UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

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

Выпуск: 4(82)

Апрель 2021

Москва
2021

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. – № 4(82). М.,
Изд. «МЦНО», 2021. – 100 с. – Электрон. версия печ. публ. –
<http://7universum.com/ru/nature/archive/category/482>

ISSN : 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2021.82.4

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2021 г.

Содержание	
Биологические науки	5
Общая биология	5
Микробиология	5
МИКОБИОТА ТОМАТА В УСЛОВИЯХ ФЕРГАНСКОЙ ДОЛИНЫ	5
Расулов Улугбек Шарибоевич	
Абдуллаева Гулзода Дилшод қизи	
Киргизов Абдумумин Хабибулла угли	
Экология (по отраслям)	8
ВИДОВОЙ СОСТАВ ПАУТИННЫХ КЛЕЩЕЙ (TETRANYCHIDAE), ВСТРЕЧАЮЩИХСЯ	8
В СЕМЕЧКОВЫХ ПЛОДОВЫХ САДАХ УЗБЕКИСТАНА	
Анорбаев Азимжон Раимқулович	
Раҳманов Аҳлиддин Хабибуллоевич	
Физико-химическая биология	11
Биофизика	11
РОЛЬ РЕКОМБИНАЦИИ ИОНОВ ВОДОРОДА В НАВЕДЕНИИ ГЕМОСТАЗА	11
ВНУТРЕННЕЙ СРЕДЫ ЧЕЛОВЕЧЕСКОГО ОРГАНИЗМА	
Сидоров Евгений Павлович	
Физиология	24
Физиология	24
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ КВЕРЦЕТИНА	24
И ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА ПРИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ГИПОТИРЕОЗЕ	
Хайдаров Шохрух Тулкинович	
Туйчибоев Жахонгир	
Жамолдинов Аваз	
Джаббарова Гулчехра Мухамед-Каримовна	
Зарипова Мехрангиз Равшановна	
Юсупова Умидахон Рахмановна	
Химические науки	31
Аналитическая химия	31
ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СУРЬМЫ (V) И ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ	31
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕЁ С 2-(2-ПИРИДИЛАЗО)-5-ДИЭТИЛАМИНОФЕНОЛОМ (ПААФ)	
НЕПОСРЕДСТВЕННО В ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЕ	
Рахматуллаева Наргиза Тулкуновна	
Турабджанов Садритдин Махаматдинович	
Рахимова Латофат Собиржоновна	
Гиясов Анвар Шарипович	
ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ КАДМИЯ (II) И ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ	39
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕГО С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ (ПАН) НЕПОСРЕДСТВЕННО	
В ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЕ	
Абдуллаева Дилноза Кабиржановна	
Турабджанов Садритдин Махаматдинович	
Рахимова Латофат Собиржоновна	
Гиясов Анвар Шарипович	
Биоорганическая химия	46
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЛОДООВОЩНЫХ КРИОПОРОШКОВ В ПИЩЕВОЙ ТЕХНОЛОГИИ	46
Садикова Машхура Идилпоевна	
Мухамадиев Баходир Темирович	
ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ЛИГНИНОВ ТРАВЯНИСТЫХ РАСТЕНИЙ	50
Джуманова Зияда Кеунимжаевна	
Отажанов Сардор Рахимович	
Жугинисов Бердах Байрамбаевич	

Математическая и квантовая химия	53
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРОКОЛЕБАНИЙ СТЕПЕНИ ИОННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В БИНАРНОЙ МОЛЕКУЛЕ	53
Перфильев Михаил Сергеевич	
Неорганическая химия	57
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (III) С L-ГЛЮТАМИНОМ	57
Алиев Тогаймурад Баратович	
Хусенов Кахрамон Шайимович	
Мухиддинов Баходир Фахриддинович	
Бегманов Сафар Нурмаматович	
КООРДИНАЦИОННОЕ СОЕДИНЕНИЕ ТИОСЕМИКАРБАЗОНА ПАРАОКСИБЕНЗОАЛЬДЕГИДА С МОЛИБДЕНОМ	64
Гулбаев Яхшилик Ирсалиевич	
Каримова Феруза Саттаровна	
Муллажоновна Зиёдабону Сайфулла кизи	
ПОЛУЧЕНИЕ И СОСТАВ КОМПЛЕКСОВ СУЛЬФАТА МЕДИ (II) С КОЛЛАГЕНОМ	69
Садикова Дилдора Бахрамжановна	
Рафиков Адхам Салимович	
Абдусаматова Дилфуза Озотовна	
Кадирова Наргис Рустамовна	
Органическая химия	77
ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ РЕАГЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРА НА ВЫХОД РЕАКЦИИ ХЛОРАЦЕТИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА И ИЗОМЕРНЫХ КРЕЗОЛОВ	77
Маматкулов Нематилло Нарзуллаевич	
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ЛИГАНДА НА ОСНОВЕ МОРФОЛИНА И ЭПИХЛОРГИДРИНА С МЕДЬЮ	81
Уринов Улугбек Комилжонович	
Ирисбеков Бахтжан Батирбекович	
Хазраткулов Шухрат Шералиевич	
Комолов Руслан Илхомбекович	
Юсупбаев Канат Полатович	
Бахранова Дурдона Рузизаматова	
Химия элементоорганических соединений	86
СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ	86
Матякубов Рузбой	
Хамракулова Муборак Хакимовна	
Қосимова Хафиза Холматовна	
Мадаминов Сардор	
Papers in english	89
Physico-chemical biology	89
Molecular biology	89
STUDY OF THE INFLUENCE OF IMPORTED TREES ON THE MYCOBIOTA OF THE VEGETATION OF AZERBAIJAN	89
Abdullayeva Shahla	
Chemistry sciences	93
High-molecular connections	93
INVESTIGATION OF ANTI-CORROSION PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON EPOXY RESIN AND ZINC NANOPARTICLES	93
Aida Iztayeva	
Mariya Suleimenova	

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

ОБЩАЯ БИОЛОГИЯ

МИКРОБИОЛОГИЯ

DOI: 10.32743/UniChem.2021.82.4.5-7

МИКОБИОТА ТОМАТА В УСЛОВИЯХ ФЕРГАНСКОЙ ДОЛИНЫ

Расулов Улугбек Шарибоевич*ст. преподаватель,
Андижанский институт сельского хозяйства и агротехнологий,
Республика Узбекистан, г. Андижан***Абдуллаева Гулзода Дилишод қизи***ассистент,
Андижанский институт сельского хозяйства и агротехнологий,
Республика Узбекистан, г. Андижан***Киргизов Абдумумин Хабибулла угли***студент,
Андижанский институт сельского хозяйства и агротехнологий,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: davron88@internet.ru*

TOMATO MYCOBIOTA IN CONDITIONS OF FERGHANA VALLEY

Ulugbek Rasulov*senior teacher,
Andijan Institute of Agriculture and Agricultural Technologies,
The Republic of Uzbekistan, Andijan***Gulzoda Abdullaeva***Assistant,
Andijan Institute of Agriculture and Agricultural Technologies,
The Republic of Uzbekistan, Andijan***Kirgizov Abdumumin Habibulla ogli***Student,
Andijan Institute of Agriculture and Agricultural Technologies,
The Republic of Uzbekistan, Andijan*

АННОТАЦИЯ

В статье приводятся данные о составе грибных патогенов растений и плодов томата открытого и закрытого грунта в условиях Ферганской долины. Всего было выявлено 20 видов из 19 родов, 11 семейств, 10 порядков 4 отделов царства Грибы. Основными болезнями являются поражения всходов, фузариозное увядание, бурая пятнистость, альтернариозная пятнистость, гниль плодов при хранении. Реже отмечались – фитофтороз и мучнистая роса.

ABSTRACT

The article provides data on the composition of fungal pathogens of plants and fruits of tomato in open and closed ground in the Fergana Valley. In total, 20 species from 19 genera, 11 families, 10 orders of 4 divisions of the Kingdom of Mushrooms were identified. The main diseases are shoot lesions, fusarium wilting, brown spot, alternaria spot, fruit rot during storage. Less often noted - late blight and powdery mildew.

Ключевые слова: томат, грибная болезнь, патоген, гибель всходов, пятнистость, гниль плодов.

Keywords: tomato, fungal disease, pathogen, seedling death, spotting, fruit rot.

Томат, овощ употребляемый в пищу человеком плод, относится к ботаническому семейству Solanaceae. Это одно из наиболее распространенных в мире семейств, объединяющее около 90 родов и не менее 2500 видов. В культуре возделывается вид: томат обыкновенный - *Lycopersicon esculentum* Mill.

Согласно Х.Х. Кимсанбаеву с соавторами [3], томат произошел из Южной и Центральной Америки. Томат был завезен в Европу во второй половине XVI века из Южной Америки после открытия этого материка. Сначала они возделывались как декоративные растения, а с конца 18 века стали возделываться как овощные культуры. В Узбекистан пасленовые овощные культуры были завезены во второй половине XIX века. В настоящее время томат, перец и баклажан являются излюбленными продуктами каждой семьи.

Широкое распространение пасленовых овощных культур обусловлено вкусовыми и диетическими свойствами их плодов, содержанием ценных компонентов и биологически активных веществ.

Выращивание пасленовых овощных культур осуществляется при сравнительно высоких температурах и влажности почвы, что благоприятствует развитию вредителей и болезней. Каждой почвенно-климатической зоне и каждой культуре свойственен свой «набор» вредных организмов, которые ведут себя по-разному и причиняют различный вред. Для получения высоких урожаев этих культур необходимо вести умелую борьбу с вредителями и болезнями, для чего необходимо знать видовой состав, экологию и годовой цикл развития вредителей и возбудителей болезней, их вредоносность и меры борьбы с ними.

Пасленовые овощные культуры поражаются грибными и бактериальными болезнями, возбудителями которых являются грибы и бактерии. Большой вред им наносят вирусные, вириодные и микоплазменные (фитоплазменные) болезни.

Из грибных болезней на томатах в Узбекистане наиболее распространены бурая, белая, сухая пятнистости листьев, черная ножка, фузариозное и вертициллезное увядания, корневая гниль, серая гниль. Реже встречаются фитофтороз, мучнистая роса, различные гнили, антракноз, рак стебля [3].

По данным Б.А. Хасанова с соавторами [4] на томатах в условиях Узбекистана встречается, в основном, 16 грибных возбудителей заболеваний,

1- бактериальная и 9 вирусных болезней. К основным болезням относятся: болезни всходов и корневые гнили, фузариозное и вертициллезное увядания, фитофтороз, различные пятнистости, гнили плодов.

Нами при изучении болезней томатов было выявлено 20 видов грибов, поражающих всходы, вилт растений, фитофтороз, пятнистости листьев и различные гнили и плесени плодов (табл.1).

Идентификацию проводили по определителям Н.М. Пидопличко [1] и М.К. Хохряков с соавторами [2]. Систематическое положение таксонов выше рода сверяли по Ainsworth & Bisby's dictionary. 10th edit (2008).

В результате проведенных исследований можно говорить о наличии на растениях и плодах томатов в Ферганской долине выявлено 20 видов из 19 родов, 11 семейств, 10 порядков из 4 отделов царства Грибы.

Основными болезнями по всей территории Ферганской долины являются, особенно на растениях закрытого грунта - поражения всходов, фузариозное увядание, бурая пятнистость, альтернариозная пятнистость, а также гнили плодов при хранении. Реже отмечались – фитофтороз, мучнистая роса, серая гниль.

Считаем важным отметить, что прав Б.А. Хасанов [4] что болезни гибели всходов вызываемых *Thielaviopsis basicola* отмечающийся в южных регионах Узбекистана, нами не выявлен. Также не выявлен вертициллезный вилт.

Представители Мукоровых грибов и *Helminthosporium tomato* отмечены как возбудители гнили плодов. Виды родов *Melanconium* и *Colletotrichum* вызывают поражения листьев и плодов известных как антракноз.

Выводы:

1. На растениях и плодах томатов в условиях Ферганской долины отмечено

20 видов из 19 родов, 11 семейств, 10 порядков из 4 отделов царства *Mycota*.

2. Основными болезнями по всей территории Ферганской долины являются, особенно на растениях закрытого грунта - поражения всходов (черная ножка), фузариозное увядание, бурая пятнистость, альтернариозная пятнистость, а также гнили плодов при хранении. Реже отмечались – фитофтороз, мучнистая роса и серая гниль.

Список литературы:

1. Пидопличко Н.М. Грибы-паразиты культурных растений. В 3 т. – Киев. Наукова думка, 1977-1978.
2. Хохряков М.К., Доброзракова Т.Л., Степанов К.М., Летова М.Ф. Определитель болезней растений /3 изд. – С.П., М., Краснодар, Лань, 2003 -592 с.
3. Кимсанбаев Х.Х., Зуев В.И., Кадырходжаев А.К., Сулейманов Б. Вредители и болезни пасленовых овощных культур и меры борьбы с ними. –Ташкент, 2007 – 122 с.
4. Хасанов Б.А., Очилов Р.О., Гулмуродов Р.А.. Сабзавот, картошка ҳамда полиз экинларининг касалликлари ва уларга қарши кураш. Тошкент: “ВизаПринт”, 2009- 135 с.
5. Ainsworth & Bisby's dictionary. 10th edit. By P.M.Kirk, P.F.Cannon, D.W.Minter, J.A.Staples //CABI, 2008 – 771 p.

Таблица 1.

Состав выявленной микобиоты томатов в Ферганской долине

отдел	класс	порядок	семейства	род	вид	Тип поражения
Oomycota	Oomycetes	Pythiales	Pythiaceae	Pythium	P. debaryanum	Болезнь всходов (черная ножка)
		Peronosporales	Peronosporaceae	Phytophthora	Ph.infestans	Фитофтороз (пятнистость и поражение плодов)
Zygomycota	Zygomycetes	Mucorales	Mucoraceae	Mucor	M.circinelloides	Гниль плодов
				Rhizopus	R.nigricans	Гниль плодов
Ascomycota	Leotiomycetes	Erysiphales	Erysiphaceae	Erysiphe	E.communis (анаморфа - Oidi-umerysiphoides)	Мучнистая роса
	Sordariomycetes	Hypocreales	Nectriaceae	Nectria	N.solani	Гниль плодов
	Dothideomycetes	Pleosporales	Pleosporaceae	Pleospora	P.lycopersici (анаморфа - Stem-phyliumsarcinae-forme)	Гниль плодов
Deuteromycota	Hyphomycetes	Hyphomycetales	Moniliaceae	Oospora	O.pustulans	Гниль плодов
				Botrytis	B.cinerea	Серая гниль молодых растений и плодов
			Dematiaceae	Alternaria	A.alternataf.sp. lycopersici	Пятнистость листьев и гниль плодов
				Helminthosporium	H. tomato	Сухая гниль плодов
				Cladosporium	C.fulvum	Бурая пятнистость
			Tuberculariaceae	Fusarium	F.oxysporum f. lycopersici	Увядание
	Coelomycetes	Melanconiales	Melanconiaceae	Melanconium	M.tisdalei	Пятнистость (антракноз)
				Colletotrichum	C.phomoides	Антракноз плодов
					C.kruegerianum	Антракноз плодов
		Sphaeropsidales	Sphaeropsidaceae	Phoma	Ph.lycopersici	Пятнистость плодов
				Septoria	S.lycopersici	Пятнистость листьев
	Agonomycetes	Agonomycetales		Rhizoctonia	R.solani	Полегание всходов
				Sclerotinia	S.sclerotiorum	Белая гниль всходов
Итого:	4	8	10	11	19	20

ЭКОЛОГИЯ (ПО ОТРАСЛЯМ)

ВИДОВОЙ СОСТАВ ПАУТИННЫХ КЛЕЩЕЙ (TETRANYCHIDAE),
ВСТРЕЧАЮЩИХСЯ В СЕМЕЧКОВЫХ ПЛОДОВЫХ САДАХ УЗБЕКИСТАНА*Анорбаев Азимжон Раимкулович*

д-р с.-х. наук, проф.,
Ташкентский государственный аграрный университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: Azimjon.anorbayev@mail.ru

Рахмонов Ахлиддин Хабибуллоевич

базовый докторант,
Ташкентский государственный аграрный университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: a.rakhmonov@tdau.uz

SPECIES COMPOSITION OF SPIDER MITES (TETRANYCHIDAE)
MEETING IN SEED ORCHARDS OF UZBEKISTAN*Azimjon Anorbaev*

Doctor of Agricultural Sciences, Professor,
Tashkent State Agrarian University,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Akhliiddin Rakhmonov

basic doctoral student,
Tashkent State Agrarian University,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Изучен видовой состав паутинных клещей на семечковых плодовых культурах. Выявлена распространенность особо опасных видов, уточнены оптимальные сроки мер борьбы с ними. Согласно имеющимся данным, при отсутствии борьбы количество поврежденных плодов может достигать 60 %, а потери урожая могут быть 30-40 ц/га. В результате было выявлено 6 видов клещей (*Tetranychus urticae* Koch, *Schizotetranychus pruni* Oudms, *Panonychus ulmi* Koch, *Bryobia redikorzevi* Reck, *Tetranychus turkestanii* Ug.et Nik, *Tetranychus viennensis* Zacher), являющихся серьезными вредителями семечковых плодовых культур.

ABSTRACT

The species composition of spider mites in pome fruit crop was studied. The occurrence of especially dangerous species was revealed, the optimal timing of measures to combat them was specified. According to the available data, in the absence of control, the number of damaged fruits can be 60 % and yield losses can reach 70-80 c/ha. The results revealed 6 species of ticks (*Tetranychus urticae* Koch, *Schizotetranychus pruni* Oudms, *Panonychus ulmi* Koch, *Bryobia redikorzevi* Reck, *Tetranychus turkestanii* Ug.et Nik, *Tetranychus viennensis* Zacher) are pests of seed orchards.

Ключевые слова: паутинные клещи, биоэкология, вредоносность, семечковые плодовые культуры, яблони, груши, айва, встречаемость, фазы, развитие, сады, видовой состав, оптимальные сроки, борьба.

Keywords: spider mites, bioecology, harmfulness, pome fruit crops, apple trees, groves, quince, occurrence, phases, development, orchards, species composition, optimal timing, control.

Введение. Узбекистан является регионом с давней историей развития садоводства. Здесь находится более 60 % садов и виноградников Средней Азии. В процессе истории культивования плодово-ягодных культур к ним приспособились и на них обитает большое количество различных насекомых и клещей.

Так, в плодово-ягодных культурах отмечается более 1000 видов насекомых и клещей, среди которых много представителей жеткокрылых, чешуекрылых, равнокрылых хоботных (Шеголев, 1960; Насекомые Узбекистана, 1993). По мере роста молодых растений

на них поселяются различные насекомые и паутинные клещи, питающиеся листьями [3; 6].

Согласно имеющимся данным, при отсутствии борьбы количество поврежденных растений может достигать 60 %, а потери урожая могут быть 30–40 ц/га. В связи с этим повышение урожайности плодовых культур и уменьшение потерь из-за вредителей и развития болезней является одним из направлений деятельности сельскохозяйственной науки и практики. Одной из задач наших исследований было изучение видового состава паутинных клещей как одних из основных вредителей семечковых плодовых культур, а зная фауну вредителей, их вредоносность – и применение мер подавления их популяции [1; 10].

Место исследования. Нами в 2019–2020 годах в плодовых садах Кибрайского района Ташкентской области изучался состав вредных клещей семечковых плодовых культур, обследования проводили в плодовых садах с ранней весны (март) до поздней осени (ноябрь).

Методы исследования. В работе использовались широко распространенные энтомологические методы сбора клещей и изучения их биологии (Фасулати, 1971; Поляков и др., 1984). Определение проводили по изданию «Определитель сельскохозяйственных вредителей по повреждениям культурных растений» (1976). Соответствие выявленных клещей сверялось по П.П. Савковскому (1976) и В.П. Васильеву, И.З. Ливщицу (1983).

Результаты исследований и их обсуждение. Известно, что паутинные клещи являются одним из опасных среди вредных членистоногих в семечковых плодовых садах Узбекистана. Клещи повреждают все семечковых культуры, способны питаться практически на всех семечковых культурах. Питаясь содержимым растительных клеток, клещи вызывают глубокие изменения обмена веществ у растений, при-

водящие к общему угнетению, при отсутствии защитных мероприятий тетранихиды способны полностью уничтожить растения (Повыщ, 2006). В весенний период начинается интенсивное размножение клещей в первичных очагах, особенно в садах возле транспортных дорог, а в летний – слияние вторичных очагов и стремительное расселение активных самок по всей площади садов. Несвоевременное проведение обработок акарицидами приводит к увеличению численности популяций.

В семечковых плодовых особенно сильно поражают яблоневые и грушевые сады. Чаще всего встречается *Tetranychus urticae* Koch и *Bryobia redikorzevi* Reck. В результате было выявлено 6 видов клещей: *Tetranychus urticae* Koch, *Schizotetranychus pruni* Oudms, *Panonychus ulmi* Koch, *Bryobia redikorzevi* Reck, *Tetranychus turkestanii* Ug.et Nik, *Tetranychus viennensis* Zacher, являющихся серьезными вредителями семечковых плодовых культур. Для Узбекистана наиболее известными видами являются клещи *Tetranychus urticae* Koch и *Bryobia redikorzevi* Reck [7; 4].

Выявлено, что зимуют клещи в фазе взрослых особей под опавшими листьями, в трещинах и под корой деревьев. Вышедшие ранней весной из яиц личинки и нимфы проникают внутрь распускающихся почек и поселяются на молодых листьях [8; 9].

Нами были отобраны 5 модельных 4-летних деревьев. Клещи встречались часто. Период появления клещей отмечался в III декаде марта. Наибольшее количество клещей отмечалось в июле и августе. У зараженных деревьев количество засохших листьев составляло до 85 % [2; 5].

Выводы. Изучен видовой состав и распространенность паутинных клещей на семечковых плодовых культурах, уточнены оптимальные сроки борьбы с ними, которые совпадают с периодом распускания почек деревьев.

Таблица 1.

Встречаемость паутинных клещей на семечковых плодовых культурах (фермерское хоз-во «Эркин Шахноза Шахзода» Кибрайского района Ташкентской области, 2019–2020 гг.)

№	Виды паутинных клещей	Этапы развития плодовых садов				
		распускание почек	бутоны	цветение	формирование плодов	созревание плодов
На яблоне (Malus domestica)						
1	Tetranychus urticae Koch	+	++	++	+++	++
2	Schizotetranychus pruni Oudms	—	+	+	++	+
3	Panonychus ulmi Koch	—	+	+	++	++
4	Bryobia redikorzevi Reck	+	++	++	+++	++
5	Tetranuchus turkestanі Ug.et Nik	+	++	++	++	+
6	Tetranychus viennensis Zacher	—	+	++	+++	++
На груше (Pyrus communis L)						
1	Tetranychus urticae Koch	—	+	++	+++	+
2	Schizotetranychus pruni Oudms	—	+	+	++	+
3	Panonychus ulmi Koch	+	+	++	+	+
4	Bryobia redikorzevi Reck	—	—	++	+++	+
5	Tetranuchus turkestanі Ug.et Nik	—	+	+	++	+
6	Tetranychus viennensis Zacher	—	—	+	++	+

№	Виды паутиновых клещей	Этапы развития плодовых садов				
		распускание почек	бутоны	цветение	формирование плодов	созревание плодов
На айве (Cydonia oblonga Mill)						
1	Tetranychus urticae Koch	—	+	++	+	+
2	Schizotetranychus pruni Oudms	—	+	+	+	—
3	Panonychus ulmi Koch	—	—	+	+	—
4	Bryobia redikorzevi Reck	—	+	++	+	+
5	Tetranuchus turkestanі Ug.et Nik	—	—	+	—	+
6	Tetranychus viennensis Zacher	—	—	+	+	—
Условные обозначения: — не встречался, + редко, ++ средне, +++ часто						

Список литературы:

1. Biological Features of *Neoseiulus californicus* (Acari: Phytoseiidae) Feeding on *Schizotetranychus oryzae* (Acari: Tetranychidae) Kept on Rice Leaves / D. Gonçalves [et al.] // Journal of Economic Entomology. – 2019. – № 5 (112). – P. 2103–2108.
2. Feeding preference and biological traits of *Panonychus ulmi* on leaves of apple and grapevine / D.E. Silva [et al.] // Oecologia Australis. – 2021. – № 01 (25). – P. 80–89.
3. Field and greenhouse evaluation of spiroticlofen against *Panonychus ulmi* and *Tetranychus urticae* (Acari: Tetranychidae) in Serbia / D. Marcic [et al.] // Zoosymposia. – 2011. – № 1 (6). – P. 93–98.
4. Gotoh T., Tsuchiya A., Kitashima Y. Influence of prey on developmental performance, reproduction and prey consumption of *Neoseiulus californicus* (Acari: Phytoseiidae) // Experimental & applied acarology. – 2006. – № 3–4 (40). – P. 189–204.
5. Impact of vineyard agrochemicals against *Panonychus ulmi* (Acari: Tetranychidae) and its natural enemy, *Neoseiulus californicus* (Acari: Phytoseiidae) in Brazil / D.E. Silva [et al.] // Crop protection (Guildford, Surrey). – 2019. – № 123. – P. 5–11.
6. Lester P.J., Thistlewood H.M., Harmsen R. Some effects of pre-release host-plant on the biological control of *Panonychus ulmi* by the predatory mite *Amblyseius fallacis* // Experimental & applied acarology. – 2000. – № 1 (24). – P. 19–33.
7. Main species of spider mites (acariformes: Tetranychidae) in pome fruit orchards and degree of their occurrence / A.R. Anorbaev [et al.] // Theoretical & Applied Science. – 2020. – № 07 (87). – P. 257–260.
8. Mitchell Rodger. Growth and population dynamics of a spider mite (*Tetranychus urticae* K., Acarina: Tetranychidae) // Ecology. – 1973. – P. 1349–1355.
9. Sex allocation in haplodiploids is mediated by egg size: evidence in the spider mite *Tetranychus urticae* Koch / Macke Emilie [et al.] // Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences. – 2011. – P. 1054–1063.
10. Zhovnerchuk O.V., Chumak P.Y. The Spider Mite *Schizotetranychus spireafolia* (Acari, Tetranychidae), Specific Pest of *Spiraea* in the A.V. Fomin Botanical Garden // Vestnik zoologii. – 2018. – № 5 (52). – P. 389–394.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

БИОФИЗИКА

РОЛЬ РЕКОМБИНАЦИИ ИОНОВ ВОДОРОДА В НАВЕДЕНИИ ГЕМОСТАЗА
ВНУТРЕННЕЙ СРЕДЫ ЧЕЛОВЕЧЕСКОГО ОРГАНИЗМА*Сидоров Евгений Павлович**заместитель директора по научно-технической работе**НПО «Агростройсервис»,**РФ, г. Дзержинск**E-mail: interspektiva@yandex.ru*THE ROLE OF HYDROGEN ION RECOMBINATION IN GUIDANCE HEMOSTASIS
OF THE INTERNAL ENVIRONMENT OF THE HUMAN BODY*Evgeniy Sidorov**Deputy Director of Scientific and Technical Work,**SPA "Agrostroyervice",**Russia, Dzerzhinsk*

АННОТАЦИЯ

В статье рассматривается концепция способности восстанавливать утраченное равновесие динамического энергетического постоянства состояния устойчивости основных физиологических функций кровообращения и дыхания, а также, движения жидкости между капиллярами и межклеточным пространством, отвечающим нормальной жизнедеятельности, путем взаимодействия ионов водорода с буферными системами, методом соединения положительного иона со свободным электроном, в физическом состоянии волны Де Бройля. Выдвигается предположение, что насыщение систем метаболизма водородом, который необходим для осуществления обмена веществ, происходит в кровеносных сосудах транспортировкой водным потоком крови с одновременным процессом рекомбинации иона гидроксония и гидроксид иона. Утверждается, что гемостаз наводится в водном потоке крови в результате генерации сильного внутреннего электрического поля нанозлектретов, которое формируется резонансной системой стохастических, магнитоэлектрических полей планеты «Земля», в процессе образования электронно-ионных кластеров водорода, при диссоциации молекул воды. Представляется концепция возможности уничтожения вируса методом бомбардировки его электронами или наведением резонанса смертельных колебаний.

ABSTRACT

The article deals with the concept of the ability to restore the lost balance of the dynamic energy constancy of the stability state of main physiological functions of blood circulation and respiration, as well as the movement of fluid between capillaries and the intercellular space corresponding to normal life activity, by the interaction of hydrogen ions with buffer systems, by the method of combining a positive ion with a free electron, in the physical state of the de Broglie wave. It is suggested that saturation of the metabolic systems with hydrogen, which is necessary for the implementation of metabolism, occurs in the blood vessels by the transport of the water flow of blood with the simultaneous process of recombination of the hydroxonium ion and the hydroxide ion. It is stated that hemostasis is induced in the blood water flow as a result of the generation of a strong internal electric field of nanoelectrides, which is formed by a resonant system of stochastic, magnetoelectric fields of the planet "Earth", during the formation of electron-ion clusters of hydrogen, during the dissociation of water molecules. The concept of the possibility of destroying the virus by bombarding it with electrons or by inducing a resonance of deadly vibrations is presented.

Ключевые слова: концепция, функции кровообращения, движение жидкости, ионы водорода, буферные системы организма, процесс рекомбинации, ион гидроксония, гидроксид ион, стохастическое поле, нанозлектреты, резонанс, биологические водные объекты, колебания.

Keywords: concept; circulatory functions; fluid movement; hydrogen ions; buffer systems of the body; recombination process; hydroxonium ion; hydroxide ion; stochastic field; nanoelectrides; resonance; biological water bodies; vibrations.

Болезнь вызывают не сами бактерии, а химические компоненты этих микроорганизмов, воздействующих на неуравновешенную клетку, нарушающая метаболизм человеческого организма, который, в действительности, и порождает болезнь. Доктор Райф.

Человеческий организм, в среднем, содержит около 55 – 70 % воды, поэтому физико-химические процессы, происходящие в водных сферах тела человека, полностью характеризуют гомеостаз или способность саморегуляции относительного постоянства внутренней среды организма и, в том числе, способность устанавливать утраченное равновесие, которое появляется в результате воздействия болезней. Вода состоит из жидкого компонента, (жидкая вода), и твердотельных ассоциаций водяных молекул, названных водными кластерами. Согласно определению формулы открытия, «Новой ионной теории электретов», представленной Е.Т. Кулиным (Хейвард, США) в его издании 29.06.2018 года: **водяные кластеры – это наноразмерные ассоциаты, (объединение простых молекул), водяных молекул, которые содержат положительный или отрицательный электрический заряд, либо являются электрически нейтральными.** Важной особенностью жидкой воды является ее способность к самопроизвольной диссоциации, этот процесс называется еще самоионизацией или автопротолизом. Это вызвано способностью молекулы воды распадаться на два иона: – это катион водорода (H^+) и анион гидроксид-иона (OH^-), с образованием водных кластеров, которые являются проводниками электрического тока, так как генерируют электрическое поле. Характерной особенностью водных кластеров является наведение больших электрических дипольных моментов. Величина и направление суммарного электрического дипольного момента, в первую очередь, зависит от анизотропии среды, (например, значения показателя плотности электролита), и соотношения в дипольных кластерах молекул воды с орто и пара модификацией молекул водорода. Эти ион – молекулярные комплексы: $H^+ \cdot H_2O$, (ион гидроксония), и $OH^- \cdot H_2O$, (гидроксид-ион), в структуре водного потока образуют квазидиполи. Следом за процессом образования, последовательно, происходит процесс их уничтожения. Эти процессы обусловлены рекомбинацией ионов: гидроксид-иона и иона гидроксония. Время образования иона гидроксония и гидроксид-иона составляет величину 10^{-13} сек. Время максвелловской релаксации свободного заряда квазидиполя оценивается величиной 10^{-5} - 10^{-9} сек. Превалирование образования квазидиполей над их уничтожением, является необходимым условием, при котором водный кластер осуществляет неограниченную во времени генерацию электрического поля напряженностью от 10^5 до 10^9 В/м. Благодаря этому ионный диполь проявляет характерное свойство **электретного** состояния вещества. Из этого можно сделать следующее утверждение, что степень электретного состояния водного состава человеческого организма, (в том числе и водного потока крови), определяет степень гомеостаза, или

самоорганизации способности поддерживать относительное постоянство внутренней среды организма, в установленной нормой уровень жизнедеятельности, а также возможность восстанавливать утраченное равновесие путем рекомбинации ион-молекулярных комплексов квазидиполей.

Однако следует отметить, что **уровень гемостаза** зависит от количества диссоциированных молекул воды и, соответственно, количества ионов, подвергшихся **рекомбинации**, так как, значение этого показателя влияет на уровень энергетической способности электретного состояния квазидиполей регулировать возможности гомеостаза. Этот процесс осуществляется посредством наведения необходимой величины напряженности электростатического поля и длительности его генерации, с целью ионизации молекул водорода и высвобождения ионов водорода, путем разрыва, удерживающих их водородных связей. Для поддержания нормальной жизнедеятельности природой предусмотрено, что в условиях магнитного поля, при равномерном распределении энергии внешнего магнитного поля, в том числе и магнитного поля планеты «Земля», примерно на 550 000 000 не диссоциированных молекул воды диссоциируется только 1 молекула. В 1 мм³ воды диссоциируется 6×10^{10} молекул. Соответственно, в 1 литре воды диссоциируется $6 \times 10^{10} \times 10^6 = 6 \times 10^{16}$ молекул H_2O . Если в одном литре воды находится $3,34 \times 10^{25}$ молекул H_2O , то величина 6×10^{16} , в процентном отношении к общему числу молекул, составит величину равную $2 \times 10^{-7} \%$ или две тысячные доли от общего количества молекул H_2O в 1 литре воды, а в пяти литрах крови человека, по объему, незначительно больше. Этот уровень диссоциации способен обеспечить нормативную жизнедеятельность и обмен веществ, но недостаточен для воздействия на **гемостаз** утраченного равновесия, или наведенного неравновесия. Ученые Кубанского государственного университета Б.Л. Александров, А.Б. Александров и другие, исследуя механизм ионизации молекул воды в магнитном поле естественного фона, при равномерном распределении энергии поля, рассчитали количество молекул воды в одном м³ воды, которое может подвергнуться самопроизвольной ионизации без дополнительных затрат энергии, то есть в состоянии равновесного состояния жизнедеятельности организма человека и при равномерном распределении энергии магнитного поля в пространстве. Расчет показал, что при напряженности естественного магнитного поля $H = 10^5$ А/м на каждую молекулу воды приходится электрический заряд со значением равным только $1,9 \times 10^{-25}$ Дж, это в 10^7 раз меньше, чем требуется для ее ионизации. Однако, в условиях воздействия гармоничного осциллятора, в определенной части воды, происходит концентрирование магнитной энергии до необходимого уровня ионизации некоторой части молекул. Из приведенного анализа следует, что при равномерном распределении энергии магнитного поля, в окружающем энергию-массу пространстве, лишь небольшая доля молекул, из общего количества, может достигнуть состояния ионизации и, соответственно, гомеостаза, не запланированных природой, отклонений от нормального метаболизма. Например: при концентрации молекул воды $3,34 \times 10^{29}$ 1/м³ в 1 м³

может содержаться 1×10^4 молекул H_2O , у которых потенциал ионизации равен значению магнитного поля окружающего пространства, позволяющего ионизации.

