВО ВОЛОКНА ПРИ ЗАСОЛЕНИИ ПОЧВ	49
Наврузов Санжар Ботирович Хашимова Нигора Рустамовна Ахунов Али Ахунович Кулдошева Каромат Маманазаровна	
СЕЗОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ АНТИОКСИДАНТНОЙ СИСТЕМЫ В ЛИСТЬЯХ КАТАЛЬПЫ БИГНОНИЕВИДНОЙ В УСЛОВИЯХ ГОРОДСКОЙ СРЕДЫ СЕМИАРИДНОЙ ЗОНЫ	53
Рахматуллина Нигина Шамильевна Мухамедова Севара Нигматулла кизи Рахмедова Манона Тулкин кизи Чарышникова Оксана Станиславовна Абдуллаева Муборак Махмусовна Левицкая Юлия Владимировна	
МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ <i>APAYER ANGRENICUM</i> (NUDICAULE)	60
Абдикундузов Хикматилло Жалолов Икбол Жамалович Ибрагимов Алиджан Аминович	
ВЛИЯНИЕ ГОССИПОЛА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛЫХ И НЕЙТРАЛЬНЫХ МИКРОБНЫХ ПРОТЕИНАЗ	64
Хасанов Аббос Хасанович Баходирова Гузал Баходировна	
Высокомолекулярные соединения	67
ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ И СЭМ-АНАЛИЗ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ И ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	67
Набиев Дилмурод Абдуалиевич Тураев Хайит Худайназарович Джалилов Абдулахат Турапович Нуркулов Файзулла Нурмуминович	
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОЛИГОМЕРА НА ОСНОВЕ ДИМЕТИЛОЛМОЧЕВИНЫ И ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ	70
Нуралиев Гайрат Тураевич Эшкурбонов Фуркат Бозорович Тураев Хайит Худайназарович Касимов Шерзод Абдузаирович Джалилов Абдулахат Турапович	
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА В ЛАБОРАТОРНОМ ПРАКТИКУМЕ ПО ХИМИИ	74
Худойназарова Гулбахор Акиевна Юсупова Мукаррам Нематовна Хайдаров Ахтам Аманович	

Математическая и квантовая химия	78
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ ЗАРЯДОВ ОЛИГОЭТИЛЕНТРИЭТОКСИСИЛАНА – КАК ОСНОВА УСТОЙЧИВОСТИ ПРОМЕЖУТОЧНОГО И ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЙ Беков Улугбек Сафарович	78
Неорганическая химия	81
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ВИДОВ ЖИДКИХ АЗОТНО-КАЛЬЦИЕВЫХ УДОБРЕНИЙ Абдурахманова Навбахор Кахрамановна Назирова Рахнамохон Мухтаровна Мирсалимова Саодат Рахматжановна	81
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АММОФОСА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ Абидов Иброхимжон Хошимов Фарход Файзуллаевич	85

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ**ОБЩАЯ БИОЛОГИЯ****БИОЛОГИЧЕСКИЕ РЕСУРСЫ****ПРИМЕНЕНИЕ КОЛЛАГЕНОВЫХ ПЛЁНОК С ВКЛЮЧЕННЫМ EX SITU ПСОРАЛЕНОМ
ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ ГНОЙНЫХ РАН****Абидова Азиза Джалиловна**

мл. науч. сотр. Межвузовской научно-исследовательской лаборатории
Ташкентской медицинской академии (МНИЛ ТМА МЗ РУз),
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: mitl2017@mail.ru

Цеомашко Наталья Евгеньевна

д-р. биол. наук, ст. науч. сотр., МНИЛ ТМА МЗ РУз.,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Абдухаликова Нигора Фахриддиновна

стажер –исследователь, Ташкентская медицинская академия,
кафедра нормальной и патологической физиологии,
Республика Узбекистан г. Ташкент

Ирискулов Бахтиёр Уктамович

д-р. мед. наук, проф., Ташкентская медицинская академия,
заведующий кафедры нормальной и патологической физиологии,
Республика Узбекистан г. Ташкент

**APPLICATION OF COLLAGEN FILMS WITH EX SITU INCORPORATED PSORALEN
IN PHOTODYNAMIC THERAPY OF PURULENT WOUNDS****Abidova Aziza**

Researcher at the Interuniversity Research Laboratory
of the Tashkent Medical Academy (MNIL TMA MH RUz),
Uzbekistan Tashkent

Tseomashko Natalya

Doctor of Biological Sciences, Senior Researcher,
MNIL TMA MH RUz,
Uzbekistan Tashkent

Abdukhalikova Nigora

Tashkent Medical Academy,
Department of Normal and Pathological Physiology,
intern-researcher,
Uzbekistan Tashkent

Iriskulov Bakhtiyor

Doctor of medical sciences, prof. Tashkent Medical Academy,
Head of the Department of Normal and Pathological Physiology,
Uzbekistan Tashkent

АННОТАЦИЯ

Проведена оценка эффективности применения плёночных раневых покрытий CC-Ps на основе коллагена с введённым в него *ex situ* фуранокумарином (псораленом) из *Ficus carica L.* для терапии экспериментальных гнойных ран. Исследования проводились в сочетании с фотодинамической терапией на основе УФ-облучения в щадящем режиме и без УФ-облучения. В качестве контроля были нелеченные гнойные раны. Установлено, что использование раневых покрытий CC-Ps для терапии полнослойных гнойных ран экспериментальных животных приводит к значительному ускорению заживления ран в 1,38 раз по сравнению с контрольными не лечеными ранами, а использование данных плёночных покрытий в сочетании с УФ-облучением приводит к ускорению регенерации ран в 1,49 раз.

ABSTRACT

Evaluation of the effectiveness of the use of CC-Ps film wound dressings based on collagen with *ex situ* introduced furanocoumarin psoralen from *Ficus carica L.* for the treatment of experimental purulent wounds was carried out. The studies were carried out in combination with photodynamic therapy based on UV irradiation in a gentle mode and without UV irradiation. Untreated purulent wounds were used as a control. It was found that the use of CC-Ps wound coatings for the treatment of full-thickness purulent wounds in experimental animals leads to a significant acceleration of wound healing by 1.38 times compared with untreated control wounds, and the use of these film coatings in combination with UV irradiation leads to an acceleration of regeneration wounds 1.49 times.

Ключевые слова: псорален, коллаген, УФ, регенерация.

Keywords: psoralen, collagen, UV, regeneration.

Раневая инфекция кожи и подкожной клетчатки является одной из самых распространённых проблем хирургии прошлого и настоящего, хотя следует отметить, что введение антибиотикотерапии (АТБ) и всевозможной раневых покрытий (РП) значительно снизило данную проблему в современном мире. Так, среди гнойно-хирургических заболеваний (ГХЗ) раневая инфекция (РИ) составляет 12-22% [1].

Тактика ведения ран складывается из хирургических методов (хирургическая обработка, восстановительные операции, трансплантация, заместительная терапия) и местного лечения, включающего в себя использование РП, АТБ, фотодинамической терапии (ФДТ) и др. [4,10]. Основу современной медикаментозной терапии РИ составляет АТБ. Вместе с тем, несмотря на разработки новых поколений антибиотиков широкого спектра действия, они не могут предотвратить рост удельного веса местных инфекционных процессов и септикопиемии, сократить сроки лечения гнойных ран, так как огромные масштабы применения антибиотиков привели к появлению возбудителей инфекций с множественной антибиотикорезистентностью (АБР) [5, 7]. Это побуждает исследователей искать растительные и синтетические соединения способные устранить АБР, а также разрабатывать новые РП и эффективные способы терапии РИ.

Фуранокумарины и, в частности, псорален хорошо известны как фотореактивные соединения [16]. Данный класс соединений часто используются в дерматологии в ФДТ ряда заболеваний, таких как витилиго, псориаз, атопическая экзема [14], воспалительных процессов кожи, слизистых желудочно-кишечного тракта [18]. Современные фармакологические исследования показали, что растения, богатые фуранокумарином обладают антибактериальными [15], антидиабетическими [21], антидепрессивными [22], антиоксидантными [23], противогрибковыми [15], антибактериальными свойствами [12]. Комбинация использования псоралена

с УФ излучением известно как терапия PUVA [11]. УФА-1 терапия с помощью ультрафиолета и фотосенсибилизирующих препаратов имеет ряд преимуществ перед другими методами фототерапии. В отличие от средне волнового диапазона Уф-лучи с длиной волны 340—400 нм способны более глубоко проникать в кожу и тем самым воздействовать на компоненты дермы (дермальные лимфоциты и дендритные клетки, фибробласты, тучные клетки, гранулоциты, экстрацеллюлярный матрикс) [6].

В этой связи, актуально исследовать активность псоралена, выделенного из *Ficus carica L.*, введенного *ex situ* в состав коллагеновой плёнке совместно с ФДТ экспериментальных гнойных ран.

Материалы и методы исследований

РП на основе коровьего коллагена (CC) и введённого в его состав псоралена (Ps) из *Ficus carica L.*, получали методом ферментно-кислотной экстракции и методами *ex situ*, описанными ранее в работах Цеомашко Н.Е. и Абидовой А.Д. [9] и обозначили, как CC-Ps. В каждую плёнку CC-Ps вводили по 30 мкг псоралена, так как ранее нами было установлено, что в данной концентрации псорален проявляет наибольшие протективные свойства на мембранах клеток в экспериментах *in vitro* при УФ облучение клеток печени [2].

Модели гнойных ран смоделированы на беспородных белых крысах самцах массой 150-170 гр. Операции проводили под эфирным наркозом. На депилированных участках спинок животных по трафарету формировали полнослойные кожные раны, размером 2,0 x 2,0 см. Размеченный квадратным трафаретом 2,0 x 2,0 см кожно-фасциальный лоскут иссекали острыми скальпелем. Мышечное дно раны раздавливали зажимом Кохера. Тампоны смачивали микробной смесью и наносили на ранки из расчёта на ранку 0,2 мл смеси, содержащей микроорганизмы следующих штаммов: № 9572 *Candida albicans* Berkant, №M-3-87 *Staphylococcus epidermitis*, №ATCC 25922 *Escherihia coli* в концентрации

1×10^5 микробных тел/мл. Каждое животное содержалось в отдельной клетке. Контроль за течением раневого процесса производили на основании: данных клинического наблюдения, таких как наличие или отсутствие в области раны отека мягких тканей, гиперемии кожных покровов, болезненности при манипуляциях; наличие или отсутствию на поверхности раны некротического детрита и раневого экссудата; отмечали время купирования явлений перифокального воспаления, появления грануляционной ткани, ее зрелости, начала эпителизации, сроков заживления; а также объективным критерием оценки течения раневого процесса служили данные гисто-морфологии зарубцованного участка.

Для оценки скорости заживления гнойных ран использовали планиметрические методы исследования по стандартной методике М.П. Толстых [8]. На рану накладывали стерильную пластину целлофана или полиакрила, на которую наносили контуры раны, а затем ее изображение переносили на миллиметровую бумагу и определяли размеры контуров на 5, 12 и 20 сутки.

В каждой группе животных было по 6 голов. Раны животных первой группы лечили СС-Рs, раны второй группы животных лечили обработкой СС-Рs и УФ лучами. Для этого, после промывки гнойных ран физ раствором, на раны наносили плёнки СС-Рs и оставляли усыпленных эфиром животных под УФ

лучами с длиной волн 340 нм (источник излучения - кварцевая лампа мощностью 250 ватт находилась на высоте 1 м от животных) на 30 минут. Раны контрольной группы не подвергались обработке и лечению.

Статистический анализ выполняли с использованием специальных программ медицинской статистики, SSPS v10. и STATISTICA v 6.0. Полученные в ходе исследования цифровые данные были обработаны с применением методов статического анализа, принятых в современной медицинской науке. Статистическая обработка цифровых данных включала в себя расчет средних величин (M), определение среднеквадратического отклонения и средней математической ошибки (m). Определяли доверительный интервал ($M+m$). Различия признавали статистически значимыми при вероятности $P \leq 0,05$.

Результаты и их обсуждение

Наиболее объективным способом экспериментального определения фотосенсибилизирующей активности фурукумаринов является метод Pathak и соав. [20], в частности, оценка активности при ФДТ, соответствующими лучами. Так, нами изучена фотосенсибилизирующая способность псоралена в составе коллагеновой плёнки СС-Рs на ранозаживляющую способность совместно с УФ-облучением и без. Экспериментальные раны наносили на выбритые спинки крыс (рис. 1).

Рисунок 1. Фотографии крыс: модель гнойной раны на выбритой спинке крыс, аппликации размером 2х2 см

Источник света находился на расстоянии 100 см от поверхности кожи. Источником УФ света служил облучатель «кварц-3» с ДРТ-1000 лампой мощностью 250 ватт (ООО «Magnum medical servis», РУз). После

облучения в течение суток проводили визуальное наблюдение за облученными участками кожи животных, а далее определяли размеры контуров на 5, 12 и 20 сутки (рис. 2, табл. 1).

Рисунок 2. СС-Рs + УФ (слева) и Контроль (справа) на 5, 12 и 20 сутки, соответственно

Таблица 1.

Влияние РП и ФДТ на изменение площади ран и сроков заживления
 ($M \pm m$, $n = 10$)

Условия опыта	Средняя площадь раны, см ²			Сроки регенерации ран сутки
	5-е сутки	12-е сутки	20-е сутки	
СС-Рs	2,4±0,07	0,6±0,01	0,01±0,01	18,8±0,2*
СС-Рs+УФ	2,3±0,08	0,4±0,01	0	17,5±0,1*
Контроль	2,9±0,11	1,8±0,07	1,1±0,07	25,8±0,4

Примечание: * $P < 0,001$ по сравнению с контролем

Как видно, из рисунка 2 и таблицы 1, применение СС-Рs совместно с ФДТ не значительно, но ускоряют заживление гнойных ран по сравнению с использованием просто СС-Рs без УФ-облучения, но статистически значимо ($P < 0,001$) оба способа терапии ран ускоряют процесс регенерации по сравнению с контролем, где терапия не применялась. Так, СС-Рs+УФ ускоряет заживление гнойных ран в 1,49 раз, а СС-Рs в 1,38 раз быстрее относительно контрольных ран.

Таким образом, в результате исследований показано, что РП на основе коллагена и фуранокумаринов и, в частности, псоралена, выделенного из среднеазиатских сортов *Ficus carica L.* стимулируют ранозаживляющую активность, ускоряя заживление обсемененных полнослойных ран кожи, что безусловно обеспечено как самим коллагеном – основным белком экстрацеллюлярного матрикса, как идеальной подложки для пролиферации клеток кожи фибробластов, так и псораленом, о чем свидетельствует небольшой рост регенеративного эффекта при сочетании использование СС-Рs и ФДТ. Использование в терапии гнойных ран РП на основе коллагена и псоралена СС-Рs и, особенно, в сочетании с

краткосрочным щадящим УФ-облучением значительно стимулирует регенерацию тканей за счет сокращения фазы воспаления в первую очередь, обусловленного не только коллагеном, но и псораленом, так как известно о противовоспалительной [12] и антиоксидантной активности псоралена в используемых концентрациях [2, 5, 23], ведь известно, что в септических ранах значительно повышается свободно-радикальный процесс. Кроме того, псорален обладает антимикробной активностью [15, 18], что и подтверждают наши исследования. Также подтверждается и то. Что активность псоралена, как фотосенсибилизатора активируется в щадящем режиме УФ облучения в диапазоне 312-340 нм.

Вывод

Терапия гнойных полнослойных экспериментальных ран с использованием раневых покрытий СС-Рs на основе коллагена и псоралена, выделенного из *Ficus carica L.* способствует ускорению заживления ран в 1,38 раз быстрее по сравнению с контрольными не лечеными ранами, а использование данных плёночных покрытий в сочетании с УФ-облучением в щадящем режиме приводит к ускорению регенерации ран в 1,49 раз.

Список литературы:

1. Абакумов М.М. Хирургические инфекции // М.: Изд-во «Литтерра», 2006.- с. 570
2. Абидова А.Д., Цеомашко Н.Е., Хегай Л.Н., Батыралиева Г.К., Ирискулов Б.У., Шамьянов И.Д., Нишанбаев С.З. Токсичность и фотосенсибилизирующая активность фуранокумаринов, выделенных из листьев *Ficus carica L.*
3. Благоднарова А.С. Сравнительная характеристика антибиотикорезистентности нозокомиальных и внебольничных возбудителей гнойно-септических инфекций в хирургии // IX Международный конгресс по антимикробной терапии. Москва, 2007. -с. 15.
4. Виноградов В.М. Заживление операционных ран с помощью комплекса лекарственных препаратов // Местное лечение ран Матер.Всесоюз. конф. - М., 1991.- с. 199-200.
5. Михальска Тереза. Прооксидантное и антиоксидантное действие псораленов. Институт физики, Щецинский технологический университет Al. Piastow Щецин, Польша. 48/49, 70-310.
6. Огарков П.И., Суборова Т.Н., Кузин А.А. и др. Оценка этиологической структуры инфекционных осложнений у пациентов хирургического стационара // Военно- медицинский журнал, 2009. № 11. -с. 46-47.
7. Стречунский Л.С., Белькова Ю.А., Дехнич А.В. Внебольничная MRSA - новая проблема антибиотикорезистентности // Клиническая микробиология и антимикробная химиотерапия, 2005. Т. 7. № 1. -с. 32-46.
8. Толстых М.П. Проблема комплексного лечения гнойных ран различного генеза и трофических язв // Дисс. на соискание уч. степени док. мед.наук. 2002-М-360.
9. Цеомашко Н.Е., Абидова А.Д. Разработка новых биodeградируемых композиций раневых покрытий и изучение их регенеративных свойств. // Наука и инновационное развитие. 2019 №2 Ташкент.- с. 63-74.
10. Чадаев А.П., Климиашвили А.Д. Современные методики местного медикаментозного лечения инфицированных ран // РМЖ.- 2002.- № 26.-с.14-19.
11. Cardoso C.A.; Vilegas W.; Honda N.K. J.Pharm. Biomed. Anal. 2000, (2), 203-214.
12. Chen C.H., Hwang T.L., Chen L.C., Chang T.H., Wei C.S., Chen J.J. Isoflavones and anti-inflammatory constituents from the fruits of *Psoralea corylifolia*. Phytochemistry. 2017;143:186–193. doi: 10.1016/j.phytochem.2017.08.004.
13. Edelsonb, R.L. J.Photochem Photobiol 1991, (B10), 165-171.
14. Elisabeth G Richard. The Science and (Lost) Art of Psoralen Plus UVA Phototherapy Review Dermatol Clin. 2020 Jan;38(1):11-23. doi: 10.1016/j.det.2019.08.002. Epub 2019 Oct 18.
15. Kiran B., Lalitha V., Raveesha K.A. Antibacterial activity of bioactive compound isolated from seeds of *Psoralea corylifolia L.* against Gram positive and Gram negative bacterial species. J. Pharmacy Res. 2012;5:144–146.
16. Kitamura N.; Kohtani S.; Nakagaki R. J. Photochem Photobiol C 2005, (6), 168-185.
17. Lehr G.J.; Barry T.L.; Franolic J.D.; Petzinger G. J. Pharm. Biomed. Anal. 2003, (33), 627-637.

18. Lu Liu, Lei Zhang, Ze-Xu Cui, Xiao-Yan Liu, Wei Xu, Xiu-Wei Yang. Transformation of Psoralen and Isopsoralen by Human Intestinal Microbial In Vitro, and the Biological Activities of Its Metabolites. *Molecules*. 2019 Nov 12; 24(22):4080. doi: 10.3390/molecules24224080
19. Mutzhas M.F., Holzle E., Hofmann C. et al. A new apparatus with high radiation energy between 320 and 460 m: physical description and dermatological applications. *J Invest Dermatol* 1981; 76: 42—47.
20. Pathak M.A., Parrish J.A., Fitzpatrick T.B. Psoralens in photochemotherapy of skin diseases.// *Farmaco Sci.*-1981.-36,-7.-p. 479-491.
21. Seo E., Kang H., Oh Y.S., Jun H.S. Psoralea corylifolia L. seed extract attenuates diabetic nephropathy by inhibiting renal fibrosis and apoptosis in streptozotocin-induced diabetic mice. *Nutrients*. 2017;9:828. doi: 10.3390/nu9080828.
22. Yi L.T., Li Y.C., Pan Y., Li J.M., Xu Q., Mo S.F., Qiao C.F., Jiang F.X., Xu H.X., Lu X.B., et al. Antidepressant-like effects of psoralidin isolated from the seeds of Psoralea corylifolia in the forced swimming test in mice. *Prog. Neuro-Psychopharmacol. Biol. Psychiatry*. 2008;32:510–519. doi: 10.1016/j.pnpbp.2007.10.005.
23. Jan S., Parween T., Siddiqi T.O. Mahmooduzzafar, anti-oxidant modulation in response to gamma radiation induced oxidative stress in developing seedlings of Psoralea corylifolia L.J. *Environ. Radioact.* 2012;113:142–149. doi: 10.1016/j.jenvrad.2012.05.019.

БОТАНИКА

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ РОДА *GAGEA* SALISB.
ПО БОТАНИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКИМ РАЙОНАМ УЗБЕКИСТАНА**Курбаниязова Гулсауир Танирберген қизи***мл. науч. сотр.,
Институт ботаники Академии наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Жамалова Дилафруз Нейматилла қизи***мл. науч. сотр.,
Институт ботаники Академии наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: dilafruz.jamalova.91@mail.ru***Каримов Фарход Исомиддинович***д-р биол. наук,
Институт ботаники Академии наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*DISTRIBUTION OF SOME SPECIES OF THE GENUS *GAGEA* SALISB.
BY BOTANICAL AND GEOGRAPHICAL REGIONS OF UZBEKISTAN**Gulsayir Kurbaniyazova***Junior Research Scientist,
Botanical Institute of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Dilafruz Jamalova***Junior Research Scientist,
Botanical Institute of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Farhod Karimov***Dr. Biol. scien.
Botanical Institute of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В данной статье в качестве материала для исследования использовались 63 гербарных образца представителей рода *Gagea* Salisb. из коллекций Национального гербария Узбекистана (TASH). Работа проводилась на основании данных полевых исследований и пересмотра гербарных материалов по роду *Gagea* Salisb., собранных на территории Республики Узбекистан и хранящихся в гербарных коллекциях TASH и МГУ, для каждого из которых указаны характерные места обитания и все известные места нахождения в Узбекистане, а также подробные карты распространения видов, построенные в соответствии со схемой современного ботанико-географического районирования Узбекистана. В TASH представлены образцы начиная с 1913 года по 2019 годы.

ABSTRACT

In this article, 63 herbarium specimens of the genus *Gagea* Salisb. from the TASH collection were used as research material. Based on the data of field research and revision of herbarium materials on the genus collected in the territory of the Republic of Uzbekistan and stored in the herbarium collections of TASH and MW, for each of which characteristic habitats and all known locations in Uzbekistan are indicated, botanical descriptions and presents GIS maps for each species. In TASH presents samples from 1913 to 2019.

Ключевые слова: Узбекистан, *Gagea*, распространение, ГИС, ботанико-географическое районирование.
Keywords: Uzbekistan, *Gagea*, distribution, GIS, botanical and geographical zoning.

Введение

Республика Узбекистан расположена в Центральной Азии. Страна имеет богатую местную флору. Общая площадь суши составляет 447 000 квадратных километров. Территория относится к Туранской и Туркестанской (или среднеазиатской горной) провинциям Ирано-Туранского региона в Тетянском (Древнесредиземноморском) флористическом субконтиненте Голарктики [3; 10]. Этот регион является одним из крупнейших мировых центров разнообразия растений. Почти 85 % территории страны занимают пустыни, около 15 % занимают горы и предгорья.

Флора Узбекистана насчитывает более 4374 видов сосудистых растений, включая большое количество эндемичных, находящихся под угрозой исчезновения и глобально значимых видов [11; 10]. Флора Узбекистана все еще неполная, потому что в результате полевых исследований все еще находят новые виды для флоры страны.

Материалы и методы

Материалом для исследования послужили данные полевых экспедиций, проводившихся в 2011–2019 гг., и гербарные образцы представителей рода *Gagea* из коллекции Национального гербария Узбекистана (TASH).

Распределение видов в Узбекистане было проведено с помощью ботанико-географического анализа на основе разработанной схемы существующих гербарных образцов по фитогеографическим регионам страны [10]. Номенклатурная часть контрольного перечня включает принятые названия видов в соответствии с Conspectus Florae Asiae Mediae [7], базы данных списка растений [12]. Приписывание авторства таксонов – в соответствии с Authors of plants names [6] и с Международным индексом названий растений [8].

Результаты и обсуждение

Род *Gagea* был введен в науку в 1806 году. Название получил в честь английского ботаника-любителя Thomas Gage (Томаса Гейджа), 1781–1820, работавшего в Суффолке, Ирландии и Португалии (Комаров. Флора СССР. Т. 4. 1935). Значение слова *Gagea* – «гусиных лук». Исследователь А.А. Гроссгейм описал 14 видов во «Флоре СССР» (Гроссгейм, 1935), еще 64 вида и 18 внутривидовых таксонов в последние десятилетия выделены другими авторами. Из Средней Азии впервые был описан *G. stipitata* Merkl. (Bunge, 1854). В последней работе приводятся еще 16 гусиных луков, 10 из которых отождествлены с европейскими видами. Впоследствии все 10 были описаны как самостоятельные [9; 5]. Изучением рода в регионе занимались М.Г. Попов и Г.С. Чугаева (ими описаны и названы 10 таксонов). В работе, как и у А.И. Введенского, для региона приводятся 83 вида, хотя состав их несколько отличен. Большой вклад в познание рода внесен А.И. Введенским, опубликовавшим наиболее совершенную среди прочих обработку гусиных луков [1]. В 1941 году в Узбекистане А.И. Введенский насчитывает 26

видов рода *Gagea* Salisb., а современный неопубликованный конспект рода во флоре республики увеличился до более 100 видов.

В проекте «Систематика двудольных растений во флоре Узбекистана» ведется работа по созданию информационной базы о географическом распространении видов на территории Узбекистана.

1. *Gagea bergii* Litv. – Гусиный лук Берга

Место обитания: на песках

Фенология: цветет в апреле, плодоносит в мае

Ареал: Средняя Азия

Распространение в Узбекистане. Карта 1.

П-3 Кызылкумский округ. П-3-а Кызылкумский район (в песках по берегу Аму-Дарьи, 00.03.1913, Попов 603; окр. родн. Караг-ата, 20.04.1937, Бочанцев 32; р-н. Кенимехский, Аяк-агитминский стационар, 05.04.1938, Пугасова 97; 100; окр. станции Аяк-Агытма, 28.03.1953, Грингофф 27; Аяк-Агитма, 28.03–30.03.1953, Тюткина 85–86; Аяк-Агитма, 26.03.1964, Гранитов *sp.*; Таш-кудук, 09.04.1959, Панкратов *sp.*; окр. род. Бури-булак (между Баш-и Аякагытма), 29.03–03.04.1963, Пятаева 445); **П-3-б Кызылкумский останцовый район** (окр. Тамдов, к СВ, 08.04.1934, Муравлянский 97; Букан-тау, 25.03.1952, Запрометова *sp.*; р-н Тамды, в 14 км на ЮВ от кол. Баймен, 13.04.1976, Джавлиев, Перельгина *sp.*). **П-4 Бухарский округ. П-4-с Каршинско-Карнабчульский район** (Карнап, окр. село Чарагыл, 00.03.1938, Гомолицкий 22; р-н. Караул-Базар, 02.04.1929, Петров 51). **П-8 Устюртский округ. П-8-а Северо-Устюртский район** (Устюрт, 27.04.1966, Кайбагаров *sp.*). Все – в TASH фонде.

2. *Gagea brevistolonifera* Levichev – Гусиный лук короткостолонный

Место обитания: на скалах и каменистых склонах в верхнем поясе гор.

Фенология: цветет в конце июня – июле, плодоносит в июле

Ареал: Средняя Азия, Памиро-Алай, Тянь-Шань

Распространение в Узбекистане. Карта 2.

И-1 Западно-Тяньшанский округ. И-1-б Западно-Чаткальский район: Чаткальский хр. (берега р. Чимганки, 25.04.1929, Гомолицкий 31; большой Чимган, h = 2000 м, 15.06.1938, Введенский *sp.*; устье Зиндонская, 1550 м, 20.04.1979, неизвестен *sp.*). **И-2 Ферганский округ. И-2-а Южно-Чаткальский район:** Чаткальский хр. (Наманганский уезд, в дол. р. Падша-ата, 30.03.1926, Гомолицкий 38). Все – в TASH фонде.

3. *Gagea calantha* Levichev — Гусиный лук корзинковый

Место обитания: на предгорьях, нижних горных поясах и среднегорных поясах.

Фенология: цветет в конце марта – апреле, плодоносит в апреле.

Ареал: Тянь-Шань.

Распространение в Узбекистане. Карта 3.

И-1 Западно-Тяньшанский округ. И-1-а Угам-Пскемский район: Коржантауский хр. (между Ниязбек и Искандером, 10.04.1920, Попов 143; окр. Кан-сая, 26.03.1939, Азбукин *sp.*); **И-1-б Западно-Чаткальский район:** Чаткальский хр. (окр. Чимганской Ботанической станции, селение Ходжикент,

24.06.1929, Гомолицкий 8; Шавази-Хурт-сая, 12.04.1975, Красовская sn); I-1-d **Кураминский район**: Чаткальский хр. (р-н. Ахангаранский, окр. Аблык, р. Ангрен, 24.02.1944, Попова sn; басс.р. Ангрен, окр. село Аблык, 19.03.1944, Сумневич 6; 8; 20; басс. р. Ангрен, окр. село Аблык, близ село Кара-тау, 20.03.1944, Сумневич 42; 46; 50; 52; Кураминский хр. (между селом Ханабад и Тилляу, дол. р. Ангрен, 14.03.1928, Дмитриев sn; басс. верхнего течения р. Ангрен, окр. село Аблык, в р-н. сая Чушка-Булак, 23.03.1944, Сумневич 60; 61; 62; 63; 68; верховья реки Ангрен. Урташ-сай, 23.02.1963, Тайжанов, Пятаева 14); I-1-f **Приташкентский район** (Ташкентский уезд, басс. р. Келес, урочище Капланбек, h = 1500 м н.у.м., 02.04.1921, Аболин 7204; 7209; урочище Капланбек, h = 1500 м н.у.м., 09.04.1921, Аболин 7259; урочище Капланбек, 16.04.1921, Попов 376; Ташкентский уезд, Капланбек, 00.03.1921, Аболин sn; окр. Капланбека в районе города Конграк, 25.03.1927, Введенский sn; Капланбек, 03.04.1938, Введенский sn; р. Келес, близ Капланбека, 02.04.1983, Левичев sn). Все – в TASH фонде.

4. *Gagea delicatula* Vved. – Гусиный лук деликатный.

Место обитания: в верхних поясах гор.

Фенология: цветет в конце июля, плодоносит в августе.

Ареал: Средняя Азия, Памиро-Алай.

Распространение в Узбекистане. Карта 4.

I-5 **Кухистанский округ.** I-5-с **Ургутский район:** Зарафшанский хр. (на С склон к Зарафшанскому леднику, 16.07.1927, Дробов 206). I-6 **Западно-Гиссарский округ.** I-6-а **Кашкадарьинский район:** Гиссарский хр. (р. Яккабаг-дарья, окр. село Ташкуртан,

в урочище Турка у перевала Кизыл-газы, 21.06.1936, Бочанцев, Бутков 205). I-7 **Гиссаро-Дарвазский округ.** I-7-а **Сангардак-Тупалангский район:** Гиссарский хр. (гор Чульбаир, 01.07.1941, Попова 868; басс. р. Туполанг, окр. киш. Немона склоне горы, 04.04.1948, Чевренди 450). Все – в TASH фонде.