Е.Т. Кулин, анализируя процесс образования электретов, писал: «Между моментом образования и моментом гибели катион-анионной пары в ионном квазидиполе протекает время, в течение которого происходит сближение катиона гидроксония с анионом гидроксил-гидрата и, происходящая при этом, генерация электрического и магнитного поля. Это время, которое рассчитано по уравнению максвелловской релаксации свободного заряда, имеет величину, равную 2×10^{-5} секунды. Следовательно, в ионном диполе в течение секунды образуется и гибнет двести тысяч катион-анионных пар в секунду». Соответственно, когда в ионном диполе в течении одной секунды образуется и гибнет 200 000 катионных пар, происходит нормальный процесс метаболизма, путем обмена веществ. Данное количество операций рекомбинаций обеспечивает только жизнедеятельность биологической системы, находящейся в «идеальном» состоянии работоспособности метаболизма и обмена веществ. Диссоциация молекул воды обратима, то есть ионы H^+ и OH^- снова образуют молекулу воды. Учеными доказано, что при конечном разрушении атома, (в частности, атома водорода), получаются элементы первородного содержания гравиелектромагнитной энергии-массы, а именно, электрон и протон, который, в свою очередь не является элементарной частицей, а составной из позитронов. Позитрон отличается от электрона только направлением осевого движения и направлением вращения и, соответственно, поэтому, совершая противоположное движение электрону, наводит соответствующую характеристику заряда, а именно положительный заряд в магнитном поле. Поэтому, встречаясь, после восстановления первородного состояния энергии-массы протон в составе позитронов, и электрон соединяются в атом водорода, формируясь в вихрях Бенара в **молекулу водорода орто или пара модификации**, которая отвечает состоянию так называемой «живой воды». По мнению Василия Букреева, при приеме лекарства, **лечат нас не сами лекарства, а та структура, которую принимает вода в их присутствии.** Особым образом химические вещества, из которых состоят лекарства способствуют, при определенных состояниях, отвечающих данной болезни, (утраченного равновесия постоянства внутренней среды организма), наведению равновесным концентрациям пара и орто модификациям водорода физиологической жидкости человека, а именно: объема содержания: пара – 25% и орто -75%. Поэтому наведение равновесной концентрации пара и орто модификации водного раствора физиологической жидкости организма и, в том числе и водного потока крови, является окончательной стадией гомеостаза. Однако, как доказали ученые, которые исследовали телепортацию ДНК из водных растворов, путем облучения электромагнитной волной, фантомный эффект телепортации

структуры возможен без приема лекарства внутрь организма. Достаточно растворить химические элементы в воде и поставить емкость на определенное время рядом с больным человеком и, облучить ее электромагнитной волной ИК-фотонов, необходимая структура воды наведется в его организме и будет работать, при рекомбинации водородных ион-молекулярных комплексов. В направлении изучения и исследования фантомного эффекта ДНК проводились научные работы российским ученым, В. Попониным; доктором Кливом Бакстером, а также учеными Гленом Рейном и Ролином Маккарти. Люк Монтанье, лауреат Нобелевской премии, и его коллеги из Франции, Италии и Германии провели успешные эксперименты по телепортации молекул ДНК вируса рака. П. Горяев также получил фантом ДНК, поместив образец ДНК в контейнер и облучив его мягким лазером. (см статью Сидорова Е.П. «Эффект «Фантома» ДНК», опубликованную в монографии: «Структура мироздания человека в концепциях современной физики», Москва, Изд. «Интернаука». 2020). Доктор физико-математических наук А.А. Шадрин, с позиции современной физики, следующим образом объясняет реализацию воссоздания «фантома» энергии-массы в воде: **«Возбуждение среды ИК-фотонами образует световые и акустические фотоны. Движение акустической или звуковой волны возбуждает акустомагнитоэлектрический эффект, который способствует механической деформации среды, (плотности, температуры, намагниченности и многого другого), в направлении реализации строительства голограммы. На основе акустооптических эффектов осуществляется визуализация или получение и перенос числовой информации физического явления, «телепортации» энергии-массы, за счет того, что звуковая волна создает вихревой ток переноса энергии и исходного состояния кластера вещества. Таким образом, можно получить фотоакустический спектр переносимого образования в среду строительства фантома».** В дополнение к физической концепции А.А. Шадрина необходимо принять во внимание, что для наведения энергии переноса требуется электростатическое поле, (вид материи, осуществляющий взаимодействие между электрически заряженными частицами), которое имеет необходимую для переноса энергии-массы напряженность и вектор направления действия силы. Современная теория строения водорода и молекулы воды, которая представлена орто и пара модификацией их динамического состояния, описывает эти атомно-молекулярные образования, как вихри Бенара. А эти вихри во время движения формируют торсионную силу, которая распространяется строго в направлении движения его внутреннего потока электронов и для нее не существует никаких преград. Вполне очевидно, что это сила сохранения равновесия импульса излучения ИК-фотонов электронами, пара модификации молекул водорода, которые отвечают в природе за генерирование структуры «живой воды». Поэтому проникая, как волна Де Бройля, через ограждающие организм человека препятствия,

в физиологическую жидкость фотоны поглощаются электронами ион-молекулярных комплексов и, одновременно, излучается инерционная сила импульса воздействия на гармонический осциллятор в направлении наведения частоты колебаний «здорового» состояния квантового строения молекулярных кластеров человека. Вредоносные бактерии и вирусы, имеющие химические и динамические показатели своего строения и движения, отличные от первородных, также подвергаются рекомбинации и, дезинтегрируясь на отдельные первородные элементы, соединяются в телепортируемые комплексы. Безусловно, для плодотворного достижения этой цели, необходимо выполнение условий теории множества, когда достигается достаточное количество квантовых «объемчиков», запланированных свойств для полной реализации таких же свойств целого.

Поэтому, как мы отмечали ранее, следует принимать во внимание, что, в расчете на молекулы воды, всего две тысячные доли объема физиологической жидкости организма, в том числе и водного потока крови, подвергается рекомбинации, обновляясь под влиянием гармонического осциллятора стохастического магнитно-электрического поля планеты «Земля», посредством наведения естественных резонансов электрических токов ионизации ионов водорода.

Таким образом, с достаточной долей уверенности, можно утверждать, что для ионизации и рекомбинации ионов водорода и, соответственно, гемостаза биологических объектов, находящихся в состоянии значительной утраты равновесия, (болезни), необходимо рассматривать и другие способы омагничивания и ионизации молекул воды в магнитном поле, чтобы использовать высокие энергетические запасы механизма рекомбинации, которые могут быть обеспечены образованием и разрушением ион-молекулярных гидратов при диссоциации молекул воды. Например, техногенного происхождения.

Очевидно, что приведение механизма жизнедеятельности человеческих органов в первородное состояние качества отвечает, установленным природными нормами, порядку поддержания жизни, метаболизму и обмену веществ. Однако, в реальной жизни постоянно возникают ситуации, когда происходят «маятниковые» отклонения колебаний от равновесной системы жизнедеятельности. Для решения этой задачи природа создала механизм «**Гармонического осциллятора**», (это система, которая при смещении из своего равновесного положения испытывает восстанавливающую силу пропорциональную смещению), который использует для воздействия на оценку **гемостаза «Теорию множества фракталов»**, так называемые «сумматоры» взаимодействующих биологических комплексов и их энергий, «объемчиков» составляющих, обладающих свойствами самоподобия целого. В жизнедеятельности всех биологических систем присутствует эффект синхронизации со стохастическим волновым полем, который был открыт немецким физиком, Винфридом Отто Шуманом. Источником волн стохастического поля является грозовая активность в виде каналов молний, которые

формируются при рекомбинации ионов водорода, путем излучения-поглощения фотонов электронами ион-молекулярных комплексов водорода. Эти поля настраивают периодическими осцилляторами амплитуду стохастического магнитного поля на внутренние механизмы изменения свойств биологического организма, путем его периодического возбуждения, с частотой колебаний, синхронизированных по фазе и когерентности значениям волновых первородных показателей. В результате этого процесса происходит рекомбинация квазидиполей, с разрушением их на ион-молекулярные комплексы, с последующим распадом на катион водорода, ион гидроксидов и три молекулы воды. Этот процесс называется моленизацией.

Результаты процесса моленизации, достаточно ясно, объясняют наполнение рекомбинации физиологической жидкости, (крови, лимфы тканевой жидкости, а также внеклеточной и клеточной жидкости), водородными составляющими, (свободным водородом и ионами водорода), в условиях полного отсутствия привнесения их в организм из окружающей среды, как, например, поступления кислорода из окружающего воздуха. Это происходит за счет расщепления двух молекул воды, которые дополнительно образуются при рекомбинации одного квазидиполя в период времени максвелловской релаксации свободных зарядов, а именно в течении 2×10^{-5} секунды.

Как мы отмечали ранее, процесс **рекомбинации** является инструментом **гемостаза** или восстановления утраченного равновесия, (лечения болезней), путем приведения биологической системы к первородному ион-молекулярному состоянию. А также, одновременно, инструментом разрушения водных биологических систем вредоносного, не отвечающего нормальной жизнедеятельности человеческого организма, биологических объектов, (вирусов, бактерий, грибов, опухолей и тому подобных организмов), с переносом, приведенных к первородному состоянию качества, ион-молекулярных и атомных квантовых образований молекул воды, (электронов и позитронов в составе орто и пара водородных структур), в систему строительства энергии-массы молекул «здорового» организма человека. Однако, в связи с тем, что дуализм синхронизации стохастического поля и магнитного поля человека имеет недостаточно высокие значения электромагнитной энергии, процесс лечения может быть очень длительным или вообще невозможным, так как количество рекомбинаций или обновляемых перестроек потерянной напряженности электрического заряда и возможностей наведения электростатического поля, для ионизации, невелик. **То есть, условия теории множеств не выполняются.** Поэтому синхронизацию стохастического поля и поля человека необходимо резонировать дополнительным внешним электромагнитным полем, техногенного происхождения, чтобы добиться действенной работы гармонического осциллятора колебаний. Приведение энергетического состояния молекулы воды и атома водорода до уровня осуществления

рекомбинации ион-молекулярных кластеров можно достигнуть двумя способами. Во-первых, без создания дополнительного внешнего переменного электромагнитного поля: – *это происходит при наведении организмом резонанса электромагнитных процессов метаболизма, а именно, - наведение эффекта резонанса прецессии за счет совместных колебаний в результате изменения сил в вихре Бенара; за счет резонанса фоновой концентрации магнитной энергии при условии интерференции монохроматических когерентных волн, который наводится в кровеносных сосудах при условии, что произведение значения радиуса кровеносного сосуда на линейную скорость потока водного раствора крови равно $5,8 \times 10^{-5} \text{ м}^2/\text{сек.}$, а также резонанса колебаний прецессии электронов в вихрях пара и орто модификаций водяных вихрей Бенара, которые наводят тангенциальную силу, увеличивающую энергию разрушения структуры энергии-массы, и реализует условия телепортации, запланированного состояния, структуры воды.* (Механизм наведения резонанса без создания дополнительного переменного электромагнитного поля представлен в статье Сидорова Е.П. «Физическая роль рекуперации водорода в жизнедеятельности человеческого организма», UNIVERSUM: Химия и биология, выпуск 12(78) 2020).

Во-вторых, *при наведении и под воздействием дополнительного внешнего переменного электромагнитного волнового поля, когда наступает явление парамагнитного резонанса за счет совпадения прецессии элементов энергии-массы и наводится пороговая величина магнитного поля, выше которой происходит разрушение молекулярного вещества.*

Примером доказательства воздействия электромагнитного поля на квантовую структуру биологических объектов, (человека), может служить Филадельфийский эксперимент, (проект «Радуга»), и проект «третьего рейха» «Колокол». Несмотря на то, что эти эксперименты имели другие цели, в проектах непосредственно участвовали люди, подвергшиеся разной степени рекомбинации квазидиполей в «объемчиках» гидратов комплексных ион-молекулярных кластеров воды, отвечающим высокому уровню условий теории множества. Или, проще говоря, количественного уровня диссоциации молекул воды и атомов водорода, доходящей до 100%, в чрезвычайно сильном электромагнитном поле техногенной генерации. Водные кластеры представляют собой жидкокристаллические полупроводники электретного состояния вещества, которому свойственна долговременная генерация сильного электрического поля, а именно, когда гидроксид иона сближается с ионом гидроксония на расстояние 0,1 нм и, естественным равномерно распределенным магнитным полем, равным 10^5 А/м , наводится электростатическое поле равное 10^9 В/м . По теории множества этот показатель отвечает нормальному энергетическому состоянию организма человека, если в ионном диполе, в течении секунды образуется и гибнет двести тысяч

катион-анионных пар. Однако, если внешнее, наведенное магнитное поле намного превышает это значение, а диссоциация охватывает около ста процентов молекул, то, по теории множества, во время максвелловской релаксации свободного заряда, происходит генерация, опасного для организма, сильного электростатического поля. Одновременно, наряду с долговременной генерацией электрического поля, характерным свойством электретов является *термостимулированный ток*, который, на основании величины расчетного градиента изменения температуры, при повышении показателя электрического тока, индуцирует значительный по величине, показатель температуры. Очевидцы эксперимента на борту эсминца «Элдридж» рассказали, – *«что люди начали дымиться, их кожа словно раскалялась, некоторые горели очень долго, значительно более часа....»*. Этот факт подтверждает проявление электретной структуры ион-молекулярных образований в магнитном поле, величиной напряженности, достаточной для ионизации, почти ста процентов молекул воды.

Ученые Кубанского государственного университета разработали конструкцию устройства и изготовили электромагнитный аппарат для магнитной обработки воды проточного типа, для активации оросительной воды сельскохозяйственных культур. В конструкции устройства заложены оба принципа достижения напряженности магнитного поля, необходимого для процесса естественной и наведенной внешним магнитным полем величины энергии магнитного поля на одну молекулу воды, которая требуется для ионизации ионных составляющих водорода молекул воды. *Настоящий эффект достигается в этой конструкции за счет резонанса амплитуды прецессионного колебания электрона в вихрях Бенара, который наводится при выполнении условий резонанса электромагнитных процессов в элементах конструкций, отвечающих аппроксимации эмпирической зависимости: - произведение значения радиуса проточной трубы на линейную скорость водного потока должно быть равно $5,8 \times 10^{-5} \text{ м}^2/\text{сек.}$* Эту конструкцию можно адаптировать для целей получения гидратов ионизированных ион-гидроксидов и гидроксил ионов водорода, для употребления их в форме питьевой водородной воды во внутреннюю среду человеческого организма. (см. рисунок 1)

Фиг. 1.

(Патент Российской Федерации RU 21 36 606).

1. Выходной патрубок. 2, 3. Трехфазные обмотки статора. 4. Неподвижный ротор. 5. Корпус. 6. Магнитный статор. 7. Входной патрубок. 8. Герметичная проточная камера. 9. Немагнитная направляющая.

Рисунок 1. Электромагнитное устройство для обработки жидкости

1. Магнитострикционный преобразователь. 2. Трансформатор колебаний. 3. Гайка крепления. 4. Уплотнение. 5. Корпус, коммутирующий блок.

Рисунок 2. Магнитострикционный излучатель

Излучатель действует следующим образом.

При прохождении по обмотке переменного тока в стержне возникает переменное поле. Которое намагничивает стержень. Магнитное поле создает в направлении оси стержня упругие напряжения и деформации, то есть, стержень будет периодически изменять длину. В силу независимости деформации от направления поля частота колебаний стержня будет вдвое больше частоты изменения магнитного поля. Возникают большое количество микроскопических деформаций структуры ферромагнитного стержня,

Следует отметить, что стохастическое поле окружающего пространства формируется из множества волновых полей, которые наводят совершенно различные, по своему воздействию, виды энергетических показателей, приводящих к рекомбинации ионов водорода при диссоциации молекул воды. Поэтому генерируется суммарная величина конечных значений показателей напряженности электромагнитного поля от резонанса каждого внешнего волнового воздействия. Например, от воздействия устройств ультразвуковых колебаний техногенного характера. Наибольшее применение в качестве излучателей ультразвуковых колебаний в области частот способных к резонансу со стохастическим полем, получили применение магнитострикционные излучатели, действие которых основано на использовании эффекта магнитострикции. На рисунке 2 представлен один из таких излучателей направленного действия, который предназначен для воздействия на воду, которая находится в объеме емкости.

направленных в одну сторону, что приводит к изменению длины в направлении магнитного поля, которое и представляет собой явление магнитострикции.

Необходимо отметить, что после снятия воздействия внешнего, возбуждающего ионизацию молекул водорода и молекул воды в усиленном техногенном режиме, магнитного поля, а также параметров резонансных эффектов прецессионного колебания электронов в вихрях орто и пара модификаций молекул водорода, опять наводится диссоциация молекул воды и рекомбинация ионов в режиме, отвечающем

воздействию естественного, равно распределенного магнитного поля окружающего пространства. Несмотря на то, что электретное состояние предоставляет квазидиполь, возможность неограниченно во времени, генерировать электрическое поле, оно сможет воздействовать на гомеостаз ионов водорода только силами стохастического магнитоэлектрического поля, что не решает вопросы восстановления утраченного равновесия или комплексного лечения организма. В то же время, отрезок времени, в течении которого происходит генерация электрического магнитного поля или время максвелловской релаксации свободного заряда, равное 2×10^{-5} секунды на одну катион-анионную пару, будет сохранять все динамические, химические и электромагнитные емкости, необходимые, для запланированного природой гомеостаза. **Это время, по определению теории множества фракталов молекулярного строения воды, для емкости с объемом равном 1 литр, в котором находится $3,34 \times 10^{25}$ молекул воды, составит около 25 часов. Таков срок годности, разлитой по закрытым емкостям, ионизированной воды. Как мы показали на примере электромагнитных устройств, генерирующих резонанс внешнего и внутреннего электромагнитного поля воды, доказано, что электретное состояние может быть искусственно создано и образовываться самостоятельно. Напряженность электретного поля достигает значений порядка 10^7 В/м, а его генерация может длиться десятками месяцев. Однако диапазон осцилляции температуры чрезвычайно незначителен, а градиент снижения времени релаксации, можно сказать, «громадный», поэтому оздоровительный эффект ион-молекулярной воды может быть очень низкий. Поэтому требуется строго сохранять условия рекомбинации ионов водорода.**

При этом следует учитывать, что кислотные свойства воды формируются увеличением содержания в ней положительно заряженных ионов гидроксония, H^3O^+ , ($H^+ \cdot H_2O$), который является частью гидрата квазидиполя и, именно он, в образовавшемся диполе имеет элементарный положительный электрический заряд и обладает электретными свойствами долгосрочной генерации заряда в диполе и, соответственно, выполнения условий теории множества динамики структурирования воды. А протон, (положительный ион, H^+), слишком активное образование и не может существовать в воде в свободном состоянии, поэтому и не в состоянии воздействовать на изменение кислотных свойств воды. Этот факт показывает, что регулирование кислотности среды, необходимо производить осцилляцией ионов гидроксония.

Природа представляет нам примеры образования воды, с наведенными в ней условиями рекомбинации и гомеостаза ионов водорода, которые генерируются естественными стохастическими региональными электромагнитными полями и естественными резонансами динамики истечения водных источников горных ручьев и старых, отслуживших свой срок, рудников. Эти способности природы ученые признают, необъяснимым в настоящее время чудесным

«феноменом». В Европе находятся два источника воды, обладающей признаками рекомбинации ионов водорода, это: - **источник Лурдес, город Лурд во Франции, в воде которого водородный показатель равен 800,0 ррв, 0,8 мг/л и в поселке Норденау в Германии, рудник Норденфуэр, где водородный показатель в воде равен 420,0 ррв, 0,42 мг/л. Следует представлять себе, что водородный показатель в обычной водопроводной воде равен 0,018 ррв. Водородный показатель, – это не показатель наличия молекулярного водорода в водном объеме, а соотношение в воде ионов H^+ и OH^- , которые образуются при диссоциации воды. Поэтому выражение – водородная вода, закономерно; это ион - водородная вода.** В пещере рудника Норденфуэр приборы зафиксировали пульсирующее электромагнитное поле; воздух насыщен примерно на 100% ионами водорода; температура воздуха и воды постоянная в течении любого времени года и равна 7 градусов цельсия; а также зафиксированы следующие необъяснимые свойства воды: - вода на 8,0 % легче обычной и при стоке приобретает вращение в правую сторону, (в северном полушарии естественное вращение, при стоке воды, в левую сторону). Почти все посетители источника, выпив воды в энергетической зоне, начинают чувствовать, примерно через пять минут спустя, вибрирование подушечек пальцев рук, как будто они находятся под действием слабого электрического тока.

Доктор Гадек, главный врач онкологической больницы в Витенберге провел исследование, при котором опросил 515 пациентов, принимавших комплексное лечение в руднике Норденфуэр, и представил его результаты в своей книге «Феномен Норденау». В амбулаторных картах больных он зарегистрировал 14 случаев предположения «спонтанной ремиссии», то есть полного исцеления от рака после пребывания в пещере. Главный врач санатория «Томмес» Ханс-Юрген Штайнбрюк провел методическое исследование (clinical trial) с участием 200 посетителей пещеры. Результаты следующие: 30% посетителей излечилось полностью; 28% отметили значительное улучшение здоровья; 26% отметили определенные улучшения. Исследователи доктора Кнаппа, которые изучали воду источника на предмет своих концепций лечения, посредством электрографии, установили излучение электромагнитной энергии водой из источника, во много раз превышающее наличие энергии у воды, взятой из родника, находящегося поблизости с рудником. **Японский микробиолог профессор Ширахата Иисе провел исследование воды из этого источника и предпринял попытку техногенного производства подобной воды для долговременного хранения в различных емкостях, что, однако, на мой взгляд, без наведения, одновременной с приемом, рекомбинации ионов водорода или прием, без учета времени максвелловской релаксации свободного заряда электрета, является не эффективным.**

Ученые «Института теоретической химии» США, штат Массачусетс, провели исследования и расчеты, в части стабильности молекулы водорода. В статье,

«Энергия молекулы воды», разъясняют эту проблему, следующим образом: *«При образовании молекулы водорода два электрона, которые до этого времени принадлежали к двум различным атомам водорода, начинают вращаться в плоскости, перпендикулярной к оси, соединяющей ядра. При образовании ковалентной химической связи за счет перехода электронов от одного атома к внешней оболочке другого происходит выделение энергии, которая является энергией сродства атома водорода в отношении электрона, а именно $0,72\text{эВ} \times 2$. Одновременно, при образовании связи, электроны и ядра приближаются друг к другу, что приводит к потере энергии. Потеря энергии, происходящая за счет отталкивания ядер, составляет около 9эВ . То есть, в соответствии с этими значениями энергий, молекула водорода не может быть стабильной»*. Такой же вывод о нестабильности всех модификаций молекул водорода, отвечает, существующей в природе молекулы водорода, реальности, например, иона молекулы водорода H^+_2 . *При образовании иона молекулы H_2^+ происходит не выделение энергии, а наоборот, ее потеря величиной 167кДж/моль . Таким образом, согласно расчетам ученых «Института теоретической химии», ион молекулы водорода является крайне неустойчивым*. Соответственно, когда происходит отрыв одного электрона от молекулы водорода, она распадается на атом водорода и протон, который сразу находит свободный электрон. У описанных образований водорода не может генерироваться электростатическое состояние, соответственно, и не может возникать время максвелловской релаксации, которая позволяет ион-молекулярным комплексам, в состоянии квазидиполей, генерировать электрическое и магнитное поле, а насыщенной ими воде, сохранять долговременную гарантию годности. Поэтому молекулярный водород, в силу своей инертности, в части генерации электромагнитного поля и динамики структурных состояний, не имеет возможности воздействовать на гомеостаз человеческого организма.

Однако, в противоположность молекуле водорода, ион-молекулярные водородные нано образования, в состоянии рекомбинации стохастическим магнитным полем, предназначены природой выполнять роль технологического механизма обмена веществ в активизации метаболизма. *Примером этого могут служить исследования доктора биологических наук Г.А. Гарбузова, которые он описал в книге «Ионы водорода лечат рак»*. Ученый выяснил, что отсутствие электрических зарядов, которыми обладают ионы водорода, *останавливает газообмен в легких*. Гарбузовым были проведены опыты с мышами, которых помещали в два герметичных ящика. В один подавали комнатный воздух, в другой воздух с нейтрализованными электрически заряженными частицами. В контрольном ящике мыши прекрасно себя чувствовали, во втором умирали, по его предположению, от кислородного голодания. Однако это происходило из-за отсутствия ион-молекулярных комплексов водорода. Этот опыт, не только, подтверждает главенствующую роль ионов водорода в

нормальной жизнедеятельности организма, но и, при более внимательном изучении, открывает механизм выполнения этой роли. *Отсутствие электрических зарядов – это не диагноз, а естественное нанесение природой или обстоятельствами жизни ситуации наведения электростатического состояния квазидиполей, которая исключает генерацию полномасштабного процесса обмена веществ и метаболизму. Это и наведение магнитогидродинамического эффекта вихревого струйно-осевого движения водного потока крови силами Лоренца и, регулирование работы сердца, по открытию и закрытию клапанов путем воздействия электромагнитного состояния ион-молекулярных комплексов водорода на давление и скорость движения водного потока крови, а также процесса рекуперации водного состава всей жидкости организма человека. Отсутствие рекомбинации ионов водорода приводит к полной остановке процесса генерирования органов жизнедеятельности*.

Современные Академические Представления науки не в состоянии объяснить феномен гомеостаза структуры и динамики воды из источника рудника «Норденфурт». Доктор Гадек писал: *«Мы стоим перед настоящим феноменом – это нервирует»*.

Постараемся объяснить этот, так называемый «феномен», с позиций концепций современной физики. Ученые, ИГД СО РАН, (г. Новосибирск), открыли динамику электромагнитных излучений горных пород, а результаты изучения этого открытия, на должном научном уровне, объясняют возбуждение импульсных электромагнитных колебаний стохастических полей в пещере рудника. Горные породы и рудные тела при трещинообразовании излучают электромагнитные волны в широком диапазоне частот. *Природа этого явления связана с перемещением дислокаций, несущих электрические заряды в поле высоких механических напряжений. Другим источником излучения являются экзоеlectроны, (экзо: - внешний, находящийся снаружи во вне связанном состоянии элемент), которые подвергаются экзоеlectронной эмиссии, когда энергия, необходимая для вылета экзоеlectрона из трещин освобождается при переходе атома, (в нашем случае, атома водорода), из слабо связанного состояния в более связанное состояние на поверхности. Колебательные движения заряженных «берегов» трещин, взаимодействие электрических зарядов и пролеты электронов, приводят к появлению электрических токов и формированию стохастических электромагнитных полей*. Пульсацию электромагнитного поля в горных выработках можно объяснить колебанием давления в выработке, связанной с флуктуацией горного давления, (отклонения от среднего значения случайной величины). А также, с большим временем релаксации резонансных проявлений вытекающей воды с электромагнитными излучениями горных пород. При воздействия электромагнитного излучения в воде происходит накопление энергии, в ее кластерной структуре, *до значения в $500-1000$ раз больше энергии электромагнитного поля*. Это и есть время

релаксации и время остановки импульса осцилляции электромагнитных колебаний.

В настоящее время, ученые закладывают теоретическую базу для нового направления в науке о Земле, – **горного породоведения**. Открыто существование волн маятникового типа и их вещественных носителей от нано - субмолекулярного до фрактального, соизмеримого с размерами горных пород, материалов. Ученым института горных пород, В.Н. Опариным математическим путем, выведен коэффициент механо-электромагнитных преобразований, подставив который в предложенную формулу, можно рассчитать накопленную и излучаемую электромагнитную энергию горного образования. Очевидно, что значения показателей электромагнитного поля, наводимого электромагнитным излучением горных пород рудника Норденфуер, а также его частота периодического осциллятора, входят в резонанс с электрическими зарядами ион-молекулярных комплексов воды и, тем самым, генерируется энергия ионизации водорода путем разрыва в молекуле воды связи между водородом и гидроксидом. В результате этого процесса происходит рекомбинация и гомеостаз ионов водорода и наводится электретное состояние квазидиполя. Как мы отмечали ранее, электретному состоянию физиологической жидкости человека, (в том числе и водному потоку крови, как электролиту), свойственна долговременная генерация сравнительно сильного электрического поля. Носителями этих зарядов в водных кластерах являются ион-молекулярные комплексы, которые формируют электрическое поле дипольной конфигурации, при этом происходит постоянное излучение фотонов электронами, находящимися на разделе физиологической тканевой жидкости и окружающей среды - воздуха, который на 100% насыщен ион-молекулярными образованиями воды и, одновременное, поглощение этих фотонов электронами воздушных нано-электретов. При совместном излучении и поглощении фотонов, с целью поддержания равновесной средней энергии системы, генерируется инерционная сила импульса, которая трансформирует и конденсирует электрические потенциалы в этих электретах.

Доктор физико-математических наук, Ф.М. Канарев так охарактеризовал появление искрения и треска на подушечках пальцев: - «Эта сила создает условия для формирования кластеров электронов путем соединения их разноименных магнитных полюсов, процесс сопровождается излучением фотонов, которое мы наблюдаем при формировании электрической искры. Треск, сопровождающий этот процесс – следствие быстроты формирования электронного кластера и одновременного излучения фотонов всеми его электронами. Причина треска – превышение размеров фотонов, излучаемых электронами. Они на пять порядков больше размеров самих электронов».

Характерной особенностью механизма генерации электретного поля является его зависимость от температуры. При изменении температуры изменяется направление течения электрического поля. Нам

известно, что во внешнем электромагнитном поле на, движущиеся в потоке воды, отдельные ионы, диполи и квазидиполи водорода, действует сила Лоренца, которая закручивает их траекторию в спираль и возбуждает спирально-осевое вращение потока воды. А изменение направления течения электрического тока, (по правилу левой руки), изменяет направление вращения. Ученый из США Е. Кулик, в своей статье: «Ионная теория электретного состояния воды», опубликовал результаты своего исследования генерации долговременного электростатического поля термостимулированным током электретного состояния структурированной воды. Из его исследований следует, что изменение температуры может термостимулировать направление движения электрического тока. А это наводит определенное направление движения диполей.

Если «опуститься» на уровень динамического строения атомов и молекул, а именно, структурных единиц движения электронов и позитронов, то мы увидим, что в процессах участвуют не молекулы водорода, а водородные вихри Бенара. Молекулы воды обязаны подчиняться правилам, которые выставляет вихрь Бенара. То есть по внутреннему потоку вихря они обязаны двигаться вверх, с одним направлением вращения, а по внешнему потоку вихря двигаться с противоположным направлением вращения. Внутреннему и внешнему потоку соответствуют орто или пара модификации молекул воды. Каждой температуре соответствует своя равновесная концентрация водяных вихрей в орто и пара модификации и, соответственно, преимущественное направление вращения кластера воды, которое генерируется, условиями теории множеств, в фрактальное динамическое действие. Все движущие силы, действующие на уровне вещества, инициированы преобразованиями, которые происходят в микромире молекул, атомов и элементарных частиц и подчиняются законам квантовой механики. Все элементы строения макро и микромира имеют однородную сущность и, отличаются только степенью уплотнения, которая позволяет исследователю представить, во время опытов, степень вероятности показателей и отнести их к расчетным единицам макро или микромира. В реальности концентрация пара и орто модификаций молекул воды зависит от комплекса внешних сил, воздействующих на состояние воды, а также от формы и размеров транспортировочных устройств ее потока. Это и тангенциальные силы прецессии, (силы, трения-скольжения, возникающие между соприкасающимися слоями вихрей Бенара), и силы электромагнитного воздействия диполей ион-молекулярного характера. Примером могут служить процессы, происходящие в сопле Лаваля. В сходящемся конусе сопла формируются вихри Бенара правого направления вращения, двигающиеся в направлении потока. В расходящемся же конусе сопла наводится левое направление движения. Поэтому вихри Бенара с правым направлением вращения, попадая в расходящийся конус сопла, перестраиваются на левое направление вращения,

создавая на выходе из трубы турбулентное разбрызгивание и наоборот. Возможно подобные условия потока водного источника рудника влияют на изменение направления вращения истечения струи.

У ученых-физиков бытует предание, которое подтверждено расчетами, что за время существования Солнца электроны атомов его химических элементов излучили световые фотоны, масса которых равна массе современного Солнца. Электроны атома водорода при ионизации излучают-поглощают фотоны реликтового диапазона. Масса движения одного такого фотона, предположительно равна 6×10^{-16} eV, (с точки зрения классической квантовой механики фотону, как квантовой частице, свойственен корпускулярно-волновой дуализм, он проявляет одновременно свойства частицы и волны). Поэтому в момент излучения каждого фотона электрон теряет энергию, которая трансформировалась в электроны как энергия-масса, соответственно, вещество теряет массу адекватную 6×10^{-16} eV. Время момента времени релаксации излучения-поглощения фотона, предположительно, будет равно $9,0 \times 10^{-13}$ сек. Вполне очевидно, что часть фотонов пролетит границу потока воды и поглощаться электронами атомов водорода, находящихся в окружающей среде, в воздухе. Таким образом, происходит процесс образования, рекомбинации ионов водорода и насыщение окружающего воздуха ими и ионами гидроксония, а также образования гидроксил гидратов с твердотельным состоянием гидратной оболочки. При достаточно большой энергии фотонов становится возможным процесс образования новых атомов водорода, который происходит при образовании электронно-позитронной пары. При этом фотон поглощается полем ядра, (протона), и рождаются электрон и позитрон. Таким образом в воздушной среде пещеры возникает насыщение ионами водорода, атомами и ион-молекулярными диполями, а также гидратными нано образованиями.

Е.Т. Кулин следующим образом описал это явление: «В сферической зоне вокруг образовавшихся комплексных ионов мгновенно устанавливается электростатическое поле, напряженность которого на расстоянии 0,1 нм от элементарного электрического заряда пары разноименных комплексных ионов, представляющих из себя диполь, составит величину порядка 10^9 В/м и убывает с увеличением расстояния обратно пропорционально второй степени». Такое электромагнитное состояние ион-молекулярных структур иона гидроксония и гидроксил иона генерируется очень большим количеством электричества и, соответственно, притяжением друг к другу. Поэтому в единой связке, они проявляются как квазидиполь и находятся, в окружающем пространстве, в свободном состоянии и не подвергаются воздействию магнитного поля других гидратных комплексов воды. На рисунке 3 представлен квазидиполь в окружающем воздухе (*схема Е.Т. Кулина*).

Рисунок 3. Гидратный кластер и силовые линии электромагнитного поля квазидиполя

Силовые линии электромагнитного поля наводятся электрическими потенциалами гидроксил гидрата, ($\text{OH}^+\text{H}_2\text{O}$) и катиона гидроксония ($^+\text{H}^+\text{H}_2\text{O}$) и образуют гидратный кластер.

С достаточной долей уверенности, можно утверждать, что фотоны, которые излучаются электронами водорода молекул воды источника, в дальнейшем, поглощаются электронами ион-молекулярных комплексов, которые находятся в состоянии насыщения в окружающем воздухе пещеры. И, покидая молекулу воды, во время релаксации, (времени их жизни), способствуют снижению значения показателя плотности отдельных структурных нано образований воды источника. Соответственно, отвечая теории множества, генерируется снижение удельного веса фрактальной цельности водяного потока, вытекающей из источника воды. В нашем случае, при данных показателях электромагнитных полей, насыщенности воздуха гидроксил гидратами и электрических зарядов электрентного состояния ион-молекулярных комплексов потока воды источника, этот показатель составляет 8% от нормального значения удельного веса воды. **Представленная концепция насыщения воздуха закрытой пещеры рудника ионами водорода, путем их рекомбинации в стохастическом и наведенном комплексным резонансом внешнем и внутреннем электромагнитным полем, представляется теоретически доказательной с научной точки зрения современной физики, а снижение удельного веса воды источника путем излучения фотонов электронами молекул воды источника и поглощения их электронами ион-молекулярными комплексами, находящимися в насыщенном ими воздухе пещеры, представляется вполне реальным процессом.**

Процесс насыщения организма человека ионами водорода происходит следующим образом. Ион-молекулярные водородные гидраты, вместе с вдыхаемым воздухом, через альвеолы проникают в капилляры, а оттуда в плевральную жидкость. С каждым вдохом у здорового человека ежедневно, (в течение 24 часов), образуется и резорбируется 10-15 литров плевральной жидкости, из них, 19-20 мл остается в плевре для обновления существующей жидкости. Снабжение системы жидкостью происходит в париетальной плевре капиллярами из сосудов межреберными и диафрагменными артериями большого круга кровообращения. Таким образом, плевральная жидкость транспортируется легочными лимфатическими

капиллярами в диафрагменную часть легкого, где подвергается реабсорбции и одновременной рекомбинации, поступивших с воздухом ионов водорода, сосудами малого круга кровообращения в висцеральной плевре. Здесь водный раствор крови используется организмом в качестве «строительного материала» для создания раствора водного потока крови насыщением, необходимых для обмена веществ, химическими элементами. Именно в этом участке кровеносных сосудов водная составляющая крови расщепляется силами имплозии вращающихся внутренних ион-молекулярных гидратов, а также квазидиполей, привнесенных из окружающей воздушной среды. В этот промежуток времени релаксации происходит распределение, вносимой электретами, новой энергии среды нано-элементов структуры водного потока крови. Эта энергия генерирует обновление и приведение ее к первородному состоянию качества, за счет энергетического взаимодействия электронов молекул водорода и воды, путем излучения-поглощения фотонов, или, в общем случае, гомеостаза и лечения болезней. Также, как и кислородно-железистые гидраты, гидраты катион гидроксония и гидроксил-гидраты транспортируются в водном потоке крови, который является электролитом, силами Лоренца, за счет магнитогидродинамического эффекта возникновения вихревого винтового струйно-осевого движения. В естественных условиях происходит упорядоченное движение ион-молекулярных диполей в магнитном стохастическом поле окружающего пространства с диссоциацией молекул воды, отвечающей рекомбинации ионов водорода протекания нормального процесса обмена веществ. Привнесенные комплексные ионы, (диполи), имеют повышенный электрический заряд, который генерирует в сосудах водный поток крови, в виде вихря, и критическую, для разрушения молекул, скорость движения. С позиций электродинамики необходимо говорить не о силе Лоренца, а о моменте сил. Это все силы Лоренца, которые совершают работу по приведению комплексных ионов в водном кластере с молекулами воды, в вихревое струйное движение. Это и стохастические и техногенные электромагнитные поля в состоянии резонанса, и тангенциальные силы прецессии вихревого вращения водного потока крови, в состоянии имплозии, и множество других сил. Все эти силы могут генерироваться, привнесенными в кровь, из ионизированных в источнике, молекул и атомов водорода и воды, которые находятся в виде ион-молекулярных водных кластеров-гидратов в электретоном, высоко электро-заряженном состоянии диполей, в окружающем воздухе пещеры рудника. Одновременно во всех клетках и других, ограниченных оболочками, емкостных объемах водного раствора человеческого организма, нано-частицы воды находятся в состоянии вихревого вращения стационарного источника в виде вихрей Бенара и характеризуются динамикой движения элементов модификации орто и пара водорода. Их осевое перемещение ограничивается силами притяжения и отталкивания внешнего и внутреннего потоков пара и орто состояний молекул водорода во взаимодействии с позитронами ядра. Привнесение ион-водородных кластеров,

обогащенных энергией рекомбинации ионов в электромагнитном поле рудника, генерирует интенсификацию процесса гармонического колебания энергии-массы. Как мы отмечали ранее, лечение болезней «живой водой» возможно при приведении ее структуры к состоянию, когда в ней 25% пара и 75% орто водорода. А это может быть достигнуто только увеличением уровня фрактальности структуры молекулы воды в направлении равновесия, установленных природой, пара и орто модификаций водорода. Поэтому, если гармоничные колебания фрактальности имеют достаточную электромагнитную напряженность для удерживания энергии-массы в равновесном состоянии или действия в направлении восстановления утраченного равновесия, (лечения), то осуществляется «здоровый» образ жизнедеятельности человеческого организма и его самостоятельное или техногенное лечение. Однако, если показатели теории множеств не достигают уровня фрактальной наполненности электромагнитного поля и гармоничного осциллятора колебаний, то необходимо привнесение дополнительных энергий рекомбинации водорода, которая сможет осуществить гемостаз больного организма.

Современная физика, изучая вирусы с точки зрения физических свойств и взаимодействия с другими элементарными частицами, выдвинули две теоретические научные концепции лечения вирусных инфекций путем разрушения биологической структуры вируса. Первая: - Интенсивная «бомбардировка» вируса свободными электронами, которые отрываются от атомов, молекул и ион-молекулярных комплексов водорода и воды при их ионизации. Профессор «Дальневосточного Университета» В.А. Контур предложил, для расчетов, модель вируса, которая предполагает тесную связь волновых свойств вирусов с их геометрией. Например: вирус COVID 19 имеет размеры в пределах **70...160 нм**, биорезонансную частоту **400...500 Гц**, массу **$8,5 \times 10^{-22}$ кг** и среднюю скорость перемещения внутри клетки **$0,9 \times 10^{-6}$ м/с, (90 нм/с)**. Длина волны де Бройля определяется по формуле:

$$L_{\text{COVID 19}} = h/mv = 6,626 \times 10^{-34} / 0,085 \times 10^{-21} \times 0,9 \times 10^{-6} = 8,67 \times 10^{-7} = 867 \text{ нм}$$

Из волновой теории де Бройля следует: - если длина де Бройля для данной частицы больше ее размера, то вирус, как физический объект одновременно обладает как корпускулярными, так и волновыми свойствами.

Поэтому вирус может находиться в организме, как нано частица, обладающая постоянной фазой колебательного движения в пространстве, в виде волны переноса энергии. А целостность энергии-массы этого образования определяется величиной его электрического заряда, а разрыв этой целостности определяется нарушением жизни этой энергии массы, (то есть нарушения проводимости диэлектрика). Этого можно добиться «прострелом энергии-массы вируса» значительно плотной частицей, имеющей меньший размер собственной энергии-массы, а это может быть электрон.

Е.Г. Якубовский ученый – физик изучил волновое состояние вирусов и представил ее в статье «Физические свойства вирусов как особого решения уравнения Клейна-Гордона». Для оценки представляемой концепции, расчетные данные были применены автором из этой статьи. Размер электрона значительно меньше размера вируса и составляет 7×10^{-7} его части. Плотность вируса примерно равна 10^{-5} г/см^3 , а плотность электрона равна $3,78 \times 10^3 \text{ г/см}^3$. Если произойдет столкновение электрона с вирусом, то более плотная частица, электрон, разрежет вирус, образуя в нем дыру. При бомбардировке может быть нарушена структура ДНК или РНК. Е.Г. Якубовский теоретически показал, что электрон проявляет корпускулярные, а не волновые свойства. При концентрации электронов 6×10^{23} штук, определяем длину свободного пробега электрона, то есть расстояние, которое электрон должен пройти, чтобы столкнуться с вирусом, оно составит $3,36 \times 10^{-12} \text{ см}$. Волновая функция вируса характеризуется комплексными размерами, то есть отражающими его электрические заряды по пространству собственной энергии-массы. При концентрации вирусов миллион в одном моле пространства, каждый вирус испытывает величину столкновения, равную $3,46 \times 10^{17}$ раз в секунду. При взаимодействии с вирусом электрон проявляет корпускулярные свойства, так как его плотность в 10^8 раз больше, поэтому электрон, в силу во много раз большей плотности, чем вирус будет проявлять корпускулярные свойства, а не волновые. Он будет вести себя как пуля, при чем с разницей в плотности в 4×10^8 раз. За время жизни или время затухания вируса, равное 10^{-16} секунды, происходит 34,6 столкновений, которые приводят часть вирусов к их исчезновению. Несмотря на «прострелы» чрезвычайно малыми, по размеру, электронами, форма вируса в нормальных условиях его жизнедеятельности сохраняется, а его энергия-масса, путем диссоциации молекул воды, из которых состоит вирус, (примерно 2.1×10^8 молекул H_2O), и рекомбинации ионов водорода, осуществляет гомеостаз собственного организма, путем использования энергии стохастического поля. **Е.Г. Якубовский** делает вывод, что методом «бомбардировки» вируса электронами, природа создает условия для воспроизводства вирусов, однако, если путем исследований, определить необходимое количество столкновений, (прострелов), вируса электронами, которые приведут к невосполнимым потерям его жизнедеятельности, то можно принять эту концепцию для лечения человека от вирусных заболеваний. И сегодня проявляется спонтанное выздоровление вирусных больных под воздействием стохастического электромагнитного поля, усиленного резонансными колебаниями естественных волновых образований окружающей среды, как, например, в пещере рудника Норденфур.

Вторым методом лечения вирусных инфекций, который предлагает наша современная физическая наука, является наведение, смертельных для структуры вирусов, колебаний. Как мы отмечали ранее, стохастическое поле окружающего пространства

постоянно, путем действия гармонического осциллятора, воздействует на микро и макроструктуру живых биологических организмов, в направлении их совершенствования и нахождения жизнедеятельности в равновесном состоянии. Это также относится и к жизни вирусов. Поэтому, чтобы обеспечить смертельную патогенность для существования вируса, необходимо генерировать техногенный или естественный, стохастический резонанс электромагнитного поля когерентных монохромных волн с частотой колебаний, имеющих молекулярную вибрационную скорость, достаточную для уничтожения вируса. Имеются примеры природного наведения таких условий уничтожения вируса, к этим примерам относится феномен источника в пещере рудника Норденфур.

Еще в 1934 году, в США доктор Райф провел научные исследования по успешному лечению онкологических больных методом воздействия на вирусы и вирусные образования резонансной частотой электромагнитного поля. Доктор Райф изобрел и изготовил аппарат, который объединял микроскоп с кварцевой призмой для поляризации света, в которой световые волны вибрируют во всех плоскостях, расщепляясь на пучки определенной цветовой полосы, одна из которых вибрирует в резонансном режиме, так как имеет волновые характеристики, точно соответствующие спектру организма вируса. Вторым устройством аппарата является, соединенная с конструкцией микроскопа облучающая трубка, которая работает в параллельном режиме с микроскопом, в части наведения, облучающего воздействия, точно на вирус. **Райф пишет: «Под универсальным микроскопом (смотрите рисунок 4) можно наблюдать, как болезнетворные организмы, такие как туберкулез, рак, саркома, стрептококк, брюшной тиф, стафилококк, проказа и множество других вирусных болезней, погибают при воздействии определенных смертельных частот, свойственных каждому отдельному организму. Теперь, - доложил он, - смертельные колебательные скорости были найдены и записаны для любых организмов, и луч может быть настроен на записанную частоту вируса и включенным для влияния на этот организм, с уверенностью, что организм будет убит. После того, как организмы были подвергнуты «бомбардировке», лабораторные отчеты показывают, что они мертвы. Они стали девитализированные – больше не проявляют жизни, не размножают себе подобных и не производят никакой болезни».** (перевод с английского)

Рисунок 4. Устройство доктора Райфа для лечения вирусных инфекций

Исходя из репрезентации феномена «спонтанной ремиссии» болезней вирусных инфекций, которая зафиксирована доктором Гадеком, после насыщения организма больных ионами водорода и воздействия на водную составляющую человека, электромагнитного поля в пещере рудника Норденфур, следует признать, что концепция рекомбинации ионов водорода, наведенная стохастическим электромагнитным полем, а также энергией техногенных полей, способствует гомеостазу человеческого организма, вплоть до полного выздоровления. В подобных проявлениях природы нет никакой мистики. Все, что создается и было создано человеком, а также проявляется в осязаемом и неосозаемом им мире природы, априори, существует в Структуре Мироздания Вселенной, поэтому, не являясь изобретением человеческого разума, должно быть использовано для его жизнедеятельности.

Список литературы:

1. Сидоров Е.П. Энергетический механизм функционирования человеческого организма. Научный форум. Инновационная наука. №2(3). Москва. 2020.
2. Сидоров Е.П. Физическая природа движения крови на уровне микро и макромира. ИНТЕРНАУКА. № 4 (133). часть 2. Москва. 2020.
3. Сидоров Е.П. Природа жизнедеятельности вируса в концепциях современной физики. XV111 International Correspondence scientific specialized conference. Boston. June 2-3. 2020.
4. Сидоров Е.П. Физическая роль рекуперации водорода в жизнедеятельности человека. Universum. Химия и биология. 12(78). 2020.
5. Канарев Ф.М. Начало физхимии микромира. Вода и ее ионы. Наука и техника. 1997.
6. Александров Б.Л., Александров А.Б., Красавцев Б.Е. Экспериментальное и теоретическое обоснование воздействия электромагнитного поля на воду. Кубанский госагроуниверситет. 2012.
7. Кулин Е.Т., Кулак И.О. Естественное электростатическое состояние водных кластеров. Ионные диполи воды. Ионная теория электростатов. Blog Evgeny Kulin. Хейвард. США.
8. Цветкова Е.Ф. Взаимодействие электромагнитных полей с биополем человека. Проблемы физики, математики и техники. № 1 (10). 2012.
9. Валуев Н.П. Проблемы теории атома водорода и фотонное взаимодействие электрона и протона. Академия гражданской защиты МЧС. Москва. 2015.
10. Букреев В.С. Пара и орто вода. Zaruad.com 8757/. 2015.
11. Барри Лайнс. The Cancer Cure That Worked. Fifty Years of Suppression. Bio Med/ Lume Book.com. 1999.
12. Александров А.Б. Разработка теоретических основ и технических средств магнитной активации окислительной воды. Автореферат. 1998.
13. Бритиков Н.А. Электромагнитные излучения горных пород предупреждают... Журнал, Горная промышленность. 2016.
14. Автор: Великая эпоха. Необъяснимые феномены природы: чудесная вода в центре Германии. Epoch Times. Наука и техника. 2010.

ФИЗИОЛОГИЯ

ФИЗИОЛОГИЯ

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ КВЕРЦЕТИНА
И ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА ПРИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ГИПОТИРЕОЗЕ**Хайдаров Шохрух Тулкинович**

магистрант кафедры Физиологии человека и животных
Национального Университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: haydarovshohruh95@gmail.com

Туйчибоев Жахонгир

бакалавр кафедры Физиологии человека и животных
Национального Университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: Jahongirbiology@gmail.com

Жамолдинов Аваз

бакалавр кафедры Физиологии человека и животных
Национального Университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: jamoldinovab9799@gmail.com

Джаббарова Гулчехра Мухамед-Каримовна

канд. биол. наук, доц. кафедры Физиологии человека и животных
Национального Университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: karimova-gulya@mail.ru

Зарипова Мехрангиз Равшановна

магистрант кафедры Физиологии человека и животных
Национального Университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: mexrangiz1004@gmail.com

Юсупова Умидахон Рахмановна

PhD., и.о. доцента кафедры Физиологии человека и животных
Национального Университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: umidayusupova21@gmail.com

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE ANTIOXIDANT ACTIVITY OF QUERCETIN
AND DIHYDROQUERCETIN IN EXPERIMENTAL HYPOTHYROIDISM**Shohruh Xaydarov**

Master's student of the Department of Human and animal physiology
of the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek
Uzbekistan, Tashkent

Jakhongir Tuychiboev

*Bachelor's student of the Department of Human and animal physiology
of the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek
Uzbekistan, Tashkent*

Avaz Jamoldinov

*Bachelor's student of the Department of Human and Animal Physiology
of the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek
Uzbekistan, Tashkent*

Gulchehra Djabbarova

*Candidate of biological sciences,
associate professor of the department of human physiology and animal physiology
of the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent*

Mexrangiz Ravshanovna

*Master's student of the Department of Human and animal physiology
of the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek
Uzbekistan, Tashkent*

Umidahon Yusupova

*PhD., associate professor of the department of human physiology and animal physiology
of the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В данной статье рассмотрено влияние «Кверцетина» и «Дигидрокверцетина» на течение экспериментального гипотиреоза и представлены результаты сравнительного исследования антиоксидантной активности. В ходе проведенных исследований было определено, что влияние на уровень малонового диальдегида, как конечного продукта перекисного окисления липидов, среди индивидуальных веществ в наибольшей мере оказывает дигидрокверцетин. Исследования показали, что «Кверцетин» в дозе 10 мг/ кг оказывает выраженное влияние на тиреоидный статус при экспериментальном гипотиреозе, восстанавливая структуру щитовидной железы, а при введении мерказолила во всех случаях увеличивается содержание МДА в гомогенатах тканей подопытных крыс по сравнению с контролем (условно здоровые крысы), что свидетельствует о том, что гипотиреоз приводит к усилению свободнорадикального окисления и накопления в организме малонового диальдегида. Введение исследуемых нами полифенолов после мерказолилового стресса значительно ингибировало образование МДА.

ABSTRACT

In this article the effect of "Quercetin" and "Dihydroquercetin" on the course of experimental hypothyroidism and presents the results of a comparative study of antioxidant activity was studied. In the course of the studies, it was determined that the effect on the level of malondialdehyde, as the end product of lipid peroxidation, among individual substances, is most strongly exerted by dihydroquercetin. Studies have shown that "Quercetin" at a dose of 10 mg / kg has a pronounced effect on the thyroid status in experimental hypothyroidism, restoring the structure of the thyroid gland of rats, which indicates that hypothyroidism leads to increased free radical oxidation and accumulation of malondialdehyde in the body. The introduction of the studied polyphenols after mercaptozyl stress significantly inhibited the formation of MDA.

Ключевые слова: флавоноиды, кверцетин, дигидрокверцетин, свободные радикалы, окислительный стресс, гипотиреоз, ПОЛ, МДА.

Keywords: flavonoids, quercetine, dihydroquercetine, free radicals, oxidative stress, hypothyroidism, POL, MDA.

Флавоноидные соединения, как пигменты растительного происхождения, известны уже давно. Однако, первая работа, которая была посвящена изучению биологической активности этих соединений, была опубликована в 1936 году Альбертом де Сент-Дьёрди. В своей работе автор сообщил, что флавоноид, который был выделен из венгерского красного перца, может способствовать укреплению ломких стенок кровеносных сосудов [1, С. 27]. Кроме этого, в работе было предположено, что данное выделенное соединение, возможно, относится к соединениям

группы витаминов, и предложено для него название «витамин Р» [2, с. 25]. Новая волна интереса к этим соединениям флавоноидам началась в 1990-х годах. Она связана с открытием их антиоксидантных свойств и способности нейтрализовать свободные радикалы.

На сегодняшний день терапия патологий щитовидной железы является актуальной проблемой в медицине и практического здравоохранения. Отмечается неуклонный рост данной патологии, которое в основном обусловлено экологической обстановкой, а

также дефицитом йода в окружающей среде. Вовлечение в патологический процесс практически всех органов и систем в результате данной патологии обуславливают большое медицинское и социальное значение, которое требует своевременного лечения и профилактики гипотиреоза. [3, с. 57]. В этой связи представляет большой интерес разработки фармакологических препаратов на основе растительного сырья - антиоксидантов, которые предназначены для лечения и профилактики функции щитовидной железы в целом. Из литературы известно, что одним из лекарственных растений, применяемых для лечения и профилактики заболеваний щитовидной железы, является лапчатка белая (*Potentilla Alba L.*). В результате проведенных клинических исследований в данной работе установлено, что основные соединения, т.е. флавоноидные компоненты эффективны при коррекции гиперфункции и гипофункции щитовидной железы [4, с. 24].

Большой интерес среди ученых разного профиля к изучению биологической активности флавоноидов, вызван их многообразием фармакологических свойств, проявляющих в организме человека и животных. Биологическая активность флавоноидов проявляется, в основном, балансированием окислительно-восстановительных процессов, мембраноактивными свойствами, модуляцией ферментативной активности и их рецепторов [5, с. 7]. По литературным данным известно, что уже определено, что дигидрокверцетин, кверцетин, рутин и препараты на их основе, такие как силимар и карсил, обуславливаются комплексным действием на неферментативные и ферментативные процессы антиоксидантной защиты и могут быть рекомендованы для назначений при различных изменениях в антиоксидантной системе при поражениях печени токсической природы. Учитывая, что антиоксидантная активность флавоноидов зависит от их химического строения, представляется актуальным создание комбинированных лекарственных средств, в которых могут реализовываться различные механизмы действия и различной степени антиоксидантной активности [6, с. 25]. На сегодняшний день хорошо известен спектр действия этих соединений на организм человека: антиоксидантное, иммуномодулирующее, антигипоксическое, противовоспалительное, антигрибковое, капилляроукрепляющее, спазмолитическое, антистрессовое, антибактериальное, противовирусное, противоязвенное, антиаллергическое, антиканцерогенное, гепатопротекторное [7, с. 996]. Такие свойства флавоноидов открывают широкие возможности их использования в качестве лекарственных средств, не оказывающих серьезных побочных эффектов в отличие от синтетических аналогов.

В настоящее время доказана роль свободнорадикальных процессов (СРП) в развитии различных патологических процессов, протекающих в организме [8, с. 284]. Одним из способов предотвращения процесса окислительного стресса является использование соединений с антиоксидантной активностью, которые способны в малых концентрациях ингибировать чрезмерное образование свободных радикалов [9, с. 252].

В последнее время в качестве антиоксидантов большой интерес вызывают такие соединения как кверцетин (КВ) и его производное дигидрокверцетин (ДГК) (таксифолин). Эти природные флавоноиды выделяют из древесины лиственницы. В литературе описывается, что более широким спектром биологической активности обладает ДГК. Он способствует уменьшению проницаемости и ломкости капилляров, снимает спазмы гладкой мускулатуры, обладает высокой антиоксидантной активностью [10, с. 34]. Однако, работ, посвященных защитному действию флавоноидов в условиях гипотиреоза немного, что и определило цели настоящего исследования. Целью данной работы явилось усовершенствование модели экспериментального мерказолинового гипотиреоза, применяемого для экспертной оценки биологической активности йодообогатченных рационов. Основной задачей являлось определение той средней дозы мерказолила, которая в определенные сроки введения обеспечивает развитие признаков, характерных для йододефицитного заболевания таких как снижение уровня содержания свободного тироксина (сТ4), 3,5,3'-трийодтиронина (Т3) при увеличении концентрации тиреотропного гормона (ТТГ) в сыворотке крови белых крыс. Также, в цели исследования входило изучение восстановления антиоксидантных свойств в тканях различных органов (головного мозга, поджелудочной железы, тонкого кишечника, селезенки и печени) флавоноидами (кверцетин и дигидрокверцетин) при дефиците гормона щитовидной железы.

Материалы и методы

Гипотиреоз моделировали на половозрелых крысах – самцах массой 150-180 г, находившихся на стандартном питании вивария, путем перорального введения мерказолила. Животные были разделены на 5 групп по 12 в каждой: 1-я – контрольная, у крыс 2, 3, 4 и 5-й групп вызывали мерказолиловый гипотиреоз введением соответственно 10 мг препарата на 100 г массы тела в течение 14-и суток [11, с. 87]. Для стандартизации исследований убой животных производили в одно и тоже время суток (утром) под эфирным наркозом. У крыс после декапитации брали кусочки щитовидной железы и фиксировали в 10%-ном растворе формалина. Срезы толщиной 7 мкм окрашивали гематоксилином и эозином. В сыворотке крови подопытных крыс определяли уровень содержания гормонов щитовидной железы – свободного тироксина (сТ4), 3,5,3'-трийодтиронина (Т3), а также тиреотропного гормона (ТТГ) методом иммуноферментного анализа с использованием стандартных наборов тест-систем ОАО «Алкор-Био» (Санкт-Петербург). Статистическую обработку данных проводили с использованием стандартных методов по программе «Statistica-5.0» Windows 95. Оценку значимости различий среднеарифметических проводили с использованием t-критерия Стьюдента. Статистически значимыми считали различия при $P < 0,05$.

Определение антирадикальной активности исследуемых образцов проводили согласно [11, с. 848].

путем фиксирования изменения оптической плотности свободного радикалаДФПГ (дифинилпикрилгидразил). Для оценки АРА в данной работе использована методика спектрофотометрического измерения кинетики восстановления молекул стабильного радикала 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (ДФПГ) антиоксидантами. Исследуемые соединения растворяли в воде при концентрации 1 мг/мл.

Для определения антирадикальной активности соединений по отношению к перекиси водорода использована методика, основанная на методе Руча. Образцы добавляли отдельно в каждую пробирку, содержащую 2 мл 20 мМ фосфатного буфера, 1 мл 43 мМ раствора пероксида водорода и 1 мл дистиллированной воды. Поглощения раствора фосфатного буфера и раствора перекиси водорода без фосфатного буфера использовали в качестве контроля. После инкубации при комнатной температуре в течение 10 минут измеряли оптическую плотность образцов при 230 нм по отношению к контрольному раствору фосфатного буфера. Процент поглощения пероксида водорода рассчитывали по следующей формуле: $H_2O_2\% = [(A_c - A_e) / A_c \times 100]$ где A_c = оптическая плотность раствора перекиси водорода без фосфатного буфера и A_e = оптическая плотность образцов [13, с. 1284].

Результаты и обсуждение

В последнее время повышен интерес к изучению роли свободных радикалов, таких как активные формы кислорода (АФК) и азота (АФА), в патогенезе различных заболеваний. С одной стороны, АФК и АФА образуются в ходе естественных физиологических процессов организма и необходимы для поддержания иммунной системы, передачи клеточных сигналов и синтеза гормонов. С другой стороны, окислительный стресс, вызванный высокими концентрациями свободных радикалов, может привести к повреждению ДНК, белков, мембранных липидов. Наиболее выражены последствия свободно-радикального повреждения клеток при таких патологиях как сахарный диабет, гепатит, сердечнососудистых, бронхолегочных и онкологических, т.е. не инфекционных заболеваниях. Необходимый уровень АФК в организме поддерживается антиоксидантной системой. Однако, в ряде случаев, особенно в патологических, эта система не срабатывает, что приводит к осложнению патологического процесса.

Кроме этого, в патогенезе гипотериоза важная роль принадлежит активации процессов свободно-радикального окисления (СРО): дисбаланс между прооксидантами и антиоксидантами, приводящий к

избытку свободных радикалов и высокотоксичных продуктов СРО. В серии экспериментальных работ показано, что развитие гипотериоза и его осложнений можно предупредить или замедлить с помощью антиоксидантной терапии [14, с. 1410]. В последние годы интенсивно изучалось использование антиоксидантов у больных с гипотериозом, что позволило получить сведения о механизме их действия и эффективности.

Антиоксидантная терапия (витамины С и Е) у животных с индуцированным гипотериозом предупреждает появление и уменьшает выраженность ранних морфологических и гемодинамических изменений в почках и нарастание альбуминурии.

Таким образом, накопленные к настоящему времени данные позволят рассматривать изучение антиоксидантной активности препаратов как весьма перспективные препараты, способные оказывать протективное действие как на функцию щитовидной железы, так и на механизмы развития других осложнений гипотериоза.

Поскольку антиоксиданты могут обладать разными механизмами действия, изучение их активности целесообразно проводить с использованием различных методов. В данной работе АРА соединений оценивали двумя методами: 1) по отношению к свободному радикалуДФПГ и 2) по отношению к перекиси водорода.

При добавлении исследуемых соединений в спиртовой растворДФПГ происходит переход свободно-радикальных молекул в нерадикальную форму, при этом интенсивно фиолетовый растворДФПГ обесцвечивается. На рис. 1 представлена кинетика изменения оптической плотности раствораДФПГ при добавлении исследуемых нами образцов.

Для сравнения АРА исследуемых образцов выбрали концентрацию для каждого соединения 5, 10, 25, 50 и 100 мкл, соответственно из приготовленного раствора концентрацией 1 мМ вещества. Анализируя полученные результаты можно заключить, что при добавлении в спиртовой растворДФПГ исследуемых полифенолов наблюдается резкое снижение оптической плотности раствораДФПГ, что свидетельствует о антирадикальной способности исследуемых соединений кверцетина и дигидрокверцетина.

На рисунке 1 представлены результаты кинетики оптической плотности спиртового раствораДФПГ при добавлении кверцетина и дигидрокверцетина в объеме 50 мкл (соотношениеДФПГ: полифенол соответствует 2:1).

Сплошная линия построена на основании нелинейной регрессии. Концентрация ДФПГ 0.1 мМ. Измерения проводились при 20°C сразу после добавления исследуемых препаратов. Концентрация исследуемых соединений 50 мкл из приготовленного ранее раствора 1 мМ.

Рисунок 1. Изменение оптической плотности спиртового раствора ДФПГ по отношению к контролю при добавлении исследуемых соединений в зависимости от времени

Из экспериментальных данных следует, что исследуемые соединения обладают высокой способностью к тушению свободного радикала ДФПГ. Для количественной оценки антирадикальной активности использовали стабильный радикал 2,2-дифенил-1-

пикрилгидразил (ДФПГ), а также параметр t_{50} – время, необходимое изучаемым препаратам для снижения исходной концентрации радикала на 50%. В реакции ДФПГ t_{50} при 17 °C составляет для кверцетина – 9,6 сек. и для дигидрокверцетина 105 сек. (таблица 1).

Таблица 1.

Значения константы скорости реакции, концентрация, ингибирующая на 50 % (IC_{50}) и время необходимое для снижения концентрации ДФПГ на 50 % (t_{50}) при реакции с исследуемыми полифенолами

$K \cdot 10^{-3}, c^{-1}$		IC_{50}, mcl		t_{50}, sec	
DQ	Q	DQ	Q	DQ	Q
1,2	5,3	14,3	7,2	105	9,6

Далее была изучена антирадикальная активность кверцетина и дигидрокверцетина по отношению к перекиси водорода. Полученные результаты показали наличие ингибирующего эффекта по отношению к этой форме АФК. Антирадикальная активность кверцетина и дигидрокверцетина по отношению к перекиси водорода составила $76 \pm 4,3$ и $64 \pm 2,6$, соответственно, при добавлении исследуемых образцов в инкубационную среду в объёме 150 мкл из ранее приготовленного раствора 1 мМ. Такой характер поведения является, по всей видимости, следствием наличия нескольких гидроксильных групп с подвижным водородом в молекулах исследуемых соединений. Причем АОА кверцетина, согласно литературным данным, значительно превышает активность рутина [15, с. 102].

Анализ экспериментальных результатов, полученных при исследовании кверцетина и дигидрокверцетина, показал, что соединение кверцетин обладает более высокой АРА по сравнению с дигидрокверцетином по отношению к свободным радикалам (ДФПГ и H_2O_2), для которого константа реакции с ДФПГ наибольшая, величина которой может служить антирадикальной эффективностью соединения.

Повреждающему эффекту свободных радикалов и активных форм кислорода противостоит система противоокислительной защиты, главным действующим звеном которой являются антиоксиданты — соединения, способные тормозить, уменьшать интенсивность свободнорадикального окисления (СРО), нейтрализовывать СР путем обмена своего атома водорода (в большинстве случаев) на акцепторного атома свободных радикалов (кислород, азот). Антиоксиданты могут быть природного (биоантиоксиданты) и синтетического происхождения. Вещества этой группы имеют подвижный атом водорода и поэтому реагируют со свободными радикалами, а также катализаторами свободнорадикального окисления. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в молекулах исследованных соединений имеются подвижные атомы водорода, проявляющие высокую антирадикальную активность.

В связи с этим, учитывая, что кверцетин и дигидрокверцетин обладают высокой антирадикальной активностью, представляется важным изучение возможности коррекции нарушений, возникающих у больных с гипотериозом и рассматривать как

перспективного антиоксидантного и противогипотериозного препарата. Исходя из этого, далее в наших исследованиях изучена влияние двух полифенольных соединений на окислительный стресс различных органов крыс в условиях модельного гипотериоза.

ПОЛ является нормальным физиологическим процессом, постоянно протекающим в мембранах клеток и играющим важную роль в процессах метаболизма. При накоплении продукты ПОЛ оказывают токсичное влияние на клеточные структуры, что способствует развитию патологических процессов. Изменения в тиреоидном статусе приводят к изменению количества как водорастворимых, так и жирорастворимых антиоксидантов, а также к нарушению ПОЛ. Учитывая имеющиеся данные литературы, можно предположить, что при снижении уровня тиреоидных гормонов интенсивность ПОЛ снижается, а антиоксидантная активность нарушается. Вероятно, эта активность нарушается вследствие выхода в кровеносное русло продуктов измененного метаболизма перекисного окисления липидов. В настоящее время не до конца выяснена связь между уровнем тиреоидных гормонов и естественной антиоксидантной защитой, в связи с чем сохраняется актуальность выявления информативных и доступных критериев оценки адекватности терапии при аутоиммунном тиреоидите и гипотиреозе с учетом уровня перекисного окисления липидов и состояния естественной антиоксидантной защиты организма.

Исходя из этого, дальнейшая серия исследований была посвящена измерению содержания продуктов перекисного окисления липидов – МДА – в гомогенате

ткани органов (щитовидная железа, поджелудочная железа, печень, почки, сердце, мозг и репродуктивная функция) из различных групп подопытных животных. В экспериментах использовались следующие группы животных:

1. Интактные крысы (контроль) ($n = 8$).
2. Крысы, получавшие мерказолил в течение двух недель, в дозе 0,5 мг на 100 г массы тела ($n = 8$).
3. Крысы, получавшие мерказолил и кверцетин в течение двух недель, в дозе 0,5 мг на 100 г массы тела ($n = 8$).
4. Крысы, получавшие мерказолил и дигидрокверцетин в течение двух недель, в дозе 0,5 мг на 100 г массы тела ($n = 8$).
5. Крысы, получавшие мерказолил в течение двух недель, в дозе 0,5 мг на 100 г массы тела ($n = 8$), после 14 дней кверцетина (для профилактики).
6. Крысы, получавшие мерказолил в течение двух недель, в дозе 0,5 мг на 100 г массы тела ($n = 8$), после 14 дней дигидрокверцетина (для профилактики).

Исследование процессов перекисного окисления липидов (ПОЛ) показало, что при введении мерказолила во всех случаях увеличивается содержание МДА в гомогенатах тканей подопытных крыс по сравнению с контролем (условно здоровые крысы), что свидетельствует о том, что гипотериоз приводит к усилению свободнорадикального окисления и накопления в организме малонового диальдегида. Введение исследуемых нами полифенолов после мерказолилового стресса значительно ингибировало образование МДА (рис. - 3).

Рисунок 2. Изменение количества МДА в различных органах интактных крыс и крыс с гипотериозом

Из рисунка 2 видно, что наибольшее содержание МДА в органах наблюдается в почках и в мозге.

Следует отметить, что окислительный стресс также наблюдался в щитовидной железе. При введении полифенольных соединений кверцетина и дигидрокверцетина наблюдается снижение количества МДА в гомогенате щитовидной железы.

Выводы

1. Исследованные соединения проявляют высокую антирадикальную активность по отношению к свободным радикалам ДФПГ и H_2O_2 в модельных системах *in vitro*. При этом более выраженная активность наблюдалась у кверцетина по сравнению с дигидрокверцетином, реализуемая как перехват свободных радикалов и активных форм кислорода.

2. Установлено, что кверцетин и дигидрокверцетин в гомогенате тканей различных органов дозозависимо проявляли свойство ингибирования ПОЛ, проявляя, таким образом, антиоксидантную активность.

3. Полученные в данной работе результаты позволяют изучить возможность создания на основе данных соединений лекарственных препаратов с антигипотериозической активностью, механизм действия которых, возможно, связан с антиоксидантной активностью.

Список литературы:

1. Rusznyak S.P., Szent-Gyorgyi A. Vitamin P: flavonols as vitamins // *Nature*. — 1936. — Т. 138. — С. 27
2. Ross J. A, Kasum C.M. Dietary flavonoids: bioavailability, metabolic effects, and safety // *Annu Rev Nutr*. — 2002. — Т. 22. — С. 19—34.
3. Э.В. Архипова, Г.Х. Дамдинова Влияние «Тиреотона» на морфофункциональное состояние щитовидной железы при экспериментальном гипотиреозе // *Бюллетень ВСНЦ*. — 2012, № 6. — С. 55–59.)
4. Башилов А.В. *Potentilla alba* L. — эффективное средство при тиреотоксикозе // *Вестник ВГМУ*. — 2009. — Т. 8, № 3. — С. 1–9. Каюкова В.А. Эксперимент с лапчаткой оправдал надежды // *Народный доктор*. — 2004. — № 16. — С. 21–28.].
5. Смірнов О., Косик О. Флавоноїди рутин і кверцетин. Біосинтез, будова, функції // *Вісн.Львів. ун-ту. Сер. Біологія*. — 2011. — 56. — С. 3—11.
6. Куркин В.А., Авдеева Е.В., Правдивцева О.Е., Куркина А.В., Рыжов В.М., Росихин Д.В., Агапов А.И., Кулагин О.Л. Сравнительное исследование антиоксидантной активности некоторых флавоноидов и гепатопротекторных лекарственных препаратов на основе плодов расторопши пятнистой // *Современные проблемы науки и образования*. — 2016. — № 6.
7. Parr A.J., Bolwell G.P. Phenols in the plant and man. The potential for possible nutritional enhancement of the diet by modifying the phenols content or profile // *J. Sci. Food Agr*. — 2000. — 80. — P. 985—1012.
8. Меньщикова Е.Б., Зенков Н.К., Ланкин В.З., Бондарь И.А., Труфакин В.А. Окислительный стресс: патологические состояния и заболевания, - Новосибирск: АРТА, 2008. 284 с.
9. Ю.А. Владимиров. М.: Знание, 1979. -48 с., Владимиров Ю.А. Перекисное окисление липидов в биологических мембранах / Ю.А. Владимиров, А.И. Арчаков. М.: Наука, 1972. - 252 с.
10. Тюкавкина Н.А., Берлянд А.С., Елизарова Т.Е. Стандартизация и контроль качества лекарственных средств. 1995. С. 33–37).
11. Козлов В.Н. Тиреоидная трансформация при моделировании эндемического эффекта у белых крыс в эксперименте // *Сибирский медицинский журнал*. — 2016. — № 5.
12. Ceriallo A. // *Diabet. Med.* -1997 – V. 14 – Suppl. 3 – P. 845-849.
13. Gayibova, S. et al. (2019). In vitro screening of antioxidant and antimicrobial activities of medicinal plants growing in Slovakia. *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*, 8(6), 1281-1289. <https://doi.org/10.15414/jmbfs.2019.8.6.1281-1289>.
14. Craven P.A., DeRubertis F.R., Kagan V.E. et al. // *J.Am.Soc. Nephrol* – 1997 – V. 8 № 9 – P. 1405-1414.
15. Pieper G.M. Siebeneich W.J. // *Cardiovascular Pharmacology* – 1998 – V. 32 № 1 – P. 101-105.