I-1 **Западно-Тяньшанский округ.** I-1-а **Угам-Пскемский район:** Угамский хр. (ущ. Испансай, 13.08.1953, Павлов 567; ущ. Бакраркак сай (долина Ойгаин) 3300 м, 08.08.1959, Павлов 28). Все – MW.

5. *Gagea guthnypoda* Vved. – Гусиный лук голоногий.

Место обитания: на мягких склонах в среднем и верхнем поясах гор.

Фенология: цветет в апреле – июне, плодоносит в мае – июле.

Ареал: Средняя Азия (Памиро-Алай).

Распространение в Узбекистане. Карта 5.

I-5 **Кухистанский округ.** I-5-с **Ургутский район:** Зарафшанский хр. (Сангиджуман, 25.05.1937, Файзиев sn). I-6 **Западно-Гиссарский округ.** I-6-а **Кашкадарьинский район:** Гиссарский хр. (верховья р. Оби-заранг, 20.05.1948, Бондаренко 637; басс. р. Каратаг-дарья, 07.06.1930, Кудряшев 362); I-6-с **Байсунский район** (Байсунские горы, хребет Кетмень-Чапты, h – 2200 м, 24.05.1980, неизвестен 308; Окр. киш. Гуматак. 2570 м н.у.м, 30.05.2019, Щёголова, Тургинов, Джаббаров sn). I-7 **Гиссаро-Дарвазский округ.** I-7-а **Сангардак-Тупалангский район:** Гиссарский хр. (басс. р. Сурхандарья, Горы Чульбаир, село Сина, 24.04.1928, Введенский 221).

Карта 1. Распространение вида *Gagea bergii* Litv. в Узбекистане

Карта 2. Распространение вида *Gagea brevistolonifera* Levichev в Узбекистане

**Карта 3. Распространение вида
Gagea calantha Levichev в Узбекистане**

**Карта 4. Распространение вида
Gagea delicatula Vved. в Узбекистане**

Карта 5. Распространение вида *Gagea gymnopoda* Vved. в Узбекистане

***Gagea bergii* Litv.** При распределении вида по ботанико-географическим районам Узбекистана мы видим широкое распространение в Туранской провинции. В TASH самый старый гербарий собран в марте 1913 года Поповым в Кызылкумском районе, самый новый гербарий собрали 13 апреля 1976 года Джавлиев, Перелыгина в Кызылкумском останцовом районе.

***Gagea brevistolnifera* Levichev** – вид распространен только в горносреднеазиатских провинциях. В TASH самый старый гербарий собран в 30 марта 1926 года Гомолишким в Южно-Чаткальском районе, самый новый гербарий собрали 20 апреля 1979 года в Западно-Чаткальском районе.

***Gagea calantha* Levichev** – широкое распространение в горносреднеазиатской провинции. В TASH самый старый гербарий собран 10 апреля 1920 года Поповым в Угам-Пскемском районе, самый новый гербарий собрал 2 апреля 1983 года Левичев в При-ташкентском районе.

***Gagea delicatula* Vved.** – широкое распространение в горносреднеазиатской провинции. В TASH самый старый гербарий собран 16 июля 1927 года Дробовым в Ургутском районе, самый новый гербарий собрал 8 августа 1959 года Павлов в Угам-Пскемском районе.

***Gagea gymnopoda* Vved.** – вид распространен только в горносреднеазиатской провинции. В TASH самый старый гербарий собран 24 апреля 1928 года Введенским в Сангардак-Тупалангском районе, самый новый гербарий собрали 30 мая 2019 года Щёголова, Тургинов, Джаббаров в Байсунском районе.

Заключение

В результате исследований, проведенных в Национальном гербарии Узбекистана, составляются флористические, географические, хронологические каталоги по семействам и категориям. Каталог содержит флористические, ареологические, хронологические данные и обеспечивает высокий коэффициент полезности научно-исследовательских работ, проводимых в Национальном гербарии Узбекистана. Наличие в фонде TASH гербарных образцов всех 4 видов *Gagea* Salisb. на территории Узбекистана обеспечивает то, что ботаника в дальнейшем служит уникальным научным объектом для научных работ, проводимых в области флоры, систематики, географии и экологии, одновременно повышает ее мировой престиж. Существуют гербарные образцы всех видов рода *Gagea*, которые встречаются во флоре Узбекистана, есть несколько образцов из 4 видов: *G. bergii* Litv., *G. brevistolnifera* Levichev, *G. delicatula* Vved., *G. gymnopoda* Vved. Проводятся целенаправленные полевые исследования, направленные на отбор гербарных образцов из этих видов, а также планируется обогащение их высококачественными гербарными образцами из различных ареалов и экологических пространств. В результате подготовки новых образцов гербария в ходе целенаправленных полевых исследований из редких видов можно в полной мере описать современные ареалы и экологические пространства данной категории.

Список литературы:

1. Введенский А.И. Флора Узбекистана. – Ташкент : Изд-во Узб. филиала Акад. наук СССР, 1941. – Т. I. – С. 421–426.
2. Комаров В.Л. Флора СССР. – Л. : Изд-во Академии наук СССР, 1935. – Т. IV. – 756 с.
3. Тахтаджян А.Л. Система магнолиофитов. – Л. : Наука, 1987. – 439 с.
4. Тожибоев К.Ш., Бешко Н.Ю., Попов В.А. Ботанико-географическое районирование Узбекистана // Ботанический журнал. – 2016. – № 10. – С. 1105–1132.
5. A pre- Miocene Irano- Turanian cradle: Origin and diversification of the species- rich monocot genus *Gagea* (Liliaceae) / A. Peterson, D. Harpke, J. Peterson, A. Harpke [et al.] // Ecology and Evolution. – 2019. – № 9. – P. 5870–5890.
6. Brummitt R.K., Powell C.E. Authors of plant names. – Kew : Royal botanic Gardens, 1992. – P. 732.
7. Conspectus florae mediae. Zygophyllaceae / ed. T.A. Adilov. – Taschkent : Edition academiae scientiarum UzSSR, 1983. – Vol. 7. – P. 38–39.
8. International Plant Names Index / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.ipni.org.
9. Levichev I.G. The morphology of *Gagea* Salisb. (Liliaceae) // I. Subterranean organs. Flora. – 1999. – № 194. – P. 379–392.
10. New records to the flora of Uzbekistan (Middle Asia) / K.S. Tojibaev, N.Y. Beshko, A.R. Batashov, F.I. Karimov [et al.] // Acta Musei Silesiae, Scientiae Naturales. – 2017. – № 66. – P. 35–40.
11. The Flora of Uzbekistan project / A.N. Sennikov, K.S. Tojibaev, F.O. Khassanov, N.Y. Beshko // Phytotaxa. – 2016. – № 282 (2). – P. 107–118.
12. The Plant List / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.theplantlist.org.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ**ФИЗИОЛОГИЯ****ВАЗОРЕЛАКСАНТНОЕ ДЕЙСТВИЕ АЛКАЛОИДОВ КОПСИНИН
И N4-ЙОД МЕТИЛАТ КОПСИНИНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ****Юнусов Лазизбек Содикович**

докторант кафедры Физиологии человека и безопасности жизнедеятельности
Андижанского Государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: lyunusov@bk.ru

Зайнобиддинов Анвар Эркинжонович

д-р биол. наук, зав. кафедры Физиологии человека и безопасности жизнедеятельности
Андижанского Государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: azaynobiddinov@bk.ru

Адилов Шахобиддин

PhD, ст. науч. сотр.
Института химии растительных веществ АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Халилов Эргаш Халилович

канд. биол. наук, доц. кафедры Физиологии человека и безопасности жизнедеятельности
Андижанского Государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: exalilov@bk.ru

Ахмедов Фазлиддин Юсупович

ст. преп. кафедры Физиологии человека и безопасности жизнедеятельности
Андижанского Государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: axmedovfazliddin@bk.ru

Муталипов Азизбек Абдуллажон угли

магистр кафедры Физиологии человека и безопасности жизнедеятельности
Андижанского Государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: azizbekabdullajonovich@mail.ru

**VAZORELAXANT EFFECT OF ALCALOIDS COPSININE
AND N4-IODIN METHYLATE COPSININE DEPENDING ON THEIR CHEMICAL STRUCTURE****Lazizbek S. Yunusov**

Doctoral student of the Department of Human Physiology and Life Safety
of Andijan State University,
Uzbekistan, Andijan

Anvar Er. Zainobiddinov

*Doctor of Biological Sciences,
Head of the Department of Human Physiology and Life Safety,
Andijan State University,
Uzbekistan, Andijan*

Adizov Shakhobiddin

*PhD, senior researcher
of the Institute of chemistry of the plant compounds AS of RUz,
Tashkent, Uzbekistan*

Ergash Kh. Khalilov

*PhD, docent of the Department of Human Physiology and Life Safety,
Andijan State University,
Uzbekistan, Andijan*

Fazliddin Y. Akhmedov

*Senior Lecturer, Department of Human Physiology and Life Safety,
Andijan State University,
Uzbekistan, Andijan*

Azizbek Abdullajon ugli Mutalipov

*Master of the Department of Human Physiology and Life Safety
Andijan State University,
Uzbekistan, Andijan*

АННОТАЦИЯ

В работе исследовано вазорелаксантное действие алкалоидов копсина и его производного N4-йодметилат копсина в зависимости от их химической структуры, выделенные из растения *Vinca erecta* на гладких мышцах препарата аорты крыс в изометрических условиях. Полученные результаты показали, что вазорелаксантное действие копсина и N4-йодметилат копсина зависит от их концентрации и химической структуры и связано с блокадой Ca^{2+} -L-канала, расположенного в плазмолемме гладкомышечных клеток сосудов.

ABSTRACT

The work investigated the vasorelaxant effect of copsin alkaloids and its derivative N4-iodomethylate copsin, depending on their chemical structure, isolated from the *Vinca erecta* plant on the smooth muscles of a rat aorta preparation under isometric conditions. The results obtained showed that the vasorelaxant effect of copsin and N4-iodomethylate of copsin depends on their concentration and chemical structure and is associated with the blockade of the Ca^{2+} + L-channel located in the plasmolemma of vascular smooth muscle cells.

Ключевые слова: алкалоид, копсинин, N4-йодметилат копсинин, сосуды, гладкие мышцы, Ca^{2+} -L-канал, адренорецептор, релаксант.

Keywords: alkaloid, copsinin, N4-iodomethylate copsinin, vessels, smooth muscles, Ca^{2+} + L-channel, adrenergic receptor, relaxant.

Введение

На сегодняшний день описано более 400 алкалоидов растительного происхождения. Классификация, синтез/биотрансформация и широкий спектр фармакологической активности алкалоидов были подробно изучены многими исследователями, и установлено, что одним из потенциальных источников алкалоидов является вид растений *Vinca erecta* [1]. *Vinca erecta* - это в основном горные виды и представляют собой двулетние или многолетние травянистые растения. В народной медицине растение

вида *Vinca erecta* используется как понижающее температуру тела, болеутоляющее, а также при лечении гастрита, тонзиллита, противовоспалительное, понижающее артериальное давление, заболевания печени, малярию, как стимулирующее средство [2].

Целью данного исследования было проанализировать вазорелаксантное действие алкалоидов копсина и его производного N4-йодметилат копсина, выделенного из растений вида *Vinca erecta*, на изометрическую сократительную активность гладких мышц аорты крысы (рис. 1).

Vinca erecta **Рисунок 1. Структурная формула алкалоидов копсина (А) и N4-йодметилат копсина (В) [1]**

Материалы и методы. Приготовление препарата аорты проводилось по стандартной методике.

Эксперименты проводились на здоровых белых песпородистых крысах (150–200 гр.), которых содержали в стандартных условиях корма и воды. После анестезии животных хирургически изолировали и разрезали на кольцевые сегменты ($l = 2\text{--}4\text{ мм}$; $\phi = 1\text{--}2\text{ мм}$) препарат аорты. В экспериментах использовался физиологический раствор Кребса-Ксензлеита следующего химического состава (в мМ): (мМ): NaCl - 120,4; KCl - 5; NaHCO_3 - 15,5; NaH_2PO_4 - 1,2; MgCl_2 - 1,2; CaCl_2 - 2,5; $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ - 11,5 ($rN = 7,4$) [3]. Солевой раствор аэрировали карбогеном ($\text{O}_2\text{--}95\%$ и $\text{CO}_2\text{--}5\%$), а постоянную температуры ($t = +37 \pm 0,5^\circ \text{C}$) поддерживали с помощью ультратермостата (U-8; Болгария). Сократительную активность аортального сосудистого препарата регистрировали в изометрических условиях с помощью датчика мощности FT-03 (Grass Instrument Co., США), устройства усиления сигнала (Grass Instrument, США) на Endym 621.02 (Чехия) стандартным методом (механография).

В экспериментах использовали реагенты гидрохлорид верапамила [4,5] (Sigma-Aldrich, Германия), NaHCO_3 , CaCl_2 , MgSO_4 , глюкоза, NaCl, KSI, NaH_2PO_4 (Россия). Влияние исследуемых алкалоидов на Ca^{2+} -канал оценивали по амплитуде силы сокращения,

создаваемой с помощью KCl (50 мМ) [6, 3]. Влияние алкалоидов, изученных в экспериментах, на активность резервного Ca^{2+} -канала (SOCC) / рецептор-зависимых Ca^{2+} -каналов (ROCC - рецептор-оперативные Ca^{2+} -каналы) оценивалась согласно [7]. Результаты, полученные были статистически обработаны с использованием специального программного пакета OriginPro с. 8.5 SR1 (EULA, Northampton, MA 01060–4401, США) [8]. Результаты представлены в виде $M \pm m$ результатов экспериментов, выполненных при n повторениях, где M - среднее арифметическое, а m - значение стандартной ошибки. Также результаты эксперимента рассчитывались на основе t -критерия Стьюдента уровня статистической достоверности значений между группами и оценивались как статистически достоверные при значениях $\ll 0,05$, $r < 0,01$.

Первоначально препарат аорты крысы инкубировали при напряжении 1 г ($9,8 \sim 10\text{ мН}$) в течение $\sim 45\text{--}60$ мин до регистрации нормальной электромеханической активности. На следующем рисунке показана блок-схема экспериментального устройства, предназначенного для регистрации сократительной активности препаратов для аорты крысы (рисунок 2).

В данном случае А - это испытательный прибор, в специальный контейнер объемом 5 мл (1) помещается физиологический раствор (2), а постоянная температуры физиологического раствора обеспечивается с помощью термостата (3). Также раствор оборудованный смесью газов, содержащей 5% - CO_2 и 95% - O_2 ; (5), устройство для измерения механической активности (4) подключено к устройству Endim 621.02 (7) через усилитель сигнала (6). В - это отдельный препарат гладких мышц аорты (8), прикрепленный к неподвижному крючку (9), а другой - к крючку механотрона (10).

Рисунок 2. Общая схема устройства для регистрации сократительной активности гладких мышц сосудов аорты крысы в изометрических условиях [9]

Результаты и их обсуждение. Эксперименты показали, что алкалоиды копсин (50–300 мкМ) и N4-йодметилат копсин (5–30 мкМ) оказывают значительное вазорелаксантное действие на изометрическую сократительную активность (*in vitro*) препарата аорты крысы за счет KCl (50 мМ). В частности, было обнаружено, что копсин снижает силу сокращения при концентрации 50 мкМ на $6,1 \pm 3,1\%$ по сравнению

с контролем и при максимальной концентрации 300 мкМ на $62,2 \pm 4,9\%$ ($n = 4-6$). Также было обнаружено, что N4-метилат йода снижает силу сокращения на $34,5 \pm 4,7\%$ при концентрации 5 мкМ по сравнению с контролем и на $83,2 \pm 3,2\%$ при максимальной концентрации 30 мкМ. Значения копсина и N4-йодметилат копсина (EC_{50}) составили 178,8 мкМ и 8,7 мкМ, соответственно (рис. 3 А и В).

По оси ординат сила сокращения аорты принята за 100% силы сокращения, вызванной 50 мМ KCl. По оси абсцисс - концентрация алкалоидов в мкМ. Индекс достоверности во всех случаях (* - $r < 0,05$; ** $r < 0,01$; $n = 4-6$).

Рисунок 3. Зависимые от концентрации вазорелаксантное действие алкалоидов копсина (А) и N4-йодметилат копсина (В) на препарате аорты с использованием KCl (50 мМ)

В экспериментах оценивалось участие потенциал-зависимых Ca^{2+} -каналов L-типа в обеспечении расслабляющего эффекта алкалоидов копсина и N4-йодметилат копсина, а также изучалось их влияние на восстановление препаратов аорты, вызванное кумулятивным добавлением CaCl_2 в бескальциевую среду с 50 мМ KCl. В этих экспериментах увеличение концентрации CaCl_2 (0–2,5 мМ) в среде инкубации привело к постепенному увеличению силы сокращения аорты в результате введения ионов Ca^{2+} через Ca^{2+} -каналы L-типа (рис. 4 А). Присутствие алкалоидов, изученных в среде инкубации, значительно снижает развитие сил сокращения в ответ на увеличение CaCl_2 (рис. 4 А). Эти результаты предполагают, что релаксанта́ный эффект исследуемых алкалоидов может быть связан с уменьшением

количества $[\text{Ca}^{2+}]_i$ на входе Ca^{2+} -каналов L-типа и снижением активности этого сокращения.

Чтобы дополнительно прояснить участие Ca^{2+} -каналов L-типа в обеспечении расслабляющего действия алкалоидов копсина и N4-йодметилат копсина, их действие было изучено в присутствии верапамила, специфического блокатора этого канала. В этом эксперименте было замечено, что в присутствии верапамила $\text{EC}_{50} = 0,1$ мкМ их релаксанта́ный эффект снижался. В этом случае сила восстановления копсина ($\text{EC}_{50} = 178,8$ мкМ) и N4-йодметилата ($\text{EC}_{50} = 8,7$ мкМ) была дополнительно увеличена до $4,6 \pm 3,4\%$ ($54,6 \pm 4,2\%$ по сравнению с контролем.) и ослабление до $8,3 \pm 3,1\%$ ($58,3 \pm 4,8\%$ относительно контроля) (рис. 4 В).

По оси ординат сила сокращения аорты принимается равной 100% силы сокращения, вызываемой 50 мМ KCl. По оси абсцисс - концентрация CaCl_2 . Расслабляющий эффект копсина и N4-йодметилат копсина на сокращение мышц, вызванное 50 мМ KCl в присутствии В-верапамила (0,1 мкМ) (достоверность во всех случаях * - $r < 0,05$; ** $r < 0,01$; $n = 4-6$).

Рисунок 4. Релаксанта́ный эффект алкалоидов копсина и N4-йодметилат копсина зависит от концентрации $[\text{Ca}^{2+}]$ и состояния потенциально-зависимых Ca^{2+} -каналов L-типа. Влияние копсина и N4-йодметилатного копсина на сокращение аорты крысы, вызванное кумулятивным добавлением CaCl_2 к растворам A-Krebs.

На основании полученных результатов можно сказать, что блокада L- Ca^{2+} -каналов лежит в основе релаксанта́ного действия алкалоидов копсина и N4-йодметилат копсина. Однако, хотя верапамил может частично сохранять расслабляющий эффект алкалоидов, изученных в существующих условиях, могли быть активированы другие механизмы, включая блокаду L- Ca^{2+} -каналов и снижение транспорта ионов Ca^{2+} в гладкомышечных клетках.

Помимо потенциально зависимых Ca^{2+} -каналов, Ca^{2+} -каналы, контролируемые рецепторами, также играют важную роль в регуляции гомеостаза Ca^{2+} в гладкомышечных клетках [6]. Чтобы оценить влияние алкалоидов, изученных в последующих экспериментах на Ca^{2+} -каналы, контролируемые рецепторами,

сокращение мышц аорты, вызванное фенилэфрином (ФЕ), агонистом $\alpha 1$ -адренорецепторов, в основном обеспечивается поступающими ионами Ca^{2+} через Ca^{2+} -каналы, контролируемые рецепторами [10].

В наших экспериментах изучалось влияние алкалоидов на силу сокращения аорты, индуцированную ФЕ, в присутствии блокатора Ca^{2+} -каналов L-типа - верапамила. В этих условиях сокращение мышц, вызванное ФЕ, было на $13,7 \pm 2,8\%$ ниже, чем при отсутствии верапамила. В этих условиях алкалоиды копсин (200 мкМ) и N4-йодметилат копсин (50 мкМ) снижали сокращение аорты, вызванное ФЕ, максимум до $77,4 \pm 5,1\%$ и $60,2 \pm 4,3\%$, соответственно, по сравнению с контролем (рис. 5 А). и Б).

Дозозависимые эффекты копсинина и N4-йодметилата копсинина на сокращение аорты крысы, вызванное 1 мкМ ФЕ. По оси ординат сила сокращения аорты получается как 100% от силы сокращения аорты, называемой с использованием 1 мкМ ФЕ. По оси абсцисс - концентрация алкалоидов. (индекс надежности во всех случаях * - $r < 0,05$; ** $r < 0,01$; $n = 4-6$).

Рисунок 5. Влияние алкалоидов копсина (А) и N4-йодметилата копсина (В) на фенилэфрин-индуцированное сокращение аорты крысы

В этих экспериментах значения EC_{50} копсина и N4-йодметилат копсина составляли 68,1 мкМ и 33,5 мкМ соответственно. Полученные результаты позволяют предположить, что наблюдаемый эффект исследуемых алкалоидов может быть предсказан путем блокады рецепторно-контролируемых Ca^{2+} -каналов. Влияние исследуемых алкалоидов на Ca^{2+} -каналы, контролируемые рецепторами, можно

объяснить дополнительными экспериментами с блокаторм α -адренорецепторов фентоламином (ФА). В наших экспериментах было обнаружено, что релаксационный эффект алкалоидов копсина (200 мкМ) и N4-йодметилат копсина (50 мкМ) снижает эффект ФЕ на $51,6 \pm 5,3$ и $45,4 \pm 4,5$ в присутствии 10 мкМ фентоламина (6- картина).

По оси ординат - сила сокращения аорты была получена с использованием 100 мкМ ФЕ как 100% силы сокращения аорты. (индекс надежности во всех случаях * - $r < 0,05$; ** $r < 0,01$; $n = 4-6$).

Рисунок 6. Влияние фентоламина (10 мкМ) на релаксационный эффект копсина алкалоидов и метилата N4-йода

Эти результаты предполагают, что релаксационный эффект исследованных алкалоидов может быть связан с блокадой Ca^{2+} -каналов, контролируемой рецепторами.

Выводы. Алкалоиды - копсин и его производное N4-йодметилат копсин оказывает расслабляющее

действие, эффективно снимает предварительно индуцированное сокращение аорты крысы с помощью гиперкальциемического раствора и фенилэфрина.

На основании анализа литературы и результатов экспериментов, сосудорасширяющее действие алкалоидов копсина и N4-йодметилат копсина, выделенных из растений вида *Vinca erecta*, на изометрическую

сократительную активность лекарственного средства для сосудов аорты крысы *in vitro* может быть в основном связано с блокадой Ca^{2+} -канала L-типа.

Продукт взаимодействия метилиодида (CH_3I) с копсином растительного происхождения приводит к значительному увеличению релаксантной активности копсина метилата N4-йода.

Научные/экспериментальные результаты, полученные в этом исследовании, могут быть использованы в качестве теоретической основы для разработки антигипертензивных фармакологических препаратов на основе дитерпеноидных алкалоидов.

Список литературы:

1. Adizov Sh.M., Tashkhodzhaev., Pratik P., Upadhyay P.Kh., Yuldashev M., Mirzaeva M. Alkyl- and Acyl-Derivatives of Copsinine and Pseudocopsinine and Their Crystal Structures // *Chemistry of Natural Compounds*. – 2018. – V.54. – P. 147-152.
2. Sadritdinov F.S., Kurmukov A.G. The Pharmacology of the Plant Alkaloids and Their Use in Medicine // Tashkent – 1980. – P. 47.
3. Kim B., Jo C., Choi H.-Y., Lee K. Vasorelaxant and hypotensive effects of cheonwangbosimdan in SD and SHR rats // *Hindawi Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*. – 2018. – V.2018. – P. 1–8.
4. Ozaki H., Ohyama T., Sato K., Karaki H. Ca^{2+} -Dependent and independent mechanisms of sustained contraction in vascular smooth muscle of rat aorta // *Japan J. Pharmacol.* – 1990. – V. 52(510). – P. 509–512.
5. Martinsen A., Baccelli C., Navarro I., Abad A., Quetin-Leclerc J., Morel N. Vascular activity of a natural diterpene isolated from *Croton zambesicus* and of a structurally similar synthetic trachylobane // *Vascular Pharmacology*. – 2010. – V.52. – P. 63–69.
6. Cherkaoui-Tangi K., Israili Z.H., Lyoussi B. Vasorelaxant effect of essential oil isolated from *Nigella sativa* L. seeds in rat aorta: Proposed mechanism // *Pak. J. Pharm. Sci.* – 2016. – V.29(1). – P. 1–8.
7. Hoe S.-Z., Lee C.-N., Mok S.-L., Kamaruddin M.Y., Lam S.-K. *Gynura procumbens* Merr. decreases blood pressure in rats by vasodilatation via inhibition of calcium channels // *Clinics*. – 2011. – V.66(1). – P. 143–150.
8. Лакин Г.Ф. Биометрия // Москва. – Изд – во «Высшая школа». – 1990. – С. 23–284.
9. Vandier C., Le Guennec J.Y., Bedfer G. What are the signaling pathways used by norepinephrine to contract the artery? A demonstration using guinea pig aortic ring segments // *Adv. Physiol. Educ.* – 2002. – V.26. – P. 195–203.
10. Karaki H., Ozaki H., Hori M. et al. Calcium movements, distribution, and functions in smooth muscle // *Pharmacological Reviews*. – 1997. – V.49(2). – P. 158–229.

**ИЗМЕНЕНИЯ АКТИВНОСТИ НАДН ОКСИДАЗЫ И ВЫХОДА ЦИТОХРОМА C
ИЗ ВНУТРЕННЕЙ МЕМБРАНЫ МИТОХОНДРИЙ ПРИ АВТООКИСЛЕНИИ
И ПЕРЕКИСНОМ ОКИСЛЕНИИ ЛИПИДОВ ПРИ ИШЕМИИ**

Ахмедова Саидахон Эргашали кизи

базовый докторант,
Национальный Университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Джаббарова Гулчехра Мухамед-Каримовна

доцент, Национальный Университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Мирзакулов Собитжон Олтинович

PhD, Национальный Университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Абдуллаева Гулбахор Толибжоновна

ст. науч. сотр. института Биофизики и биохимии
при Национальном Университете Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Анварова Гулшода Анвар кизи

магистрант,
Национальный Университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: PhD.mr.Urinov@mail.ru

**CHANGES IN THE ACTIVITY OF NAD H OXIDASE, AND RELEASE OF CYTOCHROME C
FROM THE INNER MITOCHONDRIAL MEMBRANE WHEN OXIDATION
AND PEROXIDE OXIDATION OF LIPIDS DURING ISCHEMIA**

Saidakhon Akhmedova

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

Gulchehra Djabbarova

Assistant professor,
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent

Sobitjon Mirzakulov

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

Gulbahor Abdullaeva

Senior Researcher at the Institute of Biophysics and Biochemistry
at the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent

Gulshoda Anvarova

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

АННОТАЦИЯ

В данной статье описан эксперимент, который был проведен в митохондриях, выделенных из печени крысы, инкубированных в условиях ишемии при 36,7 ° C (аутоокисление). В результате образовывался малоновый диальдегид, и этот процесс ускорялся по мере продолжения эксперимента. Образование малонового диальдегида резко ускоряется в процессе инкубации при добавлении в митохондрии активатора перекисного окисления.

ABSTRACT

In this article, an experiment was carried out in mitochondria isolated from rat liver, incubated under ischemic conditions at 36.7°C (autooxidation), malondialdehyde was formed, and this process accelerated as the experiment continued. The formation of malondialdehyde is sharply accelerated during incubation when a peroxidation activator is added to the mitochondria.

Ключевые слова: митохондрия, печень, крыс, ишемия, аутоокисление, малоновый диальдегид.

Keywords: mitochondria, liver, rats, ischemia, autooxidation, malondialdehyde.

После получения результатов исследований о важной роли цитохрома *c* в процессах апоптоза и некроза интерес к изучению данной проблемы возрастает [1, 2]. По мнению некоторых исследователей, одним из факторов, вызывающих апоптоз, является выброс цитохрома *c* и других индукторов из внутренней мембраны в результате разрыва внешней мембраны из-за чрезмерного набухания митохондрий [3, 4, 5]. Однако в других исследованиях [6] указывается на то, что выход цитохрома *c* осуществляется также из интактных митохондрий. Деструкция митохондрий приводит к высвобождению цитохрома *c* из внутренней мембраны через митохондриальные «поры», что приводит к разрушению клеток [7, 8]. Цитохром *c* сигнализирует о начале апоптоза, который часто сопровождается появлением различных патологических состояний.

Мишенью для активной формы кислорода является повреждение участка ДНК митохондрий [9, 10]. Повреждение митохондриальной ДНК [11] инициирует «митохондриальные заболевания».

Однако до настоящего времени не проводился сравнительный анализ активности НАДН – оксидазы в изолированных митохондриях, которые были инкубированы с добавлением или без добавления активатора перекисного окисления липидов в условиях ишемии.

Цель исследования. В процессе инкубации митохондрий, выделенных из печени при базальной температуре (36,7°C) исследовать изменения липидного обмена в условиях аутоокисления и перекисного окисления липидов.

Материалы и методы исследования. Митохондрии из печени крыс были выделены при помощи дифференциального центрифугирования [12] с некоторыми модификациями [13] с использованием 0,25 М сахарозы, 10 мМ трис-НСl – буфера, pH 7,4, 2 мМ ЭДТА. Затем изолированные митохондрии дважды промывали и очищали в среде для выделения без ЭДТА. Изолированные митохондрии были разделены на две группы: первая группа – в качестве контроля, а к митохондриям второй группы добавили активатор перекисного окисления липидов.

Затем митохондрии инкубировали при 36,7°C при постоянном перемешивании в течение 15 мин. Результаты, полученные до инкубации и во время инкубационного периода, сравнивали и анализировали.

Аскорбат – зависимую скорость перекисного окисления липидов определяли микрометодом, предложенным Ю.А. Владимировым и А.И. Арчаковым по тиобарбитуровой кислоте [14].

Интактные митохондрии дают возможность изучить, прежде всего, интенсивность процесса дыхания и окислительного фосфорилирования, которая в той или иной степени зависит от активности ферментов дыхательной цепи митохондрий. Однако интактные митохондрии не позволяют судить о полной активности этих ферментов, так как это связано с тем, что с одной стороны существует система окислительного фосфорилирования митохондрий, с другой – ограниченный доступ окисляющих субстратов к активному центру ферментов.

Учитывая это мы использовали единожды, замороженные-и размороженные митохондрии для изучения активности митохондриальных оксидаз [15]. Влияние флавоноидов на активность оксидазных систем дыхательной цепи митохондрий определяли полярографическим методом. Известно, что митохондрии печени имеют две системы окисления – внутренний путь фосфорилирования при окислении субстратов и сукцината НАД и внешний путь свободного окисления при добавлении НАДН. Начальным звеном дыхательной цепи этого пути является НАДН₂ – цитохром B₅ – редуктаза.

Один из этих путей окисления (внутренний путь) тормозится ротеноном. Среда измерения: pH 7,4, 0,05 – М трис – HCl, 0,005 М гистидин и 0,66 М сахараза.