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DOI: 10.32743/UniChem.2021.82.4.31-38

**ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СУРЬМЫ (V)
И ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕЁ С 2-(2-ПИРИДИЛАЗО)-
5-ДИЭТИЛАМИНОФЕНОЛОМ (ПААФ) НЕПОСРЕДСТВЕННО В ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЕ****Рахматуллаева Наргиза Тулкуновна**

ст. преп., ТГТУ имени И. Каримова,
факультет Инженерные технологии, кафедры экологии и ООС,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: nargiza.7173@gmail.com

Турабджанов Садритдин Махаматдинович

ректор, ТГТУ имени И. Каримова, факультет Инженерные технологии,
д-р техн. наук, профессор кафедры экологии и ООС,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Рахимова Латофат Собиржоновна

канд. техн. наук, доцент, ТГТУ имени И. Каримова,
факультет Инженерные технологии, зав. кафедры экологии и ООС,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Гиясов Анвар Шарипович

канд. хим. наук, доцент, ТГТУ имени И. Каримова,
факультет Инженерные технологии, кафедры экологии и ООС,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

**SELECTIVE EXTRACTION OF ANTIMONY (V) AND PHOTOMETRIC DETERMINATION
OF IT WITH 2- (2-PYRIDYLASE) – 5-DIETHYLAMINOPHENOL (PAAP) DIRECTLY
IN THE ORGANIC PHASE****Nargiza Rakhmatullaeva**

Senior lecturer Department of Ecology and Environmental Protection,
Tashkent State Technical University-2, named after Islam Karimov,
Uzbekistan, Tashkent

Sadritdin Turabdzhanov

Doctor of Technical Sciences, professor, rector
of Tashkent State Technical University-2, named after Islam Karimov,
Uzbekistan, Tashkent

Anvar Giyasov

Candidate of Chemical Sciences,
associate -professor, of the department Ecology and environmental protection
Tashkent State Technical University-2, named after Islam Karimov,
Uzbekistan, Tashkent

Latofat Rakhimova

Doctor of Technical Sciences, assistant-professor,
Tashkent State Technical University-2, named after Islam Karimov,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Библиографическое описание: Избирательное экстракционное извлечение сурьмы (V) и фотометрическое определение её с 2-(2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом (ПААФ) непосредственно в органической фазе // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Рахматуллаева Н.Т. [и др.]. 2021. 4(82). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/11481> (дата обращения: 05.04.2021).

В результате исследования разработан новый метод избирательного извлечения сурьмы (V) и фотометрического определения её с ПААФ непосредственно в органической фазе. Опыты показали, что сурьма (V) из сильнокислой среды в присутствии хлорид-ионов и диметилформамида (ДМФА) избирательно экстрагируется бензолом (хлороформом). После извлечения сурьмы (V) бензолом в оптимальных условиях, отделения водной фазы, добавления к экстракту бензольного раствора ПААФ ацетатно-аммиачного буферного раствора с $\text{pH}=1,5$ содержащего H_2SO_4 , ДМФА, NaJ, тиомочевину и встряхивания фаз в течение 5-10 с. сурьма (V) восстанавливается до сурьмы (III) взаимодействует с ПААФ в молярном отношении 1:2 непосредственно в органической фазе. Кажущийся молярный коэффициент поглощения комплекса при 600 нм составляет $5,25 \cdot 10^4$. Разработанный метод экстракционного извлечения и фотометрического определения сурьмы позволяет определять микрограммовые содержания сурьмы в присутствии больших количеств посторонних элементов.

Методика экстракционного извлечения и фотометрического определения сурьмы (V) с ПААФ проверена на анализе модельных растворов составленных по типу промышленных образцов цинка-кадмиевого и свинцового производства, пылей и кеков Чимкентского свинцового завода рекомендуется для анализа, производственных растворов, сточных вод, руд, пород и других сложных по химическому составу материалов без предварительного отделения сопутствующих элементов.

ABSTRACT

As a result of the study, a new method for the selective extraction of antimony (V) and its photometric determination with PAAF directly in the organic phase was developed. Experiments have shown that antimony (V) is selectively extracted from a strongly acidic medium in the presence of chloride ions and dimethylformamide (DMF) with benzene (chloroform). After extracting antimony (V) with benzene under optimal conditions, separating the aqueous phase, adding an acetate-ammonia buffer solution with $\text{pH}=1.5$ containing H_2SO_4 , DMF, NaJ, theorem to the extract of the benzene PAAF solution, and shaking the phases for 5-10 s. antimony (V) is reduced to antimony (III) interacts with PAAF in a molar ratio of 1: 2 directly in the organic phase. The apparent molar extinction coefficient of the complex at 600 nm is $5.25 \cdot 10^4$. The developed method of extraction extraction and photometric determination of antimony makes it possible to determine the microgram content of antimony in the presence of large amounts of foreign elements.

The method of extraction extraction and photometric determination of antimony (V) with PAAF was tested on the analysis of model solutions compiled according to the type of industrial samples of zinc-cadmium and lead production, dusts and cakes of the Chimkent lead plant is recommended for analysis, industrial solutions, waste water, ores, rocks and others. materials with complex chemical composition without preliminary separation of accompanying elements.

Ключевые слова: извлечение, экстракция, экстракт, селективность, чувствительность, комплексобразование, экспрессность, максимум светопоглощения, молярный коэффициент светопоглощения, метод сдвига равновесия.

Keywords: extraction, extraction, extract, selectivity, sensitivity, complex formation, rapidity, maximum light absorption, molar coefficient of light absorption, equilibrium shift method.

Введение. Развитие науки, промышленности и внедрение новых технологических процессов приводит к возрастающему загрязнению окружающей среды. Для предотвращения экологической катастрофы необходимо создание комплексного мониторинга окружающей среды, что позволяет систематически получать информацию о состоянии природной среды.

Как известно многие химические соединения и токсичные тяжёлые металлы в результате работы предприятий, заводов и фабрик с атмосферными осадками растворяясь в каплях влаги в качестве загрязнителей, попадают в почву и воду. Среда загрязнений тяжёлые токсичные металлы и их соединения образуют значительную группу экотоксикантов во многом определяющую антропогенные воздействия на экологическую структуру окружающей нас среды и на самого человека. Учитывая все возрастающие масштабы производства и применения тяжёлых токсичных металлов, высокую токсичность, канцерогенность, способность накапливаться в организме человека, оказывать вредное влияние даже в низких концентрациях. Эти химические загрязнители отнесены к числу приоритетных. К таким экотоксикантам также относятся железо, медь, кадмий, ртуть, сурьма и другие. Поэтому актуальность представленной работы очевидна и современна. Поиск селективных экоаналитических методов извлечения

и определения экотоксикантов в сложных по химическому составу материалах является актуальной задачей.

Методы исследования. Современные экоаналитические методы анализа такие как хромато-спектрометрия, хроматомасспектрометрия, атомно-абсорбционная, плазменная, рентгенофлуоресцентная и другие, не всегда позволяют решить эту задачу из-за сложности и малодоступности аппаратуры.

Не утратили своего значения и другие методы анализа, среды которых следует отметить фотометрию и спектрофотометрию. Именно в этом методе возможно применение различных органических реагентов, способных объединять в одной стадии извлечения, концентрирования и определения элементов. Наиболее часто для экстракционного извлечения и определения микроколичеств сурьмы рекомендуется использовать основные красители и реагенты других классов.

Существующие фотометрические и экстракционно-фотометрические методы определения сурьмы (V) с применением органических красителей являются высокочувствительными, но малоизбирательны [1, 2, 3]. Так как комплексобразование сурьмы (V) с органическими реагентами происходит в водной фазе, в которой сопутствующие ионы также образуют

комплексные соединения и мешают определению сурьмы.

Одним из перспективных приемов экстракции в фотометрическом анализе является сочетание процессов экстракции с комплексообразованием непосредственно в органической фазе [4,5]. Для этого определяемый ион избирательно экстрагируют неполярным растворителем в присутствии реагентов основного, нейтрального или кислотного характера и в органической фазе проводят комплексообразование органическими красителями. Этим приемом повышают не только избирательность, но и экспрессность, воспроизводительность, точность вследствие отсутствия потерь определяемого элемента, при отпавшей необходимости реэкстракции, а также и чувствительности – подбором наиболее чувствительных реагентов.

Наряду с синтезом новых селективных реагентов поиск новых методических приемов и усовершенствований, пригодных для повышения селективности определения сурьмы является актуальной задачей аналитической химии.

В настоящей работе исследуется новый селективный, простой и экспрессный метод, основанный на избирательные экстракционные извлечения хлоридного комплекса сурьмы (V) инертными органическими растворителями и комплексообразовании её с ПААФ непосредственно в органической фазе.

Результаты исследования. Исходный раствор сурьмы (V) готовили из соли хлорида сурьмы (V),

марки “хч”. Титр раствора установили потенциометрически с помощью йодида калия [6]. Спектр йодидного комплекса сурьмы (III) с ПААФ снимали на спектрофотометре СФ-26. Оптические плотности комплексов измеряли на фотоэлектрокалориметре КФК-2.

Опыты показали, что сурьма (V) из сильноокислой среды в присутствии хлорид-ионов и диметилформамида (ДМФА) хорошо экстрагируется бензолом (хлороформом).

Исследование экстракции сурьмы (V) бензолом в зависимости от концентрации водород-ионов, хлорид-ионов и ДМФА показало, что оптимальными условиями экстракции сурьмы (V) являются: 0,3-3,0 м по H_2SO_4 , 0,6-6,0 М по NaCl, 18-22 об % (по объему) ДМФА и встряхивания фаз 5-10 с. При равных объемах водной и органической фаз извлечение сурьмы (V) бензолом при однократной экстракции составляет 99,99 % и не изменяется до соотношения фаз 3:1.

Механизм экстракции. Состав экстрагирующегося хлоридного комплекса сурьмы (V) определяли методом сдвига равновесия [7]. Концентрацию сурьмы (V) в экстракте определяли фотометрическим методом. Полученные данные, приведенные на рис.1, табл.1 показывают, что в билогарифмических координатах $lgD_{Sb}-lgC_{H^+}$, $lgD_{Sb}-lgC_{Cl^-}$, $lgD_{Sb}-lgC_{DMFA}$ (где, D–коэффициент распределения, C–равновесия концентрация) наблюдается прямолинейная зависимость с тангенсами угла наклона прямых, равными соответственно 1, 6 и 2.

Таблица 1.

Определение молярных соотношений сурьмы и водород-ионов, хлорид-ионов, ДМФА методом сдвига равновесия при экстракции бензолом. $C_{Sb}=1,64 \cdot 10^{-5}$ М; $A_{пр}=0,63$

$C_{H_2SO_4}, M$	A	D	lg D	$-lgC_{H_2SO_4}$
0,01	0,15	0,313	-0,504	2,000
0,03	0,30	0,909	-0,041	1,522
0,05	0,38	1,525	0,182	1,301
0,10	0,47	2,937	0,468	1,000
0,15	0,53	5,306	0,724	0,823
0,20	0,57	9,500	0,977	0,699
0,25	0,59	14,750	1,168	0,602
0,30	0,63			
C Cl ⁻ , M	A	D	lgD	$-lgC_{Cl^-}$
0,10	0,02	0,036	-1,494	1,301
0,15	0,12	0,235	-0,630	1,000
0,20	0,26	0,702	-0,153	0,824
0,25	0,48	3,200	0,505	0,698
0,30	0,58	11,600	1,064	0,602
0,35	0,4660	20,000	1,301	0,522
0,40	0,62	62,000	1,792	0,455
C ДМФА, M	A	D	lgD	$-lgC_{DMFA}$
0,162	0,10	0,188	-0,725	0,790
0,324	0,30	1,909	-0,041	0,480
0,649	0,42	2,000	0,301	0,218
0,974	0,50	3,846	0,585	0,010
1,299	0,57	9,500	0,977	-0,100
1,624	0,61	30,500	1,484	-0,210
1,948	0,63

Рисунок 1. Определение молярных соотношений сурьмы и водородные хлорид-ионов, ДМФА методом сдвига равновесия

Следовательно, сурьма (V) извлекается бензолом в виде $H[SbCl_6]$. Сольватное число в экстракте, равно

2. Число молекул воды, связанное с $H[SbCl_6]$ в экстракте определенное методом Фишера [8] равно 2.

Условия комплексообразования сурьмы (III) с ПААФ в органической фазе. После экстракции сурьмы (V) бензолом в оптимальных условиях, отделения водной фазы, добавления к экстракту бензольного раствора ПААФ, буферного раствора с $pH=1,5$ содержащего $0,01\text{ M H}_2\text{SO}_4$, $0,5\text{ M}$ хлорид-ионов, $0,15\%$ тиомочевины, $10\text{ об \%}$ (по объему) ДМФА и встряхивания фаз в течении $10-15$ секунд происходит комплексообразование сурьмы (III) с ПААФ в бензоле происходит в интервале $pH=0-2,5$ ацетатно-аммиачного буферного раствора, содержащего $NaCl$ ($0,4-2,5\text{ M}$), тиомочевины ($0,1-0,2\%$) и встряхивания фаз в течении $5-10$ с. Происходит комплексообразование сурьмы с ПААФ в органической фазе. Опыты показали, что практически полное комплексообразование сурьмы с ПААФ в бензоле происходит в интервале $pH=0-2,5$ ацетатно-аммиачного буферного раствора, содержащего $NaCl$ ($0,4-2,5\text{ м}$) и тиомочевины ($0,1-0,2\%$).

Заряд комплексов сурьмы (III) с ПААФ определяли, пропуская его через катионит марки КУ-2 в Н – форме.

Для этого через катионит пропускали 10% -ный водный раствор соляной кислоты, остаток кислоты, смывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, промывали ацетоном, затем бензолом и пропускали бензольный экстракт комплекса сурьмы (III) с ПААФ. Через катионит прошел азореагент, и комплекс остался на катионите. Это означает, что комплекс сурьмы (III) с ПААФ является заряженным.

Методом сдвига равновесия [7] установлено, что сурьмы (III) с ПААФ в органической фазе взаимодействует в молярном соотношении $1:2$ (рис.2, табл.2). Следовательно, комплексообразования сурьмы с ПААФ в органической фазе сокращенно может быть представлено схемой:

Рисунок 2. Определение молярных соотношений Sb : ПААФ в бензольном экстракте методом сдвига равновесия

Таблица 2.

Определения состава комплекса сурьмы (III) с ПААФ методом сдвига равновесия
 ($C_{Sb} = 1,64 \cdot 10^{-5}$ М; $A_{пр} = 0,63$)

$C_{ПААФ}, M \cdot 10^5$	A	D	lgD	[компл], $M \cdot 10^5$	[ПААФ], $M \cdot 10^5$	-lg[ПААФ]
0,371	0,06	0,087	-1,06	0,140	0,290	5,64
0,740	0,15	0,270	-0,56	0,356	0,384	5,41
1,110	0,23	0,500	-0,30	0,550	0,560	5,25
1,480	0,31	0,820	-0,09	0,740	0,740	5,13
1,850	0,37	1,160	0,06	0,880	0,970	4,99
2,590	0,48	2,280	0,36	1,140	1,450	4,84
3,370	0,57	4,750	0,68	1,350	1,980	4,70
4,070	0,64	12,800	1,10	1,520	2,550	4,60
4,810	0,68	18,000	1,83	1,620	3,190	4,50

Комплекс сурьмы (III) с ПААФ в экстракте устойчив более трех суток. Кажущийся молярный коэффициент погашения при максимуме светопоглощения 600 нм равен $5,25 \cdot 10^4$. Закон Бера соблюдается в интервале 1 мкг сурьма в 10 мл экстракта. Воспроизводимость определений находится в интервале 1-5 %.

Построены три градуировочного графика, охватывающего пределы 0,5-10 мкг, 5-60 мкг и 60-120 мкг сурьмы. Измерение оптических плотностей комплексов проводилось в кюветах с толщиной поглощающего слоя 2,1 и 0,3 см соответственно.

Методика определения сурьмы (V) в чистых растворах

В делительную воронку вносят 1 мл анализируемого раствора, содержащего 0,5-10 мкг сурьмы (V), в концентрированной HCl, приливают 7 мл дистиллированной воды, 2 мл ДМФА, 5 мл бензола и встряхивают 10-15 с. Затем водную фазу сливают,

к экстракту экстракту добавляют 5 мл 0,03 %-ного бензольного раствора, 5 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора с pH=1,5, содержащего 0,1 М NaCl, 0,15 % ного раствора тиомочевин и встряхивают 10-15 с. Затем водную фазу сливают, экстракт высушивают с безводной солью Na_2SO_4 и измеряют оптическую плотность при 590 нм на фотоэлектроколориметре КФК-2 относительно раствора холостого опыта.

В условиях экстракции сурьмы (V) частично экстрагируются ионы таллия (III) и золота (III), однако в оптимальных условиях комплексообразования сурьмы (III) с ПААФ ионы таллия (III) и золота (III) не образуют комплексные соединения и не мешают определению сурьмы (V). Результаты определения сурьмы (V) в присутствии посторонних ионов, в которых ошибки определений не превышает 1-5 % приведены в табл. 3.

Таблица 3.

Сравнительная избирательность определения сурьмы с ПААФ при экстракции бензолом (взято 20 мкг Sb)

M	M/ Sb	M	M/ Sb	M	M/ Sb	M	M/ Sb
Ag (I)	1 500	Hg (II)	12 000	La (III)	15 000	W(VI)	20 000 ¹
Ag (I)	3 000 ³	Mn (II)	10 000	Rh (III)	2 500	U (VI)	15 000
Cs (I)	10 000	Ni (II)	15 000	Sn(IV)	15 000	Mn (VII)	1 200
Pb (II)	3 000	Co (II)	20 000	Zr (IV)	10 000	Os (VIII)	2 000
Pb (II)	20 000 ³	Sr (II)	20 000	Th (IV)	5 000	Cl ⁻	100 000
Zn (II)	50 000	Pd (II)	2 000	Se (IV)	4 000	Br ⁻	100 000
Cu (II)	1 000	Fe (III)	35 000	Ti (IV)	6 000	I ⁻	20
Cu (II)	60 000 ²	Bi (III)	15 000	Pt (IV)	1 000	F ⁻	5 000
Cd (II)	70 000	Al (III)	12 000	V (V)	6 000	C ₄ H ₆ O ₆	100 000
Ba (II)	15 000	Cr (III)	20 000	As (III)	50 000	C ₃ H ₈ O ₇	40 000
Mg(II)	30 000	Jn (III)	15 000	Te (VI)	20 000	CH ₃ COO ⁻	3000
Be (II)	10 000	Ga (III)	40 000	Mo (VI)	25 000	PO ₄ ⁻³	15 000
Ca (II)	15 000	Au (III)	1 500	W(VI)	100	NH ₂ CSNH ₂	1 000

где, M – ион или соединение; M/ Sb - допустимое отношение к сурьме по массе;

1 – в присутствии 100 мг винной кислоты; 2 – после однократного промывания экстракта; 3 – после нагревания раствора с осадком на водяной бане 2-3 мин.

Для выявления возможности определения сурьмы в различных объектах, нами проверены в модельных растворах, составленных по типу промышленных образцов цинка-свинцового производства без отделения сопутствующих элементов (табл. 4). Для определения сурьмы отбирали 1-2 мл модельного раствора и проводили анализ выше указанным способом.

Методика определения сурьмы проверена также на анализе растворов свинцового производства, пылей и кеков Чимкентского свинцового завода.

При анализе сурьмы производственных растворов брали 1-2 мл раствора и определяли содержание сурьмы вышеуказанным способом (табл. 5).

При определении сурьмы в пылях и кеках навеску (1 гр) пробы помещали в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляли 20 мл HCl (d=1.19), нагревали на песчаной бане 10 минут, приливали ещё 10 мл азотной кислоты (d=1.40), смесь выпаривали до влажных солей и добавляли 20 мл 0,5 м HCl. Раствор после охлаждения от фильтровали в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляли до метки 0,5 м соляной кислотой. Из аликвотной части (2-3 мл) раствора определяли содержание сурьмы выше указанным способом (табл. 6).

Таблица 4.

Результаты определения сурьмы в модельных растворах (n=4, P=0,95)

Состав смеси, мг	Найдено сурьмы, $\bar{X}$ мг	S _r	$\pm \Delta \bar{X} 10^4$
Zn-123,50; SiO ₂ -7,50; Pb-50,00; Ag-1,73; Cl-1,00, Bi-0,25, Cu, Sn, Sb-0,50, In-0,25; Sb-0,025	0,0246	0,018	$\pm 7,13$
Возгон от флюмингования медных шлаков: Zn-177,50; Pb-5,00; SiO ₂ -4,00; As-2,45; In-0,50; Sn, Sb-0,50 Bi-0,025; Sb-0,025	0,0247	0,019	$\pm 7,54$
Раствор цинк-кадмиевого производства Zn-75,00; Cd-12,50; In-0,175; As-1,75; Sn-0,50; Ti-0,3; Ge-0,2; Cu-0,05; Sb-0,025	0,0251	0,016	$\pm 6,60$

Таблица 5.

Результаты определения сурьмы в производственных растворах (n=4, P=0,95)

Содержание сурьмы, мг/л	Найдено железа $\bar{X}$, мг/л	S _r	$\pm \Delta \bar{X}$
14,00	14,30	0,015	$\pm 0,35$
45,70	45,12	0,016	$\pm 1,14$
100,00	102,24	0,014	$\pm 2,32$
150,00	147,60	0,014	$\pm 3,40$

Таблица 6.

Результаты определения сурьмы в пылях и кеках (n=4, P=0,95)

Номер образца	Химический состав образца, %	Найдено сурьмы, $\bar{x}$, %	S_r	$\Delta \bar{x} \cdot 10^4$
Пыль 19763	Pb-51,52; Cu-0,28; Zn-12,00; In-0,30; Co-1,17; Au-0,20; Fe-0,176; Sb-0,026	0,0267	0,013	$\pm 5,34$
Пыль 17979	Pb-46,60; Cu-1,38; Zn-18,10; Cd-1,04; Au-0,10; In-0,016; Fe-0,215; Sb-0,026	0,0266	0,014	$\pm 5,81$
Кек 17984	Pb-60,85; Cu-0,26; Zn-1,75; Cd-0,27; Tl-0,038; In-0,011; Fe-0,121; Sb-0,010	0,0102	0,024	$\pm 3,82$
Кек 17984	Pb-61,55; Cu-0,50; Zn-1,50; Co-0,33; Tl-0,043; In-0,018; Fe-0,032; Sb-0,011	0,0119	0,029	$\pm 3,89$

Обсуждение результатов. Таким образом, проведенное исследование заключить, что гетероциклическое азосоединение на основе пиридина является весьма ценными аналитическими реагентами для определения элементов. Этому способствуют высокая чувствительность реагентов, контрастность изменения окраски при комплексообразовании, устойчивость образующихся комплексов.

Малая избирательность определений металлов ионов с применением азосоединений, также, как и при применении других органических реагентов обусловлено проведением комплексообразования в водной фазе и в этом заключается основных недостатков существующих методов.

В наших исследованиях большое внимание было уделено способам повышения избирательности и чувствительности фотометрических определений, так как эти аналитические характеристики играют важную роль в практике аналитической химии. Нами исследованы условия избирательного экстракционного извлечения хлоридного комплекса сурьмы (V) в присутствии ДМФА инертными органическими растворителями и условия комплексообразования сурьмы (III) с ПААФ в органической фазе.

Исследования показали, что сурьмы (V) из сильно кислой среды в присутствии хлорид-ионов и ДМФА избирательно экстрагируется бензолом. При 10-15 секундном встряхивании фаз сурьмы (V) извлекается на 99,9 %. В этих оптимальных условиях совместно с сурьмой (V) частично экстрагируются ионы таллия (III) и золота (II), однако в оптимальных условиях комплексообразования сурьмы (III) с ПААФ ионы таллия и золота не образуют комплексные соединения и не мешают определению сурьмы.

Изучение состава экстрагирующегося хлоридного комплекса сурьмы (V) в экстракте показало, что хлоридный комплекс сурьмы (V) экстрагируется по гидратно-сольватному механизму. Бензольный

комплекс сурьмы (III) с ПААФ в экстракте устойчив в течении длительного времени и подчиняется закону Бера в широком интервале концентрации. Метод ценен ещё и тем, что после избирательного извлечения сурьмы в органическую фазу, появляется возможность образования комплексов в органической фазе с более чувствительными азореагентами, которые из-за низкой избирательности не получили широкого применения.

Разработанный новый метод проверены на анализе модельных растворов, составленных по типу промышленных образцов цинк-кадмиевого и свинцового производства, пылей и кеков Чимкентского свинцового завода. Получение данные показывают, что о надежности и точности методики определения.

Выводы

В результате исследования разработан новый метод избирательного экстракционного извлечения сурьмы (V) и фотометрического определения его азореагентам ПААФ в органической фазе. Выявлен механизм экстракции и комплексообразования в органической фазе. Определён составы строения комплексов, сделаны определенные выводы о повышении селективности и чувствительности фотометрических методов определений элементов и о наиболее ценных в аналитическом отношении реагентах.

Таким образом, разработанная методика определения сурьмы с ПААФ отличается высокой избирательностью, чувствительностью, простотой выполнения и экспрессностью, рекомендуется для анализа производственных растворов, сточных вод пылей и кеков, концентратов, руд и других сложных по химическому составу материалов без предварительного отделения сопутствующих элементов непосредственно в органической фазе.

Список литературы:

1. Рахматуллаев К., Рахматуллаева М.А., Талипов Ш., Маматов А. Исследование условий экстракционно-фотометрического определения сурьмы (III) с реагентом ПАН. – Завлаб. – 1971. – Т. 37 – №9. – С. 1027–1029.
2. Watanabe Y., Ouchi A., Shimoi M. Extraction spectrophotometric determination of antimony with 2 – (5 – brom – 2 – pyridylazo) – 5 – diethyl aminophenol. – Japan Analyst. – 1980. – V.29. – №2. – P.142–145.

3. Фомина А.И., Агринская Н.А., Золотов Ю.А., Серякова И.В. Взаимодействие сурьмы (III) с 5-(2-пиридилазо)-2-моноэтиламино-крелозом в бензольном экстракте. – Журн. анал. хим., 1971. – Т.26. – №12. – С. 2376.
4. Турабджанов С.М., Рахимова Л.С., Отакузиева В.У., Каюмова И.К., Понамарева Т.В., Гиясов А.Ш. Избирательное экстракционно-спектрофотометрическое определение золота (III) непосредственно в органической фазе. Москва, изд-во: Химия и биология. – 2019. – Вып. 8. – С. 12–29.
5. Турабджанов С.И., Рахимова Л.С., Бекназарова И.К., Гиясов А.Ш. Современный экоаналитический экстракционно-спектрофотометрический метод определения меди с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН). Химическая технология. Москва. – 2018. – №19. – С. 523–528.
6. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Химия. – 1970. – С. 65 – 66.
7. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1976. – С. 224.
8. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. – М.: Наука, 1973. – С. 25–59.
9. Митчелл Дж., Смит Д. Акватметрия. М.: Химия, 1980. – С. 345–354.

**ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ КАДМИЯ (II)
И ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕГО С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ
(ПАН) НЕПОСРЕДСТВЕННО В ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЕ**

Абдуллаева Дилноза Кабиржановна

ст. преп., ТГТУ имени И. Каримова,
факультет «Инженерные технологии», кафедра экологии и ООС,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: dilnozaa1973@gmail.com

Турабжанов Садриддин Махаматдинович

д-р техн. наук, ректор, ТГТУ имени И. Каримова,
факультет «Инженерные технологии», проф. кафедры экологии и ООС,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Рахимова Латофат Собиржоновна

канд. техн. наук, доц., ТГТУ имени И. Каримова,
факультет «Инженерные технологии», завкафедрой экологии и ООС,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Гиясов Анвар Шарипович

канд. хим. наук, доц., ТГТУ имени И. Каримова,
факультет «Инженерные технологии», кафедра экологии и ООС,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

**SELECTIVE EXTRACTION OF CADMIUM (II) AND ITS PHOTOMETRIC DETERMINATION
WITH 1- (2-PYRIDYLAZO) -2-NAPHTHOL (PAN) DIRECTLY IN THE ORGANIC PHASE**

Dilnoza Abdullaeva

Senior lecturer Department of Ecology and Environmental Protection,
Tashkent State Technical University-2, named after Islam Karimov,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Sadritdin Turabdzhanov

Doctor of Technical Sciences, professor, rector
of Tashkent State Technical University-2, named after Islam Karimov,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Anvar Giyasov

Candidate of Chemical Sciences,
associate-professor, of the department Ecology and environmental protection
Tashkent State Technical University-2, named after Islam Karimov,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Latofat Rakhimova

Doctor of Technical Sciences, assistant-professor,
Tashkent State Technical University-2, named after Islam Karimov,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Разработан новый метод избирательного экстракционного извлечения кадмия (II) и фотометрического определения его ПАН (1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом) непосредственно в органической фазе.

Опыты показали, что кадмий (II) из сильноокислой среды в присутствии йодид-ионов и диметилформамида (ДМФА) избирательно экстрагируется хлороформом. После экстракции кадмия (II) хлороформом в оптимальных

условиях, отделения водной фазы, добавления к экстракту хлороформного раствора ПАН, ацетатно-аммиачного буферного раствора с pH 8-10 содержащего NaJ, аскорбиновой кислоты и встряхивания фаз в течение 5-10 с. кадмий (II) взаимодействует с ПАН в молярном отношении 1:2 непосредственно в органической фазе. Кажущийся молярный коэффициент поглощения комплекса при 555 нм составляет $4.80 \cdot 10^4$. Разработанный метод экстракционного извлечения и фотометрического определения кадмия позволяет определять микросодержание кадмия в присутствии больших количеств других элементов.

Методика экстракционного извлечения и фотометрического определения кадмия с ПАН проверена на анализе производственных растворов, концентратов и руд промышленных образцов Альмалыкского горно-металлургического комбината, рекомендуется для анализа производственных растворов, сточных вод, руд, пород и других сложных по химическому составу материалов без предварительного отделения сопутствующих элементов.

ABSTRACT

As a result of the study, a new method was developed for selective extraction of cadmium (II) and photometric determination of its PAN directly in the organic phase. Experiments have shown that cadmium (II) is selectively extracted with chloroform from a strongly acidic medium in the presence of iodide ions and dimethylpharmamide (DMF). After curing cadmium (II) with chloroform under optimal conditions, separating the aqueous phase, adding a chloroform solution of PAN, an acetate-ammonia buffer solution with pH 8–10 containing NaJ, ascorbic acid to the extract, and shaking the phases for 5–10 s. Cadmium (II) interacts with PAN in a molar ratio of 1:2 directly in the organic phase. The apparent molar extinction coefficient of the complex at 555 nm is $4.80 \cdot 10^4$. The developed method of extraction and photometric determination of cadmium makes it possible to determine the microgram content of cadmium in the presence of large amounts of foreign elements.

The method of extraction and photometric determination of cadmium with PAN has been tested on the analysis of industrial solutions, concentrates and ores of industrial samples of the Almalyk Mining and Metallurgical Combine, it is recommended for the analysis of industrial solutions, waste water, ores, rocks and other materials with complex chemical composition without preliminary separation of accompanying elements.

Ключевые слова: экстракция, селективность, чувствительность, максимум светопоглощения, молярный коэффициент поглощения, метод сдвига равновесия.

Keywords: selectivity, sensitivity, maximum light absorption, molar extinction coefficient, equilibrium shift method.

Развитие науки, промышленности и внедрение новых технологических процессов приводит к возрастающему загрязнению окружающей среды. Для предотвращения экологической катастрофы необходимо создание комплексного мониторинга окружающей среды для систематического анализа информации о состоянии природной среды.

Как известно многие химические соединения и токсичные тяжелые металлы в результате работы предприятий, заводов и фабрик с атмосферными осадками растворяясь в капельных влаги в качестве примесей попадают в почву и воду. Среда загрязнений тяжёлые токсичные металлы и их соединения образуют значительную группу экотоксикантов, во многом определяющую антропогенные воздействия на экологическую структуру окружающей нас среды и на самого человека. Учитывая все возрастающие масштабы производства и применения тяжелых токсичных металлов, высокую токсичность, канцерогенность, способность накапливаться в организме человека, оказывать вредное влияние даже в низких содержаниях. Эти химические примеси отнесены к числу приоритетных. К таким экотоксикантам также относятся железо, медь, кадмий, ртуть, сурьма и другие. Поэтому актуальность представленной работы очевидна и современна. Поиск селективных экоаналитических методов извлечения и определения экотоксикантов в сложных по химическому составу материалах является актуальной задачей.

Методы исследования. Современные экоаналитические методы анализа, такие как хромато-спектрометрия, хромато-масс-спектрометрия, атомно-абсорбционная, плазменная, рентгенофлуоресцентная

и другие, не всегда позволяют решить эту задачу из-за сложности и малодоступности аппаратуры.

Не утратили своего значения и другие методы анализа, среды которых следует отметить фотометрию и спектрофотометрию. Именно в этом методе возможно применение различных органических реагентов, способных объединять в одной стадии извлечения, концентрирования и определения элементов. Наиболее часто для экстракционного извлечения и определения микроколичеств кадмия рекомендуется использовать основные красители и реагенты других классов.

Существующие фотометрические и экстракционно-фотометрические методы определения кадмия (II) с применением органических красителей являются высокочувствительными, но малоизбирательны [1,2,3]. Так как комплексообразование кадмия (II) и сопутствующих ионов с органическими реагентами происходят в водной фазе и мешают определению кадмия.

Одним из перспективных приемов экстракции в фотометрическом анализе является сочетание процессов экстракции с комплексообразование непосредственно в органической фазе [4,5]. Для этого определяемый ион избирательно экстрагируют неполярным растворителем в присутствии реагентов основного, нейтрального или кислотного характера и в органической фазе проводят комплексообразование органическими красителями. Этим приемом повышают не только избирательность, но и экспрессность, точность вследствие отсутствия потерь определяемого элемента, при отпавшей необходимости реэкстракции, а также и подбором чувствительности.

Наряду с синтезом новых селективных реагентов поиск новых методических приемов и усовершенствований, пригодных для повышения селективности определения кадмия является актуальной задачей аналитической химии.

В настоящей работе исследуется новый селективный, простой и экспрессный метод, основанный на избирательные экстракционные извлечения йодидного комплекса кадмия (II) инертными органическими растворителями и комплексообразовании её с ПАН непосредственно в органической фазе.

Результаты исследования. Исходный раствор кадмия (II) готовили из соли хлорида кадмия (II), марки “хч”. Титр раствора установили потенциометрический с помощью йодида калия [6]. Спектр йодидного комплекса кадмия (II) с ПАН снимали на спектрофотометре СФ-26. Оптические плотности комплексов измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-2.

Опыты показали, что кадмий (II) из сильноокислой среды в присутствии йодид-ионов и диметилформамида (ДМФА) хорошо экстрагируется хлороформом.

Исследование экстракции кадмия (II) хлороформом в зависимости от концентрации водород-ионов, йодид-ионов и ДМФА показало, что оптимальными условиями экстракции кадмия (II) являются: 1,5-4 М по H_2SO_4 , 0,03-0,3 М по NaJ, 5-30 об % (по объему) ДМФА и встряхивание фаз 5-10 с. При равных объемах водной и органической фаз извлечение кадмия (II) хлороформом при однократной экстракции составляет 99,99 % и не изменяется до соотношения фаз 10:1.

Механизм экстракции. Состав экстрагирующегося йодидного комплекса кадмия (II) определяли методом сдвига равновесия [7]. Концентрацию кадмия (II) в экстракте определяли фотометрическим методом. Полученные данные, приведённые на рис. 1, табл. 1 показывают, что в билогарифмических координатах $lgD_{Cd}-lgC_{H^+}$, $lgD_{Cd}-lgC_{J^-}$, $lgD_{Cd}-lgC_{ДМФА}$ (где, D – коэффициент распределения, C – концентрация) наблюдается прямолинейная зависимость с тангенсами угла наклона прямых, равными соответственно 1, 3 и 2.

Следовательно, кадмий (II) извлекается хлороформом в виде $H[CdJ_3]$. Сольватное число в экстракте равно 2. Число молекул воды, связанное с $H[CdJ_3]$ в экстракте определенное методом Фишера [8] равно 2.

Таким образом, йодидный комплекс кадмия (II) из сильноокислой среды в присутствии ДМФА экстрагируется хлороформом по гидратно-сольватному механизму [9].

Условия комплексообразования кадмия (II) с ПАН в органической фазе

После экстракции кадмия (II) хлороформом в оптимальных условиях, отделения водной фазы, добавления к экстракту хлороформного раствора ПАН, ацетатно-аммиачного буферного раствора с pH 8-10, содержащего 0,1М NaJ 0,2 % аскорбиновой кислоты и встряхивания фаз в течение 5-10 с происходит комплексообразование кадмия (II) с ПАН в хлороформе. Заряд комплексов кадмия (II) с ПАН определяли пропуская его через катионита марки КУ-2в М-форме.

Таблица 1.

Определение молярных соотношений $Cd:H^+$, $Cd:J^-$, $Cd:ДМФА$ методом сдвига равновесия :
 $(C_{Cd}=1.77 \cdot 10^{-5} \text{ М } A_{пр}=0,48)$

$C_{H^+}, \text{М}$	A	D	lgD	$-lg[H^+]_{(равн)}$
0.001	0.10	0.16	-0.580	3.00
0.003	0.20	0.71	-0.196	2.58
0.003	0.29	1.52	0.183	2.30
0.010	0.33	2.20	0.340	2.00
0.015	0.37	3.36	0.520	1,82
0.020	0.41	5.83	1.760	1,69
0.025	0.44	11.00	1.040	1,60
0.030	0.46	23.00	1.360	1,52
$C_{J^-}, \text{М}$	A	D	lgD	$-lg[J^-]_{(равн)}$
1.50	0.03	0.064	-1.190	3.825
3.00	0.08	0.190	-0.720	3.530
4.50	0.20	0.00	-0.176	3.350
6.00	0.33	1.940	0.288	3.230
7.50	0.40	4.000	0.600	3.130
9.00	0.46	11.500	1.000	3.050
10.50	0.47	24.000		2.982
$C_{ДМФА}, \text{М}$	A	D	lgD	$-lg[ДМФА]_{(равн)}$
0,162	0.10	0.25	-0.600	0.780
0,324	0.3	1.50	0.180	0.480
0,649	0.38	3.16	0.500	0.180
0,974	0.44	7.33	0.860	0.010
1.299	0.46	11.50	1.060	0.187
1.624	0.48	24.00	1.380	-0.001
				-0.210

где, A-возрастающая оптическая плотность; $A_{пр}$ - предельная оптическая плотность; $[ДМФА]_{равн}$ -равновесная концентрация ДМФА

Рисунок 1. Определение молярных соотношений Cd:
 H^+ (1), Cd: J^- (2), Cd:ДМФА (3) ионов методом сдвига равновесия

Для этого через катионит пропускали 10 %-ный водный раствор соляной кислоты, промывали последовательно дистиллированной водой до нейтральной реакции, ацетоном, хлороформом и пропускали хлороформный экстракт комплекса кадмия с ПАН. Через катионит прошел окрашенный комплекс в хлороформе. Следовательно, это означает кадмия (II) с ПАН является незаряженным.

Методом сдвига равновесия [7] установлено, что кадмий (II) с ПАН в органической фазе взаимодействует в молярном соотношении 1:2 (рис. 2, табл. 2). Следовательно, реакция комплексообразования кадмия (II) с ПАН в органической фазе представлено краткой схемой.

Рисунок 2. Определение молярных соотношений в комплексов Cd:
 ПАН в хлороформном экстракте методом сдвига равновесия

Таблица 2.

Определение молярных соотношений в комплексах кадмия (II) с ПАН методом сдвига равновесия
($C_{Cd}=1.77 \cdot 10^{-5}$ М $A_{пр}=0,61$)

$C_{ПАН} \cdot 10^5$	A	D	lgD	$[ПАН]_{равн.} \cdot 10^5$	$-\lg[ПАН]_{равн.}$
1.184	0.10	0.1886	-0.7244	0.9030	5.0443
2.368	0.20	0.4651	-0.3324	1.8060	4.7433
3.552	0.28	0.8000	-0.0969	2.7654	4.5583
4.736	0.43	2.1500	0.3324	3.5280	4.4525
3.920	0.48	3.2000	0.5051	4.5715	4.3400
11.840	0.59	14.7500	1.1687	10.1824	3.9922
17.760	0.61	30.5000	1.4843	16.0462	3.7950

где A-возрастающая оптическая плотность; $A_{пр}$ -предельная оптическая плотность.

Комплекс кадмия (II) с ПАН в экстракте устойчив более 3 суток. Кажущийся молярный коэффициент поглощения при максимуме светопоглощения 555 нм равен $4,8 \cdot 10^4$. Закон Бера соблюдается в интервале 1-125 мкг кадмия (II) в 10 мл экстракта. Воспроизводимость определений находится в интервале 1-5 %.

Построен три градуировочного графика охватывающего пределы 1-20 мкг, 20-60 мкг и 60-125 мкг кадмия.

Измерение оптических плотностей комплексов проводилось в кюветах с толщиной поглощающей слоя 2,1 и 0,3 см соответственно.

Методика определения кадмия (II)
в чистых растворах

В мерный цилиндр емкостью 25 мл с притертой пробкой вносят анализируемый раствор, содержащий 1-125 мкг кадмия (II), приливают 2,5 мл 5 М H_2SO_4 , разбавляют дистиллированной водой до 7 мл, добавляют 1 мл 1М NaJ, содержащих 2 % аскорбиновой кислоты (для предотвращения окисления йодид-ионов),

2 мл ДМФА, 5 мл хлороформа и встряхивают 5-10 секунд. Смесь переносят в делительную воронку и экстракт сливают в другую делительную воронку. К экстракту приливают 5 мл 0,06 %-ного хлороформного раствора ПАН, 5 мл аммиачного буферного раствора с pH 9, содержащего 0,1 М NaJ, 0,2 % аскорбиновой кислоты и встряхивают 1 минут. Образовавшийся окрашенный комплекс кадмия (II) с ПАН фильтруют через плотную фильтровальную бумагу в кювету измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре КФК-2 со светофильтром длиной волны 540 нм относительного раствора холостого опыта.

В условиях экстракции кадмия (II) частично экстрагируются ионы свинца, меди, палладия, висмута, вольфрама и сурьмы, однако небольшие количества этих ионов не мешают определению кадмия. Результаты определения кадмия (II) в присутствии посторонних ионов, в которых ошибки определения не превышают 2-5 % приведены в табл. 3.

Таблица 3.

Определение кадмия (II) в присутствии посторонних ионов (взято 20 мкг кадмия)

M	M/ Cd	M	M/ Cd	M	M/ Cd
Ag(I)	1000	Au (III)	500	Os(VIII)	500
Tl (I)	500	Rh (III)	2000	F ⁻	5000
Zn(II)	2000 ²	Sb (III)	150	Cl ⁻	5000
Pb(II)	1000 ¹	In (III)	2000 ²	Br ⁻	5000
Mn (II)	5000	Ga (III)	1000	PO ₄ ⁻³	1000
Cu (II)	5 ¹	Cr (III)	2000	NO ₃ ⁻	1000
Cu (II)	200 ²	As (III)	1000	C ₂ O ₄ ⁻²	1000
Hg(II)	1000	La (III)	10000	CH ₃ COO ⁻	1000
Ca(II)	10000	Ti (IV)	1000	S ₂ O ₃ ⁻²	2500
Ba (II)	10000	Zr (IV)	10000	NH ₂ CSNH ₂	1000
Pd (II)	2	Th (IV)	1000	ЭДТА	Не мешает
Pd (II)	500 ²	Pt (IV)	1000	C ₄ H ₆ O ₆	Не мешает
Be(II)	5000	V (V)	150	C ₃ H ₇ O ₈	Не мешает
Co (II)	5000	Nb (V)	1000	Аскорбиновая кислота	Не мешает
Ni (II)	2000	W(VI)	20	Fe (III)	500 ⁴
Fe (II)	10000	W(VI)	200 ³	Se (IV)	200

M	M/ Cd	M	M/ Cd	M	M/ Cd
Sn (II)	150	Te (VI)	2000	Nd (III)	500
Al (III)	10000	Mo (VI)	5000	Sn (IV)	1000
Bi (III)	50	U(VI)	2000		

где, M – ион или соединение; M/ Cd - допустимое отношение к кадмию по массе.

1 -после однократного промывания комплекса кадмия с ПАН 5 мл 0,1 М раствором соды.

2-после однократного промывания экстракта с 10 мл раствора, содержащего 1,25 М H₂SO₄, 0,1М NaJ, 0,2 % тиомочевины и 20 % ДМФА.

3-При добавлении 200 мг винной кислоты в экстракционную смесь.

Для определения кадмия в различных объектах разработанный метод проверен в производственных растворах, концентратах и рудах Алмалыкского горно-металлургического комбината без предварительного отделения сопутствующих элементов.

При определении кадмия в производственных растворах (табл. 4) отбирают 2-3 мл аликвотной части производственного раствора, дальнейшие операции выполняют по вышеуказанной методике с включением операции однократного промывания хлороформного экстракта 10 мл смесью, содержащей 1,5 М H₂SO₄, 0,1 М NaJ, 0,2 % тиомочевины и 20 % ДМФА. Для определения кадмия в рудах и

концентратах (табл. 5) навеску 2 гр руды (при концентратах) помещают в коническую колбу на 250 мл, приливают 60 мл HCl (d = 1,19) и нагревают в течение 10 минут. Приливают еще 30 мл азотной кислоты (d = 1,14) выпаривают до объема 3 мл. Затем добавляют 20 мл серной кислоты (1:1) и нагревают до слабых паров серного ангидрида, затем приливают 50 мл воды, нагревают до кипения, охлаждают, фильтруют через плотный бумажный фильтр в мерную колбу на 100 мл и разбавляют водой до метки. Затем из аликвотной части раствора (2-3 мл) определяют по методике определения кадмия из чистых растворов с включением однократного промывания экстракта 10 мл промывочным раствором (табл. 4).

Таблица 4.

Определение кадмия в производственных растворах реагентом ПАН (n = 4; P = 0,95)

Содержание кадмия в производственных растворах, мг/л	Найдено кадмия, х, мг/л	Sr	$\pm \Delta \bar{X}$	$\pm \frac{\Delta \bar{X}}{\bar{X}} \cdot 100$
14,00	14,260	0,014	$\pm 0,320$	$\pm 2,24$
45,70	46,200	0,012	$\pm 0,900$	$\pm 1,95$
100,00	101,350	0,009	$\pm 1,400$	$\pm 1,38$
150,00	147,400	0,014	$\pm 3,180$	$\pm 2,16$

Таблица 5.

Результаты определения кадмия в концентратах и рудах реагентом ПАН (n = 4; P = 0,95)

Наименование и номер образца	Содержание Cd по паспорту, %·10 ²	$(\bar{x} \pm \Delta \bar{x}) \cdot \% \cdot 10^2$	Sr · 10 ²	$\pm \frac{\Delta \bar{X}}{\bar{X}} 100$
Концентрат:				
2192-82	0,27	0,28 ± 0,01	1,90	±3,57
2191-82	0,46	0,59 ± 0,01	0,95	±1,69
2205-82	1,70	1,90 ± 0,08	2,58	±4,21
Руда:				
792-82	2,80	2,72 ± 0,15	3,38	±5,51
793-82	1,10	1,44 ± 0,06	2,57	±4,16
794-82	0,60	0,68 ± 0,08	7,20	±11,76

Обсуждение результатов

Таким образом, проведенное исследование позволяет заключить, что гетероциклические азосоединения на основе пиридина являются весьма ценными аналитическими реагентами для определения элементов. Этому способствуют высокая чувствительность реагентов, контрастность изменения окраски при комплексообразовании, устойчивость образующихся комплексов.

Малая избирательность определение ионов металла с применением азосоединения, также как и при применении других органических реагентов обусловлена проведением комплексообразованием в водной фазе и в этом заключается основной недостаток существующих методов.

В наших исследованиях большое внимание было уделено способам повышения избирательности и чувствительности фотометрических определений,

так как эти аналитические характеристики играют важную роль в практике аналитической химии.

Нами исследованы условия избирательного экстракционного извлечения йодидного комплекса кадмия (II) в присутствии ДМФА инертными органическими растворителями и условия комплексообразования кадмия (II) с ПАН после добавления реагента ПАН непосредственно к экстракту.

Исследования показали, что кадмий (II) из сильно-кислой среды в присутствии йодид-ионов и ДМФА избирательно экстрагируется хлороформом. При 5-10 секундном встряхивании фаз кадмий (II) извлекается на 99,9 %. В этих оптимальных условиях совместно с кадмием (II) частично экстрагируются ионы свинца, ртути, серебра, меди, палладия и платины. Однако в условиях комплексообразования кадмия (II) с ПАН эти ионы не образуют комплексы и не мешают определению в небольших концентрациях.

Изучение состава экстрагирующегося йодидного комплекса кадмия (II) в экстракте показало, что йодидный комплекс кадмия (II) экстрагируется по гидратно-сольватному механизму. Хлороформный комплекс кадмия (II) с ПАН в экстракте устойчив в течение длительного времени и подчиняется закону Бера в широком интервале концентраций. Метод ценен еще и тем, что после избирательного извлечения кадмия (II) в органическую фазу, появляется возможность образования комплексов в органической

фазе с более чувствительными красителями, которые из-за низкой избирательности не получили широкого применения.

Разработанный новый метод проверено на производственных растворах, концентратах и рудах Альма-Атинского горно-металлургического комбината. Полученные данные свидетельствуют о надежности и точности предложенной методики определения кадмия.

Выводы. В результате исследования разработан новый метод избирательного экстракционного извлечения кадмия (II) и фотометрического определения его азореагентом ПАН в органической фазе. Выявлен механизм извлечения и комплексообразование в органической фазе. Определены составы строения комплексов, сделаны определенные выводы о повышении селективности и чувствительности фотометрических методов определения элементов и о наиболее ценных в аналитическом отношении реагентах.

Таким образом, разработанная методика экстракционного извлечения и определения кадмия с ПАН отличается высокой избирательностью, чувствительностью, простотой выполнения и экспрессностью, рекомендуется для анализа производственных растворов, сточных вод концентратов, руд и других сложных по химическому составу материалов без предварительного отделения сопутствующих элементов непосредственно в органической фазе.

Список литературы:

1. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим методам анализа. – Л. : Химия, 1986. – С. 244–251.
2. Горюшина В.Г., Гайлис Е.А. Методы анализа веществ высокой частоты. Зав. лаб. – 1956. – Т. 22. – С. 905.
3. Денеш И. Очистка растворителей // Титрование в неводных средах. – М. : Мир, 1971. – С. 139.
4. Золотов Ю.А. Экстракция внутри комплексных соединений. – М. : Наука, 1968. – С. 78.
5. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. – М. : Наука, 1979. – С. 29, 59.
6. Избирательное экстракционно-спектрофотометрическое определение золота (III) непосредственно в органической фазе / С.М. Турабджанов, Л.С. Рахимова, В.У. Отакузиева, И.К. Каюмова [и др.]. – М. : Химия и биология, 2019. – Вып. 8. – С. 12–29.
7. Лю Бик-у. Хуасюе шинзе. – 1960. – Т. 14. – С. 601.
8. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. – М. : Наука, 1975. – С. 96–97.
9. Современный экоаналитический экстракционно-спектрофотометрический метод определения меди с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН) / С.И. Турабджанов, Л.С. Рахимова, И.К. Бекназарова, А.Ш. Гиясов // Химическая технология. – М., 2018. – С. 523–528.
10. Fisher H., Leopoldi G. von. Uslar H.Z. anal. // Chem. – 1935. – Vol. 1. – P. 101.

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЛОДОВООВОЩНЫХ КРИОПОРОШКОВ В ПИЩЕВОЙ ТЕХНОЛОГИИ

*Садикова Маишхура Идилловна**ассистент,**Бухарский инженерно-технологический институт,**Республика Узбекистан, г. Бухара**E-mail: mashkhura.sadikova.87@mail.ru**Мухамадиев Баходир Темирович**доцент,**Бухарский инженерно-технологический институт,**Республика Узбекистан, г. Бухара*

USE OF FRUIT VEGETABLE CRYOPOWDERS IN FOOD TECHNOLOGY

*Mashkhura Sadikova**Assistant,**Bukhara Institute of Engineering and Technology,**Republic of Uzbekistan, Bukhara**Bahodir Muhammadiyev**Associate Professor**of Bukhara Institute of Engineering and Technology,**Republic of Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

Создание технологии и оборудования для производства плодовоовощных криопорошков, а также налаживание их производства направлены на решении проблем полноценного питания человека. В статье рассматривается роль криопорошков в качестве пищевых добавок, которые компенсировали бы отсутствующие или недостающие компоненты.

ABSTRACT

Creation of technology and equipment for the production of fruit and vegetable cryopowders, as well as the establishment of their production are aimed at solving the problems of adequate human nutrition. The article discusses the role of cryopowders as food additives that would compensate for missing or missing components.

Ключевые слова: криопорошки, плоды, овощи, фрукты, технология.

Keywords: sprinkles, fruits, vegetables, fruits, technology.

Введение

Плодовоовощные криогенные порошки позволяют разрабатывать смеси с заданной питательной ценностью, обладают хорошими вкусовыми качествами, присущими свежим овощам, ягодам и фруктам. Они могут быть использованы для производства соков, напитков, соусов, йогуртов, мучных и кондитерских изделий и ряда других пищевых продуктов. С учетом этого возникает необходимость создания технологий,

использующих различные криопорошки, получаемые из плодов, овощей и фруктов.

Разработка технологии, предусматривающей сушку ягод, фруктов и овощей при щадящих режимах, обеспечивающей максимальную сохранность биологически активных веществ, в первую очередь витаминов, измельчение сушеных продуктов в среде жидкого азота [2; 9; 7], что устраняет их нагревание за счет трения, является чрезвычайно важной и актуальной задачей.

Результаты и их обсуждении

Таблица 1.

Растворимость различных фракций плодовоовощных криопорошков (в % к массе)

Линейные размеры частиц, мм	Айвовый	Тыквенный	Морковный	Из мяты	Из джиды
0,50	68,0	72,0	38,0	60,0	59,0
0,5–0,25	66,0	71,0	46,0	64,0	56,0
0,25–0,15	68,0	73,0	53,0	68,0	60,0
0,15–0,10	70,0	75,0	55,0	70,0	64,0
0,10–0,05	72,0	75,0	60,0	69,0	66,0
<0,07	80,0	76,0	62,0	84,0	68,0

Исследования физико-химических свойств различных фракций криопорошков показали, что химический состав различных фракций определяется свойствами начальных продуктов и не зависит от гранулометрического состава. Анализ растворимости различных фракций показал, что она возрастает обратно пропорционально размеру частиц (табл. 1).

Реологические свойства образующихся дисперсных систем исследовали на вискозиметре при различных скоростях сдвига. Оказалось, что вязкость

исследованных систем уменьшается с увеличением скорости сдвига, т.е. полученные дисперсные системы являются неньютоновскими типами. Эффективная вязкость в достаточной степени зависит от размера порошков: фракции от 250 до 500 мкм дают эффективную вязкость в 22–24 раза выше, чем фракции от 0 до 250 мкм.

В состав хлебобулочных изделий вносятся пищевые добавки, приведенные в табл. 2.

Таблица 2.

Пищевые добавки для хлебобулочных изделий

Криопорошок	Норма закладки порошков, %	Норма закладки CO ₂ -экстрактов и CO ₂ - шротов, %			
		тыква		айва	
		CO ₂ -экстр.	CO ₂ -шрот	CO ₂ -экстр.	CO ₂ -шрот
алыча	94	0,2	3,0	0,3	2,5
яблоки	91	0,2	2,0	0,4	6,4
груши	92	0,1	2,0	0,2	5,7
петрушка	95	0,2	2,0	0,3	2,5
сельдерей	96	0,1	1,5	0,2	1,2
укроп	95	0,2	2,5	0,3	2,0
мята	95	0,2	2,5	0,3	2,0

Совместно со специалистами из КубГТУ налажена технология обогащения криопорошков из овощей, фруктов и ягод CO₂-экстрактами и CO₂-шротами. Технология получения CO₂-экстрактов в лабораторных условиях разработана на кафедре «Химия» БИТИ, а внедрение в практику производства осуществлялось в компании «Караван» (г. Краснодар). Режим процесса экстракции: давление – 6,5–9,5 МПа, температура – 25–35 °С, длительность – 60–80 мин.

Скорость потока – 7,5 мл. Отличительной особенностью предлагаемой технологии является то, что она дает возможность использования тонкоизмельченного CO₂-шрота, получаемого способом кавитации – газожидкостного взрыва. После удаления из сырья экстрактивных веществ и мицеллы проводили резкий сброс давления в экстракторе, в результате чего шрот измельчался до размера частиц 50–60 мкм.

Химический состав CO₂-экстрактов представлен в таблице 3.

Таблица 3.

Химический состав CO₂-экстрактов, %

CO ₂ -экстракты	Липиды	Фенолы	Альдегиды, кетоны	Спирты	Другие компоненты
мята	25,5	1,4	5,4	21,4	46,3
цветки джиды	31,0	6,8	19,2	16,2	26,8
листья тутовника	20,8	9,2	20,4	18,2	31,4
корень солодки	28,9	17,8	13,2	16,8	23,3
лавровый лист	22,4	9,4	6,9	18,8	42,5

Из таблицы 3 видно, что в состав CO₂-экстрактов входят ценные компоненты, обладающие антиоксидантными свойствами. Доказано, что CO₂-экстракты и их основные компоненты обладают антибактериальной активностью и действуют на микроорганизмы при концентрации 250–350 мг/мл [5; 3; 1; 8; 6].

Особенно интересным является обогащение криопорошков CO₂-экстрактами из пряно-ароматического сырья (таблица 4).

Таблица 4.

Рецептуры овощных и зерновых порошков, обогащенных CO₂-экстрактами

Криопорошок из сырья	Норма закладки порошков, %	Норма закладки CO ₂ -экстрактов и CO ₂ -шротов, %			
		Черный перец		Цветки джиды	
		CO ₂ -экстр.	CO ₂ -шрот	CO ₂ -экстр.	CO ₂ -шрот
айва	98,0	0,05	–	0,05	1,9
морковь	94,4	0,05	3,1	0,05	2,2
свекла	95,4	0,05	4,5	0,05	–
тыква	94,5	0,07	2,6	0,03	1,8

В результате ряда опытов разработаны сбалансированные по органолептическим показателям пищевых добавки, обогащенные CO₂-экстрактами, для мучных и кондитерских изделий.

Главные отрасли пищевого производства, где используются различные криопорошки, приведены в табл. 5.

Таблица 5.

Применение криопорошков растительного происхождения для производства пищевых продуктов высокой питательной и биологической ценности

Заключение

Предлагаемую технологию можно будет использовать при производстве плодовоовощных порошков с целью применения их в качестве добавок к мясным,

молочным, кондитерским и другим пищевым продуктам, а также имея в виду их высокие комплексобразующие свойства для замены пектина при организации профилактического питания работников, занятых на вредных производствах.

Список литературы:

1. Жумаев Ж.Х., Шарипова Н.У. Структурно-механические характеристики композиционной основы электрохимического модифицированного крахмала и полимеров // Интернаука. – 2017. – № 5-2. – С. 34–36.
2. Ломачинский В.В. Касьянов Г.И. Технология получения и применения плодоовощных криопорошков. – Краснодар : Экоинвест, 2009.
3. Мухамадиев Б.Т. Влияние криоконсервирования на кристаллообразование в сырье растительного происхождения // Universum
4. Мухамадиев Б.Т. Использование криопорошков, обогащенных CO₂-экстрактами, в производстве пищевых продуктов // Universum. – 2020. – № 3.
5. Мухамадиев Б.Т. Математический аппарат процессов криообработки растительных материалов // Universum
6. Мухамадиев Б.Т., Гафурова Г.А. Использование электромагнитного поля низкой частоты в пищевой промышленности // Universum: химия и биология. – 2020. – № 3-2 (69).
7. Мухамадиев Б.Т., Рузиева К.Э. Инновационные технологии криоизмельчения и криосепарации // Universum. – М., 2020.
8. Мухаммадиева З.Б., Бердиева З.М. Пищевая безопасность CO₂-экстрактов из растительного сырья // Universum: химия и биология. – 2020. – № 4 (70). – С. 8–12.
9. Plat D. Lev A. Changes in pectic Substances in carrots during dehydration with and without lanching // Food Chem. – 2019. – Vol. 89. – № 2. – P. 42.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ЛИГНИНОВ ТРАВЯНИСТЫХ РАСТЕНИЙ**Джуманова Зияда Кеунимжаевна**

канд. хим. наук, доцент
Каракалпакского Государственного университета им. Бердаха,
Республика Узбекистан, г. Нукус
E-mail: ziyada07@list.ru

Отажанов Сардор Рахимович

стажер-преподаватель
Каракалпакского Государственного университета им. Бердаха,
Республика Узбекистан, г. Нукус

Жугинисов Бердах Байрамбаевич

студент 3-го курса
Каракалпакского государственного университета им. Бердаха,
Республика Узбекистан, г. Нукус

CHEMICAL COMPOSITION AND STRUCTURE OF LIGNINS OF HERBAL PLANTS**Ziyada Dzhumanova**

kan.chem. Sci., Associate Professor
of the Karakalpak State University named after Berdakh,
Republic of Uzbekistan, Nukus

Sardor Otazhanov

trainee teacher
of the Karakalpak State University named after Berdakh,
Republic of Uzbekistan, Nukus

Berdakh Zhuginisov

3rd year student
of Karakalpak State University named after Berdakh,
Republic of Uzbekistan, Nukus

АННОТАЦИЯ

Целлюлоза и лигнин обладают ценными свойствами и могут быть использованы в самых различных областях народного хозяйства. Химической переработки биомассы травянистого сырья, с целью получения ценных продуктов, зависит от понимания структуры макромолекул - целлюлозы и лигнинов. В связи с этим, исследование состава и строения лигнинов являются насущными проблемами современной науки. Решение проблемы создаются теоретические основы рационального использования травянистого растительного сырья. Получение новых знаний об особенностях структурной организации лигнинов могут служить научной основой химической переработки растительного сырья.

ABSTRACT

Cellulose and lignin have valuable properties and can be used in various areas of the national economy. Chemical processing of biomass of herbaceous raw materials in order to obtain valuable products depends on understanding the structure of macromolecules - cellulose and lignins. In this regard, the study of the composition and structure of lignins is an urgent problem of modern science. The solution to the problem creates a theoretical basis for the rational use of herbaceous plant raw materials. Obtaining new knowledge about the features of the structural organization of lignins can serve as a scientific basis for the chemical processing of plant raw materials.

Ключевые слова: лигнин, целлюлоза, травянистое растение, лигнификация, диоксанлигнин, элементный и функциональный анализ.

Keywords: lignin, cellulose, herbaceous plants, lignification, dioxane lignin, elemental and functional analysis.

Наряду с целлюлозой, важным компонентом растительной ткани является лигнин - природный полимер фенольной природы, в котором оксифенилпропановые мономеры соединены между собой эфирными и углерод-углеродными связями. Лигнин является одним из самых устойчивых и широко распространенных органических полимеров в природе. Он накапливается в клеточной стенке и в промежутках между целлюлозными волокнами, что придает растению дополнительную прочность, и устойчивость к химическим воздействиям. Содержание лигнина в тканях растений может быть различным и колеблется в пределах 5-30% [1].

Травянистые растения в настоящее время являются перспективным сырьевым источником для производства различных химических продуктов. Одним из направлений использования ксилемы недревесных растений является химическая переработка растительного сырья с целью извлечения высокомолекулярных соединений, а именно целлюлозы, лигнина, пектиновых веществ и т.д., которые сами по себе или после химической модификации могут быть использованы в народном хозяйстве.

Одним из наиболее распространенных биополимеров в природе является лигнин. Лигнины можно подразделить на три обширные группы: лигнины древесины хвойных пород, лигнины древесины лиственных пород и лигнины травянистых растений. Наиболее изученными являются лигнины древесины хвойных и, в меньшей степени, лиственных пород. Лигнины травянистых растений исследованы крайне

недостаточно. Следует отметить, что литературные данные по химическому составу препаратов травянистых лигнинов не всегда однозначны, что объясняется морфологической изменчивостью в зависимости от вида растения, места его произрастания, периода вегетации, состояния окружающей среды [2].

Большинство исследованных лигнинов не древесных растений являются препаратами диоксанлигнинов. Нами проводятся исследования особенностей строения различных лигнинов, выделенных из растений семейства Злаковых, Бобовых и Гвоздичных, а именно рисовая лузга и солома, стебли кукурузы и сорго, мыльного и солодкового корня. Анализ литературы показал, что лигнины бобовых исследованы весьма мало, по сравнению с другими высокомолекулярными (белки, углеводы) и низкомолекулярными веществами в пределах семейства, так и по сравнению с лигнинами растений других семейств (например, семейств мальвовых и злаковых). Это связано с тем, что большинство культивируемых технических растений относятся к этим семействам, переработка которых сопряжена с образованием много тоннажных лигноцеллюлозных отходов. Но стоит заметить, что и такие отходы могут являться потенциальным сырьем для получения многих полезных веществ. Поиск путей утилизации требует всестороннего изучения состава этих отходов [3]. Мы использовали для наших исследований измельченные, проэкстрагированные спиртобензольной смесью исследуемых растений, после отделения сахарных веществ (табл. 1).

Таблица 1.

Химический состав исходного сырья, %

№	Исходное сырье	Лигнин Комарова	Целлюлоза	Выход ДЛА
1.	Рисовая лузга	27,2	31,0	6,8
2.	Рисовая солома	21,4	40,2	6,6
3.	Стебли кукурузы	27,4	52,5	6,5
4.	Стебли сорго	15,6	24,8	7,5
5.	Мыльный корень	10,6	22,4	6,8
6.	Солодковый корень	28,0	19,3	6,4

Обнаруживаемое высокое содержание лигнина Комарова и целлюлозы в стеблях кукурузы указывает на более сильное одревеснение исследуемого объекта. В нескольких случаях содержание целлюлозы в травянистых растениях всегда больше содержания лигнина. Так, в стеблях кенафа содержание целлюлозы ниже содержания лигнина, и такая же картина наблюдается для корней солодки. Данный факт может свидетельствовать об очень сильной лигнификации стеблей, корня и волокон этих растений [4].

Для извлечения лигнина из растений нами был использован модифицированный метод Пеппера. Полученные препараты диоксанлигнина после лиофильной сушки представляют собой аморфные, хорошо растворимые в полимерных растворителях и

водных растворах щелочей рыхлые порошки светлосерого цвета. С использованием стандартизированных методик, принятым в химии древесины, определен функциональный состав диоксанлигнинов [5]. Элементный состав диоксанлигнинов показывает, что исследуемые образцы характеризуются высоким содержанием кислородсодержащих функциональных групп.

Исходя из данных элементного и функционального анализов, рассчитаны полуэмпирические формулы выделенных лигнинов, которые наиболее полно отражают строение фенилпропанового звена макромолекулы лигнина (табл.2).

Таблица 2.

Полуэмпирические формулы диоксанлигнинов травянистых растений

№	Препарат лигнина	Полуэмпирическая формула
Семейство Злаковые		
1	Диоксанлигнин рисовой лузги	$C_9H_{7,51}O_{1,72}(OCH_3)_{0,81}(OH_{ал})_{0,84}(OH_{ф})_{0,32}(O_{со})_{0,30}(O_{ал-ар})_{0,68}$
2	Диоксанлигнин рисовой соломы	$C_9H_{7,72}O_{1,82}(OCH_3)_{1,04}(OH_{ал})_{0,56}(OH_{ф})_{0,52}(O_{со})_{0,33}(OOH_{соон})_{0,05}(O_{ал-ар})_{0,48}$
3	Диоксанлигнин стебли кукуруза	$C_9H_{13,7}O_{1,48}(OCH_3)_{0,60}(OH_{ал})_{1,02}(OH_{ф})_{0,45}(O_{со})_{0,15}(OOH_{соон})_{0,02}(O_{ал-ар})_{0,55}$
4	Диоксанлигнин стебли сорго	$C_9H_{13,8}O_{1,76}(OCH_3)_{0,82}(OH_{ал})_{0,85}(OH_{ф})_{0,36}(O_{со})_{0,12}(OOH_{соон})_{0,003}(O_{ал-ар})_{0,63}$
Семейство Бобовые		
1	Диоксанлигнин солодкового корня	$C_9H_{8,68}O_{1,89}(OCH_3)_{0,97}(OH_{ф})_{0,39}(O_{ал})_{0,86}(O_{со})_{0,2}$
Семейство Гвоздичные		
1	Диоксанлигнин мыльного корня	$C_9H_{7,13}O_{1,39}(OCH_3)_{0,55}(OH_{ф})_{0,37}(OH_{ал})_{2,03}(O_{со})_{0,09}(OOH_{соон})_{0,02}$

Как видно из данных таблицы, лигнины растений семейства Злаковые содержат больше метоксильных групп, по сравнению с лигнинами растений семейств Бобовых и Гвоздичных. Это указывает на меньшую степень конденсированности лигнинов растений семейства Злаковых. Высокое содержание кислорода, по сравнению с лигнином мыльного корня, указывает на большую степень окисленности лигнинов растений семейств Злаковых и Бобовых.

Различное содержание алифатических гидроксильных групп, в исследуемых диоксанлигнинах, может указывать на различия в строении боковых пропановых цепочек лигнинов, содержание фенольных гидроксильных групп и, подсчитанное на его основе, содержание алкил-арильных эфирных связей, что объясняет различную реакционную способность исследуемых лигнинов.

ИК-спектральный анализ выделенных лигнинов коррелируют с результатами функционального анализа исследуемых лигнинов. В продуктах щелочного нитробензольного окисления диоксанлигнинов методом ВЭЖХ установлено наличие трех типов структурных единиц – п-кумаровых, гваяциловых и сирингильных – характерных для недревесных растений.

Таким образом, выделены и изучены препараты диоксанлигнина из различных видов травянистых растений. Сравнение их полуэмпирических формул показало различия в содержании функциональных групп и строений боковой пропановой цепочки структурной единицы исследуемых лигнинов. При этом следует отметить, что лигнины исследуемых растений одного вида также различаются между собой по составу.