Активность ротенон – чувствительной НАДН – оксидазы была определена в объеме 1 мл ячейки в 3 мкМ НАДН₂. Активность НАДН – оксидазы также определялась в присутствии 2 мкг ротенона. По активности суммарной НАДН – оксидазы рассчитывалась активность НАДН оксидаз, которые воспринимают и не воспринимают ротенон [15]. Активность оксидаз выражали в нанogramмах атома кислорода, потребленного за 1 минуту из расчета 1 мг митохондриального белка при 25°C. Реакцию инициировали добавлением митохондрий к среде измерения в клетке. Количество белка в митохондриях определяли по методу Lowry et al. [16].

Результаты и их обсуждение. Результаты по изучению влияния аутоокисления и перекисного окисления липидов на малоновый диальдегид в митохондриях в условиях ишемии представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Изменение образования малонового диальдегида в митохондриях при аутоокислении и перекисном окислении липидов при ишемии ($M \pm m$, $n = 10-12$)

Показатель	Время, минуты	Скорость реакции перекисного окисления липидов, нМ малонового диальдегида / мг мин белка			
		АО	%	ЛПО	%
Малоновый диальдегид	0	0,060±0,01	100	0,060±0,01	100
	3	0,062±0,01	104	0,075±0,02	124,9
	6	0,065±0,02	109	0,085±0,04	142,0
	9	0,067±0,02	112	0,010±0,06	166,4
	15	0,069±0,03	115	0,110±0,08**	183,3

Примечание. Различия в надежности здесь и в других таблицах: * $R < 0,05$; ** $R < 0,02$; *** $R < 0,01$; **** $R < 0,001$. АО – аутоокисление, ЛПО – перекисное окисление липидов. Перекисное окисление липидов в митохондриях измеряли, добавляя 20 мкМ $FeSO_4 + 0,2$ аскорбата. Накопление малонового диальдегида измеряли при оптической плотности 532 нм, KCl – 115 мМ, NaH_2PO_4 – 1 мМ, трис-HCl – 5 мМ (рН 7,4) в среде измерения и температуре 36,7 °C.

Если при инкубации аутоокисленных митохондрий в течение 3 и 6 мин не наблюдалось изменений в образовании малонового диальдегида, то в течении 9 и 15 мин этот показатель увеличивался на 12,0 и 15% соответственно. При измерении путем добавления активатора перекисного окисления липидов в митохондриях количество малонового диальдегида через 3 и 6 минут увеличивалось на 29,9 и 42,0% соответственно. Продолжение эксперимента значительно ускорило увеличение количества малонового диальдегида. Если за 9 минут этот показатель увеличился на 66,4%, то за 15 минут увеличился на 83,3%.

Таким образом, при ишемии, перекисное окисление липидов в митохондриях происходит за счет аутоокисления и находится в прямой зависимости от продолжительности ишемии, однако при добавлении

активатора перекисного окисления липидов этот процесс резко усиливается.

Митохондрии печени имеют две системы системного окисления – субстраты, которые фосфорилируются и окисляются сукцинатом и НАД во внутренней дыхательной цепи, а после добавления НАД происходит внешнее свободное окисление, которое проходит через $НАДН_2$ – цитохром B_5 – редуктазу [17] (рис.1). Внутренний путь в дыхательной цепи ингибируется ротеноном. Внешний путь окисления НАД чувствителен к цитохромоксидазой флавин – 5 - цитохром B_5 только тогда, когда цитохром c , расположенный на внешней поверхности внутренней митохондриальной мембраны, выходит из мембраны в мембранное пространство, и ротенон не оказывает влияния на этот путь.

1 – окисление НАДН CoQ под действием фермента НАДН – CoQ-редуктазы и одновременное образование супероксида (O_2^-); 2 – окисление восстановленного цитохрома c , катализируемое $CoQH_2$ – цитохром s – редуктазой, и одновременное образование супероксида (O_2^-) из O_2 ; 3 – окисление восстановленного цитохрома c кислородом под действием цитохромоксидазы; 4 – повторное окисление супероксида (O_2^-) до O_2 за счет утечки цитохрома между митохондриальными мембранами; 5 – превращение O_2^- в H_2O_2 катализом супероксиддисмутазы; 6 – превращение H_2O_2 в H_2O и в O_2 под действием каталазы; 7 – превращение восстановленного глутатиона до окисленного глутатиона под действием глутатионпероксидазы при участии H_2O_2 [17].

Рисунок 1. Дыхательная цепь (митохондрии) и антиоксидантные системы митохондрий

Результаты, полученные по изучению высвобождения цитохрома *c* из внутренней мембраны митохондрий при аутоокислении и перекисном окислении липидов при ишемии представлены в таблице 2.

Если окисление ротенон-чувствительной НАД.Н-оксидазы (внутреннее дыхание) увеличивалось на 7,9% и 29,5% соответственно при инкубации митохондрий в условиях аутоокисления в течение 3 и 6 мин, и было равно контрольному значению, то через 9 мин и 15 мин этот показатель снизился на 31,1% по сравнению с контролем. Активность ротенон нечувствительной НАД.Н-оксидазы (внешнее дыхание), напротив, практически не изменяется спустя 3 минуты инкубации, а затем постепенно увеличивается. Если инкубация на 6 минуте увеличивается на 18,4%, то 9 и 15 минут она увеличивается на 35,5 и 43,0%

соответственно. Активность ротенон-чувствительной НАД.Н-оксидазы увеличивается на 26,5% через 3 мин при инкубации с добавлением активатора липидов, через 6 мин по сравнению с предыдущим временем, увеличивалась на 14,8% относительно контроля. Напротив, на 9-й минуте эксперимента этот показатель снизился на 12,1% по сравнению с контролем, а на 15-й минуте – на 56,6%. При инкубации с добавлением к митохондриям активатора перекисного окисления липидов активность НАД.Н-оксидазы, нечувствительной к ротенону, начинала увеличиваться с начала инкубации и соответственно ускорялась по мере продолжения эксперимента. Если на 3-й минуте эксперимента она увеличилась на 18,9%, то на 6, 9 и 15 минутах – на 32,8; 52,9 и 68,7% соответственно.

Таблица 2.

Изменения активности ротенон-чувствительной и ротенон – нечувствительной НАД.Н-оксидаз при аутоокислении и перекисном окислении липидов при ишемии ($M \pm m$; $n = 10-12$)

Показатели	Время, минуты	Скорость дыхания, нанogramм атом кислород/мин мг белка			
		АО	%	ЛПО	%
Ротенон чувствительная НАД.Н – оксидаза	0	51,61±5,12	100	51,61±5,12	100
	3	55,69±5,18	107,9	65,28±5,08	126,5
	6	66,83±5,79	129,5	59,25±4,52****	114,8
	9	49,80±6,66****	96,5	45,36±5,32****	87,9
	15	30,40±5,30****	68,9	22,40±3,60****	43,4
Ротенон не чувствительная НАД.Н – оксидаза	0	5,14±0,38	100	5,14±0,38	100
	3	5,37±0,33	104,5	6,11±0,37	118,9
	6	6,08±0,33	118,4	6,82±0,45	132,8
	9	6,96±0,39****	135,5	7,86±0,40****	152,9
	15	7,35±0,50****	143,0	8,67±0,37****	168,7

Рисунок 2. Открытие «пор» (дыр) во внутренней мембране митохондрий под действием активной формы кислорода (АФК) приводит к набуханию митохондриального матрикса, разрыву внешней мембраны митохондрий, выходу цитохрома *c* и других проапоптотических белков через мембрану. Синие точки – это низкомолекулярные вещества в пространстве между мембранами, когда матрикс и поры закрыты [17]

Таким образом, при инкубации митохондрий при ишемии (автоокисление), активность ротенон-чувствительной НАД.Н – оксидазы начинает медленно увеличиваться через 3 минуты эксперимента, достигая максимального значения к 6 минуте, а спустя 9 минут приближается к контрольным показателям и, снижается через 15 минут, в то время как активность ротенон – нечувствительной НАД.Н – оксидазы наоборот, начинает медленно увеличиваться, и этот процесс ускоряется по мере продолжения эксперимента.

При инкубации с добавлением активатора перекисного окисления липидов митохондрий пик активности НАД.Н – оксидазы достигается в течение 3 минут, а затем постепенно начинает уменьшаться. В то же время активность ротенон-нечувствительной НАД.Н – оксидазы, увеличивается с начала инкубации и соответственно ускоряется по мере продолжения эксперимента. Анализируя полученные результаты, можно заключить, что выброс цитохрома c из внутренней мембраны митохондрий в интерстициальное пространство при аутоокислении в условиях ишемии сначала практически не наблюдается, но при продолжении инкубации этот процесс начинает усиливаться,

значит этот процесс значительно усиливается при инкубации с добавлением активатора перекисного окисления.

Выводы:

1. Когда митохондрии, выделенные из печени крыс, инкубировали в условиях ишемии при 36,7°C (аутоокисление), образовывался малоновый диальдегид, и этот процесс ускорялся по мере продолжения эксперимента. Образование малонового диальдегида резко ускоряется при инкубации при добавлении в митохондрии активатора перекисного окисления.

2. При аутоокислении активность ротенон чувствительной НАД.Н– оксидазы в митохондриях снижается, активность ротенон – нечувствительной НАД.Н– оксидазы увеличивается за счет высвобождения цитохрома c из внутренней мембраны, а при перекисном окислении липидов эти изменения ускоряются.

3. При различных стрессовых состояниях и патологиях высвобождение цитохрома c из внутренних мембран митохондрий клеток организма аналогично высвобождению цитохрома c при ишемии в изолированных митохондриях.

Список литературы:

1. Бодрова М.Э., Дедухова В.И., Мохова Е.Н. Генерация трансмембранного электрического потенциала при окислении НАД.Н по внешнему пути и разобщающее действие жирных кислот после кратковременного открытия Ca^{2+} – зависимой циклопорин А – чувствительной поры в митохондриях печени. // Биохимия, 2000. – Т. 65. – вып. 4. – С. 562-569.
2. Галитовский В.Е., Гогвадзе В.Г. Исследование Ca^{2+} аккумулялирующей способности митохондрий тимоцитов при апоптозе. // Биохимия, – 2001, – Т.66, - вып.6, С. 775-779.
3. Фильченков А.А., Абраменко И.В. Апоптоз в патогенезе заболеваний человека. – Киев: ДНА, 2001. – 120 с.
4. Фильченков А.А., Залесский В.Н. Апоптоз кортикальных нейронов при развитии ишемических инсультов // Нейрофизиология. – 2002. – Т. 34, №6. – С. 468-484.
5. Самуилов В.Д., Олескин А.В., Лагунов Е.М. Программируемая клеточная смерть // Биохимия. – 2000. – Т. 65, Вып. 8. – С. 1029-1046.
6. Skulachev V.P. Cytochrome c in the apoptotic and antioxidant cascades // FEBS Letters, 1998. – Vol. 423. – № 3, – Pp. 275-280.
7. Yang J., Liu X., Bhalla K., Kim C.N., Ibrado A.M., Cai J., et al. Prevention of apoptosis by Bcl-2: Release of cytochrome c from mitochondria blocked. // Science, – 1997. – V. 275. – N.5303, – Pp. 1129-1132.
8. Green D.R., Reed J.C. Mitochondria and apoptosis. // Science, – 1998. – V. 281. – № 5381, Pp. 1309-1312.
9. Allen R.G., Tresini M. Oxidative stress and gene regulation. // Free Radic Biol Med., 2000, v. 28, № 3, Pp. 463-499.
10. Турпаев К.Т. Активные формы кислорода и регуляция экспрессии генов. // Биохимия, 2002, т. 67, № 3, С. 281-292.
11. Alam T.I., Kanki T. et al. Human mitochondrial DNA is packaged with TFAM // Nucleic Acids Res., 2003. V. 31, Pp. 1640-1645.
12. Schneider W.C., Hogeboom G.N. Cytochemical studies of mammalian tissues the isolation of cell components by differential centrifugation. // Cancer. Res. – 1951. – V. 19. – Pp. 1 – 22.
13. Алматов К.Т., Юсупова У.Р., Абдуллаев Г.Р. ва бошқалар. Организмининг нафас олиши ва энергия хосил қилишини аниқлаш. Тошкент. - 2013. – Б. 103.
14. Владимиров Ю.А., Арчаков А.И. Перекисная окисление липидов в биологических мембранах// – Москва: Наука. 1972. – С. 214.
15. Алматов К.Т. Механизмы развития повреждений мембран митохондрий и роль липолитической системы: дис. докт. биол. наук, Ташкент, – 1990. – 390 с.
16. Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J. Protein measurement with the Folin phenol reagent// J. Biol. Chem., – 1951. – V. 193. – № 1. – Pp. 265 – 274.
17. Скулачев В.П. Явления запрограммированной смерти. Митохондрии, клетки и органы: Роль активных форм кислорода // Соросовский Образовательный Журнал. – 2001, – Т. 7, – №6, – С. 4-10.

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ****ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ИНДИГО
И ЕГО АНИОНОВ МЕТОДОМ DFT****Эшчанова Азиза Карриевна**

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

Сманова Зулайхо Асаналиевна

профессор химического факультета
Национального университета Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУ
E-mail: smanova.chem@mail.ru

Ешимбетов Алишер Гулумбаевич

канд. хим. наук, ст. науч. сотр.,
Национальный университет Узбекистана,
Институт биоорганической химии,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: elialisher@yahoo.com

Султанов Асон Айтмурадович

ст. преп.,
Каракалпакский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Нукус
E-mail: ason.sultanov.65@mail.ru

Машарипова Айша Комиловна

преподаватель университета,
Ургенчский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Ургенч

Каримова Роза Бахтияровна

стажёр преподаватель,
Ургенчский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Ургенч

**STUDY OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF INDIGO
AND ITS ANIONS DFT METHOD****Aziza K. Eshchanova**

doctoral student
of the Khorezm Academy of Mamun,
Uzbekistan, Khiva

Zulaykho Smanova

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

Alisher G. Eshimbetov*Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher
National University of Uzbekistan, Institute of Bioorganic Chemistry,
Uzbekistan, Tashkent***Ason Ayt. Sultanov***senior lecturer of the university Karakalpak State University,
Uzbekistan, Nukus***Aysha K. Masharipova***university lecturer Urgench State University,
Uzbekistan, Urgench***Roza B. Karimova***trainee teacher, Urgench State University,
Uzbekistan, Urgench*

АННОТАЦИЯ

В данном исследовании были рассмотрены нейтральное и анионное состояния природного красителя-индиго, а также цис- и транс-конфигурации красителя методом DFT / 6-31G (d, p).

В результате проведенных работ была определена относительная стабильность транс-состояния по сравнению с цис-состоянием и барьер перехода между (цис-транс формами) ними два раза меньше в анионных формах относительно нейтральной молекулы индиго. А также, результаты расчетов показали характерность относительно низкой энергии образования анионной формы и энергии диссоциации (разрыва) N-H связи исследуемого соединения (индиго) по сравнению с таковыми имидазола, индола и пиррола.

ABSTRACT

In this study, the neutral and anionic states of the natural indigo dye, as well as the cis and trans configurations of the dye, were considered by the DFT / 6-31G (d, p) method.

Calculations showed that the trans state of the indigo molecule was relatively optimal (18.2 kcal / mol), and the barrier to the transition between them in the monoanionic (dianionic) state was almost one times less than in the neutral molecule.

The formation of a monoanion (dianion) and the dissociation (breaking) energy of the N-H bond showed that imidazole, indole, and pyrrole were less than the dissociation energy of the N-H bond.

Charge distribution analysis and EAS analysis have shown that a neutral molecule and its anions can participate as electron donors in intermolecular interactions.

Ключивые слова: Индиго, функциональная теория плотности, энергия диссоциации связи, энтальпия протонирования.

Keywords: Indigo, functional density theory, bond dissociation energy, protonation enthalpy.

Введение

Известно, что цвет красителей связан со структурой хромофоров в них и имеет интенсивные полосы поглощения в определенной части ультрафиолета и видимой сферы. Одним из таких соединений является индиго (2,2'-бииндолин-3,3'-дион), обнаруженный в растении индигофера тинктория [1]. Краситель индиго играет важную роль как краситель, известный с древних времен, прочно прикрепляющийся к ткани. С учетом этого были разработаны способы получения индиго и его производных путем синтеза [2, 3]. Спектроскопические и квантово-химические исследования играют важную роль в исследованиях в области цвета соединения и его структуры. Таким образом, природа хромофоров и электронных переходов индиго и его производных изучалась несколькими авторами с помощью методов квантовой химии [4-6]. В нескольких статьях [7, 8] изучались ИК- и КР-спектральные свойства индиго и его производных. Образование новой окраски идентифицировано в результате введения заместителей в молекулу индиго [9]. Еще одним важным

аспектом соединения индиго является его способность образовывать комплексные соединения с металлами, а образование соединения типа MeL₂ (хелатный комплекс) с ионами индиго Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ и Zn²⁺ было обнаружено в 1930-х годах [10].

Известно, что молекула индиго может находиться в цис- и транс-конфигурациях (рис. 1). В транс-состоянии индиго (одиночная молекула) было обнаружено, что обе стороны могут образовывать координационные соединения с металлами через атомы кислорода и азота [10-14]. При образовании вышеуказанных комплексных соединений ион металла ковалентно связан с атомом азота в молекуле индиго и образует координационную связь с атомом кислорода. Также было обнаружено, что в случае индигоза два атома азота могут участвовать в образовании комплексного соединения [11]. Был получен даже радикальный комплекс индиго в присутствии металлического Ru [11]. Эти результаты также представляют большой интерес с точки зрения возможности увеличения донорской способности атомов O и N с помощью заместителей и для

использования в качестве связующего агента для металлов путем прикрепления их к полимерным материалам (волокнам). Поэтому в данной работе были изучены геометрия цис-транс-состояний молекулы индиго и ее моно- и дианионов, энергетический

барьер перехода между ними, распределение заряда в атомах, энергия диссоциации связи N-H и энтропия депротонирования. Эти характеристики ранее не рассчитывались для молекулы индиго и о них не сообщалось в литературе.

Рисунок 1. Транс (слева) и цис (справа) состояния молекулы индиго и ее моноанионов и дианионов

Методы расчета

Геометрии индиго, моноаниона индиго, дианиона индиго и их цис-, транс-состояний были сформированы в программе Авогадро [15]. Эти геометрические формы были оптимизированы методом B3LYP/6-31G(d, p). Энергия диссоциации химической связи N-H (ЭДС) и энтальпия депротонирования определялись на основе методов, представленных в литературе [16-18]. Все расчеты проводились с использованием вычислительного набора ORCA 4.2 [19]. Результаты расчетов визуализированы в программе Avogadro. Барьер внутреннего вращения N-C = C-N относительно другого фрагмента в индиго и его моноанионах и дианионах (вокруг связи C = C) был выполнен методом B3LYP/6-31G(d, p) с шагом $\mathcal{S}$ в диапазоне 0 - 360°. Анализ электростатического потенциала выполнялся с использованием программ Multiwfn [20] и VMD [21].

Анализ полученных результатов

Индиго и его моно- и дианионы, цис- и транс-геометрии. Поскольку ароматические фрагменты в молекуле индиго связаны между собой двойной связью, связь между фрагментами (мезомерный эффект) намного выше, чем у ароматических фрагментов, связанных одинарной связью (например, бипиридил), и поэтому энергетический барьер вращения вокруг двойника от одного фрагмента к другому может быть больше. Однако в литературе не указывается размер барьера вращения фрагментов молекулы индиго вокруг двойника, а указывается только то, что транс-состояние является оптимальным по сравнению с цис-состоянием [10]. Из результатов расчетов (таблица 1) видно, что энергия транс-состояния для индиго и его анионов меньше энергии цис-состояния. Например, транс-состояние молекулы индиго является оптимальным и составляет 18,2 ккал/моль относительно цис-состояния. В случае моноаниона и дианиона разница между случаями намного меньше.

Таблица 1.

Суммарные энергии цис- и транс-состояний молекулы индиго и ее моно- и дианионов

Соединение	Общая энергия, ккал / моль		ΔE , ккал/моль
	транс-состояния	цис-состояния	
Молекула индиго	-549184.28	-549166.08	18.20
Индиго моноаниони	-548828.39	-548825.44	2.95
Индиго дианиони	-548385.07	-548383.79	1.28

* $\Delta E = E_{tot}(цис) - E_{tot}(транс)$

Вращение одного из ароматических колец индиго и его молекул моноаниона и дианиона вокруг двойной связи $>C=C<$ изучали методом DFT/6-31G(d, p) с помощью программы ORCA 4.2 [19]. В результате расчета выявлено, что барьер внутреннего вращения вокруг связи $C=C$ одного фрагмента молекулы индиго относительно другого составляет примерно 77 ккал/моль. Размер этого энергетического барьера указывает на то, что даже в относительно жестких условиях ароматический фрагмент не может вращаться вокруг данной связи. Однако, в моноанионной и дианионной форме индиго было обнаружено, что барьер внутреннего вращения фрагмента вокруг связи $C=C$ примерно вдвое меньше, чем у молекулы индиго, то есть около 41 ккал / моль.

Анализ распределения зарядов

Распределение заряда в атомах играет важную роль в определении реакционных центров соединений. Поэтому было разработано несколько методов расчета зарядовых распределений [22]. Среди этих методов наиболее распространенным методом является распределение заряда по Малликену. Расчетные распределения заряда для транс- и цис-состояний молекулы индиго показаны на Рисунке 2. Расчеты показали, что распределение заряда в атомах кислорода в цис- и транс-состояниях индиго частично отличается друг от друга. В состоянии цис-распределение заряда на атоме кислорода составляет -0,38, а в транс-состоянии - -0,46. В то время как наибольший отрицательный заряд локализован в атомах азота (-0,65, -0,63) в обоих случаях, наибольший положительный заряд локализован в атомах N группы NH (+0,25, +0,28).

Рисунок 2. Распределение заряда в атомах для цис- и транс-состояний молекулы индиго

Одним из наиболее широко используемых параметров при определении межмолекулярных взаимодействий, нуклеофильных и электрофильных реакционных центров соединений является электростатический потенциал (ЭСП). В литературе [23, 24] значение уровней ЭСП в выражении межмолекулярных взаимодействий выше, чем распределение заряда в атомах. Правильность этих представлений подтверждается расчетами максимального и минимального значений ЭСП для транс- и цис-случаев

индиго. Зарядовые распределения транс- и цис-состояний индиго частично отличаются друг от друга (из-за заряда атома O). Однако положительные и отрицательные значения уровня ЭСП вдвое больше, чем в цис-состоянии, чем в транс-состоянии (рисунки 3 и 4). В этом случае минимальный и максимальный уровни, имеющие относительно большое значение, образуются при совмещении электронодонорной и электроноакцепторной частей.

(показаны на поверхности и на виде сбоку молекулы). Коричневые сферические пузыри представляют максимумы ЭСП. Голубые сферические пузыри представляют собой минимумы ЭСП.

Рисунок 3. Максимальный и минимальный уровни электростатического потенциала для транс-состояния индиго

(показаны на поверхности и виде молекулы сбоку)

Рисунок 4. Максимальный и минимальный уровни электростатического потенциала для цис-состояния индиго

Коричневые сферические пузыри представляют максимумы ЭСП. Голубые сферические пузыри представляют собой минимумы ЭСП.

Известно, что уровень электростатического потенциала является важным индикатором при определении реакционных центров молекул, особенно для ковалентно несвязанных взаимодействий, указывая на нуклеофильные и электрофильные центры молекулы [23, 24]. На рисунках 3 и 4 красная область представляет собой отрицательную область поверхности ЭСП, которая является богатой электронами областью, расположенной вокруг атома кислорода. Это говорит о том, что атом кислорода может участвовать в качестве донора электронов в межмолекулярных взаимодействиях. Черная область - это положительная область уровня ЭСП, указывающая

на области дефицита электронов. Анализ уровня ЭСП показывает, что группа NH имеет наибольшее положительное значение вокруг атома N, и что этот атом обладает способностью образовывать межмолекулярные N-связи и является центром нуклеофильной атаки.

Однако даже если самый большой отрицательный заряд локализован в атомах азота, они не могут участвовать в межмолекулярных взаимодействиях непосредственно в качестве электронодонорного центра. Только в случае моноаниона и дианиона атомы азота становятся ионными (или донорно-акцепторными) реакционными центрами, образующими связь (рис. 5).

Рисунок 5. Распределение заряда в атомах моноаниона (a,b) и дианиона (c, d) индиго

Наиболее широко используемые параметры в выражении электронной структуры звеньев [25-28] были рассчитаны для цис- и транс-состояний индиго, и они приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Квантово-химические параметры цис- и транс-конфигураций индиго, рассчитанные методом DFT / 6-31G (d, p) в вакууме

Квантово-химический параметр	цис	Транс
E_{HOMO} , eV	-5.21	-5.17
E_{LUMO} , eV	-2.35	-2.67
$ \Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$, (eV)	2.86	2.5
Потенциалы ионизации, $I = -E_{\text{HOMO}}$, (eV)	5.21	5.17
Сродство к электрону, $A = -E_{\text{LUMO}}$, (eV)	2.35	2.67
Электроотрицательность, $\chi = (I + A)/2$ (eV)	3.78	3.92
Химическая твердость, $\eta = (I - A)/2$ (eV)	1.43	1.25
Химический потенциал, $\mu_p = -(I + A)/2$ (eV)	-3.78	-3.92
Химическая мягкость, $\sigma = 1/(2\eta)$ (eV ⁻¹)	0.35	0.4
Индекс электрофильности, $\omega = \mu_p^2/2\eta$ (eV)	3.76	6.14
Дипольный момент, μ (Debye)	7.56	0.0004

Энергия диссоциации связи N-H и энтальпия депротонирования

Результаты приведенных выше расчетов показали, что реактивная активность в анионе индиго намного выше, чем в молекуле индиго. Таким образом, был рассчитан разрыв связи N-H в молекуле индиго. Известно, что химическая связь может быть разорвана по гомолитическому и гетеролитическому механизму. Энергия диссоциации химической связи (Bond Dissociation Energy) представляет собой гомолитический разрыв связи ($A: N = A \cdot + N \cdot$), то есть процесс образования радикалов [16-18]. Энергия диссоциации химической связи напрямую связана с энергией связи. В литературе [16, 28] энергия связи N-H указана как 93 ккал/моль. Однако энергия связи N-H варьируется в зависимости от электронной структуры соединений, которые удерживают эту связь. Например, в пирроле, имидазоле и индоле энергия связи N-H составляет 93,92, 95,04

и 88 ккал / моль соответственно [16, 28]. Энергия диссоциации связи индиго N-H была определена методом DFT / 6-31G (d, p), а также рассчитана для молекул пиррола, имидазола и индола для сравнения (таблица 3).

Гетеролитическое разрушение связи N-H ($N: N = N^- + H^+$), т. е. образование аниона, оценивается по величине NH-кислотности гетероциклических соединений [29]. Однако NH-кислотность большинства гетероциклических соединений, в том числе молекулы индиго, экспериментально не исследовалась. В теоретических расчетах образование анионов оценивают по энтальпии депротонирования в газовой фазе (DacidH298, ккал / моль) [29].

Пиррол, имидазол и индол - это NH-кислоты с высокой способностью к депротонированию [29]. Чтобы оценить относительную энтропию депротонирования молекулы индиго из этих соединений, также были определены их величины DacidH298 (таблица 3).

Таблица 3.

Энергия диссоциации связи N-H (ЭДС) и энтальпия депротонирования пиррола, имидазола, индола и индиго *цис*-, *транс*-состояний (Δ_{acidH298})

Соединение	ЭДС (N-H), ккал/моль*	Δ_{acidH298} , ккал/моль**
Пиррол	88.85 (93.92)	373.23
Имидазол	90.45 (95.04)	363.11
Индол	85.7 (88.00)	360.51
Индиго (<i>транс</i> - состояние)	80.85	348.34
Индиго (<i>цис</i> - состояние)	67.04	335.31

* В скобках приведены экспериментальные данные [16, 28].

Как видно из таблицы 3, метод DFT / 6-31G (d, p) показывает энергию диссоциации связи примерно на 5 ккал / моль меньше, чем та, которая была определена экспериментально. В литературе [28] метод DFT (B3LYP) показывает относительно низкие значения ЭДС. Однако случаи *транс*- и *цис*-индиго можно оценить, сравнив значения ЭДС со значениями ЭДС для пиррола, имидазола и индола. Результаты расчетов (таблица 3) показали, что энергия разрыва связи N-H в молекуле индиго была намного ниже, чем у соединений, перечисленных в качестве стандартных. Это также показало, что индиго был значительно ниже в состоянии *цис*, чем в состоянии *транс*.

Расчеты показали, что энтропия депротонирования также меньше, чем величины Δ_{acidH298} соединений, приведенных для сравнения, и относительно *транс*-состоянию к *цис*-состоянию.

Следовательно, теоретически в случае нейтральной молекулы и аниона у молекулы индиго есть электронодонорные центры, которые могут участвовать в межмолекулярных взаимодействиях. Реакционная активность этих центров в *цис*-состоянии намного выше, чем в *транс*-состоянии индиго.

Оценка комплексообразования индиго с металлами

Молекулярная структура комплексных соединений (тетраэдрическая, плоско-планарная и т. д.) и их упаковка в кристаллическом яйке могут варьироваться в зависимости от соотношения лиганд:ион металла, природы растворителя и других факторов. На основе теоретических расчетов гораздо труднее оценить, какой комплекс образует молекула лиганда

с ионами металлов. Только относительная оценка способности молекулы лиганда образовывать комплекс может быть сделана в зависимости от наличия или отсутствия электронодонорных центров (на основе ЭСП и распределения заряда) и пространственных барьеров, участвующих в межмолекулярных взаимодействиях. В литературе [10-14] было обнаружено, что индиго образует сложное соединение с большинством металлов. Теоретически комплексы, образованные атомом меди с соединениями, содержащими фрагменты O = C-C = O, O = C-C-N и N-C-C-N, были проанализированы в центре данных CCDC (Кембриджский центр структурных данных [30]) для изучения структуры молекулы индиго. В результате анализа в *транс*-состоянии с медью и другими двухвалентными d-металлами могут образовываться комплексы, расположенные в одной плоскости (плоский квадрат - плоский квадрат) (рис. 6). Однако, согласно CCDC-анализу, комплексов с октаэдрической структурой больше, чем длинноцепочечных (плоский квадрат - плоский квадрат) комплексов этого типа. Для образования таких комплексов могут быть использованы электронодонорные соединения, такие как сульфат, ацетат, перхлорат-анионы или вода, 1,4-диоксан, которые действуют как мостик между длинноцепочечными слоями (поддерживая образование перпендикулярной цепи). Аналогичным образом, анализ CCDC показал, что в *цис*-состоянии молекулы индиго медь и другие (II) валентные металлы обладают потенциалом образовывать комплексы с комплексным числом 4 (тетраэдрический, плоский плоский) или 5 (квадратная бипирамида).

Рисунок 6. Теоретическая сложная комбинация меди и молекулы индиго (*транс*-состояние) в одной плоскости

Рисунок 7. Теоретическая сложная комбинация молекулы меди и индиго (цис-состояние) в одной плоскости

Заключение

Расчеты, выполненные с помощью DFT / 6-31G (d, p), показывают, что транс-состояние молекулы индиго является относительно оптимальным (18,2 ккал / моль), а барьер перехода между ними почти в два раза меньше в моноанионном (дианионном) состоянии по сравнению с нейтральной молекулой. обнаружен. Образование моноаниона (дианиона) и энергия диссоциации (разрыва) связи N-H показали, что имидазол, индол и пиррол были меньше энергии диссоциации связи N-H.

Анализ распределения заряда и ЭСП в атомах показал, что нейтральная молекула и ее анионы

могут участвовать в качестве доноров электронов в межмолекулярных взаимодействиях.

На основе анализа литературы и эмпирического (UFF) моделирования в программе Авогадро установлено отсутствие пространственных барьеров для образования комплексных соединений плоской планарной, плоской бипирамиды или октаэдрической структуры с солями меди и других (II) валентных металлов (перхлорат, ацетат) в цис- и транс-состояниях молекулы индиго, а также то, что присутствие молекул растворенного вещества с электронодонорными свойствами играют важную роль в образовании этих комплексов.

Список литературы:

1. Эргашев А., Эшчанов Р., Якубов Г., Рахимов А., Турдиева Н., Тураева Н., Уринова Х., Матчанов А. 2014. Абиотехнология *Indigofera tinctoria* L. на засоленных землях бассейна Аральского моря и производство натурального растительного пигмента индиго для промышленности. *J. Chem. Chem. Англ.* 8 (2014) 707-716.
2. Lopa Pattanaik, Susant Kumar Padhi, P. Hariprasad, Satya Narayan Naik Life cycle cost analysis of natural indigo dye production from *Indigofera tinctoria* L. plant biomass: a case study of India (2020).
3. Herry Purnama, Nur Hidayati, Dyah S. Safitri, Sofia Rahmawati, Effect of Initial Treatment in the Preparation of Natural Indigo Dye from *Indigofera Tinctoria*, Green Process, Material, and Energy: A Sustainable Solution for Climate Change AIP Conf. Proc. 1855, 020022-1–020022-6; doi: 10.1063/1.4985467 · June 2017.
4. Luis Serrano-Andres, B.O. Roos. A Theoretical Study of the Indigoid Dyes and Their Chromophore. *Chem. Eur.J.* (1991) 3(5), pp.717-725.
5. E.A. Perpete, J. Preat, J.-M. Andre', D. Jacquemin. An ab Initio Study of the Absorption Spectra of Indirubin, Isoindigo, and Related Derivatives. *J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 5629-5635.
6. F. Cervantes-Navarro, D. Glossman-Mitnik. DFT study of the effect of substituents on the absorption and emission spectra of Indigo. Chemistry Central Journal Related Derivatives. *J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 5629-5635 and 2012, 6:70.
7. Anna Amat, Francesca Rosi, Costanza Miliani, Antonio Sgamellotti, Simona Fantacci "Theoretical and experimental investigation on the spectroscopic properties of indigo dye" *Journal of Molecular Structure* (2011) 993, pp. 43–51.
8. A. Baran, A. Fiedler, H. Schulz, M. Baranska. In situ Raman and IR spectroscopic analysis of indigo dye. *Anal. Methods*, (2010) 2, pp.1372–1376.
9. Robin J.H. Clark and Christopher J. Cooksey. Monobromoindigos: a new general synthesis, the characterization of all four isomers and an investigation into the purple colour of 6,6-dibromoindigo. *New J. Chem.*, (1999) pp. 323-328.
10. W. Beck, C. Schmidt, R. Wienold, M. Steimunn, B. Wagner. Indigo-Metal Complexes: Synthesis and Structure of Pd^{II} and Pt^{II} Compounds Containing the Anions of Indigo and Octahydroindigo as Mono- and Bis-Chelate Ligands. *Angew. Chem.* 28 (1989) 11, p. 1529.
11. W. Beck, K. Sunkel. Indigo and of Some Related Ligands. *Z. Anorg. Allg. Chem.* (2020) 646, pp. 1–9.
12. Dmitri V. Konarev, Leokadiya V. Zorina, Salavat S. Khasanov, Alexander F. Shestakov, Alexey M. Fatalov, Akihiro Otsuka, Hideki Yamochi, Hiroshi Kitagawa, and Rimma N. Lyubovskaya "Interligand Charge Transfer in a Complex of Deprotonated cis-Indigo Dianions and Tin(II) Phthalocyanine Radical Anions with Cp*Ir III" *Journal of Inorganic Chemistry* DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02351.

13. Wolfgang Kaima, Goutam Kumar Lahiri “The coordination potential of indigo, nthaquinone and related redox-active dyes” *Coordination Chemistry Reviews* 393(2019) 1-8.
14. M. Chatterjee, P. Ghosh, K. Beyer, A. Paretzki, J. Fiedler, W. Kaim and G.K. Lahiri, *Chem.–Asian J.*, 2018, 13, 118–125.
15. Hanwell M.D.; Curtis D.E.; Lonie D.C.; Vandermeersch T.; Zurek E.; Hutchison G.R. Avogadro: An Advanced Semantic Chemical Editor, Visualization, and Analysis Platform. *J. Cheminf.* 2012, 4, 17.
16. C. Barckholtz, T.A. Barckholtz, Ch.M. Hadad. C-H and N-H Bond Dissociation Energies of Small Aromatic Hydrocarbons. *J.Am.Chem.Soc.*, 1999, Vol.21, 491-500.
17. J. Zhao, X. Cheng, X. Yang. Theoretical studies of C–NH₂ bond dissociation energies for some amino compounds. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 766 (2006) 87–92.
18. X. Su, X. Cheng, Y. Liu. Theoretical calculation of bond dissociation energies and heats of formation for nitromethane and polynitromethanes with density functional theory. *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol 107, 515–521 (2007).
19. Neese F. ORCA Program system. *Comput. Mol. Sci.* 2012, 2, 73-78.
20. Lu T.; Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.* 2012, 33, 580.
21. Humphrey W.; Dalke A.; Schulten K. VMD: Visual Molecular Dynamics. *J. Molec. Graph.* 1996, 14, 33.
22. Storer J.W., Giesen D.J., Cramer C.J. et al. Class IV charge models: A new semiempirical approach in quantum chemistry. *J Computer-Aided Mol Des* 9, 87–110 (1995). <https://doi.org/10.1007/BF00117280>.
23. Politzer P.; Murray J. The fundamental nature and role of the electrostatic potential in atoms and molecules. *Theor. Chem. Acc.* 2002, 108, 134-142.
24. Murray J.; Politzer P. The electrostatic potential: an overview. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* . 2011, 1, 153-163.
25. Abdallah H.H.; Ishmael H.M.; Abdullah H.Y.; Umar Y.; Ramasami, P. Theoretical study of the syn- and anti-conformers of 2,2'-bifuran derivatives: rotational barrier and solvent effect. *Phys. Chem. Liq.* 2019, 57:2, 174-183.
26. Gómez-Jeria J.S. A New Set of Local Reactivity Indices within the Hartree-Fock-Roothaan and Density Functional Theory Frameworks. *Can. Chem. Trans.* 2013, 1(1), 25-55.
27. Wazzan N.A. DFT and MP2 Study of Geometry, IR and UV-Visible Spectroscopy and First Hyperpolarizability of 2-Aminopyridine, 3-Aminopyridine and 4-Aminopyridine in Gas Phase and in Solvents. *Asian J. Chem.* 2015, 27(12), 4641-4656.
28. Y. Feng, L. Liu, J.-T. Wang, S.-W. Zhao, Q.-X. Guo. Homolytic C–H and N–H Bond Dissociation Energies of Strained Organic Compounds. *J. Org.Chem.* 2004 69 (9), 3129-3138.
29. D. Kaur, R.P. Kaur. A theoretical study on N—H bond dissociation enthalpies of oxo, thio and seleno carbamates and their N-protonated and N-deprotonated species. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. Vol 858 (2008) PP. 94-100.
30. Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>

**ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАЦЕТАМОЛА
В НЕКОТОРЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ**

Рузметов Учкун Урунбоевич

доцент кафедры “Аналитическая химия”,
Национальный университет Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: ruzmetov.uchkun@gmail.com

Туракулов Аббос Уролович

магистрант кафедры “Аналитическая химия”,
Национальный университет Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: rector@nuu.uz

Рахмонов Охунжон Олим угли

магистрант кафедры “Аналитическая химия”,
Национальный университет Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: rector@nuu.uz

Сманова Зулайхо Асаналиевна

д-р хим. наук, заведующая кафедрой “Аналитическая химия”,
Национальный университет Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: rector@nuu.uz

**APPLICATION OF HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY METHOD
FOR QUANTITATIVE DETERMINATION OF PARACETAMOL
IN CERTAIN MEDICINAL PRODUCTS**

Uchkun Ur. Ruzmetov

acting associate Professor of analytical chemistry,
national University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Abbos Ur. Turakulov

master's degree in Analytical chemistry,
national University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Oxujon Olim ogli Rahmonov

master's degree in Analytical chemistry,
national University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Zulaykho As. Smanova

doctor of chemical Sciences, head of the Department of analytical chemistry,
national University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В работе приведена методика количественного определения парацетамола в различных лекарственных средствах с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Показана возможность количественного определения лекарственных препаратов, содержащих кроме витамина С ещё и другие компоненты. Проведены математические расчеты полученных результатов методами математической статистики.

ABSTRACT

The paper presents a method for quantitative determination of paracetamol in various medicinal products using high-performance liquid chromatography (HPLC). Shows the possibility of quantitative determination of pharmaceutical preparations containing vitamin C in addition to other components. Mathematical calculations of the results obtained by methods of mathematical statistics are carried out.

Ключевые слова: парацетамол, высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), количественное определение, лекарственные препараты.

Keywords: paracetamol, high-performance liquid chromatography (HPLC), quantitative determination, drugs.

Введение

С ростом спроса на комбинированные анальгетико-жаропонижающие и противовоспалительные препараты, в то время, когда пандемия коронавируса становится все более распространенной в мире, разработка конкретных методов определения парацетамола в этих препаратах остается одной из актуальных задач химического анализа и фармации в целом [1, 2]. В настоящее время среди препаратов, содержащих парацетамол, наиболее распространены: "ТайлолХот", "Цефекон Д", "Грипхот", "Анвимакс" и другие [3-5].

В составе этих препаратов болеутоляющее и жаропонижающее действие оказывает парацетамол, который становится актуальным и востребованным. При определении состава различных лекарственных средств с учетом воздействия влаги и света на гидролиз и окисление первоочередным ставится вопрос их воздействия на организм человека [6].

Поэтому целью данного исследования является разработка чувствительной и точной методики количественного определения парацетамола из смеси многокомпонентных лекарственных препаратов и витаминов с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым (УФ) детектированием.

Материалы и методы

Исследования проводили на микроколоночном жидкостном хроматографе "Shimadzu - 10A HPLC System SCL-10A Vp Controller" с УФ-спектрофотометрическим детектором (Япония). В работе была использована хроматографическая колонка Synergi Hydra 250x2 мм 4 мкм, скорость потока 0,31 мл/мин, состав подвижной фазы 0,8 мл фосфорной кислоты в воде, ацетонитрил. Градиент 0- 5 мин 1-35% фазы Б (ацетонитрил), 5-9,0 мин 35% фазы Б (ацетонитрил), 9 – 9,2 мин 35-1% фазы Б (ацетонитрил), 9,2 – 18 мин 1% фазы Б (ацетонитрил). Объем анализируемой пробы 20 мкл, температура комнатная 25 °С.

Для количественного анализа из множества комбинированных анальгетико-жаропонижающих лекарственных средств, содержащих парацетамол, нами был выбран: "АнвиМакс" – таблетки, содержащие парацетамола 0,36 г, аскорбиновой кислоты 0,3 г, глюконата кальция моногидрата 0,1 г, римантадина гидрохлорида 0,05 г, рутозида тригидрата 0,02 г, лоратадина 0,003 г. Из состава данного препарата видно, что помимо основного компонента парацетамола и добавок содержится также и аскорбиновая

кислота, как антиоксидант. В связи с этим нами было изучено влияние этих компонентов на параметры снятия хроматограммы.

Определение содержания парацетамола в препарате проводили по отношению площадей пиков на хроматограммах стандарта (таблетки парацетамола) и препарата.

Методика

Методика проведения пробоподготовки. Точную навеску (200 мг) препарата растворяют в 50 мл воды с добавлением 50 мкл фосфорной кислоты, смесь выдерживают на ультразвуковой ванне в течение 20 мин при 30 °С. Далее колбу доводят до метки деионизированной водой. После чего с каждой колбы берут по 5 мкл раствора, вводят в колонку и анализируют при полном соблюдении указанных выше хроматографических условий. Дальнейшие расчеты по количественному определению парацетамола в лекарственных формах проводят по формуле:

$$X = \frac{h_i \cdot a_i \cdot b}{h_{ст} \cdot a},$$

где X – количество парацетамола в граммах в таблетке, h_i – площадь пика парацетамола на хроматограмме испытуемого раствора лекарственного препарата, $h_{ст}$ – площадь пика парацетамола на хроматограмме рабочих стандартных образцов, a_i – содержание парацетамола в навеске раствора стандартного образца (в граммах), a – содержание парацетамола в навеске порошка растертых таблеток (в граммах), b – средняя масса таблетка (в граммах) [6].

Статистическая обработка результатов исследования проведена с использованием компьютерной программы «LCMSsolution Main».

Результаты исследования и их обсуждение

Первоначально изучали хроматограмму чистого парацетамола, для этого брали таблетку парацетамола (540 мг) с содержанием парацетамола 500 мг перетерли в ступке. Точную навеску (20 мг) порошка растворяли в 50 мл воды с добавлением 50 мкл фосфорной кислоты, смесь подвергали воздействию ультразвука в ультразвуковой ванне в течение 20 мин. При 30°С. Далее колбу доводили до метки деионизированной водой. Полученный результат представлен в рис. 1.

Рисунок 1. Хроматограмма парацетомола 200 мкг/мл

Из полученных результатов можно сделать вывод, что время удерживания парацетомола составляет 8.541 минут. Это, в свою очередь, позволяет определить количественное содержание парацетомола в составе сложной смеси лекарств.

При изучении влияния компонентов подвижной фазы на хроматографическое поведение параце-

тамола, аскорбиновой кислоты (рис.2) видно, что изменение процента ацетонитрила в элюенте не влияет на удержание парацетомола. Это объясняется полярностью молекул, которые слабо взаимодействуют с сорбентом и выходят из второй колонки после аскорбиновой кислоты.

Рисунок 2. Результат ВЭЖХ препарата АнвиМакс 2 мг/мл.
 Разделения компонентов лекарственной смеси: 1-витамин С, 2-парацетамол

Полученные результаты показали, что витамин С в препарате “АнвиМакс” выводится за 3.331 минуты, а парацетамол-за 8.524 минуты.

Также была проведена работа по определению количества витамина С из смеси витаминов (рис. 3.).

Рисунок 3. Хроматограмма смеси витаминов (витамин С 3.3 мин – 100 мкг/мл)

Полученные результаты показывают, что время выхода витамина С из смеси витаминов соответствует препарату “АнвиМакс”.

Результаты параллельных количественных определений парацетамола в лекарственной форме представлены в таблице.

Таблица 1.

Результаты определения содержания парацетамола и витамина С в составе препарата АнвиМакс

Лекарственный препарат	Вещество	Площадь пика в стандарте	Концентрация в стандарте, мг/мл	Площадь пика в препарате	Концентрация в препарате, мг/мл	Концентрация в препарат, мг/г	Концентрация в препарат, мг	Аттестованное значение, мг
АнвиМакс	Парацетамол	14730	0.1852	11960	0.1504	75.2	376	360
	Витамин С	3440	0.1000	3870	0.1125	56.25	281	300

Таким образом, предложена методика количественного определения парацетамола в многокомпонентных лекарственных формах. Разработанная методика продемонстрировала высокую информативность. Она может быть использована в работе

контрольно-аналитических лабораторий аптечных управлений при контроле качества лекарственных препаратов, содержащих парацетамол.

Список литературы:

- Беликов В.Г. Фармацевтическая химия: в 2 т. Пятигорск: Пятигорская гос. фарм. акад., 2003. Т. 2. 608 с.
- Рузметов У.У., Туракулов А.У., Сманова З.А. Кондуктометрическое определения парацетамола. Современное состояние и перспективы науки о функциональных полимерах. Ташкент-2020. -443 с.
- Тимченко В.Н., Павлова Е.Б. Жаропонижающие препараты в лечении инфекционных заболеваний у детей. Лечащий врач. 2008. № 9. С. 71-73.
- Голубинцкий Г.Б., Будко Е.В. Количественное определение компонентов лекарственных препаратов жаропонижающего, анальгезирующего, противогрибкового действия методом градиентной высокоэффективной жидкостной хроматографии. Химико-фармацевтический журнал. 2006. Т. 40. № 11. С. 52-56.
- Пикуза О.И., Закирова А.М. Эффективность применения комбинированного жаропонижающего препарата в терапии острых респираторных заболеваний. Практика педиатра. 2016. № 5. С. 44-48.
- Мехтиханов С.Д., Шапиев Б.И., Гамзатова П.А. Применение метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для количественного определения парацетамола в комбинированных анальгетико-жаропонижающих лекарственных препаратах. Вестник ДГМА № 2 (11), 2014. С. 71-74.

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**ПОСТАДИЙНЫЙ КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА СУБСТАНЦИИ СТАХИДРИНА
ИЗ РАСТЕНИЙ *CAPPARIS SPINOSA* L****Ботиров Рузали Анварович**

доктор философии по техническим наукам, стар. науч. сотр.
Института химии растительных веществ Академии Наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: botiroovr@mail.ru

Муталова Дилноза Каримбердиевна

мл. науч. сотр.
Института химии растительных веществ Академии наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Валиев Нейматжон Валижон угли

доктор философии по техническим наукам, стар. науч. сотр.
Института химии растительных веществ Академии наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Жураев Обиджон Тухлиевич

доктор философии по техническим наукам, мл. науч. сотр.
Института химии растительных веществ Академии наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Садиков Алимджан Заирович

д-р техн. наук, вед. науч. сотр.
Института химии растительных веществ Академии наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Сагдуллаев Шамансур Шахсаидович

д-р техн. наук, проф., гл. науч. сотр.
Института химии растительных веществ Академии наук Республики,
Республика Узбекистан

Турсунова Шахзода Зохидажоновна

магистрант
Ташкентского Фармацевтического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

**SEQUENTIAL CONTROL OF THE PRODUCTION OF STAHYDRINE SUBSTANCE
FROM PLANTS *CAPPARIS SPINOSA* L****Ruzali An. Botirov**

doctor of philosophy in technical sciences Senior researcher of the
Institute of Chemistry of Plant Substances Academy of Sciences of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Mutalova Dilnoza

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

Nematjon Valiev

doctor of philosophy in technical sciences, Senior researcher
 of the Institute of the Chemistry of Plant Substances, Academy of science of the Republic of Uzbekistan,
 Republic of Uzbekistan, Tashkent

Juraev Obidjon

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

Alimdjan Sadykov

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

Shamansur Sagdullayev

doctor of technical sciences, professor, chief researcher
 Institute of the Chemistry of Plant Substances, Academy of sciences of the Republic of Uzbekistan,
 Republic of Uzbekistan, Tashkent

Shahzoda Z. Tursunova

Master's student, Toshkent Pharmaceutical Institute,
 Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

С целью определения потерь стахидрина на различных стадиях технологического процесса изучен способ контроля производства стахидрина. Для этого был разработан безводный титриметрический метод определения количества алкалоида стахидрина в растениях, спиртовых экстрактах, шроте, маточных растворах, техническом и готовом продукте, а также потери при адсорбции. Также, в рамках исследований рассмотрены вопросы по извлечению экстрактивных веществ бутонов, цветов и плодов с целью полноценного использования растительного сырья.

ABSTRACT

In order to determine the loss of stachydrine at various stages of the technological process, a method for controlling the production of stachydrine has been studied. For this, an anhydrous titrimetric method was developed for determining the amount of stachydrine alkaloid in plants, alcohol extracts, meal, mother liquors, technical and finished product, as well as losses during adsorption. Also, within the framework of the research, issues were considered on the extraction of extractive substances of buds, flowers and fruits in order to fully utilize plant materials.

Ключевые слова: *Capparis spinosa* L., сырье, экстракция, алкалоид, стахидрин, шрот, адсорбция, спирт, технология.

Keywords: *Capparis spinosa* L., plant raw materials, extraction, alkaloid, stachydrine, meal, adsorption, alcohol, technology.

Надземная часть растения *C. spinosa* содержит сумму алкалоидов не менее 2%, которая состоит из стахидрина, холина и несколько алкалоидов неизвестной структуры. Стахидрин является основным алкалоидом данного вида растения, содержание которого составляет около 60-70% [1].

Алкалоид стахидрин – эмпирической формулы $C_7H_{13}NO_2$, кристаллическое вещество бело-желтого цвета, температура плавления 225-226°C, хорошо растворяется в воде и этиловом спирте, мало растворяется в ацетоне, гексане и бензине, в хлороформе не растворяется [2].

Разработаны несколько способов выделения алкалоида стахидрина из различных видов растений для изучения его строения, физико-химических свойств, биологической активности и т.п.

Метод выделения из растения *Lagohillus inebrians*. Измельченная надземная часть растения *Lagohillus inebrians* в количестве 4 кг экстрагируется метанолом. Полученный метанольный экстракт упаривают досуха, затем сухой остаток растворяют водой, к водному раствору добавляют раствор ацетата свинца до выпадения осадка. Осадок отфильтровывают, промывают холодной водой. К фильтрату добавляют концентрированную серную кислоту до образования реакции Конго. После выделения сульфата свинца, в раствор добавляют кислоту фосфорвольфрамовую до выпадения осадка. Выпавший осадок растворяют гидроксидом бария, избыточный барий осаждают пропусканием через раствор карбоната ангидрида и отфильтровывают.

Фильтрат сгущают под вакуумом до обретения коричневого цвета. На густую массу наливают спиртовой раствор соляной кислоты и при упаривании под вакуумом образуются кристаллы. Кристаллы отфильтровывают и промывают смесью спирт-ацетон. После двухразовой перекристаллизации, получают 32,8 г стахидрина гидрохлорида [3].

Метод выделения из растения *Leonurus quinquelobatus* Gilib. Сырье, в количестве 1 кг измельчают, экстрагируют метанолом методом Сокслета. Полученный экстракт упаривают до 10%-ного объема от начального. Для полного удаления метанола из концентрированного экстракта, в густой экстракт добавляют воду в равном количестве. Упаривают в вакуум-перегонной установке. Экстракт оставляют на отделение смолистой части, водная часть декантируют. Получают 114 г густого экстракта. К густую массу добавляют метанола, растворяют и к полученному раствору добавляют 350 г оксида алюминия, смесь высушивают досуха. В хроматографическую колонку загружают оксида алюминия (степень активности II по Брокману), затем загружают смесь экстракт-оксид алюминия. Азотистые соединения промывают системой растворителей хлороформ-спирт. Элюат упаривают, получают 17 г алкалоида стахидрина [4].

Вышеприведенные методы являются лабораторными способами выделения алкалоида стахидрина. Эти методы являются многостадийными, в них используются дорогостоящие и токсичные растворители и реактивы, выход конечного продукта низкий и процесс требует много времени. Поэтому, описанные выше методы с технологической точки зрения считаются неэффективными.

Ранее нами было опубликовано результаты исследований по разработке технологии получения алкалоида стахидрина из надземной части растения *C. spinosa*, в частности, изучение факторов экстракции растительного сырья [6], а также, о выделении стахидрина в полупромышленных масштабах [7].

По новой разработанной технологии, выход алкалоида стахидрина составляет 76%. В процессе производства стахидрина потери целевого вещества составляют 24%. Задачей данных исследований является уменьшения потерь целевого продукта. Для выполнения анализов выбран метод неводного титрования. В результате определено содержание стахидрина в сырье, водно-спиртовом экстракте, шроте, адсорбенте, хлороформ-спиртовой извлечении, техническом продукте, маточных растворах и во всех отходах технологического цикла.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Методика определения алкалоида стахидрина.

Измельченная надземная часть растения *C. spinosa* L. размерами частиц 2-5 мм взвешивают в количестве 20 г (точная навеска), навеску намачивают 20 мл 5%-ным раствором карбоната натрия, оставляют на 1 час. Затем пробу загружают в аппарат Сокслета, экстрагируют хлороформом в течении 5 часов. Полученный хлороформный экстракт упаривают до 25 мл. Алкалоиды из сгущенного экстракта извлекают 20, 15, 10 мл 5%-ным раствором серной кислоты до отрицательной реакции с кремневольфрамовой кислотой на алкалоиды. Сернокислые извлечения объединяют, подщелачивают 20%-ным раствором карбоната натрия и алкалоиды извлекают хлороформом до отрицательной реакции с кремневольфрамовой кислотой на алкалоиды. Хлороформные извлечения объединяют, обезвоживают с помощью безводного сернокислого натрия, отфильтровывают, упаривают досуха. Получают сухую сумму алкалоидов. Последнюю растворяют в 10 мл кислотой уксусной ледяной и добавляют 5 мл раствора ацетата оксида ртути. Раствор титруют 0,1 моль/литр раствором хлорной кислоты с использованием фиолетового кристаллического индикатора до перехода в синий цвет от фиолетового.

Относительная погрешность метрологических характеристик результатов 5 кратного анализа не превышает 5,42%. Результаты показаны в таблице 1.

Таблица 1.

Метрологическая характеристика методики определения стахидрина

n	f	X	S ²	P	T(P,f)	±Δx	±ΔΣ, %
5	4	1,014	2·10 ⁻²	95	2,78	12,15·10 ⁻²	5,42

Раствор хлорной кислоты в объеме 1 мл равен 0,01431 г алкалоиду стахидрину. Содержание алкалоида стахидрина должен составлять не менее 0,5% от массы сырья.

Результаты определений количеств стахидрина в процессе его получения показаны в таблице 2.

Таблица 2.

Содержание алкалоида стахидрина в объектах технологических стадий

№	Технологические процессы, полупродукты, продукт и отходы	Количество стахидрина, %	
		От массы сырья, %	От содержания в сырье, %
1	Надземная часть <i>C.spinosa</i>	1,2	100
2	Водно-спиртовый экстракт	1,152	96
3	Шрот	0,048	4
4	Адсорбент	0,096	8
5	Хлороформ:спиртовое извлечение	0,036	3
6	Технический продукт	1,02	85
7	Отработанный активированный уголь	0,012	1
8	Ацетоновый маточник	0,036	3
9	Стахидрин-фабрикат	0,912	76
10	Неучтенные потери	0,060	5

Как видно из таблицы, определенные потери составляют 19%, а неучтенные 5%.

Выводы. Исходя из вышеизложенных, изучены потери алкалоида стахидрина с помощью контроля производства процессов технологического цикла по усовершенствованной технологии. Основные потери наблюдаются при экстракции растительного сырья и в адсорбенте, а также неучтенные потери имеют относительно высокий показатель.

Выявлено, что полученные образцы субстанции стахидрина по физико-химическим показателям и биозэквивалентности не отличается от субстанций, полученных другими известными методами. В настоящее время ведутся работы по улучшению технологических характеристик с целью устранения основных потерь алкалоида стахидрина, а также по отдельному извлечению экстрактивных веществ из бутонов, цветов и плодов.

Список литературы:

1. Акопов И.Э. Кровоостанавливающие растения // Ташкент. "Медицина" - 1981. - 295.с
2. Юнусов С.Ю. Алкалоиды. Ташкент: Фан, 1974. 149 с.
3. Проскурнина Н.Ф., Уткин Л.М. О dl-стахидрине в растении Лагохилус // Мед.пром.СССР. -1960. -9.30. - С. 30-31.
4. Хохрина Т.А., Пешкова В.А. Стахидрин из *Phlomis tuberosa* и *Panzeria lanata* // Хим.природ.соед. Ташкент. - 1974. -№ 1. -С. 265.
5. Мухамедова Х.С., Акрамов С.Т., Юнусов С.Ю. Стахидрин из *Capparis spinosa* // Хим.природ.соед. Ташкент. -1969. -№1. -С. 67.
6. Botirov R.A., Azizova M.A., Ahmedov V.N., Valiev V.N., Sadykov A.Z., Sagdullaev Sh.Sh. / Factors influencing on the extraction of stahydrine alkaloid from plant *Capparis spinosa* // -Ташкент. Фармацевтический журнал. - 2017. -№4. -С. 54-58.
7. Ботиров Р.А., Валиев Н.В., Жураев О.Т., Садиков А.З., Сагдуллаев Ш.Ш., Турсунова Ш.З. Технология производства алкалоида стахидрина из растения *Capparis spinosa* L // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2020. № 9(78).С. 55-59. DOI - 10.32743/UniTech.2020.78.9-2.

СИНТЕЗ ЛИТИЕВЫХ СОЛЕЙ П-ФЕРРОЦЕНИЛ-БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ КАК БИОСТИМУЛЯТОРОВ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ КУР

Саттарова Барнохон Набиевна

д-р философии (PhD), Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: godirovzufar93@mail.ru

Кодиров Zufarjon Зафарович

ассистент, Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: godirovzufar93@mail.ru

Хусанова Нафисахон Сайдиллаевна

ассистент, Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: godirovzufar93@mail.ru

THE SYNTHESIS OF LITHIUM SALTS OF P-FERROCENYL BENZOIC ACID AND THEIR USE AS BIOSTIMULANTS IN CHICKEN REARING

Barnokhon Sattarova

Doctor of Philosophy (PhD),
Ferghana Polytechnic Institute, the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Ferghana

Zufarjon Kodirov

Assistant, Ferghana Polytechnic Institute, the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Ferghana

Nafisakhon Husanova

Assistant, Ferghana Polytechnic Institute, the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Ferghana

АННОТАЦИЯ

В Стратегии действий по развитию нашего государства приоритетными задачами поставлены «углубление составных изменений и последовательное развитие производства сельского хозяйства, дальнейшее укрепление продовольственной безопасности страны, расширение производства экологически чистых продуктов, повышение экспортных возможностей аграрного сектора». Исходя из этих задач, организация научно-исследовательских работ по синтезу на основе ароматической кислоты ферроцена биологически активных, экологически чистых новых препаратов и разработка соответствующих товарных кодов по ТНВЭД имеет важное значение.

ABSTRACT

In the strategy of actions for the development of our state, priority tasks are set "to deepen the structural changes and consistent development of agricultural production, further strengthen the country's food security, expand the production of environmentally friendly products, and increase export opportunities of the agricultural sector". Based on these tasks, the research work organization on the synthesis of biologically active, environmentally friendly, new drugs based on ferrocene aromatic acid and the development of appropriate commodity codes for FEACN is important.

Ключевые слова: п-ферроцен-бензойная кислота, биостимулятор, гидроксид, раствор, метанол.

Keywords: p-ferrocenyl benzoic acid; biostimulator; hydroxide; solution; methanol.

В настоящее время с увеличением спроса на куриное мясо создание экологически чистых, высокоэффективных, увеличивающих живой вес кур биостимуляторов для фермеров и внедрение их в практику являются актуальной проблемой. В этом случае использование ароматических кислот ферроцена и их производных дает хорошие результаты.

Методика синтеза п-ферроцен-бензойной (I) и 1,1'-бис (4-карбоксифенил)-ферроцена (II) разработана на основании реакции диазотирования при участии азотистой кислоты ферроцена и п-аминобензойной кислоты:

Выход продукта (I) при применении в качестве растворителя диэтилового эфира составил 38 %, а в хлороформе – 43 %. Для $C_{17}H_{14}O_2Fe$: рассчитано Fe 18,3 %; определено 17,89 %. Эквивалентная молярная масса: рассчитано 306,112 г/экв; определено 305,47 г/экв (титрант КОН, экв. точка pH = 9,8).

Выход (II) – 35 %. Для $C_{24}H_{18}O_4Fe$: рассчитано Fe 13,14 %; определено 12,86 %. Эквивалентная молярная масса: рассчитано 213,112 г/экв; определено 212,46 г/экв (титрант КОН, экв. точка pH₁ = 5,5; pH₂ = 10,7).

Синтез литиевой соли п-ферроценил-бензойной кислоты (III). Получение литиевой соли п-ферроценил-бензойной кислоты проведен с помощью потенциометра автоматического титратора. Раствор монозамещенной п-ферроценил-бензойной кислоты в метаноле (I) титровали 0,2 н раствором соляной кислоты и стандартизованным раствором гидроксида лития в метаноле. Полученный раствор выпарили и остаток высушили. Масса литиевой соли п-ферроценил-бензойной кислоты (III) – 0,1589 г (выход 98 %) (табл. 1).

Таблица 1.