Список литературы:

- Карманов А.П., Кочева Л.С., Меркулова М.Ф., Ипатова Е.У., Данилова Л.И. Лигнин злаков: строение и свойства // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья. – 2002. – С. 57-58.
- Далимова Г.Н. Лигнины основных недревесных технических растений Узбекистана: Дисс. док. хим. наук. – Ташкент: ИХФП, 2009. – 258 с.
- Далимова Г.Н., Джуманова З.К. Исследование лигнинов недревесных растений // Материалы II международной конференции Физикохимия лигнина. -Архангельск-2007. -С.110-112.
- Natsuno Nishimura, Akiko Izumi, Ken-chi Kuroda. Structural characterization of kenaf lignin: differences among kenaf varieties // Industrial Crops and Products. –2002. –V.15. –№2. – P.115–122.
- Оболенская А.В., Щеголева В.П., Аким Г.Л., Аким Э.Л., Коссович Н.Л., Емельянова И.Л. Практические работы по химии древесины и целлюлозы / М.: Лесная пром-сть. – 1965. – 411 С.
- Джуманова З.К. Строение и свойства лигнинов злаковых растений риса, кукурузы, сорго// Автореф. дис....канд. хим. наук – Ташкент, 2012. – 20 с.
- Кочева Л.С. Структурная организация и свойства лигнина и целлюлозы травянистых растений семейства злаковых// Автореф. дис....доктора хим. наук – Архангельск, 2008. – 50 с.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

DOI: 10.32743/UniChem.2021.82.4.53-56

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРОКОЛЕБАНИЙ СТЕПЕНИ ИОННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В БИНАРНОЙ МОЛЕКУЛЕ**Перфильев Михаил Сергеевич**

научный сотрудник,
 Восточно-Сибирский филиал ФГУП «ВНИИФТРИ»,
 РФ, г. Иркутск
 E-mail: perfmihsrg18011985@mail.ru
 ORCID: 0000-0002-9776-3666

MATHEMATICAL MODELLING FOR MICRO-OSCILLATIONS OF IONICITY DEGREE OF A CHEMICAL BOND IN A BINARY MOLECULE**Michael Perfileev**

Math research specialist East-Siberian branch of FSUE «VNIIFTRI»,
 Russia, Irkutsk
 ORCID: 0000-0002-9776-3666

АННОТАЦИЯ

В данной работе, посвященной математической и квантовой химии, рассматриваются микроколебания степени ионности химической связи. Математическое моделирование таких микроколебаний проведено для молекулы, состоящей из двух одинаковых или различных атомов. Показано, что наиболее сильные микроколебания соответствуют случаю выраженной ковалентной полярной связи. Проведена численная оценка микроколебаний разности электроотрицательностей и степени ионности для бинарной молекулы с ковалентной неполярной связью. Также приведено соотношение для неопределенности степени ионности δi в некотором процессе длительностью δt .

ABSTRACT

In this paper, devoted to mathematical and quantum chemistry, micro-oscillations of ionicity degree of a chemical bond are considered. Mathematical modelling of such micro-oscillations has been carried out for a molecule, that consists of two identical or different atoms. It is shown here, that the strongest micro-oscillations correspond to the case of a pronounced covalent polar bond. Numerical estimation has been completed for micro-oscillations of electronegativities difference and for ionicity degree in a binary molecule with covalent non-polar bond. Also the article depicts the relation for the uncertainty of ionicity degree δi in a certain process with duration δt .

Ключевые слова: электроотрицательность, шкала Лайнуса Полинга, степень ионности связи, полярность химической связи, электрический дипольный момент, кубическая кривая, ковалентная полярная связь, ковалентная неполярная связь, молекула водорода, лэмбовский сдвиг, принцип неопределенности Гейзенберга

Keywords: electronegativity, Linus Pauling scale, degree of bond ionicity, chemical polarity, electric dipole moment, cubic curve, covalent polar bond, covalent non-polar bond, hydrogen molecule, lamb shift, Heisenberg's uncertainty principle

Введение

Одной из задач квантовой химии является описание свойств химической связи на основе квантовой механики. Целью данной работы является выявление новых закономерностей, касающихся микроколебаний степени ионности химической связи, вызванных микроколебаниями полярности и имеющих квантово-механическую природу. В качестве методов в работе использованы аппарат математического анализа, теория приближений, постулаты и эффекты квантовой физики.

Рассмотрим формулу Лайнуса Полинга для определения степени ионности химической связи

$$i = 1 - e^{-a(\Delta\chi)^2} = 1 - e^{-0,22(\Delta\chi)^2}, \quad (1)$$

где i – степень ионности связи (характеризующая меру смещения центра симметрии электронного облака от середины межатомного расстояния к одному из соседних атомов), $\Delta\chi = \chi_2 - \chi_1$ – разность электроотрицательностей двух химических элементов по шкале Лайнуса Полинга, $a = 0,22 \text{ (эВ)}^{-1}$ – поправочный коэффициент (в различных научных трудах встречаются значения поправочного коэффициента от 0,18 до 0,25 [3; 13; 17]).

Функцию зависимости степени ионности связи i от разностей электроотрицательностей $\Delta\chi$ на отрезке $0 \leq \Delta\chi \leq 3,3$ ($\chi_F - \chi_{Fr} = 4,0 - 0,7 = 3,3$) можно аппроксимировать кубической кривой

$$i = a(\Delta\chi)^3 + b(\Delta\chi)^2 + c\Delta\chi + d,$$

где $a = -0,045$ (эВ) $^{-3/2}$; $b = 0,225$ (эВ) $^{-1}$;
 $c = 0,019$ (эВ) $^{-1/2}$; $d = 0$, т.е.

$$i = -0,045(\Delta\chi)^3 + 0,225(\Delta\chi)^2 + 0,019\Delta\chi \quad [12] \quad (2)$$

(при аппроксимации для удобства принято $\Delta\chi > 0$, т.е. $\chi_2 > \chi_1$).

Данная аппроксимация является очень точной, на графике зависимости степени ионности связи от разности электроотрицательностей, построенном на отрезке $0 \leq \Delta\chi \leq 3,3$, функции (1) и (2) практически полностью совпадают, максимальный модуль отклонения функции (2) от функции (1) на данном отрезке имеет порядок 10^{-2} (равен 0,013).

Любая молекула представляет собой динамическую систему, в которой непрерывно происходят колебание ядер, движение электронов, взаимодействие атомов с нулевыми флуктуациями электромагнитного поля. Поэтому распределение зарядов в ней подвержено непрерывным колебаниям. Основной причиной этого явления является испускание и поглощение связанными электронами виртуальных фотонов (любое физическое взаимодействие можно представить как обмен виртуальными частицами [10]), что приводит к изменению эффективной массы электрона и возникновению у него аномального магнитного момента. Меньшую роль играют рождение и аннигиляция в вакууме электронно-позитронных пар (что искажает кулоновский потенциал ядра на очень малых расстояниях) и эффекты движения и внутренней структуры ядра атома. В результате электрические заряды оказываются как бы "размазанными" [14]. Вышеуказанные факторы приводят к тому, что в любой данный момент времени происходит временное смещение общей электронной пары к одному из соседних атомов с образованием мгновенных микродиполей. То есть в результате микроколебаний полярности химической связи (полярность связи является величиной, не тождественной степени ионности связи; полярность характеризует изменение распределения электронной плотности в пространстве вокруг ядер по сравнению с ее распределением в нейтральных атомах) возникают дипольные моменты (дипольный момент является векторной величиной, характеризующей симметрию молекулы, модуль дипольного момента равен произведению эффективного заряда на длину диполя [8]). Но среднее распределение зарядов в молекуле соответствует нулевому значению дипольного момента, так как такие смещения равновероятны. Для полярных молекул значение дипольного момента непрерывно колеблется около некоторого среднего значения. Таким образом, молекулу можно рассматривать как совокупность очень быстро меняющихся по величине и направлению микродиполей [1].

Микроколебания степени ионности связи в бинарной молекуле

При увеличении разности электроотрицательностей на малое положительное значение $\delta\chi$ произойдет увеличение степени ионности связи на малое значение δi . В соответствии с формулой (2)

$$i + \delta i = -0,045(\Delta\chi + \delta\chi)^3 + 0,225(\Delta\chi + \delta\chi)^2 + 0,019(\Delta\chi + \delta\chi) = -0,045(\Delta\chi)^3 - 0,135(\Delta\chi)^2\delta\chi + 0,225(\Delta\chi)^2 + 0,135\Delta\chi(\delta\chi)^2 + 0,45\Delta\chi\delta\chi + 0,019\Delta\chi - 0,045(\delta\chi)^3 + 0,225(\delta\chi)^2 + 0,019\delta\chi. \quad (3)$$

Слагаемые $-0,135\Delta\chi(\delta\chi)^2$, $-0,045(\delta\chi)^3$ и $0,019\delta\chi$ можно отбросить как незначительные, так как значение микроколебания степени ионности δi очень мало. Тогда выражение (3) можно записать в виде

$$i + \delta i = -0,045(\Delta\chi)^3 - 0,135(\Delta\chi)^2\delta\chi + 0,225(\Delta\chi)^2 + 0,45\Delta\chi\delta\chi + 0,019\Delta\chi. \quad (4)$$

При уменьшении разности электроотрицательностей на малое положительное значение $\delta\chi$ (при $\Delta\chi \neq 0$) произойдет уменьшение степени ионности связи на малое значение δi . Применив формулу (2), получим

$$i - \delta i = -0,045(\Delta\chi - \delta\chi)^3 + 0,225(\Delta\chi - \delta\chi)^2 + 0,019(\Delta\chi - \delta\chi) = -0,045(\Delta\chi)^3 + 0,135(\Delta\chi)^2\delta\chi + 0,225(\Delta\chi)^2 - 0,135\Delta\chi(\delta\chi)^2 - 0,45\Delta\chi\delta\chi + 0,019\Delta\chi + 0,045(\delta\chi)^3 + 0,225(\delta\chi)^2 - 0,019\delta\chi. \quad (5)$$

Так же отбросим незначительные слагаемые, тогда выражение (5) примет форму

$$i - \delta i = -0,045(\Delta\chi)^3 + 0,135(\Delta\chi)^2\delta\chi + 0,225(\Delta\chi)^2 - 0,45\Delta\chi\delta\chi + 0,019\Delta\chi. \quad (6)$$

Вычитая выражение (6) из выражения (4), получим

$$2\delta i = -0,27(\Delta\chi)^2\delta\chi + 0,9\Delta\chi\delta\chi, \text{ откуда} \\ \delta i = 0,45\Delta\chi\delta\chi - 0,135(\Delta\chi)^2\delta\chi. \quad (7)$$

Исследовав функцию (7) на экстремум [6], получим точку максимума функции $\delta i(\Delta\chi)$ $\Delta\chi_{max} = \frac{5}{3} \approx 1,67$. Тогда наибольшее значение δi равно

$$\delta i_{max} = 0,75\delta\chi - 0,375\delta\chi = 0,375\delta\chi. \quad (8)$$

Значение разности электроотрицательностей двух химических элементов, равное 1,67, соответствует случаю ковалентной сильнополярной связи [16].

Таким образом, при равных значениях микроколебаний разности электроотрицательностей $\delta\chi$ микроколебания степени ионности для ярко выраженной ковалентной связи превышают микроколебания степени ионности для случая ионной связи [7].

Чтобы получить выражение для микроколебаний степени ионности для случая ковалентной неполярной

связи [2], разложим функцию степени ионности (1) в ряд Маклорена (частный случай ряда Тейлора) [9]:

$$i = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(1 - e^{-0,22(\Delta\chi)^2})^{(n)}(0)}{n!} (\Delta\chi)^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{50^{n-1}n!} (\Delta\chi)^{2n} = \frac{11(\Delta\chi)^2}{50} - \frac{121(\Delta\chi)^4}{5000} + \frac{1331(\Delta\chi)^6}{750000} - \frac{14641(\Delta\chi)^8}{150000000} + \frac{161051(\Delta\chi)^{10}}{37500000000} + \dots \quad (9)$$

Для ковалентной неполярной связи $\Delta\chi = 0$, поэтому микроколебанию разности электроотрицательностей $\delta\chi$, согласно выражению (9), будет соответствовать значение δi , равное

$$\delta i = \frac{11(\delta\chi)^2}{50} - \frac{121(\delta\chi)^4}{5000} + \frac{1331(\delta\chi)^6}{750000} - \frac{14641(\delta\chi)^8}{150000000} + \frac{161051(\delta\chi)^{10}}{37500000000} + \dots \quad (10)$$

Ввиду малости величины $\delta\chi$, в бесконечной сумме (10) значение имеет лишь первое слагаемое, поэтому выражение (10) может быть записано в форме

$$\delta i = \frac{11(\delta\chi)^2}{50} = 0,22(\delta\chi)^2. \quad (11)$$

Проведем оценку нижней границы микроколебаний разности электроотрицательностей составляющих молекулу атомов и степени ионности химической связи для простейшего случая – ковалентной неполярной связи в молекуле водорода. За основу оценки возьмем лэмбовский сдвиг – различие между энергиями стационарных состояний атома водорода, вызванное взаимодействием атома с нулевыми флуктуациями электромагнитного поля [4]. Величине частоты этого сдвига $\delta\nu = 1058$ МГц соответствует сдвиг энергии $\delta E_{Lamb} = h\delta\nu = 7,01 \cdot 10^{-25}$ Дж = $4,4 \cdot 10^{-6}$ эВ (где h – постоянная Планка). Примем за значение нижней границы микроколебания электроотрицательности значение, равное квадратному корню из сдвига энергии (значение имеет не точное число, а порядок величины):

$$\delta\chi \approx \sqrt{\delta E_{Lamb}} = 0,002 \sqrt{\text{эВ}}.$$

Тогда в соответствии с формулой (10) значение микроколебания степени ионности составит

$$\delta i = 0,22(\delta\chi)^2 = 0,22(\sqrt{\delta E_{Lamb}})^2 = 0,22\delta E_{Lamb} \approx \frac{3\delta E_{Lamb}}{R_y} \approx 10^{-6}. \quad (12)$$

Список литературы:

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М. : Высшая школа, 2001. – С. 99–100.
2. Барковский Е.В., Ткачев С.В., Петрушенко Л.Г. Общая химия. – Минск : Вышэйшая школа, 2013. – С. 58.
3. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. – М. : Диалог-МГУ, 2000. – С. 272.
4. Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Квантовая электродинамика. – М. : Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1989. – С. 605–613.
5. Волков А.Г., Повзнер А.А. Курс физики. Квантовая физика. – Екатеринбург : УрФУ, 2017. – С. 34–40.
6. Выгодский М.Я. Справочник по высшей математике. – М. : АСТ, 2019. – С. 304.
7. Киселев А.П., Крашенинников А.А. Основы общей химии. – СПб. : Балт. гос. техн. ун-т, 2012. – С. 106–109.
8. Коровин Н.В. Общая химия. – М. : Высшая школа, 1998. – С. 40.

(поправочный коэффициент в формуле (1) $a = 0,22$ (эВ) $^{-1}$ приближенно равен величине $\frac{3}{R_y}$, где $R_y = 13,6057$ эВ – энергетическая единица Ридберг [18]).

Выразив $(\delta\chi)^2$ из формулы $\delta i = 0,22(\delta\chi)^2 \approx \frac{3(\delta\chi)^2}{R_y}$, получим $(\delta\chi)^2 = \frac{\delta i R_y}{3}$.

Тогда одно из положений принципа неопределенности Гейзенберга, которое обычно записывают в форме $\Delta E \Delta t \geq \hbar$ [5] (также записывается в форме

$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$; $\Delta E \Delta t \geq h$, так как важно не конкретное число, а порядок [15]), можно записать в виде

$$\delta E \delta t \geq \hbar \Rightarrow (\delta\chi)^2 \delta t \geq \hbar \Rightarrow \frac{\delta i R_y}{3} \delta t \geq \hbar \Rightarrow \delta i \delta t \geq \frac{3\hbar}{R_y} = \frac{3h}{2\pi R_y} \approx \frac{h}{2R_y} \quad (13)$$

где h – постоянная Планка, для согласования единиц измерения выраженная в эВ·с, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ – постоянная Дирака (приведенная постоянная Планка, равная $1,0545718 \cdot 10^{-34}$ Дж·с = $6,582119514 \cdot 10^{-16}$ эВ·с). [15]

Также выражение (13) можно записать в виде

$$\delta i \delta t \geq \frac{h}{E_h}, \quad (14)$$

где $E_h = 2R_y$ – энергия Хартри, равная абсолютному значению электрической потенциальной энергии атома водорода (в основном состоянии) [19].

Заключение

В данной работе при помощи аппроксимации функции степени ионности химической связи кубической кривой проведено математическое моделирование микроколебаний степени ионности для бинарной молекулы. Рассмотрены случаи нулевой и не равной нулю разности электроотрицательностей составляющих молекулу атомов. Показано, что наиболее сильные микроколебания степени ионности соответствуют случаю ярко выраженной ковалентной полярной связи, оценена нижняя граница микроколебаний разности электроотрицательностей и степени ионности связи. Получено соотношение для неопределенности степени ионности связи δi в процессе, длительность которого равна δt .

9. Никольский С.М. Курс математического анализа. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2001. – С. 151–155.
10. Окунь Л.Б. Физика элементарных частиц. – М. : Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1988. – С. 160.
11. Паршаков А.Н. Курс лекций по квантовой физике. – Пермь : Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2006. – С. 9–16.
12. Перфильев М.С. Аппроксимация функции степени ионности химической связи кубической кривой // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. – 2020. – № 1 (79) / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/11024>.
13. Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия. – Томск : Издательство Томского политехнического университета, 2006. – С. 80.
14. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Атомная физика. Т.V. Ч. 1. – М. : Наука, 1986. – С. 277–280.
15. Томилин К.А. Фундаментальные физические постоянные в историческом и методологическом аспектах. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2006. – С. 81–82.
16. Хомченко Г.П., Цитович И.К. Неорганическая химия. – М. : Высшая школа, 1987. – С. 87–89.
17. Яковлев В.М., Терентьев В.А. Определение степени ионности и энергии гетерополярной химической связи в терминах электроотрицательности // Вестник СамГУ: Естественнонаучная серия. – Самара, 2001. – № 4 (22). – С. 158.
18. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://www.wolframalpha.com/input/?i=Rydberg+energy&assumption=\"ClashPrefs\"+->+\"](https://www.wolframalpha.com/input/?i=Rydberg+energy&assumption=\).
19. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.wolframalpha.com/input/?i=hartree+>.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DOI: 10.32743/UniChem.2021.82.4.57-63

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (III) С L-ГЛЮТАМИНОМ

Алиев Тогаймурад Баратович*ст. преп. химико-металлургического факультета
Навийского государственного горного института,
Республика Узбекистан, г. Навои***Хусенов Кахрамон Шайимович***доцент химико-металлургического факультета
Навийского государственного горного института,
Республика Узбекистан, г. Навои
E-mail: kahramon.husenov71@gmail.com***Муриддинов Баходир Фахриддинович***профессор химико-металлургического факультета
Навийского государственного горного института,
Республика Узбекистан, г. Навои***Бегманов Сафар Нурмаматович***ассистент химико-металлургического
Навийского государственного горного института,
Республика Узбекистан, г. Навои*

THE OBTAINING AND STUDY OF IRON (III) COMPLEXES WITH L-GLUTAMINE

Aliev Togaymurad*Senior Lecturer of the Chemical and Metallurgical Faculty
the Navai State Mining Institute,
Uzbekistan, Navai***Khusenov Kakhramon***Associate Professor of the Chemical and Metallurgical Faculty
the Navai State Mining Institute,
Uzbekistan, Navai***Muriddinov Bakhodir***Professor of the Chemical and Metallurgical Faculty
the Navai State Mining Institute,
Uzbekistan, Navai***Begmanov Safar***Assistent of the Chemical and Metallurgical Faculty
the Navai State Mining Institute,
Uzbekistan, Navai*

АННОТАЦИЯ

Синтезированы координационные соединения Fe(III) с глутамином. При взаимодействии $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с аминокислотой, а также металлического железа в присутствии HClO_4 образуются координационные соединения состава $[\text{Fe}(\text{Glu})_2 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$ где –Glu-глутамин, $\text{X} = \text{Cl}^-$, ClO_4^- . С помощью элементного анализа, ДТА, ИКС, ЯГРС и рентгенофазового анализа установлен состав соединения и способ координации лигандов и молекул воды.

ABSTRACT

Coordination compounds of Fe (III) with glutamine have been synthesized. When $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ interacts with an amino acid, as well as metallic iron in the presence of HClO_4 , coordination compounds of the composition

$[\text{Fe}(\text{Glu})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$ are formed where - Glu is glutamine, $\text{X} = \text{Cl}^-$, ClO_4^- . With the help of elemental analysis, DTA, IRS, NGRS and X-ray phase analysis, the composition of the compound and the method of coordination of the ligand and water molecules were established.

Ключевые слова: комплексные соединения, аминокислота, центральный ион, лиганд, элементный анализ, рентгенофазовый анализ, способ координации.

Keywords: complex compounds, amino acid, central ion, ligand, elemental analysis, X-ray phase analysis, coordination method.

В подавляющем большинстве случаев высокая биологическая активность как металл-иона, так и лигандов проявляется в их координационных соединениях, т.е. в условиях, максимально приближенных к их состоянию в биосистемах организма. Причем, подбирая хелатообразующие лиганды с взаимоотношающимися функциональными группами, можно моделировать и исследовать динамические центры металлсодержащих биосистем организма, так как многие биохимические процессы, в которых участвует металл-ионы, протекают в условиях непрерывного изменения их окружения [1].

Известно, что интерес к микроэлементам в биологии значительно возрос после того, как стала очевидной их связь с самыми различными сторонами обмена и функциями живых организмов. Получили развитие исследования по выяснению механизма действия микроэлементов в фотосинтезе ионов железа, меди, марганца [1,2]. Широко применяются соединения микроэлементов в сельском хозяйстве [3].

Задача настоящего исследования состояла в синтезе новых координационных соединений железа с биоактивным азотсодержащим лигандом, в изучении их свойств, выяснении способа координации лиганда во вновь синтезированных координационных соединениях.

Экспериментальная часть

Химический анализ соединений на содержание в них металла, углерода, водорода и азота проводили прибором Carlo Erba [4].

ИК-спектры записаны на спектрофотометре IR Tracer-100, образцы готовили в виде таблеток KBr.

Термический анализ координационных соединений проводили в воздушной среде на дериватографе LabsysEVO, скорость нагревания печи 10 град/мин, навеска образца - 150 мг.

Мёссбауэровские спектры ^{57}Fe снимались на промышленном спектрометре ЯГРС-4М в сочетании с анализатором импульсов АН-1024 при температуре жидкого азота и комнатной, с источником Co^{57} в палладии. Образцы для снятия спектров готовились в виде таблеток путем прессования порошков соответствующих материалов с порошкообразным полиэтиленом. Поверхностная плотность поглотителей по железу-Fe составляла 2,5 мг/см². Изомерные сдвиги проводились относительно стандартного поглотителя α -Fe.

При синтезе координационных соединений в качестве исходных компонентов использованы металлическое железо (восстановленное), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки х.ч., КОН марки ч.д.а. «Хемарол», HClO_4 марки х.ч. и L-глутамин марки ч.д.а. «Reanal».

Синтез соединения $[\text{Fe}(\text{Glu})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. К водному раствору 0,015 моль (2,154 г) L-глутамин добавляли 0,015 моль ($\rho = 1,420 \text{ г/мл}$) КОН (до pH=9). Затем к этой реакционной смеси, при перемешивании на магнитной мешалке, добавляли 0,005 моль ($c = 0,95 \text{ н}$, pH=1) FeCl_3 . При этом образуется раствор красно-бурого цвета, а pH раствора становится равным 3,15. Раствор выпаривался на водяной бане до образования пленки над раствором. При охлаждении раствора выделяется соединение темно-бурого цвета. Образующееся соединение было отфильтровано и высушено в эксикаторе над серной кислотой. Выход продукта от теоретического составил - 97,9%. Некоторые физико-химические характеристики полученных соединений приведены в таблице 1. Полученное соединение хорошо растворяется в воде, слабо растворяется в ДМФА и не растворяется в других органических растворителях.

Таблица 1.

Результаты элементного анализа и некоторые физические свойства полученных соединений

Соединения	Мол. вес соединения, г/моль	Найдено, %				Вычислено, %				Тпл. °C	λ ом ⁻¹ , см ²
		C	H	N	Fe	C	H	N	Fe		
$[\text{Fe}(\text{Glu})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	436	27,45	5,98	12,83	12,39	27,42	5,94	12,80	12,80	167	120
$[\text{Fe}_n(\text{Glu})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	490	24,02	5,29	11,37	11,43	23,92	5,18	11,17	11,17	83	119

Синтез соединения $[\text{Fe}_n(\text{Glu})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 0,21 моль (1,15 г) металлического (восстановленного) железа растворяли в 4,7 мл ($\rho=1,50$ г/мл; $C=0,04$ моль) хлорной кислоты. К раствору добавляли с перемешиванием 0,04 моль (5,84 г) L-глутамина и реакцию продолжали в течение 30 мин. Затем постепенно прибавляли 3,76 мл ($\rho=1,42$ г/мл) КОН, при этом образовались белые кристаллы перхлората калия, которые были отфильтрованы от маточного раствора. Раствор бурого цвета ($\text{pH}=5$) выпаривали на водяной бане до образования пленки над её поверхностью. После охлаждения до комнатной температуры образовалось вязкое вещество, которое несколько раз промывали спиртом и образовавшееся кристаллическое вещество высушивали в эксикаторе

над серной кислотой. Выход продукта от теоретического составил - 89,5%. Некоторые физико – химические характеристики полученных соединений приведены в таблице 1.

Результаты и обсуждение

Из результатов химического анализа и молярной электропроводности растворов можно вывести брутто-формулу комплексных соединений в виде $[\text{Fe}(\text{Glu})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{X}$ (где Glu – анион глутамина $\text{NH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$, $\text{X}=\text{Cl}^-, \text{ClO}_4^-$), что подтверждается данными термического анализа. На рис. 1 изображены дериватограммы исходных и полученных соединений.

Рисунок 1. Дериватограммы глутамина и его комплексных соединений (1- ТГ, 2 –ДТГ, 3-ДТА, 4-Т) а) глутамин, б) $\text{Fe}(\text{Glu})_2\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, в) $\text{Fe}(\text{Glu})_2\text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

При температуре 180-200°C в дериватограмме глютаминовой кислоты (рис. 1а)) наблюдается экзотермический эффект, обусловленный тем, что в процессе разложения от аминокислоты удаляется одна молекула воды, подвергая лиганды циклизации [5]. Дальнейшее нагревание аминокислоты до 300°C протекает с

экзотермическим эффектом, при этом удаляется молекула мочевины с последующим разрушением циклического соединения. В дериватограмме наблюдаются экзотермические эффекты при температуре 500°C (удаление CO₂) и 600°C (полное разложение лиганда) (таблица 2). Таким образом, разложение глютамина на воздухе можно представить следующей схемой:

Дериватограммы кристаллогидратов координационных соединений глютамина с железом близки между собой и имеют сложный характер. Разложение

соединений на воздухе протекает ступенчато и сопровождается рядом экзотермических эффектов.

Таблица 2.

Результаты термического анализа L-глютамина и его комплексов

Температура, °C	Потеря веса, %	Потеря веса, в г	Термоэффект	Фазовые превращения соединений*
L-глютамин (M=146)				
180-200	14,55	21,24	Эндо-	NHCOCH ₂ CH ₂ CHNH ₂ -CO
350	54,54	79,64	Эндо-	CHCCOCH ₃
500	72,73	106,19	Экзо-	CHCCH ₃
600	100	146	Эндо-	CO ₂ ↑+H ₂ O
Комплекс [Fe(Glu) ₂ ·2H ₂ O]·Cl·H ₂ O (M=436)				
100	3,67	15,85	Экзо-	[Fe(Glu) ₂ ·2H ₂ O]·Cl
200	14,55	63,42	Экзо-	[Fe(Glu) ₂ ·2H ₂ O]
300	41,82	182,33	Экзо-	FeCl·CHCCOCH ₃
500	87,27	380,51	Экзо-	FeO ₂ Cl
Комплекс [Fe(Glu) ₂ ·2H ₂ O]·ClO ₄ ·H ₂ O (M=490)				
100	2,29	11,2	Экзо-	[Fe(Glu) ₂ ·2H ₂ O]·ClO ₄
150	58,89	258,62	Экзо-	FeGlu
300	70,43	345,10	Экзо-	FeO·CHCCOCH ₃
500	84,57	414,39	Экзо-	Fe ₂ O ₃

*-брутто формулы выделяющихся частей веществ.

В соединении [Fe(Glu)₂·2H₂O]·ClO₄·H₂O (рис. 2) при температуре 60-100°C наблюдается удаление внешнесферной молекулы воды [6]. Дальнейшее нагревание комплекса на воздухе приводит к разложению органической части веществ и наблюдается резкая потеря веса с заметным экзотермическим эффектом при 150°C. Потеря массы в комплексе составляет 58,29%. Такое явление можно объяснить тем,

что перхлораты металлов неустойчивы и иногда взрываются, поэтому в дериватограмме наблюдается резкое уменьшение массы соединения. При 350°C из комплекса удаляются молекулы мочевины с разложением лигандов и, частично, образуется оксид железа (III). Полное разложение соединения происходит при температуре 500°C. Схему разложения комплекса можно представить в виде следующей схемы:

Термическое разложение комплекса [Fe(Glu)₂·2H₂O]·ClO₄·H₂O (рис.1) начинается при температуре 100°C с удалением молекулы воды [6]. При 150-200°C удаляются две координационно-связанные молекулы воды. Дальнейшее нагревание соединения протекает с разложением координированного к центральному атому лиганда. Сначала при

300°C отщепляются две молекулы мочевины, а затем при 500°C происходит полное разложение комплекса с превращением до FeOCl. Таким образом, в результате исследования схему термического разложения комплекса [Fe(Glu)₂·2H₂O]·Cl·H₂O, можно представить в следующем виде

Сопоставление процессов термического разложения исследованных соединений глутамина и его комплексов с железом показывает, что наблюдаемые различия при температурах до 500°C определяются разрушением и выгоранием органической части комплексов, тогда как, при более высоких температурах происходит образование отличающихся продуктов термолитиза.

Индивидуальность соединений была охарактеризована методом рентгенофазового анализа. Интенсивность линий на рентгенограмме оценивалась визуально по 10-бальной системе [7]. На основании полученных данных, были составлены таблицы межплоскостных расстояний с использованием литературных данных (таблица 3) [8,9].

Таблица 3.

Интенсивность (I) и межплоскостные расстояния ($d, \text{\AA}$) на рентгенограммах исходных веществ и комплексов

L-Glu		FeCl ₃		[Fe(Glu) ₂ ·2H ₂ O]·Cl·H ₂ O		Fe		[Fe _n (Glu) ₂ ·2H ₂ O]·ClO ₄ ·H ₂ O	
I	D	I	D	I	d	I	d	I	D
5	8,84	2	6,62	3	8,58	1	4,06	4	14,03
10	8,04	50	6,48	2	7,63	2	3,18	2	11,69
5	7,00	30	6,08	4	6,92	7	2,24	4	7,63
5	4,86	101	5,88	3	6,06	10	2,03	4	7,25
9,0	4,18	3	4,38	5	5,84	1	1,75	20	6,83
10	4,01	2	3,99	5	5,40	1	1,60	6	6,56
5	3,92	3	3,56	10	4,07			26	5,78
10	3,79	3	3,29	9	4,90			9	5,22
10	3,59	4	3,15	10	4,73			7	5,00
10	3,49	8	2,92	10	4,54			11	4,75
6	3,34	2	2,78	5	4,24			13	4,51
4	3,29	5	2,57	10	3,89			5	4,34
6	3,14	6	2,44	8	3,85			25	4,32
5	3,04	3	2,24	10	3,65			14	3,97
10	2,97			7	3,46			32	3,85

Сопоставляя рентгенограммы L-глутамина, металлического железа и его соли, а также их комплексов можно заключить, что интенсивности, межплоскостные расстояния, характеризующие структуры полученных соединений, совершенно иные, чем у исходных компонентов, каждое из полученных

соединений имеет характерную рентгенограмму и свою собственную кристаллическую решетку (рис. 2), что соответствует их различной структуре и подтверждает индивидуальность выделенных новых металло производных L-глутамина.

Рисунок 2. Рентгенограммы комплексных соединений железа с глутамином

Предположения о строении полученных комплексов, основанные на анализе ИК спектров аминокислоты показывает, что они в кристаллическом состоянии существуют в виде биполярных (цвиттер) ионов [10,11]. В спектре аминокислоты имеются полосы поглощения при 1600 см^{-1} и 1500 см^{-1} относящиеся к асимметричному колебанию ионизированной $\gamma_{\text{ас}}(-\text{COO}^-)$ группы. Полосы поглощения при 1610 см^{-1} и 1660 см^{-1} относятся к асимметричным колебаниям $\gamma_{\text{ас}}(\text{NH}_3^+)$ группы. В отличие от других аминокислот в спектре L-глутаминна появляется полоса поглощения при 3400 см^{-1} относящаяся к $\gamma_{\text{ас}}(\text{NH}_2)$ группе, и полоса поглощения при $3130\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ соответствующая валентному колебанию $\delta(\text{NH}_3^+)$ группы [12–15].

В ИК спектре поглощения соединения $[\text{Fe}(\text{Glu})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеются изменения в области $1590\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ [ионизированная $\gamma(-\text{COO}^-)$ -группа] и в области 1670 см^{-1} , характерные для координированных $\gamma(\text{NH}_2)$ -групп. А также имеются широкие малоинтенсивные полосы поглощения при $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, относящиеся к неионизированной NH_2 -группе и кристаллизационной молекуле воды [11].

Аналогичный характер имеет ИК спектр комплекса $[\text{Fe}(\text{Glu})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. При 3400 см^{-1} обнаруживаются интенсивные полосы поглощения, которые относятся к типичным валентным колебаниям NH_2 -группы. Наблюдаются полосы поглощения при $1600\text{--}1590\text{ см}^{-1}$, что свидетельствуют о наличии ионизированной карбоксильной группы, связанной с металлом. Полосы поглощения при 1690 см^{-1} относятся к асимметричным колебаниям координированной NH_2 -группы.

На основании данных ИК спектров L-глутаминна и его соединений можно заключить, что лиганд координирован к металлу атомом кислорода -карбоксильной группы и атомом азота аминогруппы аминокислоты.

Мёссбауэровские спектры исследованных комплексов состоят из дублета и имеют довольно большую величину эффекта (рис. 3). Величины изомерного сдвига и квадрупольного расщепления спектров равны для $[\text{Fe}(\text{Glu})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\delta = 0,27 \pm 0,02\text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ и $\Delta = 0,92 \pm 0,04$, а для $[\text{Fe}(\text{Glu})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\delta = 0,22 \pm 0,02\text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ и $\Delta = 0,63 \pm 0,04\text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$. Параметры спектров характерны для высокоспинового иона $\text{Fe}^{+3} t_{2g}^3 e_g^2$, локальное окружение которого является искаженным октаэдром [16].

Рисунок 3. Мёссбауэровские спектры комплексных соединений: а- $\text{Fe}(\text{Glu})_2\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; б- $\text{Fe}(\text{Glu})_2\text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Исходя из результатов, вышеприведенных данных, можно представить строение комплексов следующим образом:

Список литературы:

1. Чернавина И.А. Физиология и биохимия микроэлементов. – М.: “Высшая школа”. – 1970. – 312 с.
2. Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии // XII Международной конференции. – Барнаул. – 2015.
3. Абдурахмонова З.Г. Влияние комплексонов железа и цинка на физиолого-биохимические параметры хлопчатника. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Душанбе. – 2002.
4. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – Л.: “Химия”. – 2010. – 224 с.
5. Алиев Т.Б. Термический анализ аминокислотных комплексов железа // Актуальные проблемы аналитической химии. II Республиканской научно-практической конференции. – Термиз. – 2008.
6. Кукушкин Ю.Н., Ходжаев О.Ф., Будаев В.Ф., Парпиев Н.А. Термолиз координационных соединений. – Ташкент: «ФАН». – 1986. – 312 с.
7. Толкачев С.С. Таблицы межплоскостных расстояний. – Л.: “Химия”. – 2012. – 132 с.
8. Курасова М.Н. Синтез и исследование комплексных соединений палладия (II), иридия (IV) с аминокислотами и пуриновыми основаниями // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Москва. – 2008.
9. Чиканова Е.С., Голованова О.А. Нуклеация и рост кристаллитов из модельного раствора жидкости полости рта в присутствии аминокислот // “Кристаллография”. – 2019. – Т.64. – №1. – С. 144–151.
10. Беллами Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. – М.: “Мир”. – 1971. – 318 с.
11. Накамато К. Инфракрасные спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: “Мир”. – 1991. – 206 с.
12. Умаров Б.Б., Хусенов К.Ш., Ишанходжаева М.М., Парпиев Н.А., Талипов С.А., Ибрагимов Б.Т. Синтез и кристаллическая структура продукта смешанной конденсации с 2-амино-5-этил-1,3,4-тиадиазола с салициловым альдегидом и ацетилацетоном // “Журнал органической химии”. – Санкт-Петербург. – 1999. – Т.35. – №4. – С. 624–627.
13. Ishankhodzhaeva M.M., Khusenov K.Sh., Umarov B.B., Parpiev N.A., Aleksandrov G.G. Crystal structure of a complex of Zinc iodide with 2-amino-1,3,4-thiadiazole // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – Moscow. – 1998. – V.43. – №11. – С.1709–1711.
14. Хусенов К.Ш. Комплексные соединения некоторых 3d-металлов с производными 1,3,4-тиадиазолов и салицилальдиминов // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Ташкент. – 1998.
15. Ishankhodzhaeva M.M., Umarov B.B., Khusenov K.Sh., Parpiev N.A. Effect of the nature of acidoligand on the geometric structure of zinc (II)-2-amino-1, 3, 4-thiadiazole complexes // Zhurnal obshchei khimii. – V.68. – №8. – С.1368–1373.
16. Афанасов М.И. Применение мёссбауэрской спектроскопии для исследования реакций, химической связи и локального окружения примесных катионов 5s5p-элементов на границе раздела твердое тело-газ // Автореферат Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук. – Москва. – 2004.