Масса израсходованных веществ, эквивалентные точки и выходы реакций при получении солей щелочных металлов ферроценил-бензойной кислоты

Ферроценил-бензойная кислота	Щелочь	Масса кислоты, мг	Эквивалентная точка, pH	Формула соли кислоты	Масса продукта, мг	Выход, %	Доля железа, %	
							Рассчит.	Определ.
I	LiOH	157,7	10,5	$C_{17}H_{13}O_2FeLi$ (III)	156,9	98,1	17,95	17,36
II	LiOH	109,6	11,3	$C_{24}H_{16}O_4FeLi_2$ (IV)	96	87,3	12,78	12,25

Синтез литиевой соли 1,1-ферроцендиил-дibenзойной кислоты. Получение литиевой соли 1,1-ферроцендиил-дibenзойной кислоты также проведено с помощью потенциометра автоматического титратора. Растворы дизамещенной 1,1-ферроцендиил-дibenзойной кислоты в метаноле титровали до эквивалентной точки 0,2 н раствором соляной кислоты и стандартизованным раствором гидроксида лития в метаноле. Полученный раствор выпарили и остаток высушили (масса литиевой соли 1,1-ферроцендиилдibenзойной кислоты (IV) – 0,098 г (выход 87,3 %) (табл. 1).

Строение и состав синтезированных ферроценил-бензойных кислот определены с помощью ионизации молекулярными ионами азота на масс-спектрометре марки AxION 2 TF фирмы Perkin Elmer. На масс-спектрах промежуточных продуктов между ферроценом и п-аминобензойной кислотой п-ферроценил-бензойной кислоты (I) и 1,1'-бис-(3-карбоксифенил)-ферроцена (II) определено, что основные пики принадлежат молекулярным ионам. На масс-спектре I фрагмент, свойственный основным линиям – составу ионов, их массе и относительной интенсивности данных линий, приведен в табл. 2.

Таблица 2.

Интенсивность линий, их массы и соответствующие основным линиям фрагменты ионов масс-спектра п-ферроценил-бензойной кислоты

№	Молекулярный ион или его фрагмент	m/z, а.м.б.	Относительная интенсивность, %
1	$C_5H_5FeC_5H_4C_6H_4COOH^+$	307,0545	100
2	$C_5H_5FeC_5H_4C_6H_4COO^+$	306,0472	32,95
3	$C_5H_5FeC_5H_4C_6H_4COOH_2^+$	308,0577	22,73
4	$C_5H_4FeC_5H_4C_6H_4COO^+$	305,0584	4,54

Остальные линии поглощения на масс-спектре п-ферроценил-бензойной кислоты с относительной малой интенсивностью принадлежат фрагментам, полученным отделением от молекул OH, карбоксильной, циклопентадиенильной групп. Масс-спектр

1,1'-бис-(3-карбоксифенил)-ферроцена (II) также доказывает его строение.

В ИК-спектре циклопентадиенильного кольца свойственная ν_{C-H} колебаниям линия мало интенсивна и проявляется в области 800 cm^{-1} , 821 cm^{-1} .

Его β_{CH} колебания в замещенном кольце наблюдаются в области 1064 см^{-1} и 1412 см^{-1} , а в незамещенном кольце – в области малой интенсивности 1020 см^{-1} . Деформационное колебание циклопентадиенильного кольца (δ_{CCC}) в незамещенном кольце наблюдается в области волны 821 см^{-1} , а в замещенном кольце – в области 885 см^{-1} . Валентные колебания углеродного атома (ν_{CC}) в замещенных и незамещенных кольцах имеют среднюю интенсивность и соответственно размещены в области 1105 см^{-1} , 1131 см^{-1} .

В ИК-спектре соединения II не наблюдаются интенсивные сильные пики в областях 821 см^{-1} , 1131 см^{-1} , что показывает отсутствие замещенного циклопентадиенильного кольца. Опыты по изучению влияния полученных биостимуляторов на повышение живой массы цыплят проведены на новых выращенных цыплятах.

Для их наблюдения мы провели проверку клинико-морфологических изменений показателей крови испытуемых при добавлении в пищевую рацион синтезированных биостимуляторов. В табл. 3 приведен анализ биологически активных веществ в крови 30 цыплят в экспериментальных и контрольных группах.

Из табл. 3 видно, что содержание гемоглобина в 1-й и 2-й опытной группе у тридцатидневных цыплят в сопоставлении с контрольными группами на 4,1–5,1 %, количество эритроцитов – на 8,3–11,9 %, количество лейкоцитов – на 4,5–5,9 % выше контрольных. Количество общих белков выше на 5,7 %, а в кровяной фракции альбумина – выше на 6,4 %, чем в контрольных группах. Значит, при добавлении стимуляторов III и IV проявляется активность при кровяном обмене, и их клинико-морфологические показатели изменяются в положительную сторону.

Таблица 3.

Результаты определения результатов клинико-морфологических показателей в опытных и контрольных группах тридцатидневных цыплят

Опыт №	Название препарата	Клинико-морфологические показатели крови					
		Гемоглобин		Эритроциты		Лейкоциты	
		Количество, г/л	По отношению к контрольному, %	Число, $\times 10^{12}/л$	По отношению к контрольному, %	Число, $\times 10^9/л$	По отношению к контрольному %
1	ОБ-1	100,4	+4,1	2,6	+8,3	26,8	+4,5
2	ОБ-2	101,3	+5,1	2,7	+11,9	27,1	+5,9
3	Контрольный	96,4	–	2,4	–	25,6	–

Повышение веса цыплят и положительные изменения клинико-морфологических показателей доказывают эффективные биостимуляторные свойства

новых синтезированных соединений, и их можно предложить к применению для производства куриного мяса.

Список литературы:

1. Аскаров И.Р. Производные ферроцена. – Фергана, 1999. – С. 124–125.
2. Джураев А.М. Синтез и исследования некоторых ароматических кислот ферроцена и их производных : дис. ... канд. хим. наук. – Ташкент, 1994. – С. 25–43.
3. Использование газохроматографического метода для контроля качества мяса курицы / М.Х. Хамракулова [и др.] // Universum: технические науки. – 2019. – № 12-2 (69).
4. Саттарова Б.Н., Аскаров И.Р., Джураев А.М. Некоторые вопросы классификации куриного мяса // Universum: Химия и биология. Международный научный журнал. – М., 2018. – Вып. 11 (53). – С. 36–38.
5. Саттарова Б.Н., Аскаров И.Р., Джураев А.М. Товук гўштининг кимёвий таркибини ўрганиш орқали инсон саломатлигини муҳофаза қилиш // АндУ Илмий хабарномаси. – 2018. – № 3. – Б. 31–33.

ВЛИЯНИЕ ПРЕПАРАТОВ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НА УРОЖАЙНОСТЬ ХЛОПЧАТНИКА И КАЧЕСТВО ВОЛОКНА ПРИ ЗАСОЛЕНИИ ПОЧВ

Наврұзов Санжар Ботирович

мл. науч. сотр.,
Институт биоорганической химии им. акад. А.С. Садыкова АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sanjarbeknavruzov@gmail.com

Хашимова Нигора Рустамовна

вед. науч. сотр.,
Институт биоорганической химии им. акад. А.С. Садыкова АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: nigora65@list.ru

Ахунов Али Ахунович

вед. науч. сотр.,
Институт биоорганической химии им. акад. А.С. Садыкова АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: ali.akhunov@gmail.com

Кулдошева Каромат Маманазаровна

мл. науч. сотр.,
Институт биоорганической химии им. акад. А.С. Садыкова АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: zarabarlo90@bk.ru

INFLUENCE OF THE PREPARATION BASED ON NATURAL COMPOUNDS ON COTTON YIELD AND FIBER QUALITY IN SALINITY CONDITION

Sanjar B. Navruzov

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

Nigora R. Khashimova

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

Ali Ak. Akhunov

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

Karomat M. Kuldosheva

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

АННОТАЦИЯ

Изучалось влияние препарата природного происхождения ДАГ-1 на активность ферментов целлюлазы и супероксиддисмутазы, участвующих в формировании хлопкового волокна, а также на количество целлюлозы. Проведен гистохимический анализ содержания АФК в волокне и подтвержден положительный эффект обработки ДАГ-1 на качество волокна.

ABSTRACT

This study investigated the effect of the preparation based on natural compounds DAG-1 on the activity of cellulase and superoxide dismutase enzymes involved in the formation of cotton fiber, as well as on the amount of cellulose. The histochemical analysis was performed to determine the amount of ROS in the fiber, and the positive effect of DAG-1 treatment on fiber quality was confirmed.

Ключевые слова: хлопок, солевой стресс, препараты природного происхождения, хлопковое волокно, интегумент, целлюлаза.

Keywords: cotton, salt stress, the preparation based on natural compounds, cotton fiber, integument, cellulase.

Засоление почв является одной из основных глобальных проблем в сельском хозяйстве. В последнее время засоление почв стало более распространенным из-за ускорения землепользования в глобальном масштабе. Хлопчатник выращивается во всем мире как прибыльная культура. Хотя он классифицируется как одна из ведущих культур, способных расти на тяжелых, засоленных почвах с мелиорированными условиями, количество засоления почвы отрицательно сказывается на ее росте, урожайности и качестве волокна.

Для преодоления таких проблем в последнее время проводятся многочисленные молекулярно-генетические, физиологические и селекционные исследования [1]. Ряд исследований, проведенных нами показали, что стимулятор ДАГ-1 (супрамолекулярный комплекс глицирризиновой и салициловой кислот), разработанный в Институте биоорганической химии АН РУз стимулирует развитие устойчивости к стрессу и рост хлопчатника [7].

Хлопковые волокна и волоски образуются из активных клеток внешнего эпидермиса семенной оболочки. Общее количество клетчатки в семенах составляет 10-15 тысяч в зависимости от сорта, условий ухода за хлопчатником. В процессе развития хлопковое волокно меняет свою структуру со дня раскрытия цветка до момента его обрезки. В этом процессе активные формы кислорода (АФК) участвуют в биосинтезе клеточной стенки. Супероксид-анион-радикал и H_2O_2 играют важную роль в формировании ковалентных связей между белковым и углеводным компонентами клеточной стенки, увеличивая прочность клеточной стенки волокна [2]. Клеточная стенка волокна (оболочка) состоит из слоев целлюлозы и покрыта снаружи слоем кутикулы.

Если выход хлопкового волокна в Узбекистане увеличится на один процент, можно будет получить дополнительно 11-12 тысяч тонн волокна. Увеличив выход волокна на один процент при сохранении объемов производства хлопка в стране можно уменьшить площадь посева хлопчатника порядка 15-16 тысяч гектаров. Следовательно наши исследования были направлены на изучение влияния стимулятора ДАГ-1 на увеличение содержания целлюлозы и на сроки формирования хлопкового волокна. С этой целью исследовали изменения в активности ферментов целлюлазы и супероксиддисмутазы (СОД), участвующих в образовании хлопкового волокна, накопление целлюлозы, а также качественное определение содержания АФК в волокне, как показатель степени зрелости волокна.

Методы исследования

В данном исследовании семена сорта Султан перед посевом выдерживали в растворе ДАГ-1 в кон-

центрации 10^{-7} М в течение 12 ч. Обработанные семена были высеваны на засоленную почву Сырдарьинской области. Вторая обработка стимулятора ДАГ-1 методом распыления проводилась на стадии бутонизации хлопчатника. Период роста хлопкового волокна длится 30-35 дней после цветения. В связи с этим мы проводили полевые опыты в динамике времени - на 20, 30, 40 день после раскрытия первого цветка.

Количество целлюлозы в оболочках определяли методом Updegraff [5]. Активность целлюлазы была основана на процессе гидролиза целлюлозы в щелочной среде с использованием натрий-карбоксиметилцеллюлозного субстрата (Na-КМЦ), количество образующихся редуцирующих сахаров определяли по методу Шомади-Нельсона [8]. Концентрацию белка определяли по методу Лоури [3]. Общую активность фермента СОД определяли по ингибированию фотохимического восстановления нитросинего тетразола (НСТ) в щелочной среде [6]. Для определения количества АФК в волокне был использован раствор НСТ.

Результаты обработаны в Microsoft Excel. Определены средний индекс отклонения ($\pm M$) и индекс статистической надежности (P). Результаты исследований менее $P < 0,05$ считались статистически достоверными.

Результаты и их обсуждение

Хлопчатник сорта Султан был обработан стимулятором ДАГ-1 методом опрыскивания на стадии бутонизации. Для выявления эффекта препарата на накопление целлюлозы и созревание волокна нами были проведены биохимические и гистохимические исследования в динамике развития коробочек хлопчатника, собранных после обработки стимулятором (после 20, 30, 40 дней).

Согласно полученным результатам, активность фермента целлюлазы в 20-, 30- и 40-дневных интегументах семян в развивающихся коробочках в образцах обработанных ДАГ-1 снизилась на 24,4%, 25,4% и 35,9% соответственно, в то время как содержание целлюлозы повышалось на 129,6%, 22,7% и 83,4% соответственно (рис. 1).

Из литературы известно, что для процесса синтеза вторичной клеточной стенки требуется большое количество целлюлозы, и в этих процессах предполагается участие H_2O_2 в индукции синтеза целлюлозы клеточной стенки [4]. В настоящее время известно, что основным источником H_2O_2 в клетке является реакция дисмутации супероксид анион-радикала, с участием фермента СОД. Следовательно, контролируя активность этого фермента, можно будет увеличить длину волокна.

Рисунок 1. Активность целлюлазы и супероксиддисмутазы в интегументе развивающихся семян хлопчатника Султон в динамике (20, 30, 40 дн) накопления целлюлозы при обработке препаратом ДАГ-1 на стадии бутонизации

Исследования активности СОД в динамике - 20, 30, 40 дней показали, что значение активности фермента было выше в 20-дневных интегументах семян

коробочек, обработанные стимулятором ДАГ-1 и в 30-дневных интегументах контроля (Таблица 1).

Таблица 1.

Влияние препарата природного происхождения ДАГ-1 на активность супероксиддисмутазы в 20, 30, 40-дневных интегументах семян в развивающихся коробочках хлопчатника сорта Султан

Варианты	20 дн	30 дн	40 дн
	Активность супероксиддисмутазы (ед/мг белка)		
Контроль	52.47±2.4	81.81±3.7	16.93±0.7
ДАГ-1	64.88±1.8	84.86±1.6	3.43±0.09

По результатам приведенных в таблице 1 активность СОД в 30 дневных коробочках обработанных ДАГ-1 была самой высокой, по сравнению с контролем. В 40 дневных коробочках хлопчатника активность фермента была низкой, по сравнению с контролем, свидетельствующие о созревании волокна и окончании формирования вторичной клеточной

стенки, которое запаздывало в контрольных растениях. Эти данные были подтверждены гистохимическими исследованиями на основе детекции супероксид радикалов окрашиванием НСТ в развивающихся волокнах свежесобранных коробочках хлопчатника (рис.2).

Рисунок 2. Детекция супероксид радикалов окрашиванием НСТ в развивающихся волокнах свежесобранных коробочках хлопчатника сорта Султан: а- волокна 20 дн. коробочек; б- волокна 30 дн. коробочек; с- волокна 40 дн. коробочек

В соответствии с рисунком 2, гистохимическое окрашивание волокон нитросиним тетразолием позволил выявить степень присутствия супероксида,

который образовал комплекс с формазаном – чем интенсивность окраски, тем больше содержится АФК. Гистохимический анализ волокна выявил образование

вторичной клеточной стенки под действием препарата ДАГ-1 и уменьшение количества супероксид-аниона, свидетельствующее утолщение клеточной стенки волокна.

На основании оптических наблюдений и гистохимического анализа было установлено, что под воздействием препарата ДАГ-1 созревание хлопкового волокна наступает на 10 дней раньше, чем у контроля. Урожайность хлопка на засоленных площадях Сырдарьинской области увеличилась в среднем на 5 центнеров по сравнению с контролем.

Чтобы определить влияние ДАГ-1 на показатели качества волокна (длину волокна, прочность и удлинение), как одну из основных характеристик хлопко-сырца, провели тестирование с помощью HVI (High Volume Instrumentation) (Таблица 2). Согласно данным, образцы, обработанные ДАГ-1, имели длину волокна 1,11 дюйма, твердость 32,2 тсила/ текс и относительное удлинение 6,2%. В контрольных образцах эти значения составили 1,06 дюйма длины волокна, 30,0 ткуч / текс и удлинение 6,1%.

Таблица 2.

Влияние обработки ДАГ-1 на показатели качества волокна

Показатель	Контроль	ДАГ-1
Коэффициент спиннинга SCI -ip	129	136
Mic- Микронейр	4,6	4,7
Mat- Коэффициент созревания	0,87	0,87
UHML- Верхняя средняя длина, дюйм	1,06	1,11
UI- Индекс единства, %	83,6	83,2
SFI- индекс коротких волокон, %	9,2	7,9
Str - Удельная прочность на разрыв, тсила/текс	30,0	32,2
Elg- Относительное удлинение при разрыве	6,1	6,2
Rd- Коэффициент отражения, %	75,4	76,8
+b- Степень желтизны	7,1	7,1
CGrd- Разнообразие на	41-2	41-1
Tr Cnt- Количество загрязняющих веществ	22	26
Tr Ar- Площадь-грязных соединений, %	0,2	0,4
Tr ID- код Треш	2	3

Выводы: Исследования показали, что природный стимулятор ДАГ-1 не только вызывает устойчивость хлопчатника к стрессовым факторам и стимулирует рост, но также положительно влияет на созревание хлопкового волокна.

Было подтверждено, что высокое качество волокна можно получить за счет потенциала биохимической устойчивости хлопчатника с помощью препарата природного происхождения ДАГ-1.

Список литературы:

- Deilein U., Stephan A., B., Horie T., Luo W., Xu G. Schroeder J.I. Plant salt-tolerance mechanisms // Trend. In Plant Sci. – 2014. – Vol 19. – P. 371 -377.
- Hee Jin, Kim Naohiro, Kato Sunran Kim. “Cu/Zn superoxide dismutases in developing cotton Wbers: evidence for an extracellular form” Planta (2008) 228:281–292.
- Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A .L., Randall R .J. Protein measurement with Folin phenol reagent // J. Biol. Chem. – 1951. – №1 (265-275).
- Kim H.J., Kato N., Kim S., Triplett B. Cu/Zn superoxide dismutases in developing cotton W bers: evidence for an extracellular form // Planta 2008.- 228. – P.281–292
- Updegraff M.M. Semimicro determination of cellulose in biological materials//Analyt. Biochem. 1969. V.32, #3, p. 420.
- Борисова Г.Г. и др. Методы оценки антиоксидантного статуса растений: учеб.-метод. пособие / под ред. Н.В. Чукина. – Екатеринбург: Урал ун-та, 2012. – (72 с). ISBN 978-5-7996-0738-8.
- Хашимова Н.Р., Мамасолиева М.А., Гафуров М.Б., Ахунов А.А. “Супрамолекулярный комплекс глицирризиновой кислоты с салициловой кислотой - экологически безопасный индуктор устойчивости хлопчатника” Узбекский химический журнал. -2016. -№ 4.- С. 92-96.
- Итоги науки и техники, серия биотехнология. Том 25, М. 1990. Методы изучения и свойства целлюлозоли- тических ферментов, под редакцией С.Д. Варфоломеева.

СЕЗОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ АНТИОКСИДАНТНОЙ СИСТЕМЫ В ЛИСТЬЯХ КАТАЛПЫ БИГНОНИЕВИДНОЙ В УСЛОВИЯХ ГОРОДСКОЙ СРЕДЫ СЕМИАРИДНОЙ ЗОНЫ

Рахматуллина Нигина Шамильевна

мл. науч. сотр., Центр передовых технологий
при Министерстве инновационного развития Республики Узбекистан (г. Ташкент);
базовый докторант Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Мухамедова Севара Нигматулла кизи

базовый докторант
Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан г. Ташкент

Рахмедова Манона Тулкин кизи

стажер-исследователь, Центр передовых технологий
при Министерстве инновационного развития Республики Узбекистан (Ташкент);
магистрант Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан г. Ташкент

Чарышниковна Оксана Станиславовна

PhD биологии, зав. лаборатории экспериментальной биофизики, Центр передовых технологий
при Министерстве инновационного развития Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан г. Ташкент

Абдуллаева Муборак Махмусовна

д-р биол. наук, профессор,
Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан г. Ташкент

Левицкая Юлия Владимировна

канд. биол. наук, Ученый секретарь Центра передовых технологий
при Министерстве инновационного развития Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан г. Ташкент
E-mail: yv.levickaya@gmail.com

SEASONAL CHANGES IN THE STATE OF THE ANTIOXIDANT SYSTEM IN THE LEAVES OF THE BIGNONIUM CATALPA UNDER CONDITIONS OF THE URBAN ENVIRONMENT OF THE SEMIARID ZONE

Nigina Rakhmatullina

Junior Researcher, the Center for Advanced Technologies
under the Ministry of Innovative Development of the Republic of Uzbekistan (Tashkent);
PhD- student at the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent

Sevara Mukhamedova

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

Manona Rakhmedova

Research Assistant, Center for Advanced Technologies
under the Ministry of Innovative Development of the Republic of Uzbekistan (Tashkent);
Master's student at the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent

Oksana Charyshnikova

*PhD in Biology, Head of the Laboratory of Experimental Biophysics, Center for Advanced Technologies
under the Ministry of Innovative Development of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

Muborak Abdullayeva

*Ds, professor,
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent*

Yuliya Levitskaya

*Ph.D., Scientific Secretary, Center for Advanced Technologies
under the Ministry of Innovative Development of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В статье представлены данные о состоянии антиоксидантной системы интродуцированной на территории Узбекистана *Catalpa bignonioides* Walt в период с мая по сентябрь. На протяжении 4-х лет в листьях *Catalpa bignonioides* Walt оценивалось количество малонового диальдегида и пролина, а также изучалась активность трех основных антиоксидантных ферментов – супероксиддисмутазы, каталазы и пероксидазы. Кроме влияния климатических условий оценивалось влияние дополнительного техногенного стрессорного фактора в виде автомагистрали. Обнаружено резкое увеличение количества малонового диальдегида в июле-августе и его снижение практически до начальных значений в сентябре. Предполагается, что в относительно благоприятных условиях ботанического сада это явление связано с активацией супероксиддисмутазы и каталазы, в то время как в условиях оживленной магистрали, это в большей степени может быть связано с увеличением количества пролина в листьях растений.

ABSTRACT

The article presents data on the state of the antioxidant system introduced in the territory of Uzbekistan *Catalpa bignonioides* Walt in the period from May to September. For 4 years, the amount of malondialdehyde and proline in the leaves of *Catalpa bignonioides* Walt was estimated, and the activity of three main antioxidant enzymes - superoxide dismutase, catalase, and peroxidase - were studied. In addition to the influence of climatic conditions, the influence of an additional technogenic stress factor in the form of a highway was assessed. A sharp increase in the amount of malondialdehyde in July-August and its decrease almost to the initial values in September was found. It is assumed that, under relatively favorable conditions of the botanical garden, this phenomenon is associated with the activation of superoxide dismutase and catalase, while under the conditions of a busy highway, this may be largely associated with an increase in the amount of proline in plant leaves.

Ключевые слова: стрессоустойчивость растений, антиоксидантная система, активные формы кислорода, перекисное окисление липидов, ферментативная активность, пролин.

Keywords: plant stress resistance, antioxidant system, reactive oxygen species, lipid peroxidation, enzymatic activity, proline.

Городская растительность является одним из важнейших факторов формирования качества городской среды, при этом главным назначением городских зелёных насаждений в отличие от растений природных экосистем является регулирование газового состава атмосферы и создание благоприятного микроклимата. Растения городов и промышленных районов находятся в весьма невыгодном положении по сравнению с растениями естественных местобитаний – испытываемые городскими растениями техногенные влияния с точки зрения эволюции являются относительно новыми факторами, к которым растения еще не успели выработать адаптационные механизмы.

В растениях под действием одного или нескольких стресс-факторов, происходит индукция защитного ответа, который позволяет ему выживать и адаптироваться к изменившимся внешним условиям. Накопленные за последние десятилетия данные

свидетельствуют, что общим интегральным процессом, характерным для стрессорного воздействия, является усиление генерации активных форм кислорода [6, 12-14, 18, 19]. Взаимодействие АФК с белками, липидами, нуклеиновыми кислотами приводит к нарушению структуры и функции мембран, активности ферментов, мутагенезу и, в конечном итоге, к остановке клеточного цикла и апоптозу [15]. В процессе эволюции растения сформировали весьма эффективную систему антиоксидантной защиты от АФК. В ответ на усиление генерации АФК, как правило, наблюдается активация элементов антиоксидантной защитной системы. Согласованная работа сложноорганизованной системы обеспечивает эффективную защиту от повреждения важных компонентов клетки - белков, мембранных липидов, нуклеиновых кислот. С другой стороны АФК выполняют сигнальную роль в активации защиты от патогенной атаки, участвуют в процессах роста и развития растений,

регуляции клеточного цикла, запуске программируемой клеточной смерти [12, 14, 17]. Образование избытка АФК изменяет интенсивность экспрессии множества генов, ответственных за биосинтез как белков, так и низкомолекулярных метаболитов, выполняющих, в том числе, и защитные функции [7]. Таким образом, образование повышенного количества АФК опасно в том случае, когда происходит нарушение баланса между образованием АФК и их разрушением [14, 6, 12, 18, 19]. Именно это нарушение и является негативным интегральным процессом, получившим название окислительного стресса.

В настоящее время изучение механизмов адаптации растений к действию абиотических стрессоров проводят на модельных растениях, однако растения, не подвергавшиеся направленной селекции, могут существенно отличаться от модельных по уровню известных адаптивных реакций. Важным при изучении защитного ответа растения является вопрос о регуляторных или компенсаторных механизмах функционирования антиоксидантной системы растений в нормальных и стрессовых условиях. Несмотря на обширную литературу, посвященную функционированию антиоксидантных ферментов [2, 19, 18] и низкомолекулярных метаболитов [10, 15, 16, 20], очень немного известно о регуляторных или компенсаторных механизмах функционирования антиоксидантной системы. Более того, остается практически не изученным вопрос, как функционируют антиоксидантные ферменты при изменениях в метаболизме низкомолекулярных веществ и как изменяется в этих условиях окислительно-восстановительный гомеостаз клетки.

В последние годы одним из наиболее часто используемых в благоустройстве городов и населенных пунктов декоративным деревом является Кatalьпа бигнониевидная (*Catalpa bignonioides* Walt). Несмотря на то, что родиной этого достаточно быстрорастущего дерева является юго-восток Северной Америки, оно успешно интродуцировано в условиях Узбекистана. Однако ранее оценка функционирования антиоксидантной системы Кatalьпы в условиях городской среды семиаридной зоны не проводилась.

Материалы и методы

Исследования проводились в период с 2017 по 2020 года. В работе использовались листья растений вида Кatalьпа бигнониевидная (*Catalpa bignonioides* Walt), произрастающих в районе ботанического сада и зеленых насаждений Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека (группа «Ботанический сад») и листья растений, произрастающих в

районе оживленного перекрестка центральной магистрали в районе площади Амира Тимура г. Ташкента (группа магистраль). Листья собирались в утренние часы (7-9 часов утра). Для исследований были использованы деревья приблизительно одного возраста. Для определения количества МДА как конечного продукта ПОЛ была использована методика определения ТБК-реакционных продуктов. Для оценки активности антиоксидантной системы нами были изучены ферментативные активности пероксидазы (по скорости реакции окисления бензидина под действием пероксидазы), каталазы (используя способность пероксида водорода образовывать с солями молибдена стойкий окрашенный комплекс) и супероксиддисмутазы (по способности фермента ингибировать аутоокисление низких концентраций адреналина) листьев [3]. Количество свободного пролина определяли по нингидриновой реакции [11]. В работе был использован спектрофотометр Cary Eclipse 60 (США). Статистическую обработку данных производили с использованием программы Excel 2010 (Microsoft, США). В каждом измерении было не менее 5 повторов. Для полученных данных были рассчитаны средние арифметические значения и их стандартные отклонения. Для определения значимости различий между средними значениями использовали t-критерий Стьюдента с уровнем значимости 0,05.

Результаты и их обсуждение

При изучении динамики накопления конечного продукта перекисного окисления липидов – малонового диальдегида (МДА) – нами было обнаружено, что на ранних этапах вегетационного периода (апрель-май) в листьях его количество минимально. Поэтому в дальнейшем уровень МДА в период апрель-май нами принимался за базовый или «нулевой». Однако с течением времени происходит очень резкое увеличение концентрации МДА - по сравнению с базовыми (майскими) значениями в условиях ботанического сада в листьях кatalьпы МДА увеличивается в 92 раза. Подобный ответ свидетельствует о значительном стрессовом давлении, испытываемом растениями. Следует отметить, что дополнительный стресс в виде загрязненного выхлопными газами воздуха привел к дополнительному увеличению количества МДА еще на 100% - то есть по сравнению с базовыми значениями количество МДА в листьях было увеличено в 93 раза (рис. 1).

Рисунок 1. Динамика накопления МДА в условиях ботанического сада и автомагистрали в листьях катальпы (за 0 приняты показания количества МДА в начале сезона; $n=20$; * - $p<0.05$)

На июль-август месяцы приходились самые высокие показатели температур (средняя дневная температура не опускалась ниже показателей 39-41°C). Со снижением температур, а также возможным запуском более глубоких адаптационных механизмов, происходит резкое снижение количества МДА в тканях листьев: в условиях ботанического сада в сентябре месяце количество МДА в листьях катальпы снижается в 92 раза и значение превышает базовое только в 2 раза, однако в условиях нагруженной городской магистрали снижение было несколько меньше – в 13 раз по сравнению со значениями в августе, при этом значение МДА было увеличено на 7 раз по сравнению с базовыми значениями (рис. 1).

Коэффициент активности антиоксидантной системы, оцениваемый нами как отношение количе-

ства МДА в августе и сентябре для растений, находящихся на территории университета (Ботанический сад), составил в среднем 92, а для листьев, собранных вблизи магистрали этот показатель равнялся 13,3, то есть был снижен практически в 7 раз.

Поскольку супероксиддисмутаза (СОД) является одним из первых (авангардных) ферментов, мобилизуемых для регуляции активности процесса пероксидации и накопления продуктов ПОЛ (в том числе и МДА), нам представлялось интересным изучить активность СОД в динамике май-конец августа/начало сентября (весна-осень).

При изучении активности СОД в листьях растений, растущих в ботаническом саду, нами было обнаружено, что в листьях катальпы наблюдаемое сезонное ингибирование было незначительным и может быть в пределах ошибки.

Рисунок 2. Ферментативная активность СОД в листьях катальпы. ($n=20$, * - $p<0.05$)

В случае оживленной магистрали (и значит дополнительного стрессора – загрязненного воздуха) в начале сезона отмечалось снижение ферментативной активности на 40% по сравнению с данными, полученными для ботанического сада, однако к концу сезона наблюдалось 3-х кратное увеличение активности СОД в листьях катальпы, растущей вблизи магистрали (следует отметить, что в листьях растений, растущих в ботаническом саду в этот же период активность этого фермента была в 2 раза ниже). Повышение активности СОД соотносится со снижением количества МДА в листьях. Таким образом, для листьев катальпы отмечалось значительное увеличение активности СОД в случае оживленной магистрали по сравнению с практически отсутствием изменения активности этого фермента в условия ботанического сада.

Известно, что молекулы свободных радикалов в клетках растений вызывают резкое усиление цепных свободнорадикальных окислительных процессов и образование органических перекисей. Поэтому активация пероксидазы и каталазы может говорить о наличии активных восстановительных процессов, предотвращающих окисление клеточного субстрата. В связи с этим, мониторинг за изменением активности пероксидазы и каталазы в качестве чувствительной реакции растений на действие абиотических и антропогенных факторов может иметь значение для контроля качества окружающей среды и использоваться для оценки стрессоустойчивости растений – чем выше устойчивость вида к загрязняющим веществам, тем выше активность каталазы, и наоборот,

ингибирование активности фермента может являться диагностическим признаком слабой толерантности растений к эмиссионным нагрузкам [9].

В ряде исследований было показано изменение активности каталазы у различных видов растений, сопровождающееся активацией пероксидазы. Было показано, что чем активнее каталаза, тем выше газостойчивость растений [1]. Таким образом, увеличение уровня загрязнения атмосферного воздуха оказывает непосредственное влияние на изменение активности окислительно-восстановительных ферментов у ряда видов растений, а также способствует увеличению активности пероксидазы и снижению активности каталазы. Возможно, что повышение активности одного железосодержащего фермента – пероксидазы сопровождается ингибированием активности другого – каталазы [4].

Известно, что с повышением активности пероксидазы усиливаются ее окислительные свойства, следовательно, может преобладать функционирование пероксидазы как терминальной оксидазы. Вероятно, что в этих условиях при ингибировании других оксидаз происходит адаптивная перестройка окислительного аппарата, препятствующая нарушению дыхательного процесса [8].

Мы сравнили абсолютные изменения в активности 3 основных антиоксидантных ферментов – СОД, каталазы и пероксидазы в листьях катальпы, растущей в условиях ботанического сада университета и вблизи перекрестка оживленной автомагистрали (рис. 3).

Рисунок 3. Сравнительный анализ сезонной активности ферментов АОС листьев катальпы в зависимости от условий произрастания. (n=20, p<0.05)

Для растений ботанического сада характерно практически монотонное увеличение каталазной активности в течение всего жаркого периода (суммарно активность фермента увеличилась практически в 2 раза) и начиная с августа резкое 2х кратное увеличение активности СОД. Активность пероксидазы

практически не менялась до августа месяца, а далее наблюдалось снижение пероксидазной активности в среднем на 50%. Иная картина наблюдалась в случае оживленной автомагистрали – сезонное изменение активности для всех трех ферментов имело колоколообразный характер с максимумом в августе месяце,

однако для пероксидазы и СОД суммарно наблюдалось увеличение активности по сравнению с началом жаркого периода на 20% для пероксидазы и на 36% для СОД. Следует отметить, что по сравнению с ферментативной активностью, характерной для листьев растений ботанического сада для того же периода, активность СОД была снижена в 1,5 раза в июле и в 2,5 раза в сентябре, а активность пероксидазы, наоборот, была выше в 2,4, 4 и 6,6 раз соответственно в июле, августе и сентябре. Максимум активности каталазы, также приходящийся на август, был более значительным (по сравнению с июлем активность увеличена в 2 раза), но и снижение активности было большим и в сентябре по сравнению с начальными данными этот показатель был снижен более чем на 50%.

Действие различных абиотических факторов, таких как засуха, температурный стресс (гипертермия, особенно в летние месяцы), повышенная инсоляция, приводят к активации защитных и приспособительных

реакций растений. Адаптация растений к абиотическим стрессорам сопровождается накоплением свободного пролина в тканях. При формировании реакции ответа растения на различные воздействия пролин может выполнять функцию осмопротектора, регулировать окислительно-восстановительный потенциал, нейтрализовать кислородные радикалы, кроме того, эта аминокислота стабилизирует третичную структуру белков. Увеличение содержания пролина может служить в качестве количественной меры стресса, в том числе и водного. Чем хуже растение переносит неблагоприятные условия, тем выше содержание пролина в его тканях [5].

В начале сезона для растений, произрастающих в ботаническом саду, содержание пролина в листьях было не более 0,3 мг%/1 г сухого вещества. К концу сезона отмечалось достоверное снижение количества пролина на 12,5%.

Рисунок 4. Сезонные изменения в содержании пролина в листьях катальпы в зависимости от места произрастания (n=20, * p<0.05)

Дополнительный антропогенный стресс в виде загазованности атмосферного воздуха оказался критическим для растений. Уже в начале сезона в листьях катальпы уровень пролина был в 2 раза выше по сравнению с показателями, полученными для ботанического сада. К концу сезона в сентябре уровень пролина в листьях растений этой группы снижается на 20%. Однако следует отметить, что по сравнению с теми же показателями деревьев, растущих в ботаническом саду, этот показатель по-прежнему был выше в 2 раза.

Таким образом, отмеченное нами в конце сезона резкое снижение уровня МДА в листьях катальпы, произрастающей в ботаническом саду, в большей степени связано с активацией каталазы в течение всего периода наблюдения и СОД начиная с августа месяца. В то же время дополнительная стрессорная нагрузка в виде оживленного перекрестка автомагистралей

приводила к росту активности всех изучаемых ферментов АОС (в большей степени каталазы) в период июль-август и снижению активности в сентябре (активность каталазы по сравнению со значениями в августе была снижена в среднем в 1,5 раза). Кроме того, в этих же условиях резкой активации процессов перекисного окисления происходит более значительный синтез пролина, обеспечивающего контроль образования АФК.

Основываясь на полученных нами данных можно предположить, что реализация защитного эффекта антиоксидантной системы при действии стрессоров на декоративные виды растений требует активации нескольких или многих антиоксидантных реакций. При этом избирательность в активации конкретных биохимических реакций, обеспечивающих защиту от окислительного стресса, определяется не только конститутивными особенностями вида растения, но и природой действующего стрессора.

Список литературы:

1. Алябышева Е.А., Е.В. Сарбаева, О.Л. Воскресенская, В.С. Воскресенский. Экологическая оценка городской среды / - Йошкар-Ола: Мар. гос. ун-т, 2013. - 96 с
2. Бараненко В.В. Супероксиддисмутаза в клетках растений // Цитология. 2006. Т. 48. С. 465-473.
3. Борисова Г.Г., Малева М.Г., Некрасова Г.Ф., Чукина Н.В. Методы оценки антиоксидантного статуса растений. - Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2012. - 72 с.
4. Бухарина И.Л. Эколого-биологические особенности древесных растений в урбанизированной среде / И.Л. Бухарина, Т.М. Поварничина, К.М. Ведерников. - ИжГСХА. Ижевск, 2007. -216 с.
5. Кириллов А.Ф., Козьмик Р.А., Даскалюк А.П., Кузнецова Н.А., Харчук О.А. Оценка содержания пролина в растениях сои при воздействии засухи и засоления. //Доклады по экологическому почвоведению 2013, № 1, вып. 18.
6. Полесская О.Г. Растительная клетка и активные формы кислорода./ Под ред. И.П. Ермакова. – М.: КДУ, 2007. – 140 с.
7. Радыкина Н.Л. Функционирование антиоксидантной системы дикорастущих видов растений при кратковременном действии стрессоров // дисс.. докт. – Москва, 2015.
8. Симонова З.А., Е.И. Тихомирова, И.С. Шайденко Роль железосодержащих оксидаз в адаптации древесных растений к факторам городской среды (на примере города Саратова) // Изв. Самарского научного центра РАН - 2016. - Т 18. - №2 (3). - С. 801-805.
9. Чиркова Т.В. Физиологические основы устойчивости растений. — СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2002.
10. Шемякова Н.И., Стеценко Л.А., Мещеряков А.Б., Кузнецов В.В. Изменение активности пероксидазной системы в процессе стресс-индуцированного формирования САМ // Физиология растений. — 2009. — Т. 49. — № 5. — С. 670—677.
11. Шихалеева Г.Н., Будняк А.К., Шихалеев И.И., Иващенко О.Л. Модифицированная методика определения пролина в растительных объектах// Вестник Харьковского национального университета. Серия: биология.- 2014. - Вып. 21.- № 1112.- С. 168-172.
12. Abogadallah G.M. Antioxidative defense under salt stress // Plant Signal Behav. – 2010. – Vol.5. – P. 369-74.
13. Foyer CH; Noctor G Defining robust redox signalling within the context of the plant cell // Plant, Cell and Environment. - 2015. – Vol. 38. – P. 239-239.
14. Gechev T.S., Van Breusegem F., Stone J.M., Denev Il., Laloi C. Reactive oxygen species as signals that modulate plant stress responses and programmed cell death// BioEssays/ Wiley Periodicals Inc. - 2006. – Vol. 28. – P.1091–1101.
15. Hong S.-Y., Roze L V., Linz J.E. Oxidative stress-related transcription factors in the regulation of secondary metabolism // Toxins. – 2013. – Vol. 5. – P. 683-702.
16. Krishnan N., Dickmanb M.B., and. Beckera D. Proline modulates the intracellular redox environment and protects mammalian cells against oxidative stress //Free Radic Biol Med. - 2008. – Vol. 44. № 4. –P. 671–681.
17. Mittler R. ROS Are Good // Trends Plant Sci. - 2017.- N 1.- P. :11-19.
18. Miura K. and Tada Ya. Regulation of water, salinity and cold stress responses by salicylic acid // Frontiers in plant science. – 2014. –Vol. 5. – P. 1-12.
19. Poljsak B. and Milisav I. The Neglected Significance of “Antioxidative Stress” //Oxidative Medicine and Cellular Longevity. – 2012.
20. Verbruggen N., Hermans C. Proline accumulation in plants: a review // Amino Acids. – 2008. – Vol. 35. – P.753-759.

**МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ
PAPAVER ANGRENICUM (NUDICAULE)****Абдикундузов Хикматилло**

стажер-исследователь кафедры химии,
Ферганский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: hikmatillo.abdiqunduzov.92@mail.ru

Жалолов Икбол Жамалович

канд. хим. наук, ст. преп. кафедры химии,
Ферганский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Фергана

Ибрагимов Алиджан Аминович

д-р хим. наук, проф. кафедры химии,
Ферганский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: alijon.ibragimov.48@mail.ru

**MACRO- AND MIKROELEMENT COMPOSITION
OF PAPAVER ANGRENICUM (NUDICAULE)****Hikmatillo Abdiqunduzov**

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

Iqbol Jalolov

Candidate of Chemical Sciences,
Senior Lecturer of the Department of Chemistry
of the Fergana State University,
Republic of Uzbekistan, Fergana

Alijan Ibragimov

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

АННОТАЦИЯ

Впервые изучен макро- и микроэлементный состав подземных органов ангренового мака (*Papaver angrenicum*, сем. *Papaveraceae*). Определены концентрации 30 макро- и микроэлементов. Отмечено высокое содержание калия и кальция.

ABSTRACT

For the first time studied the macro- and microelement composition of the aboveground part organs of the plant (*Papaver angrenicum*, family - *Papaveraceae*). Concentrations of 30 macro- and microelements were determined. A high content of potassium and calcium.

Ключевые слова: *Papaver angrenicum*, макро- и микроэлементы, нейтронно-активационный анализ.

Keywords: *Papaver angrenicum*, macro-and microelements, neutron activation analysis.

Для разработки научных основ рационального использования биологических ресурсов все более актуальной становится проблема нормирования содержания минеральных элементов в растениях. Кроме того, актуальность ее возрастает в связи с загрязнением окружающей среды. Поэтому изучение

элементных составов растений, произрастающих в экологически чистых районах, где основными источниками микроэлементов являются объекты естественного происхождения – почвы, подстилающие почву породы, поверхностные и подземные

воды и т. п., является неотъемлемой частью исследовательских работ по выявлению региональных элементов-маркеров.

Ангренский мак (*Papaver angrenicum*) – многолетнее травянистое растение из флоры Узбекистана, относящееся к семейству *Papaveraceae*. Распространение в Узбекистане происходит в основном на территории села Ертош, расположенного выше реки Ангрен в Ташкентской области, и в горах Гурлаш Зоминского государственного заповедника Зоминского района Джизакской области. Кроме того, в Западном Тянь-Шане и Памиро-Алае Средней Азии, в Туркестане и на Алтайских хребтах [10].

Papaver angrenicum давно используется в этно-медицине при кровянистых выделениях, болях в пищеварительном тракте; цветочная настойка полезна при заболеваниях печени. Кашицу из незрелых фруктов дают детям как успокоительное средство и транквилизатор. В тибетской медицине его применяют при плеврите, пневмонии, как моче- и потогонное средство [11]. В траве содержится до 0,5% алкалоидов, флавоноиды, помимо сапонинов, были обнаружены в траве и корнях [8]. 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 траве *Papaver angrenicum* практически отсутствуют.

Актуальность работы: обосновать рациональное и действенное использование растений. Разработка препаратов для использования натуральных растений, произрастающих в дикой природе.

Цель работы: изучение элементного состава надземной части растения *Papaver angrenicum*

Материалы и методы. Исследуемый материал (*Papaver angrenicum*) был собран на территории села Ертош, расположенного выше реки Ангрен в Ташкентской области в августе 2019 года в период цветения растения. Собранное растение было очищено и разделено на цветочную часть, надземный 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 служила уникальная ядерно-физическая установка – атомный реактор типа ВВР-СМ Института ядерной физики (ИЯФ) Академии наук РУз. Исследования по нейтронно-активационному анализу на сегодняшний день ведутся 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, 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 °С, затем измельчают и смешивают. Для облучения на нейтронном пучке реактора берут в среднем по 100 мг образца. Исследуемый и используемый эталонный образцы герметично упаковывают, размещают в специальную капсулу, изготовленную из алюминия, и облучают постоянным потоком нейтронов атомного реактора. При взаимодействии нейтронов с атомными ядрами исследуемого образца происходят ядерные превращения, которые зависят 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 течение определенного времени исходя из поставленной задачи и выдержки измеряют спектр гамма-излучения от образцов. В данном методе концентрации 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 массы эталона и исследуемого образца, по известной формуле вычисляют концентрацию искомых элементов [5].

В спектрометрический комплекс входит полупроводниковый германиевый детектор с энергетическим разрешением 2 кэВ на гамма-линии радионуклида ⁶⁰Со с энергией 1333 кэВ, многоканальный анализатор марки DSA-1000 с программным обеспечением. Компьютерная программа обеспечивает обработку сложных спектров гамма-излучения и по аналитическим пикам определяет содержание 30 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 *Papaver angrenicum* было определено содержание 3 макроэлементов, 24 микроэлементов и 3 токсичных элементов (см. табл. 1) в образцах растений.

Таблица 1.

Содержание макро-, микро- и токсичных элементов в образцах растений, мкг/г

№	Элемент	Содержание, мг/ кг абс. сух. растения	№	Элемент	Содержание, мг/ кг абс. сух. растения	№	Элемент	Содержание, мг/ кг абс. сух. растения
Макроэлементов			10	Au	0,0017	21	Fe	27
1	Na	37	11	Br	0,1	22	Cs	0,014
2	K	6300	12	La	0,016	23	Ni	1,0
3	Ca	1700	13	Se	0,01	24	Sc	0,0015
Микроэлементы			14	Ce	0,1	25	Th	0,01
4	Mn	18	15	Ba	1,0	26	Cr	0,1
5	Sm	0,01	16	Sr	27	27	Hf	0,016
6	Mo	2,7	17	Rb	10	Токсичные элементы		
7	Lu	0,001	18	Zn	45	28	As	0,01
8	U	0,01	19	Co	0,046	29	Hg	0,001
9	Yb	0,01	20	Ta	0,001	30	Sb	0,001

Выводы

Таким образом, в результате проведенной работы была определена концентрация 30 макро- и микро-элементов растения *Papaver angrenicum*, собранного в территории села Ертош, расположенного выше реки Ангрен в Ташкентской области.

Соотношение концентраций железа (Fe) и марганца (Mn) является отражением величины окислительно-восстановительного потенциала, и повышение его за счет возрастания уровня марганца расширяет возможности участия металлов в биохимических реакциях растений [1]. Железо и марганец тесно взаимосвязаны в метаболических процессах, и для нормального развития растения их соотношение должно быть в пределах 1,5–2,5 [3]. Соотношение этих элементов в надземной части *Papaver angrenicum* составляет 1–1,5, что является почти нормой. Согласно литературным данным, нормальная концентрация цинка (Zn) – 15–150 мг/кг, предположительно максимальное – 300 мг/кг воздушно-сухой массы [3]. Показано, что *Papaver angrenicum* испытывает дефицит цинка, что может свидетельствовать о недостатке подвижных форм этого элемента в почве. При этом содержание меди в исследуемом растении находится в норме. Изучению распределения селена (Se) в растениях посвящены многочисленные исследования, однако его физиологическая роль все еще неизвестна. Существует мнение, что селен может вовлекаться в определенные метаболические процессы, особенно в растениях, активно его концентрирующих [2], но необходимость этого элемента для развития растений однозначно не установлена.

В траве *Papaver angrenicum* концентрация селена составляет 0,01 мг/кг. Стронций (Sr) в растениях участвует в обмене веществ, вместе с бором способствует росту корня. В обмене веществ связан с кальцием. Высокое содержание стронция может быть связано с высокой подвижностью Sr и быстрым поглощением его растением [9]. Учитывая разнообразное применение исследуемого растения в народной медицине, мы проанализировали содержание ртути (Hg) как токсичного элемента, регламентируемого для пищевых продуктов. Установлено, что концентрация Hg надземной части *Papaver angrenicum* не превышает ПДК, принятые для чая [7]. Таким образом, в результате выполненной работы определены концентрации 30 макро- и микроэлементов, содержащихся в траве *Papaver angrenicum*, произрастающей в экологически чистом селе Ертош, расположенном выше реки Ангрен в Ташкентской области. Способность исследуемого растения к избирательной аккумуляции таких элементов, как калия, кальция, железа и стронция, необходимо принимать во внимание при использовании данного природного сырья для приготовления лекарственных препаратов в галеновых формах, поскольку в настои и отвары переходит около 50% содержащихся в растении микроэлементов [6].

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:

- Бойченко Е.А., Саенко Г.Н., Удельнова Т.М. Изменение соотношения металлов в эволюции растений в биосфере // Очерки современной геохимии и аналитической химии. – М., 1972. – С. 454–459.
- Ермаков В.В., Ковальский В.В. Биологическое значение селена. – М., 1974. – 300 с.
- Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
- Кист А.А., Данилова Е.А., Осинская Н.С. Достижения лаборатории активационного анализа Института ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан // Микроэлементы в медицине. – 2016. – № 17 (1). – С. 45–50.
- Кузнецов Р.А. Активационный анализ. – М., 1974. – 343 с.

6. Листов С.А., Петров Н.В., Арзамасцев А.П. О содержании тяжелых металлов в лекарственном растительном сырье // Фармация. – 1990. – Т. 39. – № 2. – С. 19–25.
7. Санитарные правила и нормы 2.3.2.1078-01. Гигиенические требования к безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. Продовольственное сырье и пищевые продукты. – М., 2002.
8. Телятьев В.В. Полезные растения Средней Сибири. – Иркутск : Восток – Сиб. Книжный дом, 1985. – 383 с.
9. Тихомиров Ф.А., Санжарова Н.И., Смирнов Е.Г. Накопление ^{90}Sr травянистыми растениями луга и леса // Лесоведение. – 1976. – № 5. – С. 78–84.
10. Флора Узбекистана. – Ташкент : Изд. АН Уз ССР, 1955. – С. 43.
11. Шретер А.И. Лекарственная флора советского Дальнего Востока. – М. : Медицина, 1975. – 328 с.

ВЛИЯНИЕ ГОССИПОЛА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛЫХ И НЕЙТРАЛЬНЫХ МИКРОБНЫХ ПРОТЕИНАЗ

Хасанов Аббос Хасанович

ст. преп., Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: abbos.x@mail.ru

Баходирова Гузал Баходировна

ассистент, Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

INFLUENCE OF GOSSYPOL ON CATALYTIC PROPERTIES OF MICROBIC ACIDIC AND NEUTRAL PROTEINASES

Abbos Xasanov

senior teacher, Tashkent Chemical-Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Go'zal Baxodirova

assistant, Tashkent Chemical-Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Изучено влияние госсипола на активность и стабильность кислых и нейтральных протеиназ. Показано, что нейтральные протеиназы в присутствии госсипола сильнее подвергаются инактивации и дестабилизации чем кислые.

ABSTRACT

Influence of gossypol on activity and stability of acidic and neutral proteinases was studied. It is shown that neutral proteinases in the presence gossypol are exposed to an inactivation and destabilization than acidic more strongly.

Ключевые слова: госсипол, кислая и нейтральная протеиназа, активность, стабильность.

Keywords: gossypol, acidic and neutral proteinase, activity, stability

Введение

В настоящее время в производстве растительных масел для усовершенствования технологических процессов большое внимание уделяется применению ферментов. Так, например, ферменты с протеолитической, целлюлолитической и амилолитической активностями используются для обработки масличных семян с целью облегчения процесса извлечения масел [1-3]. Следует отметить, что при этом определенные компоненты сырья могут отрицательно влиять на каталитические свойства ферментов. К таким компонентом при переработке хлопковых семян можно отнести госсипол. Госсипол является высокоактивным химическим соединением, содержащим две альдегидные и шесть гидроксильных групп, два бинафтильных кольца, обладает способностью к таутомерным превращениям [4, 5]. Уникальные особенности строения и химических свойств молекулы госсипола позволяют ему образовывать достаточно стабильные связи с различными белками, а также легко встраиваться в фосфолипидные цитоплазматические мембраны [6].

За счет таких взаимодействий госсипол блокирует активность ряда ферментов, участвующих в различных метаболических процессах в клетках растений, микроорганизмов и многих других видов живых существ.

Можно было бы предположить, что во время ферментации хлопковой мятки или при гидратации сырого хлопкового масла, ферменты теряют активность из-за взаимодействия с госсиполом, находящимся в реакционной среде.

Целью данной работы является изучение влияния госсипола на активность и стабильность кислых и нейтральных протеиназ.

Объекты и методы исследования

В работе использовали кислую протеиназу из гриба *Aspergillus niger* (ПролайвРАС 30L "Энзим-БИОПродукт" ООО, Россия) и нейтральную протеиназу из бактерий – *Bacillus amyloliquefaciens* (Нейтраз, «Новозаймс», Дания).

Госсипол был предоставлен институтом биоорганической химии АН РУз.

Протеолитическую активность измеряли согласно модифицированному методу Ансона [6], используя в качестве субстрата казеин.

Влияние госсипола на активность ферментов изучали в среде, содержащей 1 мл 2%ного казеина в 0.1 М универсальном буфере ($\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{NaOH}$) при необходимом значении pH среды (pH 2.0 для кислых протеиназ и pH 7.0 для нейтральных протеиназ), 0.5 мл раствора госсипола (в 0.1 М буфере, содержащем 10% этанола) и 0.5 мл ферментного раствора. Смесь инкубировали при 30°C в течение 10 мин. Остальные операции проводили согласно методике [7].

Термостабильность фермента изучали в инкубационной среде, подогретой до 50°C в 0.1 М универсальном буфере при необходимом pH среды (pH 2,0 в случае кислых протеиназ и 7,0 в случае нейтральных протеиназ). Через определенное время инкубации отбирали 0.5 мл пробы и измеряли активность ферментов. Активность фермента измеряли при 30°C, в среде содержащей 0.027-0.030 ед/мл активности и 1% раствор казеина.

Результаты и их обсуждение

Госсипол - растительный пигмент, который содержится в семенах хлопчатника и хлопковом шроте, как в свободном, так и связанном состоянии. В хлопковой мятке содержание госсипола составляет 0,66-1,44% [8].

При обработке хлопковой мятки ферментами, из-за взаимодействия с госсиполом, ферментативный процесс может протекать с низкой скоростью.

Исследования, проведенные нами, показали, что госсипол существенно влияет на каталитические свойства ферментов. При этом важное значение приобретает вид используемого фермента и условия проведения процесса.

На рис. 1 приведено влияние концентрации госсипола на активность кислых и нейтральных протеиназ.

Рисунок 1. Влияние концентрации госсипола на активность кислых (1) и нейтральных (2) протеиназ

Из представленных данных видно, что кислая протеиназа в меньшей степени подвергается ингибированию в присутствии госсипола в реакционной среде (рис.1, кривая 1). Тогда как, нейтральная протеиназа больше подвергается ингибированию госсиполом (рис.1, кривая 2). При концентрации госсипола в реакционной среде до 2,5 мг/мл нейтральная протеиназа теряет до 70% первоначальной активности.

В присутствии госсипола изменяется и термостабильность ферментов. Из данных, представленных на рисунке 2 видно, что термостабильность нейтральной протеиназы снижается. Так, например, через 20 мин инкубации при 50°C в присутствии 1 мг/мл госсипола нейтральная протеиназа теряет 50% своей первоначальной активности. За это же время в отсутствие госсипола активность фермента снижается лишь на 8-10%. Этот эффект зависит не только от госсипола, но и от природы протеиназ. Так, в случае кислой протеиназы, при той же концентрации жирной кислоты, хотя активность незначительно снижается (2%), дестабилизирующий эффект не наблюдается (рис.2, кривые 1 и 2).

Рисунок 2. Влияние госсипола на стабильность кислых (а) и нейтральных (б) протеиназ. 1 - без госсипола, 2 - в присутствии госсипола

Дестабилизирующий эффект госсипола в нейтральных средах можно объяснить образованием ковалентных связей на Шиффовы основания между аминокетонами белка и альдегидными группами госсипола. Обычно эта реакция протекает при щелочных значениях pH среды. При этом также могут образовываться дополнительные связи электростатического характера (за счет ионизированной

ОН-группы), гидрофобной природы (за счет нафталинового кольца и изопропильных групп) и донорно-акцепторного типа (за счёт π -электроно-сопряжённых связей) [4]. В кислой среде из-за нестойкости основания Шиффа, ковалентная связь между ферментом и госсиполом не образуется. И поэтому в случае кислых протеиназ не наблюдается снижения активности и термостабильности в присутствии госсипола.

Госсипол также влияет на кинетические константы ферментативных реакций. На рисунке 3 приведена зависимость скорости гидролиза субстрата от его концентрации в присутствии госсипола в координатах Лайнуивера-Берка. Видно, что величина максимально достигаемой скорости реакции не изменяется в присутствии госсипола (отрезок на оси ординат).

Рисунок 3. Влияние концентрации субстрата на активность нейтральных протеиназ в отсутствие (1) и в присутствии госсипола (2) в координатах Лайнуивера-Берка

Вместе с тем, эффективное значение кажущейся константы Михаэлиса растёт (отрезок на оси абсцисс). Это позволяет предположить, что госсипол не только делает фермент более чувствительным к тепловой денатурации, но и, в определённой степени, снижает сродство нейтральной протеиназы к своему субстрату, а следовательно, ухудшается способность фермента осуществлять каталитическую стадию процесса гидролиза.

Заключение

Таким образом, при переработке полупродуктов семян хлопчатника, госсипол, содержащийся в растительном сырье может отрицательно влиять на ферментативные процессы. При этом из испытанных ферментов, кислая протеиназа из гриба *Aspergillus niger* является более устойчивой к госсиполу, по сравнению с нейтральной протеиназой из бактерии *Bacillus amyloliquefaciens*.

Список литературы:

1. Latif S., Anwar F., Ashraf M. Characterization of enzyme-assisted cottonseed oil by cold pressing // J Food Lipid. - 2007. -V14. -№ 4. -P.424–436.
2. Хасанов А.Х., Давранов К. Влияние ферментативной обработки хлопковой мятки на процесс извлечения масла//Химия и химическая технология, -2015. - № 2 . -С.60-63.
3. Soto C.G., Chamy R., Zuniga M. Effect of enzymatic application on Borage (*Borago officinalis*) oil extraction by cold pressing // J Chem Eng Japan. -2004. -V.37. -№3. -P.326–331.
4. Kenar J.A. Reaction Chemistry of Gossypol and Its Derivatives //JAOCS, -2006, -V. 83, -№ 4, -P.269-302.
5. Хаитбоев А.Х. Синтез производных госсипола с гетероциклическими аминами // Химия растительного сырья. - 2014, -№1, -С.105-108.
6. Strom-Hansen T., Cornett C. and Jaroszewski J.W. Interaction of gossypol with amino acids and peptides as a model of enzyme inhibition// International Journal of Peptide and Protein Research. -1989, -V.34, -Issue 4, -P.306–310.
7. Препараты ферментные. Метод определения протеолитической активности. М., 1985, ГОСТ 20264.2-85.
8. Руководство по технологии получения и переработки растительных масел и жиров / Под. редакцией А.Г. Сергеева, -Л.: ВНИИЖ. -1974. -Том 1, -580 с.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ И СЭМ-АНАЛИЗ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ
И ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**Набиев Дилмурод Абдуалиевич***докторант, Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: dilmurod.nabiyev.89@bk.ru***Тураев Хайит Худайназарович***д-р хим. наук, проф.,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез***Джалилов Абдулахат Турапович***д-р хим. наук, акад. АН РУз.,
Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Нуркулов Файзулла Нурмунинович***д-р техн. наук,
Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*IR SPECTROSCOPY AND SEM ANALYSIS OF ADDITIVES BASED ON METAL OXIDES
AND TEREPHTHALIC ACID FOR POLYMER MATERIALS**Dilmurod Nabiev***Postdoctoral Student, Termez State University
Republic of Uzbekistan, Termez***Hayit Turaev***Doctor of Chemical Sciences, Professor, Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez***Abdulahat Djalilov***D.Sc., Academician, Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Fayzulla Nurkulov***D.Sc., Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В статье исследуется элементный анализ с использованием ИК-спектроскопии и растрового электронного микроскопа терефталат металла, синтезированного для улучшения физико-механических свойств полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида и других природных полимерных продуктов.

ABSTRACT

The article examines elemental analysis using IR spectroscopy and a scanning electron microscope of terephthalic metal synthesized to improve the physical and mechanical properties of polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride and other natural polymer products.

Ключевые слова: полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, природный полимер, терефталат металла, физико-механические свойства, электронный микроскоп.

Keywords: polypropylene, polyvinylchloride, the natural polymer, the metallic terephthalic, the physical and mechanical features, the electron microscope.

Введение. В настоящее время полимеры широко используются во всем мире, одними из основных их свойств являются высокая молекулярная масса и устойчивость к внешним воздействиям. Это резко увеличило спрос на полимерные материалы в урбанизированном, быстро развивающемся мире [3; 5].

Различные наполнители добавляются для улучшения физических, механических и других свойств полимерного сырья, чтобы сделать его продуктом [4]. Сегодня производство добавок для дешевых полимеров является одной из актуальных задач [1; 2].

Цель работы. Анализ физико-химическими методами синтезированного терефталата цинка.

Методы и инструменты исследования. Структуру олигомера, терефталевой кислоты и синтезированного на ее основе терефталата металла изучали ИК-спектроскопией, а также сканирующим электронным микроскопом Mira 2 LMU, оснащенный системой энергодисперсного микроанализа INCA Energy 350.

Экспериментальная часть. Для получения терефталатов металлов на основе терефталевой кислоты и оксида металла эксперимент проводили в трехгорлой колбе, снабженной термометром, обратным

холодильником и мешалкой. Вначале готовили 16 %-ный раствор терефталевой кислоты в диметилсульфоксиде. В колбу добавляли 120 г этого раствора. Перемешивали на скорости 150–180 об/мин. Затем постепенно добавляли 10 г оксида цинка. Реакция продолжалась 3 часа при 165 °С. Полученный продукт представляет собой аморфный порошок молочного цвета. В качестве катализатора реакции использовали хлорид железа (III).

Результаты и их обсуждение. ИК-спектроскопический анализ терефталевой кислоты на рис. 1а показывает присутствие группы –COOH в валентных полосах 2979–2552 см⁻¹.

Полосы поглощения в ИК-спектре синтезированного олигомера на рис. 1б характерны для элементов структуры =C–H (валентные колебания в области 3004...), –C=O (валентные колебания в области 1682...) и ароматического кольца (область –1502–1588 см⁻¹). Также связи металлов (M–O) могут фиксироваться в области 700–590 см⁻¹. Однако связи двухвалентного металла с COO-группой регистрируются в области 1610–1590 см⁻¹ (рис. 1).