**КООРДИНАЦИОННОЕ СОЕДИНЕНИЕ ТИОСЕМИКАРБАЗОНА
ПАРАОКСИБЕНЗОАЛЬДЕГИДА С МОЛИБДЕНОМ****Гулбаев Яхшилик Ирсалиевич**

канд. хим. наук, доцент,
Джизакский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Джизак
E-mail: ulugbekgulboev94@gmail.com

Каримова Феруза Саттаровна

преподаватель,
Джизакский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Джизак

Муллажонов Зийдабону Сайфулла кизи

студент,
Джизакский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Джизак

**THE COORDINATION COMPOUND OF THIOSEMICARBAZONE
PARAOXYBENZOALDEHYDE WITH MOLYBDENUM****Yakhshilik Gulbayev**

Ph.D. in Chemistry, Associated Professor,
Jizzakh Polytechnic Institute
Republic of Uzbekistan, Jizzakh

Feruza Karimova

Senior Lecturer, Jizzakh Polytechnic Institute,
Republic of Uzbekistan, Jizzakh

Mullajonova Ziyodabonu Sayfulla qizi

Student, Jizzakh Polytechnic Institute,
Republic of Uzbekistan, Jizzakh

АННОТАЦИЯ

Синтезированы координационные соединения тиосемикарбазон параоксисбензоальдегида с молибденом. Установлены состав, индивидуальность, способы координации молекул тиосемикарбазона, параоксисбензоальдегидного фрагмента. Методами ИК-спектроскопии и термического анализа доказаны способы координации органических лигандов, окружение центрального иона и термическое поведение синтезированных соединений. Сравнением межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей тиосемикарбазона, параоксисбензоальдегида и их комплексных соединений состава $[\text{MoO}_2(\text{ТСКпОБА})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показано, что новые координационные соединения отличаются между собой, а также от исходных компонентов, следовательно, соединения имеют индивидуальную кристаллическую решетку.

ABSTRACT

Coordination compounds of thiosemicarbazone paraoxybenzaldehyde with molybdenum have been synthesized. The composition, identity, and methods of coordination of the thiosemicarbazone and paraoxybenzaldehyde fragment molecules are established. The methods of coordination of organic ligands, the environment of the central ion, and the thermal behavior of the synthesized compounds are proved by IR spectroscopy and a thermal analysis. Due to the comparison of interplanar distances and relative intensities of thiosemicarbazone, paraoxybenzaldehyde and their complex compounds of the composition $[\text{MoO}_2(\text{TCKpOBA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, it is shown that new coordination compounds differ from each other, as well as from the original components, therefore, the compounds have an individual crystal lattice.

Ключевые слова: тиосемикарбазоны, параоксисбензоальдегид, координационные соединения с молибденом, получение, исследование физико-химических характеристик.

Keywords: thiosemicarbazone; paraoxybenzaldehyde; coordination compounds with molybdenum; obtaining; study of physical and chemical characteristics.

Введение. В современной координационной химии в разделе химии твердого тела металлокомплексы, содержащие в лигандном окружении разные N,O-донорные центры, занимают особое место. Интерес к ним обусловлен тем, что исследование таких металлокомплексов развивается в связи с их использованием в качестве молекулярных магнетиков, каталитических систем, компонентов оптических регистрирующих сред [1]. Они являются хорошими моделями для изучения проблемы конкурентной координации в химии комплексных соединений благодаря специфическому действию их окружения на стереохимию полиэдров [2, 3].

Среди вышеупомянутых органических соединений особое место занимают производные тиосемикарбозонов, которые содержат фрагменты

Наличие же во фрагменте разнообразных донорных атомов азота, кислорода, серы и радикалов существенно влияет на процесс комплексообразования и в зависимости от электронной структуры металла происходит стабилизация лигандов той или иной таутомерной формы [4].

Известно, что производные семикарбазонов участвуют во многих биологических процессах и, в зависимости от количества применяемой дозы, проявляют стимулирующую и гербицидную активность в семенах низких растений и зерновых культур [5]. С другой стороны, в жизни растений большое значение имеет молибден. Этот элемент играет важную роль при синтезе белка и в обменных процессах соединений азота у растений. Помимо этого, молибден необходим для нормального усвоения атмосферного азота бобовыми культурами. Использование молибдена в сельском хозяйстве вместе с органическими веществами обеспечивает сохранность фосфора в почве на весь период роста растений [6].

Объекты и методы исследования

Для осуществления синтеза тиосемикарбазона параоксibenзальдегида взяли 9,1 г (0,1 моль) тиосемикарбазона и растворили в 50 мл дистиллированной воды и добавили параоксibenзальдегид (12,2 г (0,1 моль) в 50 мл этаноле). Температуру реакционной смеси добавили до 85°C при интенсивном перемешивании. Через 3 часа выпал осадок белого цвета, который промыли горячей водой и сушили при комнатной температуре. Выход продукта составил 86% [7].

Для синтеза новых координационных соединений состава $[\text{MoO}_2(\text{TCKпОБА})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нами взято 2,41 г (0,01 моль) натрия молибдата, который растворили в 50 мл дистиллированной воды. Затем к 50 мл дистиллированной воды добавили 2,90 г (0,01 моль) тиосемикарбазона п-оксibenзальдегида. Смешали оба раствора, нагрели до 80-85°C при интенсивном перемешивании. Через 20 мин раствор стал мутным, зелено-голубого цвета с pH=8. Добавляя по капля концентрированную HCl, pH раствора довели до нейтральной, после чего цвет раствора стал коричневым. Осадок промыли и сушили при комнатной температуре. Выход продукта составил 89% от теоретического [8].

Анализ синтезированных соединений на содержание молибдена проводили согласно [4]. Азот определяли по методу Дюма [2], углерод и водород сжиганием в токе кислорода. Результаты элементного анализа координационных соединений диоксокомплекса молибдена (VI) с тиосемикарбазонам приведены в *таблице 1*. Для установления индивидуальности синтезированных соединений снимали рентгенограммы на установке ДРОН-2,0 с Cu-антикатодом [11]. ИК-спектры поглощения записывали в области 400-4000 см^{-1} на спектрометре AVATAR-360 фирмы "Nicolet". Термический анализ проводили на дериватографе системы F.Paulik- J.Paulik-L.Erdey [5] со скоростью 9 град.мин, и навеской 0,1 гр. при чувствительности гальванометров Т-900, ТГ-200, ДТА, ДТГ-1/10. Запись осуществляли при атмосферных условиях. Держателем служил платиновый тигель диаметром 10 мм без крышки. В качестве эталона использовали Al_2O_3 [9].

Таблица 1.

Результаты элементного анализа комплексных соединений диоксокомплекса молибдена (VI) с тиосемикарбазонам

Соединение	Содержание элементов, %									
	Ме, %		С, %		Н, %		N, %		S, %	
	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено
$[\text{MoO}_2(\text{TCKBA}) \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	26.44	25.13	32.68	34.85	2.98	3.69	12.42	11.08	9.11	8.44
$[\text{MoO}_2(\text{TCKпОБА})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19.17	19.43	39.06	39.41	4.81	3.50	17.51	17.91	5.45	6.54

Результаты и их обсуждение

Сравнение межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей, диоксокомплекса Mo(VI), тиосемикарбазона, п-оксибензальдегида и

их координационных соединений показало, что последние отличаются между собой, а также от исходных компонентов, следовательно, эти соединения имеют индивидуальную кристаллическую решетку (Рис.1, 2).

Рисунок 1. Рентгенограмма молекулы тиосемикарбазона параоксибензальдегид

Рисунок 2. Рентгенограмма молекулы тиосемикарбазона параоксибензальдегид с молибденом

Анализ ИК спектров поглощения полученных производных тиосемикарбазонов (Рис.3,4) показал, что в высокочастотной области спектра проявляются частоты, характерные для валентных колебаний связей OH, NH, N⁺H₂, молекул воды, первичных и вторичных аминных групп [10]. Частоты связей C=N и C=O проявляются в области 1640-1670 см⁻¹. Полосы, характерные для сульфатного дианиона обнаружены

при 1150, 970 и 620-630 см⁻¹. Частоты в области, 1440-1465 см⁻¹ обусловлены колебаниями ароматического кольца. Полосы валентных колебаний связей C-H замещенного бензольного кольца, плоских и неплоских деформационных колебаний связей C-H ароматического кольца наблюдаются, соответственно, при 710-800 см⁻¹.

Рисунок 3. ИК-спектры поглощения молекулы тиосемикарбазона бензальдегида

Рисунок 4. ИК-спектры поглощения молекулы $[MoO_2(TSCBA) \cdot H_2O] \cdot H_2O$

В процессе комплексообразования в молекулах семикарбазонов происходят перегруппировки тиогидразидной части лигандов, т.е. с приближением катиона комплексообразователя разрываются π -связи группы $C=S$ и одновременного протон вторичной аминной группы мигрирует к атому серы и замещается ионом молибдена. В ИК-спектрах диоксокомплексов из-за сложения спектров весьма трудно точно определить изменения характеристических частот, координированных лигандов. Однако, имеются определенные отличия и изменения положение частот, по которым следует предложить образование пятичленного хелатного цикла с участием азометинового атома азота и атома серы. Так, в спектрах большинства комплексов в области $600-700\text{ см}^{-1}$ проявляются новые полосы, отнесенные к валентным колебаниям связи $C-S$.

На дериватограмме ДТА соединения ТСКп-ОБА наблюдаются эндоэффекты при $110; 190; 230; 360$ и экзоэффекты при 390 и 420°C . Первый эндоэффект следует отнести к плавлению. Последующие эндоэффекты характеризуются интенсивным разложением органического лиганда. Последние два экзоэффекта соответствуют окончательному выгоранию продуктов.

Термолиз $Mo(TSCп-ОБА)_2 \cdot 2H_2O$ отмечает эндоэффект при $90; 832$ и экзотермические эффекты при $210; 390; 500; 545^\circ\text{C}$. Первый эффект следует отнести к отщеплению двух молекул воды. Убыль массы по кривой ТГ составляет 6.85% (вычислено 6.95%). Природы других экзотермических эффектов обусловлены интенсивным стадийным разложением комплекса. Общая убыль массы при 600°C составляет 76.0% .

На кривой ДТА комплекса $MoO_2(TSCBA) \cdot 2H_2O$ отмечены эндоэффекты при $87; 130; 280; 305; 615$ и экзоэффекты при $350, 450$ и 535°C . Первый эндоэффект соответствует удалению 1.5 молекулы воды. При этом убыль массы по кривой ТГ составляет 6.55% (вычислено 6.49%). Второй эндоэффект характеризуется обезвоживанием комплекса, убыль массы в интервале температур $120-140^\circ\text{C}$ составляет 2.16% . Природа последующих термоэффектов связано с интенсивным разложением безводного комплекса диоксомолибдена (VI). Характер двух последних экзотермических эффектов обусловлен окислением продуктов термолиза молибденового комплекса. Убыль массы в диапазоне температур $450-520^\circ\text{C}$ составляет около 2% . Общая убыль массы при 600°C составляет 73% .

Рисунок 5. Дериватограмма свободной молекулы ТСКпОБА

Выводы

Предложены условия синтеза тиосемикарбазона п-бензальдегида с молибденом (VI). С помощью рентгенофазового, дериватографического анализов и колебательной спектроскопии, доказаны индивидуальность синтезированных комплексов и способы координации молекул тиосемикарбазида и п-оксибензальдегида с молибденом (VI). Изучена термостабильность синтезированных соединений.

В результате исследования термического поведения соединений установлено, что термические характеристики синтезированных комплексов зависят

от природы лигандов, состава соединений, дентатности ацидолигандов и характера внешнесферных анионов. Кристаллизационные молекулы воды удаляются при низких температурах. Показано что конечными продуктами термолиты являются MoO_2S .

Полученные результаты могут быть использованы для синтеза других органических лигандов и координационных соединений d-металлов, а также могут служить в качестве справочных данных для специалистов, работающих в области координационной химии.

Список литературы:

1. Padlhye S., Kaufmann C.B. Transition metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. // Coord. chem. Revs. -1985. –V.63. –P. 127-160.
2. Николаева Л.Е., Тархова Г.Н., Белов Н.В. Кристаллическая структура координационного соединения никеля с тиосемикарбазоном салицилового альдегида и трифенилфосфином // Кристаллография. -1974. –Т. 19. –Вып.4. - С. 746–753.
3. Парпиев Н.А., Юсупов В.Г., Якимович С.И., Шарипов Х.Т.. Ацилгидрозоны и их комплексы с переходными металлами - Ташкент: Фан, 1988. - С.165-172.
4. Коган В.А., Зеленцов В.В., Ларин Г.М., Луков В.В. Комплексы переходных металлов с гидразонами. - М. Наука, 1990. - С 112-119.
5. Коган В.А., Зеленцов В.В., Луков В.В., Гэрбэлэу Н.В. Комплексы переходных металлов с тиосодержащими производными гидрозинов. 1986 Ташкент. Фан. 31. NII. с. 2844-2853.
6. Petrov K.I., Poloznikova M.E., Sharipov K.T. Kolebatel'nye spektry molibdatov i vol'framatov //Vibrational Spectra of Molybdates and Tungstates), Tashkent: FAN. – 1990. – №. 800. – С. 700-710.
7. Gulbaev J.I., Khudoyarov A.B., Sharipov K.T. Synthesis and crystalline structure of thiosemicarbazones and o-oxyacetophenon // Tashkent: Uzbekskii khimicheskii zhurnal. – 1997. – Т. 3. – С. 43-44.
8. Gulbaev J.I., Azizov T.A., Khudoyarov A.B. Crystal and molecular structure of uranium dioxocomplex with benzoyl hydezone of salicylic aldehyde // Tashkent: Uzbekskii khimicheskii zhurnal. – 1997. – Т. 1. С. 28-31.
9. Khudoyarov A.B., Gulboev N.I., Sharipov K.T. Synthesis and crystal structure of $[\text{MoO}_4]^{2-}$ (2-OC~6H~4CH(CH~3)NNCOC~6H~5)(CH~3)~2SO // Tashkent: Uzbekskii khimicheskii zhurnal. – 1997. – Т. 5. – С. 3-6.
10. Гулбаев Я.И., Худояров А.Б., Шарипов Х.Т. Синтез и кристаллическая структура тиосемикарбазона о-оксиацетофенона //Узбекский химический журнал. – 1997. – Т. 3. – С. 22-26.
11. Гулбаев Я.И., Рашидова Н.Т. Рентгенограмма молекулы семикарбазона параоксибензо альдегида с молибденом // Science and Education. – 2020. – Т. 1. – №. 2.

ПОЛУЧЕНИЕ И СОСТАВ КОМПЛЕКСОВ СУЛЬФАТА МЕДИ (II) С КОЛЛАГЕНОМ**Садикова Дилдора Бахрамжановна**

докторант, кафедра химии,
Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: dilya198825@mail.ru

Рафиков Адхам Салимович

д-р хим. наук, профессор, кафедра химии,
Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: asrafikov@mail.ru

Абдусаматова Дилфуза Озотовна

канд. хим. наук, доцент, кафедра химии,
Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: dilfuza8889@mail.com

Кадирова Наргис Рустамовна

ассистент кафедра химии,
Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: kadirova-nargis@mail.ru

**ACQUISITION AND COMPOSITION OF SULFATE-MEDIATED COMPLEXES (II)
WITH COLLAGEN****Dildora Sadikova**

Doctoral student, Department of Chemistry, TITLI,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Adham Rafikov

Doctor of chemical sciences, professor, department chemistry, TITLI,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Dilfuza Abdusamatova

Candidate of chemical sciences, associate professor, department chemistry, TITLI,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Kadirova Nargis

Assistant at the Department of Chemistry, TITLP,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Получены комплексные соединения сульфата меди (II) с коллагеном при разных соотношениях раствора медного купороса и раствора коллагена. С увеличением содержания соли в исходной смеси возрастает выход продукта реакции. Реакция комплексообразования, состав, строение и структура комплекса исследованы методами ИК спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Установлено образование комплексного соединения за счет координационного взаимодействия Cu^{2+} с атомом азота и кислорода коллагена и кислорода воды. В широком диапазоне исходных соотношений веществ состав комплексного соединения изменяется не значительно. При избытке соли почти весь коллаген связывается в комплекс и образуется монокристалл ромбической формы.

ABSTRACT

Complex compounds of copper (II) sulfate with collagen were obtained at different ratios of copper sulfate solution and collagen solution. With an increase in the salt content in the initial mixture, the yield of the reaction product increases.

The complexation reaction, composition, structure and structure of the complex were investigated by IR spectroscopy and scanning electron microscopy. The formation of a complex compound was established due to the coordination interaction of Cu^{2+} with the nitrogen and oxygen atom of collagen and oxygen of water. In a wide range of initial ratios of substances, the composition of the complex compound does not change significantly. With an excess of salt, almost the weight of the collagen binds into a complex and a rhombic single crystal is formed.

Ключевые слова: мед, коллаген, комплекс, состав, краситель.

Keywords: copper, collagen, complex, composition, dye.

Введение

В последние десятилетия коллагеновым биоматериалам уделяется особое внимание благодаря своим превосходным свойствам, таким как низкая иммуногенность, биоразлагаемость, биосовместимость, гидрофильность, простота обработки и т. д. [1]. Однако коллаген также имеет некоторые не удовлетворительные физические и химические свойства (механическая прочность, термостабильность, устойчивость к ферменту и т. д.). Следовательно, необходима модификация коллагена в процессе получения различных материалов. Металлосодержащие полимерные комплексы повсеместно распространены в биологических системах, а их уникальные структуры обеспечивают разнообразные биологические свойства [2]. Сочетание нескольких компонентов или иерархий из естественного источника с помощью простого метода может выступать в качестве предшественника при разработке и применении материалов. Получена биосистема металлоорганических соединений на основе коллагеновой волокнистой матрицы с комплексом хрома (III) [3]. Полученный комплекс сохраняет внутреннюю конформацию коллагена и морфологию его волокон в коже, показал улучшенную водонепроницаемость и воздухопроницаемость. Выявление взаимосвязи между структурой и объединенными свойствами комплекса способствует прогрессу интеллектуальных белковых материалов.

Ионы металлов влияют на термостабильность белков, увеличивая или уменьшая их устойчивость к разворачиванию [4]. Взаимодействие между ионами металлов и пептидами вызвало интерес из-за важной роли ионов металлов во многих биологических процессах и потенциального применения в различных областях. Конформационные изменения пептидов зависят от характера связывания с ионами металлов [5]. Медь участвует в нескольких биологических процессах, образуя комплексы с белковыми веществами [6]. Координационный комплекс медно-биоактивных каркасов использовали в качестве носителя двух противораковых агентов [7]. Коллагеновые мембраны в сочетании с комплексами золота и нуклеиновых кислот служат материалами для восстановления роговицы, могут быстро восстанавливать роговицу и эффективно ингибировать образование рубцов [8]. Образование комплексов белков с ионами металлов способствует их кристаллизации, причем успехи в макромолекулярной кристаллизации быстро умножались в последние годы благодаря появлению практичных, простых в использовании комплексов для скрининга и применению лабораторной робототехники [9].

Таким образом, очень большое значение в различных сферах, особенно в медицине, приобретают комплексные соединения гетероатомсодержащих полимеров, в том числе белков. Коллагеновые материалы находят применение и в текстильной промышленности. Известно формование волокон из коллагена [10], использование его в тканевой инженерии [11] как каркас для наночастиц [12]. Пористые углеродные волокна с диаметром в диапазоне от 30 до 50 мкм были получены путем мокрого формования коллагеновых материалов [13]. Раствор коллагена используется также для шликтования [14] и огнезащитной обработки хлопковой пряжи перед ткачеством [15], в составе композиции для придания формоустойчивости [16] и огнестойкости [17] материалу. Не достаточное внимание уделяется возможности использования металлокомплексов коллагена в качестве красителей для текстильных материалов. Стабильные во времени комплексы коллагена с ионами металлов являются своеобразными цветными веществами.

Целью данной работы является синтез, определение состава и микроструктуры комплексов сульфата меди (II) с коллагеном для применения в качестве красителя текстильного материала.

Экспериментальная часть

Получение раствора коллагена. Очищенные от шерсти отходы сырой кожи крупного рогатого скота разрезали на куски размерами 3-4 мм и помещали в емкость. В емкость наливали 2%-ный раствор гидроксида натрия. На 100 массовых частей раствора внесли 60-80 массовых частей кусочков шкуры, которые набухают в растворе щелочи в течение 12-24 часов. Затем раствор перемешивали до образования однородной массы, подогревая при необходимости, до температуры 50°C. Образованную смесь пропустили через сито размерами ячеек 0,05-0,1 мм. В полученный раствор добавляли уксусную кислоту с целью нейтрализации до $pH=7\pm 0,2$. После нейтрализации раствор становится прозрачным, т.е. образуется вязкий (коллоидный) раствор полимера.

С целью удаления ионов и низкомолекулярных веществ из раствора произвели *диализ раствора* коллагена с помощью диализного мешочка, изготовленного из лошадиной кишки. Время и полноту диализа контролировали по удельной электропроводности раствора. В исследованиях использовали раствор коллагена после 24 часов диализа, электропроводность этого раствора $46 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $pH=6,8$, массовая доля коллагена 6%.

Синтез комплексов CuSO_4 . Для синтеза комплексов 14,4%-ный раствор CuSO_4 (плотность 1,16 г/мл) и 6%-ный раствор коллагена (плотность 1,02 г/мл) смешивали при разных массовых соотношениях. В течение суток не прореагировавшая часть выпадает в осадок, которую отделили фильтрованием. При испарении фильтрата образуются кристаллы комплекса CuSO_4 с коллагеном. Комплексные соли высушили при температуре 60°C до постоянной массы.

Показатель pH растворов определили с помощью автоматического титратора «EasyPlus™ Titration».

Массовую долю веществ в растворе определили по массе сухого остатка.

Плотность растворов определили пикнометрическим методом.

ИК-спектры комплексов снимали на ИК-Фурье спектрофотометре марки Nicolet iS50 (Thermo Scientific, USA) с приставкой внутреннего отражения и микроскопом Continuum.

Исследование **микроструктуры комплексов** проведено на сканирующем электронном микроскопе (EVO/LS10) на проходящих лучах (SEM-EDX) в

комплекте с Системой микроанализа и Напылительной установкой. Для каждого образца сканированы не менее трех участков и вычислены средние значения массовой доли обнаруженных элементов.

Результаты и обсуждение

Для проведения химических реакций, в том числе для синтеза комплекса ионов металла с белковыми макромолекулами, следует освободить раствор коллагена от электролитов. С этой целью мы проводили диализ раствора коллагена, сменяя воду в диализаторе каждые два часа. Синтез комплексных соединений при разных соотношениях соли меди и коллагена позволил предварительно оценить их состав. При определении количества аминокислотных звеньев коллагена в молях, средняя молекулярная масса одного звена рассчитана как сумма произведений молекулярной массы одного звена на его массовую долю. В таблице 1 приведена зависимость выхода комплексного соединения от соотношения компонентов.

Таблица 1.

Исходные соотношения компонентов и выход комплексного соединения

CuSO_4			Коллаген			Комплекс	
раствор, г	г	Моль	раствор, г	г	моль	г	%
8	1.152	0.0072	2	0.12	0.0015	1.5227	119.7
6	0.864	0.0054	4	0.24	0.0030	1.2399	112.3
4	0.576	0.0036	6	0.36	0.0045	0.9106	97.3
2	0.288	0.0018	8	0.48	0.006	0.6669	86.6
1	0.144	0.0009	9	0.54	0.0068	0.5167	75.5

Как видно из данных таблицы 1, с увеличением массовой доли CuSO_4 возрастает выход комплекса. Причем, при массовом соотношении растворов CuSO_4 : коллаген = 8:2 и 6:4, масса комплекса больше, чем сумма масс соли и коллагена. Это свидетельствует о том, что некоторая часть воды связывается в комплекс посредством координационной связи.

Для установления механизма реакции комплексообразования проведены ИК спектроскопические исследования с Фурье преобразованием. Были анализированы Фурье-ИК-спектры CuSO_4 (рис. 1), коллагена (рис. 2) и комплексов, полученных при разных исходных соотношениях компонентов (рис. 3, 4).

Рисунок 1. Фурье-ИК-спектр CuSO_4

Рисунок 2. Фурье-ИК спектр коллагена

В ИК-спектрах CuSO_4 наблюдаются полосы поглощения при 1063 см^{-1} , отнесенная к иону SO_4^{2-} . Слабые полосы поглощений при 1669 , 865 , 605 - 429 см^{-1} , видимо, относятся к колебаниям связей $\text{S}=\text{O}$, $\text{O}=\text{S}=\text{O}$. Полоса поглощения при 3112 см^{-1} относится к валентным колебаниям связей ассоциированных молекул воды.

В Фурье-ИК-спектре коллагена обнаружены полосы поглощений валентных колебаний ассоциированных NH и OH групп в области 3274 см^{-1} , валентных

колебаний $\nu_{\text{N-H}}$ пептидной группы при 3068 см^{-1} , валентных колебаний $\nu_{\text{C=O}}$ при 1633 см^{-1} (полоса амид I), деформационных колебаний NH при 1528 см^{-1} (полоса амид II) и при 1394 см^{-1} (полоса амид III). Полосы поглощений при 1233 - 1202 см^{-1} относятся к $\delta_{\text{NH}} + \nu_{\text{CN}}$. Полосы поглощений при 1163 - 921 см^{-1} относятся к колебаниям C-O связей. Валентные колебания C-H связей проявляют полосу поглощения при 2937 см^{-1} , деформационные колебания этих связей при 1448 см^{-1} .

В ИК-спектрах комплексных соединений CuSO_4 с коллагеном сохраняются полосы поглощений исходных веществ, но изменяется волновое число максимумов оптической плотности, и появляются новые сигналы. В спектрах комплексных соединений существенные изменения наблюдаются в области частот $1600\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, которые связаны с валентными и деформационными колебаниями связей пептидной, гидроксильной группы коллагена, сульфат иона соли. В спектрах всех комплексов имеется полоса колебаний сульфат иона, максимум которой незначительно смещается в высокочастотную область (1066 см^{-1}).

Полоса поглощения валентных колебаний ассоциированных NH и OH групп коллагена в области 3274 см^{-1} , в комплексах смещается в низкочастотную область. Причем степень смещения возрастает с увеличением молярной доли CuSO_4 в исходной смеси (таблица 2). Наблюдаемые изменения в Фурье-ИК спектрах комплексных соединений свидетельствуют об участии в координационном взаимодействии ионов меди, атомов кислорода и азота коллагена, кислорода воды.

Рисунок 3. Фурье-ИК спектр комплекса, синтезированный при исходном массовом соотношении растворов CuSO_4 : коллаген = 4 : 6

Рисунок 4. Фурье-ИК спектр комплекса, синтезированный при исходном массовом соотношении растворов CuSO_4 : коллаген = 6 : 4

Таблица 2.

**Зависимость степени смещения полосы поглощения валентных колебаний NH и OH групп
в комплексах от исходного соотношения компонентов**

Коллаген, волновое число, см ⁻¹	CuSO ₄ , волно- вое число, см ⁻¹	Комплекс		
		Коллаген, моль	CuSO ₄ , моль	Волновое число, см ⁻¹
3274	3112	0.0068	0.0009	3264
		0.0060	0.0018	3183
		0.0045	0.0036	3165
		0.0030	0.0054	3120
		0.0015	0.0072	3116

Следует отметить, что полоса поглощения NH и OH групп всех комплексов наблюдается в виде широкого моно сигнала. Это свидетельствует об упорядоченной ассоциации этих групп с ионами меди. Увеличение степени смещения этих полос от полосы

коллагена к полосе CuSO₄ показывает о возрастании числа координированных ионов меди с увеличением количества соли.

Таблица 3.

Элементный состав комплексов CuSO₄-коллаген

Элемент	Массовая доля элемента (%) при исходном соотношении CuSO ₄ :коллаген (моль:моль)				
	0.0009:0.0068	0.0018:0.0060	0.0036:0.0045	0.0054:0.0030	0.0072:0.0015
C	39.72	38.78	33.75	18.91	14.58
N	14.87	14.14	11.63	6.34	4.34
O	33.1	34.33	37.33	42.86	43.62
S	2.6	2.85	3.4	5.33	6.45
Cu	9.12	9.9	13.89	26.56	31.01
Na	0.59	0.16			

Результаты элементного анализа по данным сканирующей электронной микроскопии позволили дополнить сведения о составе комплексного соединения. В таблице 3 приведены средние массовые доли элементов в составе комплексных соединений, синтезированных при разных исходных количествах компонентов.

Исходя из аминокислотного состава коллагена, в его макромолекуле на 1 атом азота приходится примерно 2,85 атомов углерода и 1,09 атомов кислорода. В комплексах CuSO₄: коллаген с увеличением количества соли увеличивается количество координированных ионов меди в комплексе. Факт того, что в составе комплекса содержится сера, свидетельствует о том, что сульфат-ионы связаны с комплексным ионом посредством ионных связей. При этом число атомов серы и кислорода не соответствует их числу в сульфате меди (II): серы – меньше, а кислорода – больше. Причем, кислорода больше, даже с вычетом кислорода самого коллагена. Это еще раз говорит о том, что в координации с ионами меди участвуют молекулы воды, особенно при избыточном содержании сульфата меди (II) в исходной смеси.

В комплексах на один ион меди (II) приходится 0.4-0.6 атомов серы и 5.0-6.7 атомов кислорода (в сульфате меди (II) на один ион меди приходится один атом серы и четыре атома кислорода). Тогда только половина от начального количества сульфат ионов оказывается в сфере анионов комплекса. Остальное количество анионов, видимо, составляют

гидроксо- или карбокси-ионы, которые образуются в результате частичного гидролиза коллагена при его выделении из шкуры. С учетом кислорода коллагена и сульфат иона на каждый ион меди остается 2-3 атома кислорода, значить 2-3 молекулы воды. Если предположить по аналогии с медным купоросом, одна молекула воды находится во внешней сфере комплекса, то 1-2 молекулы воды связаны с медью в качестве лигандов. Координационное число меди в комплексе равно четырем, о чем свидетельствует геометрическая форма кристаллов комплекса. В качестве остальных 2-3 лигандов комплекса выступают атомы азота и кислорода коллагена.

С изменением соотношения количества компонентов в начальной смеси наблюдается незначительное изменение количества атомов углерода. При этом сохраняется общая тенденция: с увеличением количества сульфата меди (II) массовая доля углерода в комплексе существенно уменьшается (от 40 до 15%), но число атомов соответствующего одному атому азота незначительно увеличивается (от 3.1 до 3.9 атомов). Число и характер координационных связей комплексообразователя, т.е. иона меди, не изменяется с изменением исходного соотношения веществ. Однако, с увеличением количества сульфата меди (II) увеличивается массовая доля ионов меди в комплексе за счет увеличения количества аминокислотных остатков коллагена, участвующих в комплексообразовании. В целом, состав и микроструктура комплекса «полимер-металл» изменяется, что приводит

к изменению геометрической формы кристаллов. Комплекс, синтезированный при избытке сульфата меди (II), имеет строго ромбическую форму. Комплекс, синтезированный при избытке коллагена, имеет игольчатую форму. Причем, медленное испарение отфильтрованного раствора комплекса при комнатной температуре, позволяет получить четкий монокристалл ромбической формы. Несмотря на то, что акцептором комплекса является вещество полимерной природы, удалось сформировать чистый кристалл с координационным числом меди 4.

На основании проведенных исследований, один из вариантов строения комплекса можно представить следующей формулой:

Возможны другие варианты структурной формулы комплекса. В зависимости от исходного соотношения компонентов изменяется число ионов

меди, молекул воды во внутренней и внешней сферах комплекса. Допускается координация иона меди с атомами двух макромолекул коллагена.

Синтезированные металлокомплексы коллагена были апробированы в качестве красителей текстильного материала. Равномерность окрашивания оценивали по изображениям внешнего вида крашенных образцов, устойчивость окраски – по изменению интенсивности цвета и потери массы образца после промывки в мыльно-содовом растворе. В результате крашения смесевой ткани хлопок-полиэфир, наилучшая равномерность окраски была достигнута при pH = 9, а прочность окраски при pH = 7.

Выводы

При смешивании растворов сульфата меди (II) и коллагена образуется комплексное соединение CuSO_4 : коллаген. В широком диапазоне соотношений исходных веществ состав синтезированного комплекса изменяется не адекватно, диапазон изменения состава комплексного соединения не широкий. Выход комплексного соединения уменьшается с увеличением количества коллагена в исходной смеси. При большом избытке коллагена некоторое его количество не участвует в комплексообразовании и выпадает в осадок. Предложена формула комплексного соединения, по которому акцепторами электронов являются атомы кислорода и азота коллагена, а также атомы кислорода воды. Синтезированный комплекс CuSO_4 : коллаген может быть использован в качестве устойчивого красителя хлопковых и хлопка-полиэфирных тканей.

Список литературы:

1. Xinhua Liu, Chi Zheng, Xiaomin Luo, Xuechuan Wang, Huie Jiang. Recent advances of collagen-based biomaterials: Multi-hierarchical structure, modification and biomedical applications // Materials Science and Engineering: C, 2019, Volume 99. P. 1509-1522.
1. 2. Xu Q., Xu M., Lin C.-Y., Tian, Y., Xia Z. Metal Coordination-Mediated Functional Grading and Self-Healing in Mussel Byssus Cuticle // Advanced Science, 2019, Volume 6(23). Article 1902043.
2. Yanting Han, Yuanzhang Jiang, Jinlian Hu, Xiaoyu Chen. Achieving coalesced breathability, mechanical and shape memory properties of collagen fibrous matrix through complexing with chromium (III) // Materials & Design, 2020 January, Volume 18615. Article 108206.
3. A.E. Sorenson, P.M. Schaeffer. A new bivalent fluorescent fusion protein for differential Cu(II) and Zn(II) ion detection in aqueous solution // Analytica Chimica Acta, 2020 March, Volume 11018. P.120-128.
4. Ziye Liu, Siyun Chen, Fangfang Qiao, Xinhao Zhang. Interaction of peptide backbones and transition metal ions: 1. an IM-MS and DFT study of the binding pattern, structure and fragmentation of Pd(II)/Ni(II)-Polyalanine complexes // International Journal of Mass Spectrometry, 2019, Volume 438. P. 87-96.
5. Tabbi G., Magri A., Rizzarelli E. The copper(II) binding centres of carbonic anhydrase are differently affected by reductants that ensure the redox intracellular environment // Journal of Inorganic Biochemistry, 2019, Volume 199. Номер статьи 110759.
6. Sharma S., Mittal D., Verma A.K., Roy I. Copper-Gallic Acid Nanoscale Metal-Organic Framework for Combined Drug Delivery and Photodynamic Therapy // ACS Applied Bio Materials, 2019, Volume 2, Issue 5. P. 2092-2101.
7. Zhao X., Song W., Chen Y., Liu S., Ren L. Collagen-based materials combined with microRNA for repairing cornea wounds and inhibiting scar formation // Biomaterials Science, 2019, Volume 7, Issue 1. P. 51-62.
8. McPherson A. Protein crystallization // Methods in Molecular Biology, 2017, Volume 1607. P. 17-50.
9. Jose Moncy V., Thomas Vinoy, Dean Derrick R., Nyairo Elijah. Fabrication and I Characterization of aligned nanofibrous PLGA/Collagen blends as of pone tissue scaffolds // Polymer. 2009. №15. P. 3778-3785.
10. Song J., Zhang P., Cheng L., Liao Y., Xu B., Bao R., Wang W., Liu W. Nano-silver in situ hybridized collagen scaffolds for regeneration of infected full-thickness burn skin // J. of materials chemistry. 2015. V.B3 (20). P. 4231-4241.