Рисунок 1. а) ИК-спектр терефталевой кислоты; б) ИК-спектр терефталата цинка

Синтезированный терефталат цинка был получен при температуре 165 °С в течение 95 ч с выходом 95 %. Элементный анализ проводился с использованием сканирующего электронного микроскопа на основе рис. 2.

Синтезированный терефталат цинка исследовали на растровом электронном микроскопе MIRA 2 LMU, оснащенный системой энергодисперсного микроанализа INCA Energy 350. Аналитическая емкость микроскопа составляет 1 нм, чувствительность детектора INCA Energy составляет 133 эВ/10 мм², что позволяет анализировать элементы от бериллия до плутония.

Рисунок 2. Исследование синтезированного металлосодержащего олигомера терефталата с помощью сканирующего электронного микроскопа

Результаты анализа показывают, что изображение олигомера терефталата цинка, увеличенное в 250 раз, не показывает остатков исходных веществ, которые не прореагировали. Это позволяет получить информацию об элементном составе вещества, образующегося в реакции, а также об окончании процесса синтеза.

Размеры наночастиц терефталата цинка в исследуемых условиях составляют от 30 до 50 нм. При этом проводился как крупномасштабный, так и индивидуальный анализ поверхности. Как видно из рис. 3 и табл. 1, крупномасштабный анализ образца показы-

вает, что в олигомере терефталата, содержащем металл, количество металлических фрагментов может достигать до 19,7 %. Однако при более подробном анализе можно увидеть наличие растворителей и других веществ, содержащих серу и кремний.

Рисунок 3. Элементный анализ олигомера терефталата цинка с помощью сканирующего электронного микроскопа

Таблица 1.

Элементный анализ металлсодержащего олигомера терефталата

Элемент	C	O	Si	S	Zn
Масс. %	47,89	23,06	0,51	8,86	19,68
Сигма масс. %	1,01	0,69	0,12	0,36	0,61

Вывод. Характерные свойства синтезированного металлсодержащего терефталата проанализированы методами лабораторных исследований, ИК-спектроскопии и растровой электронной мик-

роскопии. Предложенные модификаторы могут использоваться в качестве добавок для регулирования физико-химических и механических свойств различных полимеров.

Список литературы:

1. Лахтин Ю.М. Материаловедение : учебник для вузов / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева. 5-е изд. стереотип. – М. : Издательский дом Альянс, 2009. – 527 с.
2. Помогайло А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. – М. : Химия, 2000. – 672 с.
3. Пучков А.Ф., Спиридонова М.П., Осипова Е.С. Технология получения смол конденсацией двухосновных кислот с оксидами металлов // Олигомер. – 2015. – С. 57.
4. Свойства полимерно-композиционных материалов, модифицированных оксалатом магния / Д.Р. Кенжаев, А.Т. Джалилов, Х.Х. Тураев, Х.С. Бекназаров [и др.] // Universum: технические науки. – 2019. – Вып. 9 (66). – С. 60.
5. Synthesis and Physicochemical Study of Tetraaquatritetraphthalatodiiiron (III) / B.T. Usubaliev, F.B. Alieva, A.L. Shabanov, F.T. Murvatov [et al.] // Russian Journal of General Chemistry. – 2015. – Vol. 85. – № 6.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОЛИГОМЕРА НА ОСНОВЕ ДИМЕТИЛОЛМОЧЕВИНЫ И ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Нуралиев Гайрат Тураевич

преподаватель, Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: gayrat.nuraliyev82@gmail.com

Эшкурбонов Фуркат Бозорович

д-р хим. наук, доц., заведующей кафедрой технологии промышленности,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: gayrat.nuraliyev82@gmail.com

Тураев Хайит Худайназарович

д-р хим. наук, проф., декан факультета химии и технологии,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: hhturaev@rambler.ru

Касимов Шерзод Абдузаирович

ст. науч. сотрудник-исследователь,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: sh_kasimov@rambler.ru

Джалилов Абдулахат Турапович

академик АН РУз,
директор Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии,
Республика Узбекистан, Зангиотинский р-н
E-mail: gup_tniixt@mail.ru

SYNTHESIS AND RESEARCH OF OLIGOMER BASED ON DIMETHYLOLUREA AND ORTHOPHOSPHORIC ACID

Gairat Nuraliev

Lecturer at Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Furkat Eshkurbonov

Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor,
Head of the Department of Industrial Technology
Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Khayit Turaev

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Dean of the Faculty of Chemistry and Technology
Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Sherzod Kasimov

Senior Research Fellow,
Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Abdulakhat Jalilov

*Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
 Director of the Tashkent Research Institute of Chemical Technology,
 Republic of Uzbekistan, Zangiotinsky district*

АННОТАЦИЯ

В статье рассмотрен синтез олигомера на основе диметилмочевины и фосфорной кислоты, также изучены состав и структура синтезированного азот- и фосфорсодержащего олигомера с помощью ИК-спектроскопического анализа, который определил химические связи и функциональные группы.

ABSTRACT

The article discusses the synthesis of an oligomer based on dimethylolurea and phosphoric acid, and also studied the composition and structure of the synthesized nitrogen and phosphorus-containing oligomer using IR spectroscopic analysis, which identified chemical bonds and functional groups.

Ключевые слова: диметилмочевина, ортофосфорная кислота, олигомер, ИК-спектроскопия, элементный анализ, структура.

Keywords: dimethylol urea, phosphoric acid, oligomer, IR spectroscopy, elemental analysis, structure.

Введение. Основные направления в развитии технологии антикоррозионных покрытий и огнестойких материалов направлены на получение полифункциональных полимеров, содержащих азот и фосфор для повышения эффективности строительных и промышленных композитов. Данная работа посвящена получению азот- и фосфорсодержащих олигомеров, обладающих свойствами эффективных ингибиторов коррозии и антипиренов. Поэтому получение новых олигомерных материалов, обладающих высокой термостойкостью и огнезащитной эффективностью, антикоррозионной активностью, стабилизацией полимеров, экологически безопасных и экономичных на сегодняшний день, является актуальной задачей.

В работах [5; 1] получены и предложены в качестве полифункциональных N-, S-, P-содержащих ингибиторов олигомерные антиоксиданты и ингибиторы коррозии, на основе которых было синтезировано более десяти новых продуктов: олигомерные производные госсипола, полиметилена (тио)амидофосфаты, олигомеры на основе эпихлоргидрина с ди(тио)амидофосфатами и олигомеры диметилтерефталата с полиэтиленом полиамина. Также полученные олигомерные антипирены НВ-6 [2] на основе мочевины, соединений фосфора и оксидов металлов имеют преимущество в повышении огнестойкости деревянных конструкций и полимерных материалов.

Синтезированы фосфор, азот, бор и металлсодержащие олигомеры марки 17-А [3] и применены в качестве антипирена к древесным материалам, и определена огнезащитная эффективность синтезированного олигомера. Синтезированы сера-, азот- и фосфорсодержащие тиоколовые олигомеры на основе тетрасульфида натрия и полифосфата аммония для применения в качестве наполнителя для полиэтилена [4].

Экспериментальная часть

Нами синтезировано олигомерное соединение на основе диметилмочевины и ортофосфорной кислоты. В колбу, оборудованную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают расчетное количество диметилмочевины, ортофосфорной кислоты, перемешивают при 100–120 °С в течение 1–1,5 часа с одновременной отгонкой воды и низкокипящих компонентов в азотную атмосферу, затем – 110–130 °С в течение 3 часов и инкубируют в течение 1 часа при 130–145 °С. Полученное олигомерное соединение представляет собой активное основание, представляющее смесь аминоксидов и моноаммонийфосфатов.

Результаты и их обсуждение. Для получения олигомеров реакцию проводили при pH 8–9, соотношении диметилмочевины, ортофосфорной кислоты = 1:1 и 80–100 °С. Структура и состав полученного олигомера подтверждены данными элементного и химического анализа, а также ИК-спектроскопией.

Рисунок 1. ИК-спектр полученного азот- и фосфорсодержащего олигомера

Строение этого соединения подтверждали ИК-спектральным и элементным анализом. ИК-спектры снимались на приборе IRTracer-100 ИК-Фурье спектрометра. Соединения содержат полосы при 3192, 2945 и 2873 см^{-1} , соответствующие свободным гидроксильным группам, и, соответственно, связь с этой группой NH наблюдалась при 1658, 1448 и 3192 см^{-1} , группа CH_2 имеет частоты валентных колебаний 1334, 1200 и 1115 см^{-1} , для группы P-O характерна полоса при 922 см^{-1} .

Изучено влияние различных технологических параметров на способ получения взаимодействия формальдегида с мочевиной: влияние соотношения реагирующих компонентов, температуры и природы растворителя. На основе исследований вырабатывается оптимальная схема взаимодействия.

Предварительно 200 мл 30 %-ной ортофосфорной кислоты, 132 г диметилмочевины загружают в

трехгорлую колбу вместимостью 0,5 л, снабженную холодильником и мешалкой, и кипятят при перемешивании 4 часа. Затем полученный продукт осаждают этиловым спиртом. Выход целевого продукта – 85–89 %. Полученный продукт хорошо растворяется в воде.

Полученное вещество имеет следующие характеристики: однородное стеклообразное вещество прозрачного цвета, нелетучее, содержание основного компонента – 99,2 %, примесей – 0,8 %. Плотность – 1,1821 г/см^3 .

Таблица показывает результаты взаимодействия диметилмочевины с фосфорной кислотой в различных соотношениях. При эквимольном соотношении выход полимера увеличивается, и в связи с этим молекулярная масса продукта (с точки зрения вязкости) незначительно увеличивается с 0,06 до 0,1 дл/г .

Таблица 1.

Влияние соотношения реагентов на состав продукта ($T = 373 \text{ К}$, $\tau + 4 \text{ с}$)

Соотношения ДМК:ФК	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}$ 0,5 %-ный водн. раст. дл/г	Элементный анализ			
			азот		фосфор	
			Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено
1:2	83,2	0,08	30,9	31,2	10,5	10,2
1:1,5	91,1	0,11	31,9	31,5	11,9	11,2
1:1	91,2	0,09	34,5	33,9	12,1	11,9
1,5:1	72,7	0,05	33,1	32,8	11,7	11,4
2:1	68,4	0,08	32,4	31,9	11,3	10,9

При синтезе азот- и фосфорсодержащих олигомеров в безводной среде сначала протекает реакция

с образованием диметилмочевины по следующей схеме:

Соотношение ортофосфорной кислоты и диметилкарбамида составляет 1:2. Конденсацию проводят в расплаве диметилкарбамида при температуре 135–140 $^{\circ}\text{C}$.

Реакцию взаимодействия диметилмочевины с ортофосфорной кислотой можно представить следующим образом:

Для получения полиамидофосфата более высокой молекулярной массы очевидно эквимольное соотношение реагентов.

Выводы. Таким образом, на основании проведенных исследований разработаны методы синтеза и синтезированы олигомеры многоцелевого назначения на основе ДМК + ФК с высоким выходом целевого продукта. Состав полученных продуктов и

функциональные группы подтверждены методом ИК-спектроскопии. Синтезированный фосфор- и азотсодержащий олигомер может быть использован в качестве огнезащитного антипирена для древесины и антикоррозионного ингибитора для сталей в агрессивных водных средах.

Список литературы:

1. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Изучение антикоррозионных свойств новых олигомерных ингибиторов коррозии // Композиционные материалы. – Ташкент, 2014. – № 3. – С. 20–24.
2. Джалилов А.Т., Бекназаров Х.С., Нуркулов Э.Н. Антипирены для защиты древесины от горения // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. – 2020. – № 1 (70).
3. Исследование и применение фосфор-, азот-, бор- и металлсодержащих антипиренов для повышения огнестойкости свойств древесины / Э.Н. Нуркулов, Х.С. Бекназаров, А.Т. Джалилов, Д.А. Набиев // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. – 2020. – № 8 (77).
4. Исследование синтезированного азот- и фосфорсодержащего тиоколового олигомера / Б.А. Нормуродов, Х.Х. Тураев, Д.А. Набиев, Ж.Р. Суюнов [и др.] // Universum: химия и биология. – 2019. – № 11-1 (65).
5. Способ получения олигомерного ингибитора коррозии // Патент РУз. № IAP 03969. 19.09.2009 / Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Жураев Т.Т., Султанов А.С. [и др.].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА В ЛАБОРАТОРНОМ ПРАКТИКУМЕ ПО ХИМИИ

Худойназарова Гулбахор Акиевна

канд. хим. наук, доцент
Бухарского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Бухара

Юсупова Мукаррам Нематовна

магистр
Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара

Хайдаров Ахтам Аманович

канд. техн. наук, доцент
Бухарский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: axtam-khaydarov@mail.ru

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE MOLECULAR MASS OF A POLYMER IN A LABORATORY PRACTICE ON CHEMISTRY

Gulbahor Ak. Khudoynazarova

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

Mukarram N. Yusupova

Master of Bukhara Engineering Technological Institute,
Uzbekistan, Bukhara

Akhtam Am. Khaidarov

Ph.D., Associate Professor
Bukhara Engineering Technological Institute,
Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

В статье описан наиболее удобный и простой процесс - вискозиметрический метод экспериментального определения молекулярной массы полимера. При внедрении разработанной методики в лабораторную практику химии высокомолекулярных соединений, усвояемость материала студентами составит в среднем 72-89%.

ABSTRACT

The article describes the most convenient and simple process - a viscometric method for the experimental determination of the molecular weight of a polymer. When the developed technique is introduced into laboratory practice of chemistry of high-molecular compounds, the assimilation of students will average 72-89%.

Ключевые слова: молекулярные соединения, молекулярная масса, растворимость, макромолекула, вискозиметр, резина, полистирол.

Keywords: molecular compounds, molecular weight, solubility, macromolecule, viscometer, rubber, polystyrene.

Введение. Одной из главных особенностей, отличающих высокомолекулярные соединения от низкомолекулярных веществ, является то, что они имеют большую молекулярную массу. Молекулярная масса является наиболее важной константой для полимеров и необходимым показателем для полного описания каждого высокомолекулярного соединения.

Изменения, которые происходят в процессе переработки полимеров и их эксплуатации, могут быть обнаружены по молекулярной массе.

Экспериментальная часть. Молекулярная масса определяет температурный предел текучести соединения, его свойства, такие как набухание и растворимость. На её величину большое влияние

оказывают механические свойства полимеров, в том числе прочность, деформация и упругость. Определение молекулярная масса, присущая высокомолекулярным соединениям, простые и ясные понятия, связанные с ними, чрезвычайно сложны по сравнению с низкомолекулярными соединениями.

Наиболее удобным и простым способом экспериментального определения молекулярной массы полимеров является вискозиметрический метод. Немецкий ученый Штаудингер установил, что вязкость растворов зависит от размера молекулярной массы высокомолекулярных соединений и формы макромолекулы. При этом все макромолекулы в растворе находятся в строго линейной форме, в виде цилиндра [3]. Это соотношение объясняется следующим уравнением:

$$M = \frac{\eta_{\text{вис}} - 1}{KC}$$

В этом случае $\eta_{\text{вис}}$ - относительная вязкость, К - Константа, характерная для данного полимера, с - молярная концентрация, моль / л.

Величина К отражается на специфической химической структуре макромолекулы и постоянна для одного и того же полимера в данном растворителе. Относительная вязкость - ($\eta_{\text{вис}}$) - это отношение расхода раствора к расходу растворителя. Расход определяется на вискозиметре.

В лабораторных условиях мы определили молекулярную массу нескольких полимеров вискозиметрическим методом. Ниже приводится методика определения молекулярной массы полиметилметакрилата, полистирола и натурального каучука.

Определение молекулярной массы полиметилметакрилата

Для определения молекулярной массы полиметилметакрилата были проведены два лабораторных эксперимента.

Первая лабораторная работа

Студентам дается кратко понятие о растворах высокомолекулярных соединений, уделяя больше внимания взаимосвязи между вязкостью и молекулярной массой. Затем объясняются структура и техническое обслуживание устройства вискозиметра.

Вискозиметр Оствальда состоит из U-образной стеклянной трубки (показано на рисунке). Одна сторона трубки расширена, а другая снабжена капилляром диаметром 0,6-1,0 мм. В верхней части капилляра прикреплена расширенная сфера объемом 2-3 мл. К нижней части расширенной стеклянной трубки прикреплена малогабаритная трубка, на которой обозначены верхняя и нижняя части сферического удлинитель (А и В). Вискозиметр устанавливается в водяном термостате при температуре 20°C.

Рисунок 1. Вискозиметр Оствальда.

В расширенную часть заливается 12 мл растворителя, например бензола (эта часть должна быть заполнена растворителем). В капилляре не должно быть пузырьков воздуха. (Вообще, жидкость не следует тянуть ртом, иначе может произойти несчастный случай, так как многие растворители токсичны)

После снятия резиновой насадки мы наблюдаем, что бензол заливается в расширенную часть вискозиметра. Когда жидкость (А) попадает в верхнюю часть метки, используется секундомер и устанавливается время, пока второй объем растворителя (В) не достигнет нижней части метки. Секундомер останавливается, и результат записывается. Процесс повторяется 3-4 раза и получается среднее значение. Например: I результат - 94,5 сек; II результат - 94,6 сек; III результат - 94,7 сек. Среднее время составляет 94,6 сек.

Затем вискозиметр извлекают из термостата с водой, растворитель переливают в другой сосуд, прибор промывают и сушат в сушильном шкафу.

В этой лабораторной работе студенты готовят 1% раствор полиметилметакрилата в бензоле. Для этого берут чистую и сухую пробирку, наполняют ее 0,2 г полиметилметакрилата и заливают 20 мл бензола, закрывают пробкой и оставляют при комнатной температуре на 3,0-3,5 часа.

Вторая лабораторная работа

Студенты определяют расход раствора полиметилметакрилата точно так же, как они определяли расход растворителя на первой лабораторной работе. (Температура в термостате должна быть одинаковой для растворителя и раствора)

Вычисляется относительная вязкость, в уравнение вводится найденное значение и определяется молекулярная масса.

Ниже приведены расчеты молекулярной массы полиметилметакрилата, полученные в лабораторных условиях:

Время прохода раствора: 235,8 сек (среднее значение)

$$\eta_{\text{вис}} = \frac{t_1}{t_0} = \frac{235,8}{94,6} = 2,493 \quad K = 2,4 \cdot 10^{-4}$$

$$M = (\eta_{\text{вис}} - 1) \cdot \frac{1}{KC} = (2,493 - 1) \cdot \frac{1}{2,4 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} = (2,493 - 1) \cdot \frac{10000}{0,24} = 62208,3 \quad \text{г.моль}^{-1}$$

Определение молекулярной массы полистирола

Готовят 1% раствор полистирола в бензоле. (0,2 г полистирола добавляют в 20 мл бензола и оставляют на 3 часа). Некоторые студенты таким же образом

готовят блочный полистирол (промышленно полученный полистирол), в то время как другие студенты готовят эмульсионные полистирольные (полистирол полученный лабораторией) растворы.

Таблица 1.**Константы К и α**

№	Полимеры	Элементарное звено	Растворитель	Температура °C	$K \cdot 10^{-4}$	α
1	Полистирол	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	Толуол Бензол	25 25	1,28 4,17	0,70 0,60
2	Полиакрилонитрил	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-$	Диметил-формамид	20 25	1,75 3,95	0,66 0,75
3	Поливинилацетат	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ OCOCH_3	Ацетон	50	2,82	0,67
4	Поливинилспирт	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$	Вода ДМСО	25 30	5,90 5,95	0,67 0,63
5	Поливинилхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-$	ТГФ	20	0,26	0,92
6	Полиизопрен Каучук (естественный)	$-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2$ CH_3	Толуол Бензол	25 20	3,60 14,0	0,64 0,50
7	Полиметилмет-акрилат	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$ COOCH_3	Хлороформ Бензол	20 20	0,94 2,40	0,75 0,54
8	Полиметилакрилат	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$ COOCH_3	Бензол	30	0,45	0,78
9	Полиакриламид	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ CONH_2	Вода	25	0,631	0,80
10	Целлюлоза	$-\text{[C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3\text{]}_n$	Реактив Швейцера	25	0,85	0,81
11	Полиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Декалин п-ксилол	70 80	0,39 1,65	0,74 0,83

Время прохода раствора: 220,5 сек (среднее значение)

$$\eta_{\text{вис}} = \frac{220,5}{94,6} = 2,330 \quad K = 4,17 \cdot 10^{-4}$$

$$M = (2,330 - 1) \cdot \frac{1}{4,17 \cdot 10^{-4} \cdot 0,096} =$$

$$= (2,330 - 1) \cdot \frac{10000}{4,17 \cdot 0,096} = 33250$$

Затем каждый студент получает дополнительное задание: некоторые студенты вычисляют молекулярную массу промышленного блочного полистирола, некоторые студенты вычисляют молекулярную массу эмульсионного полистирола, полученного в лаборатории, остальные студенты определяют молекулярную массу эмульсионного полистирола полученного в промышленности. Например:

Промышленно полученный блочный полистирол $M = (3,58 - 1) \cdot 24980 = 64448,4$ у.е.

Лабораторно полученный эмульсионный полистирол $M = (2,33 - 1) \cdot 24980 = 33223,4$ у.е.

Промышленно полученный эмульсионный полистирол $M = (8,7 - 1) \cdot 24980 = 192346$ у.е.

Определение молекулярной массы натурального каучука

Готовят 0,2-0,3% раствор каучука в бензоле. Помещают в колбу 40-50 мг каучука, заливают 20 мл бензола и закрывают горлышко пробкой и оставляют на 12 часов.

Перед определением молекулярной массы каучука, из раствора отделяют не растворившийся каучук (фильтруют через ватный тампон) и затем определяют концентрацию раствора. Для этого берут 2 мл раствора и помещают его в фарфоровую чашу, раствор выпаривают, отмеряют остаток и рассчитывают концентрацию 2 мл раствора.

Относительная вязкость каучука определяется при 20°C. Зная молярную концентрацию и константу ($1,4 \cdot 10^{-4}$) (из ниже приведённой таблицы), студенты рассчитывают молекулярную массу натурального каучука.

Время прохода раствора: 118,4 сек (среднее значение)

$$\eta_{\text{вис}} = \frac{118,4}{94,6} = 1,298 \quad K = 1,4 \cdot 10^{-4}$$

$$M = (1,298 - 1) \cdot \frac{1}{1,4 \cdot 10^{-4} \cdot 0,193} = 11028,87$$

Предложенная методика была применена в группе 2.1.Хим.-17. В группе было 20 студентов, которые были разделены на 4 группы. Из них в 3 группах были проведены нетрадиционные способы определения молекулярной массы, а в 1 группе традиционный способ, то есть на основе методики, приведенной в источнике [4]. Студентам I группы было поручено определить «Молекулярную массу полиметилметакрилата», студентам II группы определить «Молекулярную массу полистирола», студентам III группы определить «Молекулярную массу натурального каучука», а студентам IV группы определить молекулярную массу полимера традиционным способом.

В ходе эксперимента было отмечено, что студенты I, II и III групп быстро и точно определяли молекулярные массы полимеров. Студенты IV группы,

напротив, потратили много времени на проведение эксперимента и испытывали большие трудности в определении молекулярной массы полимера на основе сложного уравнения.

В конце экспериментов, когда от студентов групп был получен отчет, освоение лабораторной темой в I, II и III группах составило в среднем 72-89%, в то время как освоение студентами IV группы составило 60-74%.

Выводы. Разработана методика проведения лабораторных занятий по определению молекулярной массы полимеров с использованием вискозиметрического метода определения вязкости растворов полимеров. Полученные результаты имеют большое практическое значение и используются для определения областей применения полимеров.

Таким образом, предлагаемая лабораторная методика экспериментального расчета молекулярной массы полимера оказывает положительное влияние на повышение знаний, приобретению навыков по применению полученных знаний на практике и формирования квалификации по определению молекулярной массы полимеров.

Список литературы:

1. Касьянова А.А., Добрынина Л.Е. Лабораторный практикум по физике и химии высокомолекулярных соединений. – М.: Легкая индустрия. – 1979-с. 97-99.
2. Практикум по высокомолекулярным соединениям. Под ред. проф. В.А. Кабанова – М: «Химия» - 1985. – с. 80-113.
3. Практикум по химии и физике полимеров. Учеб. Н.И. Аввакумова., Л.А. Бударина, С.М. Дивгун и др. – М: «Химия»- 1997. – с. 218-220.
4. Мавлонов Б.А., Мустафоев Х.М., Хайдаров А.А. Лабораторный практикум по высокомолекулярным соединениям, учебное пособие. – Бухара, «Муаллиф»-1996. – с.17-19.
5. Худойназарова Г.А., Мавлонов Б.А., Хайдаров А.А. Лабораторный практикум по химии высокомолекулярных соединений, учебное пособие. – Бухара, «Бухара» 2020. 272с.
6. Худойназарова Г.А., Мавланов Б.А., Азимова Н.И., Олимова Ф. Исследование сополимеризации стирола с гетероциклическими эфирами акриловых кислот и применение полученных знаний в семинарских и самостоятельных занятиях по химии ВМС. Междисциплинарные исследования в науке и образовании. – 2012. -№1 Кг; URL: www.rs.rae.ru/mino/159-1208. Украина, г. Киев.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ ЗАРЯДОВ ОЛИГОЭТИЛЕНТРИЭТОКСИСИЛАНА – КАК ОСНОВА УСТОЙЧИВОСТИ ПРОМЕЖУТОЧНОГО И ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЙ

Беков Улугбек Сафарович

ассистент Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: b_sspo_devon@mail.ru

QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS OF CHARGES OF OLIGOETHYLENE-TRIETOXYSILANE AS A BASIS OF STABILITY OF INTERMEDIATE AND TRANSITION STATES

Ulugbek S. Bekov

assistant of Bukhara engineering and technological institute,
Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

В статье рассматриваются квантово-химические методы расчёты олигоэтиленetriэтоксисилана. Дается предварительная оценка геометрии молекулы и проводится расчёты устойчивости промежуточного и переходного состояний. При этом используется методы квантовой химии, для получения информации об электронной плотности, распределении электронной плотности.

ABSTRACT

The article discusses quantum-chemical methods for calculating oligoethylenetriethoxysilane. A preliminary estimate of the geometry of the molecule is given and the stability of the intermediate and transition states is calculated. In this case, the methods of quantum chemistry are used to obtain information about the electron density, the distribution of the electron density.

Ключевые слова: полуэмпирические методы, PM3, трехмерная структура, тетраэтоксисилан, низкомолекулярный полиэтилен, олигоэтиленetriэтоксисилан.

Keywords: semi-empirical methods, PM3, three-dimensional structure, tetraethoxysilane, low molecular weight polyethylene, oligoethylene triethoxysilane.

Введение

В настоящее время кремниевые органические системы и материалы широко используются во всех областях. Они обладают рядом ценных свойств: высокой термостойкостью, морозо- и светостойкостью и др.

Исследования, проведенные советскими учеными в 1935-1939 гг. было обнаружено, что кислородсодержащие соединения кремния, такие как SiO_2 или другие неорганические кислородсодержащие соединения кремния, имеют тенденцию к образованию полимеров. Полимеры, содержащие силоксановые атомные группы и боковые органические радикалы, непосредственно связанные с атомами кремния, были первоначально синтезированы и описаны в этих работах и названы полиорганосилоксанами [1-2].

Есть три свойства, которые отделяют кремний от углерода:

1. Кремний имеет сродство к кислороду, которое трудно отделить от кислорода. 2. Кремний реагирует при высоких температурах, но медленно

реагирует с атомами при комнатной температуре (химики говорят, что его энергия активации высока). 3. Соединения ковалентного кремния (гидриды, фториды и хлориды) нестабильны (в отличие от соединений углерода), легко окисляются на воздухе и разлагаются в воде (химики считают, что атомная структура кремния содержит атомные орбитали d-уровня, и поэтому он на четыре порядка похож на углерод. вместо этого образует шесть химических связей).

Известно, что кремний отличается от углерода тем, что это еще один элемент с более крупными и сложными атомами. К счастью, все элементы обладают химическими «индивидуальными» и уникальными химическими свойствами.

Следующим важным шагом в открытии нового химического состава кремния было производство в 1865 году в Германии нескольких кремниевых органических соединений французским химиком Чарльзом Фриделем и американским химиком Джеймсом Мейсоном. Эти органические производные кремния

были новыми типами соединений, в которых эти органические группы были напрямую связаны с кремнием, а не кислородом или каким-либо другим элементом, таким как тетраэтилсилан - бесцветная жидкость (точка кипения 15-40°C)), устойчивый в воде и на воздухе.

В этом отношении они значительно отличались от отношений, которые установил Джек Эбельман. В соединениях, которые он получил, например в тетраэтоксисилане (бесцветная гидролизующая жидкость с температурой кипения 1660°C), органические группы были связаны с кремнием кислородом.

Молекулы TEOS проходят в 4 этапа согласно замене 4 этоксигрупп на гидроксильные группы. Расчеты реагентов и продуктов в этих реакциях позволяют определить характер изменения энтальпии на разных стадиях, спрогнозировать смещение равновесия в этих обратимых процессах, а также учесть влияние молекул растворителя. Перед такими расчетами необходимо построить модели ультрамикронного и микронного масштабов [3].

Экспериментальная часть

Целью данной работы является выполнение квантово-химических расчетов молекул реагентов и продуктов на разных стадиях реакции поликонденсации. Они обладают высокими защитными свойствами, низким водопоглощением, стабильностью свойств в широком диапазоне температур, не разлагаются под воздействием атмосферных факторов.

Квантово-химические расчеты проводились с использованием лицензионного пакета программ Gaussian-09. Аналогичные расчеты приведены в [4-5].

Используя методы квантовой химии, можно получить информацию об электронной плотности, распределении электронной плотности, областях потенциальных реакций и различных спектроскопических расчетах. Методы квантовой химии в настоящее время являются самыми дешевыми, простыми и универсальными методами изучения электронной структуры молекул. Однако полностью отказаться от традиционных экспериментальных методов исследования веществ невозможно. Потому что традиционные методы учитывают все внешние факторы. Из-за сложной природы веществ, температуры, растворителей, катализаторов и так далее.

Распределение зарядов в атомах молекулы исследуемого вещества показывает, что кремний проявляет высокие заземляющие свойства из-за высокого сродства к электрону атома кислорода в молекуле исходного материала (рис.1.).

Было обнаружено, что атом углерода в этиленовой связи в образовавшемся олигомере органического кремния был связан с электромагнитным атомом кислорода и что величина заряда электрона в направлении атома углерода была равна заряду атома кислорода (рис.2.).

Рисунок 2. Распределение зарядов в атомах молекулы олигоэтилтриэтоксисилана

Распределение заряда на атоме кремния составляет 1,173 в тетраэтоксисилане и 1,193 в олигоэтилтриэтоксисилане. Увеличение этого заряда на атоме кремния вызывает образование олигомера.

Были изучены квантово-химические расчеты веществ, выбранных для синтеза кремнийорганических веществ, результаты которых приведены в

таблице. Электронная структура и энергетические свойства выбранных молекул (полная энергия, энергия образования, теплота образования, энергия электронов, ядерная энергия, дипольный момент, заряд атома кислорода) и их реакционный центр могут быть предварительно определены.

Таблица 1.

Квантово-химические расчеты используемых соединений

Соединения	Общая энергия, ккал/мол	Энергия образования, ккал/мол	Теплота образования, ккал/мол	Энергия электрона, эВ	Энергия ядра, ккал/мол	Дипольный момент (Д)	RMS градиент	Заряд атома кислорода
Исходные вещества								
Тетраэтоксисилан	69686,19263	-3083,607542	-327,8215417	-348310,755	290423,6956	2,933	0,09546	- 0,44
Синтезированные олигомер соединения								
Олигоэтилен триэтоксисилан	- 119959,3514	- 8131,396779	- 423,9187791	- 1003254,329	883294,978	2,523	0,09667	≈ 0,425

Значения проанализированной полной энергии, энергии образования, теплоты образования, энергии электронов, ядерной энергии, дипольного момента, заряда атома кислорода также показывают, что полученные результаты соответствуют общим законам. На основании представленных выше результатов также можно сделать вывод о легкой полимеризации синтезированного вещества.

Квантово-химические расчеты первичных химикатов, математическое моделирование полученных результатов важны при планировании химических

реакций, особенно при определении технологических параметров реакций и при разработке технологий.

Выводы. В этой статье представлены квантово-химические расчеты исходных материалов и образованных соединений: трехмерная структура молекулы, распределение заряда и электронная плотность каждого атома в молекуле, полная энергия молекулы, энергия и теплота образования молекулы, энергия электронов, ядерная энергия и дипольные моменты атомов, входящих в состав молекулы.

Список литературы:

1. Андрианов К.А. // Журнал общей химии (ЖОХ), 8, 1255 (1938).
2. Котон М.М. ЖПХ, 12, 1435 (1939).
3. Гусейнова С.Н. Расчет и свойства кремнийорганических нитрилов и их неорганических производных. Дисс. Уфа – 2017 г. С. 125.
4. Ахмедов В.Н., Олимов Б.Б., Назаров Ш.К. Электронная структура и квантово-химические расчёты виниловых эфиров фенолов // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2020. № 4 (70).
5. Абдурахмонов С.Ф., Умаров Б.Б., Худоярова Э.А. Синтез и исследование методами ик спектроскопии и квантовой химии малоноилгидразона салицилового альдегида // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2020. № 10(76).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ВИДОВ ЖИДКИХ АЗОТНО-КАЛЬЦИЕВЫХ УДОБРЕНИЙ

Абдурахманова Навбахор Кахрамановна

канд. техн. наук, доцент
филиала Российского государственного университета имени И.М. Губкина в г. Ташкенте,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Назирова Рахнамохон Мухтаровна

д-р техн. наук (PhD), доцент кафедры
“Технология хранения и первичной переработки сельскохозяйственной продукции”,
Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана

Мирсалимова Саодат Рахматжановна

канд. хим. наук, доцент кафедры “Химическая технология”,
Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: rahnamohon@mail.ru

TECHNOLOGY FOR OBTAINING NEW TYPES OF LIQUID NITROGEN-CALCIUM FERTILIZERS

Navbahor K. Abdurakhmonova

candidate of technical sciences, associate professor
branch of the Russian state University named after I.M. Gubkin in Tashkent,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Rakhnamokhon M. Nazirova

Doctor of Technical Sciences (PhD), Associate Professor of the Department
“Technology of storage and primary processing
of agricultural products”, Fergana Polytechnic Institute,
Republic of Uzbekistan, Ferghana

Saodat R. Mirsalimova

candidate of chemical sciences, associate professor
of the department “Chemical technology”,
Fergana Polytechnical Institute,
Republic of Uzbekistan, Ferghana

АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты исследований по разработке технологии получения новых видов жидких азотно-кальциевых удобрений на основе раствора КАС и продуктов азотнокислотного разложения кальцийсодержащего шлама. Изучен процесс пенообразования при азотнокислотной переработке кальцийсодержащего шлама. Установлено, что кратность пены увеличивается с повышением нормы азотной кислоты. Кратность пены составляет 5,83-6,50 в зависимости от нормы кислоты, а время жизни пены 10-20 сек.

Также исследован процесс азотнокислотного разложения шлама в зависимости от нормы кислоты. Установлено, что при 100 % нормы азотной кислоты получается азотнокислотная суспензия, содержащая 9,51% азота, 17,91 % кальция (CaO), 0,80 % магния (MgO), 44,38 % воды.

ABSTRACT

The article presents the results of research on the development of technology for obtaining new types of liquid nitrogen-calcium fertilizers based on UAN solution and products of nitric acid decomposition of calcium-containing sludge.

The process of foam formation during nitric acid processing of calcium-containing sludge was studied. It was found that the rate of foam increases with an increase in the rate of nitric acid.

The multiplicity of the foam is 5.83-6.50 depending on the acid rate, and the lifetime of the foam is 10-20 seconds.

The process of nitric acid decomposition of sludge depending on the rate of acid was also investigated. It was found that at 100% of the norm of nitric acid, a nitric acid suspension is obtained containing 9.51% nitrogen, 17.91% calcium (CaO), 0.80% magnesium (MgO), 44.38% water.

Ключевые слова: селитра, пенообразование, высота пульпы, кальцийсодержащей шлам, норма кислоты, кратность пены.

Keywords: saltpeter, foaming, pulp height, calcium-containing sludge, acid rate, foam ratio.

Введение

Жидкая кальциевая селитра является эффективным азотным удобрением, которое обеспечивает высокие урожаи во всех климатических и почвенных условиях. Эффект применения жидкой кальциевой селитры может прямо относиться к нитратному азоту и водорастворенному кальцию или отдельно, или в большинстве случаев как совместное действие этих двух питательных веществ.

При разложении кальцийсодержащего шлама цеха водоподготовки АО «Farg'onaazot» неконцентрированной азотной кислотой (не менее 57 % HNO_3) наблюдается интенсивное, устойчивое пенообразование, что приводит к снижению производительности оборудования. При разработке технологии получения новых видов жидких удобрений на основе нитрата кальция изучен процесс пенообразования при азотно-кислотной переработке кальцийсодержащего шлама.

Объекты и методы исследования

Для изучения процесса пенообразования 100 г шлама при постоянном перемешивании разлагали в

стеклянном цилиндре емкостью 1 л, азотной кислотой. Определяли высоту пены и время полного её исчезновения. Кратность пены K_n при кислотной переработке определяли как отношение общей высоты пульпы и пены к высоте пульпы.

Результаты и их обсуждение

Изучение процесса пенообразования при азотно-кислотном разложении шлама показало, что кратность пены увеличивается с повышением нормы азотной кислоты. Это связано с максимальной скоростью разложения карбонатной части образцов. Кратность пены, в зависимости от нормы кислоты, составляет 5,83 -6,50, время жизни пены 10-20 сек.

Исследован процесс азотнокислотного разложения шлама в зависимости от нормы кислоты. В таблице 1 приведены результаты химического анализа полученных азотнокислотных пульп. Установлено, что при 100 % нормы азотной кислоты получается азотнокислотная суспензия, содержащая 9,51 % азота, 17,91 % кальция (CaO), 0,80 % магния (MgO), 44,38 % воды.

Таблица 1.

Химический состав продуктов разложения кальцийсодержащего шлама в зависимости от нормы азотной кислоты, %

Норма кислоты	N	CaO		MgO		H ₂ O	н.о.	CO ₂
		общ.	водн.	общ.	водн.			
80	8,65	20,36	16,28	0,91	0,72	41,72	7,89	3,40
90	9,11	19,06	17,15	0,85	0,76	43,14	3,80	1,59
100	9,51	17,91	17,91	0,80	0,80	44,38	0,21	-

Она, в основном, состоит из 52,45 % нитрата кальция и 2,95 % нитрата магния. Определены реологические свойства продуктов азотнокислотного разложения кальцийсодержащего шлама. Вязкость и плотность продукта, полученного при 100 % нормы кислоты, в интервале температур 20-40°C составляет 1,85 – 1,70 спз и 1,24 -1,22 г/см³ соответственно.

Новое пролонгированное жидкое сложное азотно-кальциевое удобрение (таблицы 2) получено на основе смешивания раствора КАС-28, продуктов

азотнокислотного разложения кальцийсодержащего шлама (АКРШ) и воды. При смешивании 25 % продуктов АКРШ (13,10% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0,74 % $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и 11,18 % H_2O), 50 % раствора КАС (20,10 % NH_4NO_3 , 15,00 % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и 14,90 % H_2O) и 25,01 % воды получают жидкое азотно-кальциевое удобрение, содержащее 16,39 % общего азота, из них 21,48 % находится в аммиачной, 35,88 % в нитратной и 42,71 % в амидной форме, 4,47 % кальция, 0,20 % магния и 51,09 % воды.

Таблица 2.

**Химический состав жидкого сложного азотно-кальциевого удобрения на основе КАС,
продуктов азотнокислотного разложения шлама и воды, %**

АКРШ	КАС	H ₂ O	Содержание основных компонентов						
			N				CaO	MgO	H ₂ O
			общ.	амм.	нитр.	амид.			
10	50	40	14,97	3,52	4,46	7,00	1,79	0,07	59,44
15	50	35	15,44	3,52	4,93	7,00	2,68	0,12	56,65
20	50	30	15,92	3,52	5,41	7,00	3,58	0,16	53,87
25	50	25	16,39	3,52	5,88	7,00	4,47	0,20	51,09
25	55	20	17,79	3,87	6,23	7,68	4,47	0,20	47,48
30	55	15	18,27	3,87	6,71	7,68	5,37	0,23	44,70
35	55	10	18,74	3,87	8,18	7,68	6,26	0,27	41,92
40	55	5	19,22	3,87	7,66	7,68	7,16	0,31	39,14

Примечание: АКРШ – азотнокислый раствор шлама

Для получения более концентрированных жидких азотно-кальциевых удобрений (таблица 3) смешивали раствор КАС с азотнокислым раствором шлама при их соотношении от 95: 5 до 30 : 70.

При этом в получаемом жидком удобрении содержание азота колеблется в пределах 16,92 – 27,11 %, кальция – 0,90 -10,74 %, магния – 0,04 - 0,47 %.

Таблица 3.

**Химический состав жидкого сложного азотно-кальциевого удобрения на основе КАС,
продуктов азотнокислотного разложения шлама, %**

КАС	АКРШ	Содержание, %						
		N				CaO	MgO	H ₂ O
		общ.	амм.	нитр.	амид.			
95	5	27,11	6,68	7,14	13,28	0,90	0,04	30,53
90	10	26,19	6,33	7,27	12,58	1,79	0,07	31,26
85	15	25,26	5,98	7,39	11,88	2,68	0,12	31,98
80	20	24,34	5,63	7,52	11,18	3,58	0,16	32,71
70	30	22,48	4,93	7,77	9,78	5,37	0,24	34,17
60	40	20,63	4,22	8,01	8,38	7,16	0,31	35,63
50	50	18,77	3,52	8,26	6,99	8,95	0,40	37,09
40	60	16,92	2,82	8,51	5,59	10,74	0,47	38,54
30	70	15,06	2,11	8,75	4,19	12,53	0,55	40,00

Жидкое удобрение, содержащее 20,63 % общего азота, 4,22 % азота в аммиачной форме, 8,01 % азота в нитратной форме, 8,38 % азота в амидной форме, 7,16 % кальция, 0,31 % магния и 35,63 % воды, состоит из 29,85 % раствора КАС (12,06 % NH₄NO₃, 9,00 % CO(NH₂)₂ и 8,79 % H₂O) и 69,94 % АКРШ (36,70 % Ca(NO₃)₂, 2,03 % Mg(NO₃)₂ и 31,21 % H₂O).

В таблице 4 приведены расходные коэффициенты при получении 1 т жидкого сложного азотно-кальциевого удобрения, содержащего 15,06-27,11 % N, и 0,90-12,53 % CaO, на основе раствора КАС и продуктов азотнокислотного разложения кальций-содержащего шлама.

Таблица 4.

Расходные коэффициенты при получении жидкого сложного азотно-кальциевого удобрения, кг

Наименование	Образцы жидкого сложного азотно-кальциевого удобрения								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1. HNO ₃	37,5	75,1	112,6	150,2	225,2	300,4	375,4	450,5	525,6
HNO ₃	28,1	42,8	64,2	85,6	128,3	171,2	214	256,7	299,5
2. Шлам влаж	19,9	39,8	59,7	79,7	119,5	159,4	199,2	339,1	278,9
шлам сух	16,6	33,2	49,8	67,4	99,6	132,8	166	199,2	232,4
3. КАС, в т.ч.	950	900	850	800	700	600	500	400	300
NH ₄ NO ₃	381,9	361,8	341,7	321,6	281,4	241,2	201,0	160,8	120,6
CO(NH ₂) ₂	258,0	270,0	255,0	240,0	210,0	180,0	150,0	120,0	90,0
H ₂ O	283,1	268,2	253,3	238,4	208,6	178,0	149,0	119,2	89,4

Список литературы:

1. Назирова Р., Таджиев С., Мирсалимова С., Хамдамова Ш.. Интенсификация процесса получения сложных удобрений из местного сырья / Отв. ред. Б.С.Закиров. – Уфа: Omega science, 2019. - 126 с.
2. Roziqova D.A., Sobirov M.M., Nazirova R.M., Hamdamova Sh.SH.// Obtaining Nitrogen-Phosphoric-Potassium Fertilizers Based on Waste Thermal Concentrate, Ammonium Nitrate and Potassium Chloride // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. Vol. 7, Issue 7, July 2020. . – P. 14501-14504.
3. Roziqova D.A., Sobirov M.M., Nazirova R.M., Hamdamova Sh.Sh. // Production of nitrogen-phosphorus-potassium fertilizers based on washed hot concentrate, ammonium nitrate and potassium chloride// Academics an international multidisciplinary research journal. 2020. vol 10.issue 9,September. – P. 215-220.
4. Назирова Р.М., Мирзаолимов А.Н., Таджиев С.М., Мирсалимова С.Р. Разработка технологии азотно-серного жидкого удобрения на основе местного сырья // Universum: технические науки: научный журнал. – № 8(77). Часть 3. М., Изд. «МЦНО», 2020. – стр 33-38.
5. Назирова Р.М., Таджиев., Мирсалимова С.Р., Кодирова М.Р. // Сложные удобрения на основе азотно-кислотной переработки необогащенной фосфоритной муки в присутствии нитрата аммония// Universum: технические науки: научный журнал. – № 6(75). Часть 3. М., Изд. «МЦНО», 2020. – стр 18-22.
6. Nazirova R.M., Khoshimov A.A., Tadjiyev S.M., Mirsalimova S.R. //Investigation of solubility kinetics and interaction of stabilizing additive in production of complex fertilizers based on granular nitrate and stabilizing additives// Academics an international multidisciplinary research journal. 2020. vol 10.issue 5,may page 657-664.
7. Назирова Р.М., Таджиев С.М., Хошимов А.А., Мирсалимова С.Р.// Изучение физико-химических свойств добавок при производстве новых видов сложных стабилизированных удобрений// Universum: технические науки: научный журнал. – № 5(74). Часть 2. М., Изд. «МЦНО», 2020. – стр 69-73.
8. Назирова Р.М., Таджиев С.М., Мирсалимова С.Р., Хошимов А.А. Сложные удобрения на основе азотно-серно-кислотной переработки необогащенной фосмуки, нитрата аммония и карбамида // Проблемы современной науки и образования” научно-методический журнал. Издательство «Проблемы науки». Москва, 2020. № 5 (150). – С. 20-25.
9. Назирова Р.М., Таджиев С.М., Мирсалимова С.Р., Хамдамова З. Интенсификация процесса получения комплексных удобрений на основе местного сырья // Научно-методический журнал ”Наука, техника и образование” - 2019-№ 9 (62) . – С. 8-12.
10. Назирова Р.М., Таджиев С.М., Мирсалимова С.Р., Худаярова Д. Интенсивная технология получения NPK-удобрений на основе мытого сушёного концентрата Центральных Кызылкумов // Научно-методический журнал ”Проблемы современной науки и образования ” -2019.-№2(135). - С. 6.
11. Назирова Р.М., Таджиев С.М., Мирсалимова С.Р., Каримов Д.Д. Комплексные удобрения на основе местного сырья // Научно-методический журнал “Проблемы науки”- 2019 - № 11(47). – С. 25-28.
12. Abdurakhmonova N.K., Nazirova R.M., Mirsalimova S.R. Phosphoric-potash fertilizers based on sulfuric acid Processing of phosphorite flour and potassium Chloride // Academics an international multidisciplinary research journal. 2020. vol 10.issue 10, October. – P. 252-255.
13. Назирова Р.М., Таджиев С.М., Мирсалимова С.Р., Маруфжанов А. // Фосфорно-калийные удобрения на основе камерного суперфосфата // Международный электронный научно-практический журнал «Современные научные исследования и разработки» Изд. «ОЛИМП», 2028. – С. 614-618.
14. Назирова Р.М., Таджиев С.М., Закиров Б.С., Тўхтаев С.С. Получение NPK- удобрения из мытого сушеного фосфоритового концентрата // UNIVERSUM: Технические науки: электрон. науч. журн. 2016. № 10 (31). URL:<http://7universum.com/ru/tech/archive/item/3774>.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АММОФОСА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Абидов Иброхимжон

канд. тех. наук, доцент кафедры химии,
Наманганский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: ib56abidov@gmail.com

Хошимов Фарход Файзуллаевич

канд. тех. наук, зав. кафедрой химии,
Наманганский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: farhod@inbox.ru

TECHNOLOGY OF AMMOPHOS MODIFIED BY PHYSIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

Abidov Ibrohimjon

Cand. of Tech. Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry,
Namangan Engineering Technological Institute,
Namangan, Uzbekistan

Khoshimov Farhod

Candidate of Technical Sciences, Head of the Department of Chemistry
Namangan Engineering Technological Institute,
Namangan, Uzbekistan

АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты исследования технологии получения модифицированного аммофоса. Для модификации использованы физиологически активные вещества - ИВИН, ТПН. Разработана технология производства аммофоса, содержащего ИВИН и ТПН, на основе фосфатного сырья Каратау.

ABSTRACT

The article presents the results of the study of the technology of modified ammophos. Physiologically active substances were used for modification - IVIN, TPN. A technology has been developed for the production of ammophos containing IVIN and TPN based on Karatau phosphate raw materials.

Ключевые слова: комплексные удобрения, физиологически активные вещества, аммофос, плав, модификация, растворимость, система, концентрация, выпарка, пульпа, схема.

Keywords: complex fertilizer, physiologically active substances, ammophos, melt, modification, solubility, system, concentration, residue, pulp, scheme.

Введение. Одним из способов решения проблемы химизации сельского хозяйства является создание комплексных удобрений, содержащих физиологически активные вещества (ФАВ), стимуляторы роста и развития растений.

Существует огромное количество биологически активных соединений, но многие из них характеризуются недостаточной эффективностью, токсичным воздействием на теплокровных, способностью накапливаться во внешней среде, недоступностью сырья и полупродуктов для их синтеза, высокой стоимостью.

Твердофазным способом получены полимерные комплексы, содержащие физиологически активных веществ [1-3].

Показана возможность получения минеральных удобрений, содержащих физиологически активные вещества [4].

Перспективными в этом отношении являются производные пиридина [5, 6], в частности, ИВИН, производные бензимидазолструктурные аналоги пуриновых и пиримидиновых оснований [7-10], среди которых найдены препараты, обладающие широким спектром рострегулирующей и пестицидной активности (розалин, узген, олгин, БИОН, 5-ХБИОН и др.) и соединения фурана, в частности, ТПН [11,12], которые находят все более широкое применение в различных областях народного хозяйства.

В настоящее время ростовые вещества используют для обработки посевных семян или опрыскиванием вегетирующих растений водными растворами определенной концентрации. Совместное внесение удобрений с физиологически активными веществами как агрохимически, так и экономически выгодно.

Один из применяемых ФАВ - β -(2-тетрагидрофурил)пропионитрил (ТПН) - тетраил - производное фурана, подвижная жидкость от желтого до светло-коричневого цвета со специфическим запахом; молекулярный вес - 125 у.е. $n_D^{20} = 1,4468$; вязкость при 200С-2,7 сиз; рН = 7; температура кипения 92-94°С с/8 мм.рт.ст.; огневзрывобезопасен.

Эмпирическая формула - $C_7H_{11}NO$, структурная формула:

Тетраил не обладает коррозионными свойствами, стабилен в водных растворах, под действием солнечного света слегка окисляется, поэтому хранить его можно в солнцезащитной таре не более 5 лет при температуре 25-45°С.

ТПН хорошо растворим в воде, хлороформе, ацетоне, спирте, плохо растворим в метаноле, не растворим в гексане, ацетонитриле, нитрилацетате.

Физико-химическая характеристика тетраила - ИК-, УФ-, ПМР-спектры представлены в работе [12].

Тетраил впервые получен в Институте химии растительных веществ АН РУз [13].

Применение удобрений с физиологически активными веществами позволяет улучшить рост, развитие, урожайность растений, повысить устойчивость к заболеваниям, полно использовать основные элементы минерального питания, и освобождает от лишних затрат на их индивидуальное внесение под культуру [3-6].

Как правило, введение физиологически активных веществ, несмотря на их относительно высокую стоимость, дает положительный эффект при их низких (от 0,03 до 0,05 мас.%) концентрациях в комплексном удобрении. Производство удобрений, содержащих ФАВ, не сопряжено со значительными удельными капиталовложениями на реконструкцию существующих технологических схем, однако, при этом необходимо решить ряд технологических проблем, связанных с организацией узлов дозирования ФАВ, смешения ФАВ с большим потоком удобрений, аналитическим контролем качества готового продукта. В связи с этим, в настоящей работе рассмотрены вопросы и проведены исследования по разработке способов введения ФАВ в состав удобрений, и получения аммофоса и карбамида, модифицированных ФАВ. При решении ряда технологических задач использованы данные по растворимости и плавкости и изученных нами системах приведенных ниже.

Методика исследований. Для изучения растворимости фаз в водно-солевых системах использовался визуально-политермический метод анализа, разработанный А.Г.Бергманом [4].

Сущность визуально-политермического метода заключается в определении температуры кристаллизации визуальным наблюдением температуры появления первых кристаллов, которые выделяются при медленном охлаждении и энергичном перемешивании раствора, и температуры исчезновения последних кристаллов при нагревании, после чего строится диаграмма состав-температура кристаллизации.

При выполнении исследований применялись перекристаллизованные соли квалификации "ч.д.а." и "х.ч." и синтезированные лабораторным путем ИВИН, ТПН [10-14].

Анализы на содержание фосфора проводились по известным методикам [15].

Основная часть. Наиболее узким местом производства аммофоса, модифицированного ФАВом, является узел введения ФАВ в кислоту или пульпу. Так как оптимальной концентрацией ФАВ, согласно агрохимическим и токсикологическим исследованиям в составе аммофоса является 0,15-0,05%, часовой расход физиологически активной добавки в ЭФК или аммофосную пульпу для существующих технологических линий, мощность -120 тыс. т P_2O_5 в год работающих на фоссырье Каратав, составит 4,5-15 кг/ч. При этом массовое соотношение ЭФК: ФАВ равно 14500: 4500: 1 и аммофосная пульпа: ФАВ = 11000 - 3500: 1.

Равномерное распределение добавки при таком массовом соотношении компонентов представляет значительную трудность.

Целесообразным является отвод части кислоты или пульпы, растворение в этом объеме физиологически активной добавки и смешение с основным потоком кислоты или пульпы.

Как показали исследования систем на основе ИВИН, ТПН и составляющих компонентов аммофоса целесообразно вводить ФАВ в нейтрализованную аммофосную пульпу, поскольку при смешении с фосфорной кислотой возможно их разложение.

Анализ фазовых диаграмм растворимости систем $C_7H_9NO-(NH_4)_2HPO_4$, $NH_4H_2PO_4$, $[90\% NH_4H_2PO_4 + 10\% (NH_4)_2HPO_4]-H_2O$ показал, что физиологически активная добавка хорошо растворяется в водных растворах дигидроорто- и гидроортофосфатов аммония.

ТПН при смешении с растворами дигидроорто- и гидроортофосфатов аммония высокой концентрации плохо растворим, поэтому построить полные политермические диаграммы, включающие ТПН и компоненты аммофоса не удалось.

Следовательно, при введении ИВИНа в аммофосную пульпу, имеющую температуру более 60°С, согласно диаграмме растворимости, он будет растворяться до его содержания 5 мас.%. Такая концентрация является оптимальной, поскольку на растворение и равномерное перемешивание ИВИНа при этом затрачивает 1-2 мин. Аммофосная пульпа после

аппарата скоростной аммонизатор-испаритель (САИ) с солевой массой раствора 50-55% имеет температуру - 80-85°C. Растворение ИВИНа не представляет особых затруднений.

Полученная таким образом аммофосная пульпа, содержащая 5 мас.% ИВИНа, смешивается с таким

количеством аммофосной пульпы, чтобы концентрация ФАВ в готовом продукте составляла 0,03-0,05 мас. %.

В связи с вышеизложенным, нами предложена технологическая схема получения аммофоса, содержащего ФАВ (рис.1).

Примечание: 1 - хранилище ЭФК, 2,8 - бункер 3,9 - весовой ленточный дозатор, 4,10 - реактор смеситель, 5,11 - расходомер, 6 - насосы, 7 - аппарат САИ, 12 - выпарная установка, 13 - тонка, 14 - циклон, 15 - аппарат БГС, 16 - элеватор, 17 - дробилка, 18 - грохот, 19 - холодильник, 20 - склад готовой продукции.

Рисунок 1. Принципиальная технологическая схема получения ФАВ содержащего аммофоса

Часть потока пульпы, поступающей на выпарку из аппарата САИ 7, отводится в реактор смеситель 10, обогреваемый через рубашку греющим паром. Туда же весовым дозатором 9 из бункера 8 вводится расчетное количество ФАВ. Время пребывания реагентов при температуре 70-80°C составляет 3 мин. Концентрация ИВИНа в пульпе поддерживается на уровне 5 мас.%. Затем ИВИН-содержащий исток аммофосной пульпы смешивается с основным потоком непосредственно в выпарном аппарате 12 с выносной греющей камерой за счет циркуляции, обеспечиваемой насосом 6. Соотношение основного и ИВИН-содержащего потоков аммофосной пульпы составляет 330-200:1 и обеспечивает концентрацию физиологически активного вещества в готовом продукте 0,03-0,05 мас. %.

Аммофосная пульпа после выпарного аппарата, 12 подается в БГС 15, где происходит грануляция и сушка. После охлаждения и разливания продукта на грохоте (18) мелкую фракцию (частицы размером менее 1 мм) возвращают в БГС в качестве внешнего ретурна. Крупную фракцию направляют на дробилку (17), а товарную - охлаждают в холодильнике (19) и отправляют на склад готовой продукции (20).

Производство аммофоса, содержащего ИВИН и ТПН, на основе фосфатного сырья Каратау осуществляется с использованием для аммонизации ЭФК аппаратов САИ, а для грануляции и сушки - аппаратов БГС.

Показатели технологического режима приведены для стандартной технологической линии мощностью 120 тыс. т P_2O_5 в год.

Таблица 1.

Показатели технологического режима производства аммофоса, содержащего ИВИНа и ТПН

Нейтрализация ЭФК:	
Концентрация ЭФК, мас.% P_2O_5	20,0 : 21,0
Мольное соотношение NH_3 : H_3PO_4	1,00:1,1
рН аммофосной пульпы	4,9:4,5
Температура пульпы, °С	90:95
Время аммонизации в аппарате САИ, мин	1:2

Растворение ИВИНа или ТПНа в аммофосной пульпе:		
Соотношение потока пульпы, отводимого на стадию растворения к основному потоку		1:250 : 300
Продолжительность растворения, мин		3:4
Температура, °С		85:90
Концентрация ФАВ (ИВИН или ТПН) а пульпе, мас. %		4,5:5,0
Смешение аммофосной пульпы с ФАВ-содержащей пульпой:		
Соотношение потоков ФАВ-содержащей пульпы и аммофосной пульпы		1:250 : 300
Продолжительность смешения, мин		1:1,5
Концентрация добавки в пульпе, мас. %		0,818 * 8,08
Плотность пульпы, кг/м ³		1280:1300
Влажность пульпы, %		50:55
Выпаривание пульпы:		
Влажность пульпы, % мас.	до выпаривания	50:55
	после выпаривания	20 : 40
Плотность пульпы после выпаривания, кг/м ³		1400 : 1500
Температура пульпы после выпаривания, °С		90 : 95
Сушка и грануляция в БГС		
Температура топочных газов, °С	на входе в БГС	550 : 650
	отходящих газов	100 :110
Температура продукта, °С	в слое	80 : 90
	на выходе из БГС	75:80
Выход товарной фракции с размером		
гранул 1-4 мм, %		90
Состав аммофоса, содержащего физиологически активные вещества		
Массовая доля усвояемых фосфатов, %		45 : 47
Массовая доля общего азота, %		10±1
Массовая доля ФАВ (ИВИН или ТПН), %		0,03 : 0,05
Массовая доля влаги %, не более		1,5
Гранулометрический состав:		
массовая доля гранул с размером, мм 1-4		90:95
менее 1 мм		5
Прочность гранул, мПа, не менее		3
Рассыпчатость, %		100

Выводы

Разработана технология производство аммофоса, содержащего ИВИН и ТПН, на основе фосфатного сырья Каратау. Аммофос-содержащий ФАВ, не слеживается, его гигроскопическая точка близка к значению гигроскопической точки чистого аммофо-

са. Технология - удобрения реализуется на базе действующего оборудования производства аммофоса с установкой дополнительного реактора для растворения физиологически активных добавок и смешения потоков аммофосной пульпы, узлов хранения и дозирования ФАВ в реактор-смеситель.

Список литературы:

1. Hoshimov Farhod F. Solid-phase method for producing polymer complex of routine. // International journal of engineering sciences & research technology. 2015, 4(4): April, Indiya.
2. Хошимов Ф.Ф., Каримов Р.К. Твердофазная технология получения полимерного комплекса рутина. // Узбекский химический журнал. Ташкент. 2015, № 2.
3. Хошимов Ф.Ф., Собиров С.М., Хабибуллаев Ж.. Рутинпол субстанциясининг қаттиқ фазали технологияси. // Фарғона политехника институти илмий-техника журнали. 2019. том 23. № 1.

4. Абидов И., Хошимов Ф., Охундадаев А.. Технология азотно-фосфорных удобрений содержащих физиологически активных веществ. Монография, Наманган. НамИТИ 2019.
5. Кухарь В.П. и др. Новый регулятор роста растений – ИВИН. // Физиологически активные вещества, -Киев: Наукова думка, - 1986. -Вып. 18. -С 3-14.
6. Кулаева О.Н., Цитокинины, их структура и функция. -М.: Наука, 1973. - С. 59-66.
7. Кадыров Ч.Ш. Целенаправленный синтез растительных регуляторов, гербицидов и фунгицидов. // Регуляторы роста растений и гербициды. -Ташкент: Фан, 1978. -С. 5-30.
8. Акбарова М. и др. Химия и пестицидная активность некоторых замещенных бензимидазолии-2-онов. // Ферганский политехнический институт, -Фергана: 1985. - 31 с.
9. Nurmanov S.E. Synthesis of vinyl phenyl ether and its use for ammetric titra-tion of silver (I). // Russian journal of applied chemistry. - 2002. - Т-75. №3.- Р. 480-482.
10. Sirlibaev T. Synthesis of alkylpyridine through acetylene and methylethylketone condensation with ammonium // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. 1991. Т-34. №11. Р.102-104
11. Тухтаев С. Физико-химические основы получения комплексных удобрений, содержащих микроэлементы, физиологически активные вещества и дефолиантов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Ташкент, 1983. -46 с.
12. Трунин А.С, Петрова Д.Г. Визуально-политермический метод. -Куйбышев: Куйбышевский политехнический институт, 1977. -94 с.-Рук. Деп. В ВИНТИ 6 февраля, 1978. № 584-78.
13. Parmanov A.B., Nurmonov S.E., Abdugafurov I.A., Ziyadullaev O.E., Mirkhamitova D.X. Synthesis of vinyl ester of lactic acid // Евразийский союз ученых. Россия. № 7 (64) / 2019 Р. 51-56.
14. Ельцов А.В., Кузнецов В.С., Колесова М.Б. //Журн. орг. химии. -1965. - Т.1.-№ 6. -С. 1117.
15. Руководство по анализу и производстве фосфора, фосфорной кислоты и удобрений / Под ред. И.Б. Мойжеса. –Л. Химия, 1973, - 216 с.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 11(77)
Ноябрь 2020

Часть 1

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+