11. Vedhanayagam M., Nidhin M., Duraipandy N., Naresh N.D., Jaganathan G., Ranganathan M., Kiran M.S., Narayan S., Nair B.U., Sreeram K.J. Role of nanoparticle size in self-assemble processes of collagen for tissue engineering application // *Inter. J. of Biological Macromol.* 2017. V.99. P. 655-664.
12. Salim N.V., Jin X., Mateti S., Lin H., Glattauer V., Fox B., Ramshaw J.A.M. Porous carbon fibers made from collagen derived from an animal by-product // *Materials Today Advances.* 2019. V.1. P. 31-38.
13. Rafikov A.S., Khakimova M.Sh., Fayzullayeva D.A., Reyimov A.F. Microstructure, morphology and strength of cotton yarns sized by collagen solution // *Cellulose.* 2020. V.27 (17). P. 10369-10384. DOI 10.1007 / s10570-020-03450-w.
14. <http://link.springer.com/article/10.1007/s10570-020-03450-w>
15. Karimov S.Kh., Rafikov A.S., Ibragimov A.T., Askarov M.A. (2015) A Reinforced Film of Graft Copolymers of Collagen and Acrylates // *Inter. Polymer Sci. and Technology.* V. 42(4). P. 47-49.
16. Rafikov A.S., Yuldosheva O.M., Karimov S.Kh., Khakimova M.Sh., Abdusamatova D.O., Doschanov M.R. Three in one: sizing, grafting and fire retardant treatment for producing fire-resistant textile material // *J. of Industrial Textiles.* September, 2020. <https://doi.org/10.1177/1528083720957410>
17. Nabiev N, Md. Raju A, Rafikov A, Quan H. Extraction of collagen from cattle skin and synthesis of collagen based flame retardant composition and introduction into cellulosic textile material by graft copolymerization // *Asian J. of Chem.* 2017. V.29 (11). P. 2470-2475.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ РЕАГЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРА НА ВЫХОД РЕАКЦИИ
ХЛОРАЦЕТИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА И ИЗОМЕРНЫХ КРЕЗОЛОВ

Маматкулов Нематилло Нарзуллаевич

канд. хим. наук, доцент, Алмалыкский филиал,
Ташкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова,
Республика Узбекистан, г. Алмалык
E-mail: nazira.imomova@mail.ru

INFLUENCE OF THE REAGENTS AND CATALYST RATIO ON THE YIELD
OF THE CHLOROACETYLATION REACTION OF PHENOL AND ISOMERIC CRESOLS

Nematillo Mamatkulov

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Almalyk Branch,
Tashkent State Technical University named after Islam Karimov,
the Republic of Uzbekistan, Almalyk

АННОТАЦИЯ

Впервые были использованы каталитические количества катализаторов для этой реакции. Реакцию проводили в различных условиях, и был достигнут высокий выход продукта. Теоретически объяснены причины образования термически устойчивые полифенил полимеров в реакции хлорацетилирования. В реакциях хлорацетилирования фенола и изомерных крезолов активность катализатора FeCl_3 по отношению к $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ оказалась высокой.

ABSTRACT

For the first time, catalytic amounts of catalysts have been used for this reaction. The reaction has been carried out under various conditions, and a high yield of the product has been achieved. The reasons for the formation of thermally stable polyphenyl polymers in the chloroacetylation reaction are theoretically explained. In the reactions of chloroacetylation of phenol and isomeric cresols, the activity of the FeCl_3 catalyst with reference to $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is high.

Ключевые слова: фенол, ацилирование, крезол, катализатор, хлорацетилирование, изомер, ангидрид, комплекс.
Keywords: phenol; acylation; cresol; catalyst; chloroacetylation; isomer; anhydride; complex.

Помимо важности изучения реакций ароматических соединений и их функциональных производных для развития теоретических основ органической химии используемых в различных секторах народного хозяйства. Поэтому разработка простых и удобных методов получения различных ароматических соединений и их функциональных производных является одной из актуальных проблем органической химии.

Известно, что хлорацетилирование ароматических соединений проводили в растворителе CS_2 в присутствии AlCl_3 равном количестве. Основное вещество выделено авторами, данные о выходе реакции не приводятся [1].

Британские ученые провели ту же реакцию при более высоких температурах (10-20°C) и в избытке фенола, произошла реакция С-ацилирования с образованием 2- и 4-гидроксифенацилхлоридов:

о-Крезол хлорацетируется в присутствии катализаторов, с образованием о-толилхлорацетат (I) и 2-гидрокси-3-метилфенацилхлорид (II). [2]:

По результатам реакций хлорацетилирования фенола и изомерных крезолов в присутствии каталитических катализаторов выход реакции зависит от

относительного количества реагирующих фенола или изомерных крезолов [3-5].

Для подтверждения этой закономерности в хлорацетилировании фенола и крезолов реакцию проводили с FeCl_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в тех же условиях

(температура 120-130°C, содержание катализатора 3,10-3 моль, продолжительность реакции 30 мин). Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Реакция хлорацетилирования фенолов и крезолов в присутствии катализаторов FeCl_3 и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 (Температура реакции 120-130°C, время реакции-30 мин,
 количество хлорацетилхлорида (ХАХ), полученного для реакции -5,6 г).

№	Мольное соотношение реагентов	Выход реакции, %	Остаток, в граммах
1	Фенол:ХАХ:кат		
	FeCl_3		
2	1:1:3 · 10 ⁻³	80	1,1
3	2:1:3 · 10 ⁻³	73	1,8
4	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
	1:1:3 · 10 ⁻³	75	1,1
5	2:1:3 · 10 ⁻³	67	2,1
6	о-Крезол:ХАХ:кат		
	FeCl_3		
7	1:1:3 · 10 ⁻³	82	1,5
8	2:1:3 · 10 ⁻³	78	2,2
9	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
	1:1:3 · 10 ⁻³	75	1,7
10	2:1:3 · 10 ⁻³	69	2,5
11	м-Крезол:ХАХ:кат		
	FeCl_3		
12	1:1:3 · 10 ⁻³	96	0,4
13	2:1:3 · 10 ⁻³	95	0,6
14	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
	1:1:3 · 10 ⁻³	90	1
15	2:1:3 · 10 ⁻³	87	1,8
16	п-Крезол:ХАХ:кат		
	FeCl_3		
17	1:1:3 · 10 ⁻³	88	1,4
18	2:1:3 · 10 ⁻³	84	2,1
19	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
	1:1:3 · 10 ⁻³	86	1,6
20	2:1:3 · 10 ⁻³	82	2,3

Результаты показывают, что когда соотношение фенола и крезолов с хлорацетилхлоридом составляет 1:1, выход реакции выше, а когда соотношение фенола или крезола увеличивается до 2:1, выход реакции уменьшается.

Это связано с тем, что увеличение количества фенола или крезолов в реакции приводит к

образованию веществ с высокой молекулярной массой.

Из литературы [6] известно, что бензол реагирует с сильными кислотами Льюиса и HCl с образованием сложных соединений - термически стабильных полифенильных полимеров, и этот процесс происходит по следующему механизму:

В реакциях хлорацетилирования фенолов и крезолов с высокой реакционной способностью в присутствии кислот Льюиса реакции полиалкилирования протекают одновременно с реакциями ацилирования. Реакция полиалкилирования усиливается с увеличением содержания фенола и крезолов, что приводит к образованию высокомолекулярных веществ и снижению выхода основного продукта. Это также подтверждается наличием большого количества осадка в колбе, который трудно после удаления продукта реакции.

Вышеупомянутые процессы также вызывают снижение выхода хлорацетилкрезолов и увеличение О-ацетилирования в условиях реакции.

Исследование реакций ацилирования показывает, что выход продукта зависит от реакционной способности комплекса, образованного кислотами Льюиса с галогенидным ангидридом и скорости разложения комплекса кетон-катализатор. Кроме того, высокая активность катализатора FeCl_3 указывает на легкое разложение комплекса кетон- FeCl_3 .

В реакциях хлорацетилирования фенола и изомерных крезолов активность катализатора FeCl_3 по отношению к $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ оказалась высокой. Это можно объяснить отрицательным влиянием воды на активность катализатора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Согласно таблице, реакционная способность фенолов и крезолов увеличивается в следующем порядке по выходу реакции:

Фенол < о-крезол < п-крезол < м-крезол

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорацетилирование фенола

Смесь 9,4 г (0,1 моль) фенола, 11,3 г (0,1 моль) хлорацетилхлорида, 0,04 г ($3 \cdot 10^{-3}$ моль) FeCl_3 нагревали при 120-130°C в течение 20 мин.

Фенол, который не вступал в реакцию после прекращения выделения газообразного хлористого водорода, затем в 13,6 г (80%) основного продукта перегоняли при 138-140 °C / 30 мм рт.ст.

о-Хлорацетилирование крезола

Смесь 10,8 г (0,1 моль) о-крезола, 5,65 г (0,05 моль) хлорацетилхлорида и 0,05 г ($3 \cdot 10^{-4}$ моль) FeCl_3 при температуре 120-130°C нагревают в течение 20 минут. после прекращения выделения газообразного водорода смесь подвергали вакуумной перегонке для выделения. Выход 6,6 г (78%). Т.кип. 170-180 °C/28 мм. рт. ст.

Хлорацетилирование м-крезола

Смешивали 10,8 г (0,1 моль) м-крезола, 5,65 г (0,05 моль) хлорацетилхлорида и 0,025 г ($1,5 \cdot 10^{-4}$ моль) FeCl_3 и нагревали при температуре 120-130 °C в течение 20 минут. Затем продукт реакции перегоняли при низком давлении Т.кип. 145-150 °C / 20 мм. рт. ст. Выход продукта 8,1 г (95%).

Хлорацетилирование п-крезола

Смесь 10,8 г (0,1 моль) п-крезола, 11,3 г (0,1 моль) хлорацетилхлорида и 0,05 г ($3 \cdot 10^{-4}$ моль) FeCl_3 в течении 0,5 часа нагревали при 160-170°C. После перегонки непрореагировавшего п-крезола, продукт отделили при 140-145 °C/13 мм. рт. ст. Выход продукта 15 г (88%).

Список литературы:

1. Cullinane N.M., Edwards F.R. Comparison of the Fries and Friedel-Crafts reactions //J.Appl. Chem. -1959. -Vol. 9. -P.133-136.
2. Маматкулов Н.Н., Абдушукуров А.К. Хлорацетилирование о-крезола в присутствии малых количеств катализаторов// Химия природн. соедин. –Ташкент. -1999. Спецвыпуск. -С. 74-75.

3. Абдушукуров А.К., Маматкулов Н.Н. Хлорацетилирование фенола в присутствии малых количеств катализаторов// Химия природн. соедин. –Ташкент. -1998. Спецвыпуск. -С. 60-61.
4. Абдушукуров А.К., Маматкулов Н.Н. Хлорацетилирование м-крезола в присутствии малых количеств катализаторов// Международная конф. по проблеме органического синтеза, экологии и биотехнологии: (Ленинградская область. г. Луга. тез. докл. 4-6. июнь 2001). Л.: -2001. -С. 177.
5. Абдушукуров А.К., Маматкулов Н.Н. Хлорацетилирование п-крезола в присутствии малых количеств катализаторов// Химия природн. соедин. –Ташкент. -1997. Спец.выпуск. -С. 60-61.
6. Шабаров Ю.С. Органическая химия. Москва: Химия, 2002. -602 с.
7. Мадусманова Н.К. Сорбционно-спектрофотометрическое определение ионов железа из объектов окружающей среды. // Весник наука и образования №10(88), 2020, с. 18-20.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ЛИГАНДА НА ОСНОВЕ МОРФОЛИНА И ЭПИХЛОРИДРИНА С МЕДЬЮ

Уринов Улугбек Комилжонович

д-р техн. наук (DSc), декан факультета геологии-разведки,
Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: tstu_info@tdtu.uz

Ирисбеков Бахтжан Батирбекович

магистр,
Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Хазраткулов Шухрат Шералиевич

магистр,
Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Комолов Руслан Илхомбекович

магистр,
Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Юсупбаев Канат Полатович

магистр,
Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Бахранова Дурдона Рузидаматовна

ассистент кафедры объектов нефтегазопереработки,
Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

SYNTHESIS AND RESEARCH OF THE COMPLEX-FORMING PROPERTIES OF THE LIGAND BASED ON MORPHOLINE AND EPICHLORHYDRINE WITH COPPER

Ulugbek Urinov

Doctor of Technical Sciences (DSc), Dean of the Faculty of Geology and Exploration
of the Tashkent State Technical University named after Islam Karimov
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Bakhtzhan Irisbekov

Master of the Tashkent State Technical University named after Islam Karimov,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Shukhrat Khazratkulov

Master of the Tashkent State Technical University named after Islam Karimov,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Ruslan Komolov

Master of the Tashkent State Technical University named after Islam Karimov,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Kanat Yusupbaev

Master of the Tashkent State Technical University named after Islam Karimov,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Durdona Bakhranova

Assistant of the Department of Oil and Gas Processing Facilities
 of the Tashkent State Technical University named after Islam Karimov,
 Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье представлены результаты исследований по условиям получения непредельных гетероциклических соединений на основе морфолина с акриловой и метакриловой кислотами. Изучен синтез N-морфолин-3-хлор-2-пропанола на основе морфолина и эпихлоргидрина, на основе акриловой кислоты получен новый мономер N-морфолин-3-хлор-изопропилакрилат по реакции этерификации.

Исследован механизм радикальной полимеризации, определены технологические параметры, кинетические закономерности реакции полимеризации мономера на основе 1-морфолин-3-хлор-2-пропанола с акриловой кислотой, и найдены оптимальные условия процесса.

Разработан способ получения олигомерных соединений на основе морфолина, и рассмотрено их применение в качестве антибактериального препарата для обработки каракулевых кожевенных изделий.

ABSTRACT

The authors investigated the conditions for obtaining unsaturated heterocyclic compounds based on morpholine and with acrylic and methacrylic acids. The synthesis of N-morpholine-3-chloro-2-propanol based on morpholine and epichlorohydrin was studied by the esterification reaction on its basis with acrylic acid, a new monomer N-morpholine-3-chloro-isopropylacrylate was obtained, its radical polymerization was studied, technological parameters, kinetic the regularities of the reaction of polymerization of a monomer based on 1-morpholine-3-chloro-2-propanol with acrylic acid and the optimal process conditions were found.

A method for obtaining oligomeric compounds based on morpholine and their use as an antibacterial preparation for processing astrakhan leather products has been developed.

Ключевые слова: лиганд, олигомер, комплекс, морфолин, эпихлоргидрин, фотометрия, длина волны, оптическая плотность, комплексное соединение, светопоглощение.

Keywords: ligand, oligomer, complex, morpholine, epichlorohydrin, photometry, wavelength, optical density, complex compound, light absorption

Авторами разработаны новые теоретические и экспериментальные подходы для изучения комплексообразования меди (II) с органическими соединениями, содержащими в качестве донора атомы азота и кислорода [7].

Изучение комплексообразования олигомера (лиганда) с медью проводили в водной среде. К 2,5 мл водного раствора олигомера (10^{-3} – 10^{-5} моль/л) при перемешивании и комнатной температуре прибавляли 2,5 мл раствора нитрата меди (10^{-3} – 10^{-5} моль/л). После смешивания реагентов сразу снимали спектры поглощения. Растворы готовили по точной навеске на бидистиллированной воде. Комплексы с медью выделены в индивидуальном состоянии при добавлении олигомера морфолина (МФ) с эпихлоргидрином (ЭХГ) к водному раствору нитрата меди [4].

Обычно связь между ионом металла и полимерным лигандом осуществляется посредством донорно-акцепторного взаимодействия с образованием координационной связи (хелатные комплексы) или замещением протона лиганда ионом металла с образованием ионной связи. Ионы металлов являются акцепторами; атомы О-, -N, -S, -F, -Cl полимерной цепи, предоставляющие пару электронов для образования связи, являются донорами [8].

УФ-исследование проведено на приборе Specord 210, имеющем точность фотометрии UV с дихроматом калия, соответствующую Ph.Eur $\leq \pm 0,01$. Параметры изменений были следующими: спектральный диапазон измерения – 190–1000 нм, щель – 1 нм, скорость сканирования – 2 нм в секунду.

Комплексообразующие свойства олигомера на основе морфолина с эпихлоргидрином были исследованы спектрофотометрически на катионы Cu^{+2} с использованием водных растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ [6; 1].

Определили зависимость оптической плотности раствора (A) от длины волны (λ) при варьировании концентрации [10; 2].

Сначала готовили серии растворов с концентрацией соли металла и олигомера в пределах (10^{-3} – 10^{-5} моль/л). Определены значения длины волны (λ_{max}), соответствующие максимальной величине оптической плотности (A) водных растворов реагентов и комплекса (рис.1, 2).

Рисунок 1. Зависимость оптической плотности водного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ от длины волны

Полученные данные показывают, что максимальное значение λ_{max} находится примерно в интервале 240 нм для олигомера и 790 нм для ионов меди. В электронных спектрах смесей олигомера с $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ наблюдается появление новой полосы в интервале 540–690 нм, что указывает на образование комплексного соединения (рис. 1).

1 – олигомер на основе морфолина с эпихлоргидрином;
2 – нитрат меди; 3 – смесь олигомера (1) с $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Рисунок 2. Зависимость оптической плотности (A) от длины волны (λ)

Далее проведены исследования комплексообразования при постоянной концентрации нитрата меди $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = \text{const}$ в зависимости от оптической плотности с увеличением концентрации олигомера для полного связывания ионов металлов в исследуемый комплекс (рис. 2). При увеличении концентрации олигомера происходит увеличение оптической плотности, постепенное смещение данного макси-

мума в длинноволновую область. Во всех исследуемых системах электронные спектры имеют общий характер изменения. Смещение полосы поглощения в длинноволновую область указывает на связывание олигомера в комплексное соединение [9; 5].

$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 0,001 \text{ моль/л} = \text{const}$ от λ. Концентрация олигомера, моль/л: 1 – 0,0001; 2 – 0,001; 3 – 0,01

Рисунок 3. Зависимость оптической плотности системы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ от концентрации олигомера

В ходе исследования были определены молярный коэффициент светопоглощения, состав комплекса и константа устойчивости по формуле $\epsilon_\lambda = A / C \cdot l$, где ϵ_λ – молярный коэффициент светопоглощения лучей, A – значение оптической плотности (табл. 1).

Как видно из таблицы, с увеличением концентрации раствора электролита наблюдается резкое повышение молярного коэффициента светопоглощения, что свидетельствует о полном связывании ионов Cu^{+2} .

Таблица 1.

Значение молярного коэффициента светопоглощения растворами комплексов, T=20 °C

$\epsilon_\lambda = A/C$	Концентрация раствора		
	0,0001M	0,001M	0,01M
Олигомер на основе морфолина с ЭХГ	2490	4700	7680

Состав реагента – иона металла определяли методом насыщения. Сущность метода заключается в установлении зависимости величины A от концентрации одного из компонентов при постоянной концентрации второго компонента, и наоборот (рис. 4).

Рисунок 4. Зависимость оптической плотности растворов комплекса от состава для 0,01M раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Как видно из рис. 4, точка излома на кривой отвечает отношению стехиометрических концентраций реагирующих веществ в точке Хэв – абсциссе точки эквивалентности. Также видно из рисунка, что с увеличением концентрации реагирующих веществ во всех рассмотренных случаях оптическая плотность растет до определенных значений, далее остается постоянной величиной, что свидетельствует об образовании устойчивого комплекса.

Структуру синтезированного комплексного соединения исследовали ИК-спектральным анализом (рис. 5, 6). Сравнение спектров взаимодействия олигомера с ионами меди и исходного олигомера показывает, что основное строение олигомерного продукта не претерпевает существенных изменений, однако наблюдается некоторое смещение полос поглощения [2; 5]. В ИК-спектре олигомера на основе

морфолина с ЭХГ наблюдаются валентные колебания связи NH в области 3393 см^{-1} , слабые полосы в области $2871\text{--}2960\text{ см}^{-1}$ относятся к катиону аммония, присутствуют веерные колебания NH-связи в

области 866 см^{-1} ; колебания связей CO при 1114 см^{-1} , а C-N – при 1069 см^{-1} .

Рисунок 5. ИК-спектр синтезированного олигомера на основе морфолина и эпихлоргидрина

Рисунок 6. ИК-спектр синтезированного комплекса на основе олигомера морфолина и эпихлоргидрина с нитратом меди

На основе результатов ИК-спектроскопии предложена предполагаемая структура синтезированного комплексного соединения.

Таким образом, спектрофотометрическими исследованиями изучено взаимодействие олигомера на основе морфолина и эпихлоргидрина с нитратом меди. Установлено, что синтезированные олигомеры

на основе морфолина с эпихлоргидрином обладают достаточно высокими комплексообразующими свойствами с катионами меди.

Список литературы:

1. Вилкова А.И., Додонов В.А. Особенности полимеризации метилметакрилата в присутствии 1,4-нафтохинона и три-*n*-бутилбора // Тез. докл. XIII Нижегородской сессии молодых ученых. – Н. Новгород, 2008. – С. 145.
2. Исследование взаимодействия солей кобальта (II), никеля (II) с гидрохлоридом клюкозамина в присутствии щелочи методом электронной спектроскопии / Д.Н. Мольков, Е.П. Трактина, Е.С. Абалдуева, Е.В. Скоробогатова // VII Междунар. молодежной научно-техн. конф. «Будущее технической науки»: тез докл. – Н. Новгород, 2008. – С. 208.
3. Исследование комплексообразования в системе мед (II)-*N*-фосфометилглицин-валин / Н.В. Панцевая, С.Н. Болотин, А.А. Скляр, Н.М. Тредникова [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2005. – Т. 50. – № 12. – С. 2017–2112.
4. Клячин А.И., Румянцева О.И. Опыт применения препарата тиотриазолин (морфолиний-метил-триазолил-тиоацетат) у больных с алкогольным поражением печени // Вопросы наркологии. – 2011. – № 3. – С. 63–68.
5. Лапшин С.В. Исследование взаимодействия ионов меди (II) с антибиотиками // X региональные Каргинские чтения: тез. докл. конф. – Тверь, 2003. – С. 34.
6. Никитин А.Н., Hutchinson R.A Особенности радикальной полимеризации акрилатов // Шестая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2014»: сборник тезисов стендовых докладов. Т. 2. – М., 2014. – С. 691.
7. Синтез и антимикробная активность тетрахлорферратов четвертичного аммония, пиридиния и морфолиния / Е.В. Харитонова, О.Е. Журавлев, В.М. Червинец, Л.И. Ворончихина [и др.] // Химико-фармацевтический журнал. – 2012. – № 5. – С. 6–8.
8. Способ получения *n*-метилморфолин-*n*-оксида // Патент РФ № 2061690. 1996 / Бродский М.С., Макаров А.П.
9. Urinov U.K., Maksumova O.S. Polymerisation of *N*-morpholine-3-chlorine-izopropylacrylate // European Applied Sciences. – 2016. – № 3. – P. 38–40.
10. Urinov U.K., Maksumova O.S. Studying of the complex compounds, formed by molecules of morpholine betaine and urea // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – Vienna, 2015. – № 3–4. – P. 70–75.

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Матякубов Рузбой

канд. хим. наук
Ферганский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Фергана

Хамракулова Муборак Хакимовна

канд. наук
Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана

Косимова Хафиза Холматовна

студент,
Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана

Мадаминов Сардор

студент,
Ферганский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Фергана

SELECTIVE HYDROGENATION OF FURAN COMPOUNDS IN COPPER CATALYSTS

Ruziboy Matyakubov

Candidate of chemical sciences,
Fergana State University,
Uzbekistan, Fergana

Muborak Khamrakulova

Candidate of Sciences Fergana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Fergana

Hafiza Kosimova

Fergana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Fergana

Sardor Madaminov

The student, Fergana State University,
Uzbekistan, Fergana

АННОТАЦИЯ

Фурфурол и его карбонильные (—CH=CH—C(=O)—R) производные селективно гидрируются на различных медных катализаторах в широком интервале температур и давления. Выбраны оптимальные условия для получения фурановых спиртов путем каталитического гидрирования фурфурилиденкетонс на различных медных катализаторах.

ABSTRACT

Furfural and its (—CH=CH—C(=O)—R) carbonylic derivatives are selectively hydrogenated over various copper catalysts in a wide range of temperatures and pressure. Optimal conditions of furan alcohol production through catalytic hydrogenation of furfuryliden ketones over various copper catalysts are selected.

Ключевые слова: медные катализаторы, фурфурол, фурфуриловый спирт, селективность, растворитель, носитель, фурфурилиденкетоны, фурановые спирты, модификация фурановых полимеров фурановыми спиртами.

Keywords: coppers catalysts, furfural, furfural alcohol, selectivity, solvent, carrier, furfural ketones, furans alcohol, modifications of furan polymers with furans alcohols.

Селективное гидрирование фурфурилиденкетонов на различных медных катализаторах с целью получения кетонов, и спиртов фуранового ряда является актуальной проблемой. Например, продукт селективной гидрогенизации фурфурола - фурфуриловый спирт является многотоннажным продуктом и широко применяется в промышленности [Г-3]. Целью настоящей работы является исследование процесса селективной гидрогенизации фурфурола и его производных (фурфурилиденкетонов) на различных медных катализаторах и определения оптимальных условий реакций. Хромит меди, и медь Ренея селективно гидрируют двойные связи в боковой цепи, карбонильной группы в фурановых соединениях, но не гидрируют двойные связи фуранового цикла. При высокой температуре (200-240 °С) медные катализаторы подвергают гидрогенолизу фуранового цикла. Фурфурол на различных медных катализаторах селективно гидрируется до фурфурилового спирта с высокой селективностью (96-99 %). На медных катализаторах при температуре 200-240°С (1 атм) с высоким выходом (92%) образуется силван. Активность

хромита меди по сравнению со скелетным Cu- Al катализатором выше на 20% в вышеуказанных реакциях. Мы провели каталитическую гидрогенизацию фурфурилиденацетона (ФА), дифурфурилиденацетона (ДИФА) и других фурфурилиденкетонов в присутствии хромита меди и Cu- Al катализаторов при температуре 100 -130 °С под давлением водорода 60-100 кг.с/см² с высокой селективностью (90%) и выходом (95-99 %), и получили соответствующие фурановые кетоны и спирты. Полученные фурановые спирты были рекомендованы в качестве модификаторов фурановых полимеров.

На селективность процесса гидрогенизации влияет тип катализатора и носителя (Al₂O₃, SiO₂, C, Cr₂O₃), модификатора для оксидных катализаторов (Na₂O, K₂O, SiO₂, CaO, BaO), промотор для скелетных медных катализаторов (Ta, Fe, Co), природа растворителя и гидрируемого соединения, температура реакции, давления водорода, контактная нагрузка, фаза реакции и другие факторы.

Таблица 1.

Зависимость селективности гидрирования фурановых кетонов от условий реакции на различных медных катализаторах

№	Гидрируемое соединение		Условия гидрирования			Селективность, %
	Название	Формула	Катализатор	Т-ра, 0С	Давление водорода кг.с/см ²	
1	Фурфурол		Cu-Al 50:50	100-130	60	98,5
2	Фурфурол		Cu-Al-Ta 47:50:3	100-130	60	99,0
3	Фурфурол		CuO*Cr ₂ O ₃ *BaO 50:47:3	100-130	60	97,0
4	Фурфурилиденацетон (ФА)		CuO*Cr ₂ O ₃ *BaO 50:47:3	110-130	60	92
5	Фурфурилиденацетон (ФА)		Cu-Al-Ta 47:50:3	110-130	60	93
6	α-фурилбутанон-3		Cu-Al-Ta 47:50:3	110-130	60	97
7	α-тетрагидрофурилбутанон-3		Cu-Al-Ta 47:50:3	110-130	60	98
8	Дифурфурилиденацетон (ДиФА)		CuO*Cr ₂ O ₃ *BaO 50:47:3	130	60	95
9	Дифурфурилиденацетон (ДиФА)		CuO*Cr ₂ O ₃ *BaO 50:47:3	140	60	97

№	Гидрируемое соединение		Условия гидрирования			Селективность, %
	Название	Формула	Катализатор	Т-ра, 0С	Давление водорода кг.с/см ²	
10	Ди (α-фурил) пентанон-3		Cu-Al-Ta 47:50:3	140	60	98
11	Ди (α -ТГФ) пентанон-3		Cu-Al-Ta 47:50:3	150	60	99
12	Ди (α -ТГФ) пентанон-3		CuO*Cr ₂ O ₃ *BaO 50:47:3	140	60	99
13	Дифурфуриленацетон (ДиФА)		Pd/C 5:95	140	60	99
14	Ди (α -фурил)-2-метил-пентанон-3		CuO*Cr ₂ O ₃ *BaO 50:47:3	150-160	60	99,6
15	Дифурфуриленацетофуран		CuO*Cr ₂ O ₃ *BaO 50:47:3	100-135	60	85
16	Ди (α -фурил) пентен-1-он-3		Cu-Al-Ta 47:50:3	100-135	60	95

В таблице приведены данные зависимости селективности гидрирования фурфурола и его производных от условий реакций на различных медных катализаторах.

Из приведенных в таблице данных видно, что во всех случаях были получены фурановые спирты с высокой селективностью. Таким образом, можно отметить, что

1) селективное гидрирование боковой двойной связи без затрагивания карбонильной группы и фуранового цикла возможно практически на всех катализаторах гидрирования (Pt, Pd, Ni, Cu и др.) при невысоких температурах (20-80° С) в условиях частичного гидрирования.

2) селективное гидрирование карбонильной группы с сохранением неизменной двойной связи и фуранового кольца (довольно специфическая реакция) осуществляется на платине по Адамсу, промотированной солями железа и цинка.

3) селективное гидрирование двойной связи и карбонильной группы без изменения фуранового цикла

возможно провести на катализаторах, содержащих никель или медь; на первых в условиях частичного, на вторых — в условиях полного гидрирования при температурах 100—180° С.

4) селективное гидрирование двойной связи и фуранового цикла без восстановления карбонильной группы возможно осуществить на платине по Адамсу и скелетном Pd-Al-катализаторе в интервале температур 20—100° С.

5) полное восстановление двойной связи, карбонильной группы и фуранового цикла осуществляется на никелевых, платиновых и палладиевых катализаторах в широком интервале температур (20—150°С).

6) для восстановления двойной связи, карбонильной группы гидрогенолиза углерод-кислородной связи в фурановом цикле можно использовать катализаторы, содержащие медь (хромит меди, скелетный Cu-Al катализатор), при достаточно высоких температурах (200—300° С).

Список литературы:

1. Р.Матякубов. Каталитическая гидрогенизация фурфурола и его производных. М: Изд-во «НИИТЭХим», 1988, - с. 54.
2. Р. Матякубов, Э.У. Мадалиев. Фурфуриловый спирт: получение, свойства, реакции. Фергана, изд-во «Техника», 2008,- с. 68.
3. Э.А. Караханов, А.Г. Дедов. Каталитическое гидрирование гетероциклических соединений. М: Изд-во МГУ. 1986, С.-196.

PAPERS IN ENGLISH

PHYSICO-CHEMICAL BIOLOGY

MOLECULAR BIOLOGY

STUDY OF THE INFLUENCE OF IMPORTED TREES
ON THE MYCOBIOTA OF THE VEGETATION OF AZERBAIJAN*Abdullayeva Shahla**Ph.d., teacher, Azerbaijan State Pedagogical University,
Azerbaijan, Baku**E-mail: Shahla.biolog@bk.ru*ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИВОЗНЫХ ДЕРЕВЬЕВ
НА МИКОБИОТУ РАСТИТЕЛЬНОСТИ АЗЕРБАЙДЖАНА*Абдуллаева Шахла Аязовна**д-р биол. наук, преподаватель,
Азербайджанский Государственный Педагогический Университет,
Азербайджан, г. Баку**E-mail: Shahla.biolog@bk.ru*

ABSTRACT

The research was conducted in Azerbaijan. Our goal is to study the mycobiota of the vegetation of Azerbaijan. Especially the mycobiota of imported trees. It was revealed that, in the mycobiota of imported trees, new species of mushrooms were found that were not previously known in the region of Azerbaijan. It has been established that fungi participating in the formation of mycobiota of trees and shrubs in the vegetation of Azerbaijan have a high pathogenic activity, and fungi characterized by one degree or another of this activity make up 72.6% of the total amount of fungi.

АННОТАЦИЯ

Исследование проводилось в Азербайджане. Наша цель изучить микобиоту растительности Азербайджана. Особенно микобиоту привозных деревьев. Было выявлено что, в микобиоте привозных деревьев обнаружены новые виды грибов, которые до этого не было известно в регионе Азербайджана. Установлено, что грибы, участвующие в формировании микобиоты деревьев и кустарников, в растительности Азербайджана, обладают высокой патогенной активностью, причем грибы, характеризующиеся той или иной степенью такой активности, составляют 72,6% от общего количества грибов.

Keywords: tree diseases, imported trees, pathogenic fungi.

Ключевые слова: болезни деревьев, привозные деревья, патогенные грибы.

Introduction

Both local and imported trees are used in the formation of biodiversity in any region, as well as during landscaping. The introduced plants also create a new ecological environment for fungi, which are natural plant pollutants as well as their pathogenic species. They easily settle on plants and affect the introduction process. In addition, plants transferred from one environ-

ment to another are a potential source of spread of pathogenic species. Pathogens that accidentally enter the region or accompany the plant can pose a serious threat to the plants themselves and nearby native plants. This has happened on many occasions. The aim of this work is to study pathogens on imported trees and their effect on trees. During the study, both microscopic and macroscopic fungi were found.

Microscopic fungi cause various diseases of trees, shrubs, as a result of which the normal metabolism of

plants is disturbed, leading to a decrease in their productivity, and sometimes to death [3,p.6-9]. The death of trees and shrubs leads to a sharp restructuring of the entire plant community: the enrichment of the atmosphere with oxygen, water-regulating, water-protective and soil-protective functions are disrupted, the yield of berries, medicinal plants, etc. Among the causative agents of diseases of tree species, there are fungi confined to one tree or shrub species or to several species. Some pathogens affect seedlings, others - young trees, mature trees, freshly cut wood or wood in warehouses and in structures, etc. [1, p. 20].

Material and methods

The probable part of the samples taken by fungi, micromycetes, was either washed and transferred to the nutrient medium, or the process itself was transferred to the nutrient medium to obtain a pure culture.

During the separation of macromycetes, the fruiting body formed by the fungus in the plant, basidioma, was used. The carcass was used to obtain a pure culture in the laboratory after certification, which is possible in the field. For this purpose, small particles (0.2-0.5x0.2-0.5 cm) are cut from the hymenophore part of the fruit body with a sterilized lancet and transferred to the nutrient medium, and as the colony is formed, it is transferred to the new

medium and the process continues until a homogeneous colony is obtained.

Obligate saprotrophs are distinguished depending on the nutritional needs of pathogens of trees and shrubs. These are micromycetes that are unable to develop on living tissues and live only on dead wood. These include warehouse and house mushrooms that destroy wood in warehouses and in buildings, micromycetes that cause superficial mold growth of fruits, seeds, blue wood (pathogens of blue wood usually develop on freshly cut wood, giving it a blue tint).

Fungi, usually living saprotrophically, but infecting living plants, often weakened by adverse environmental influences, are called facultative parasites or semi-saprotrophs. These are the causative agents of the disease that causes lodging of seedlings of woody plants [6,p.315-340].

In contrast to semisaprotrophs, facultative saprotrophs usually lead a parasitic lifestyle. Their development cycle is two-phase: during the growing season, they parasitize on living trees and shrubs, and complete the cycle saprotrophically on fallen leaves, needles, dried branches, etc. Mushrooms of this group are represented mainly by marsupials (Ascomycetes) and imperfect (*Deuteromycetes*) (pic. 1).

Picture 1. Marsupials, Imperfect fungi

Necrotrophs feed on dead plant tissues, but previously killed by toxic secretions of the pathogen itself [2, p.70]. These mushrooms include species of the genus

Fusarium (*Fuzarium*) (pic.2), which cause wilting of seedlings of many woody and other plants.

Picture 2. Fusarium fungi

Obligate parasites, or biotrophs - fungi that constantly live on living tissues of a tree and have lost the ability to

saprotrophic nutrition, these include powdery mildews, taphrinales (order Taphrinales) (pic.3) and rust.

Picture 3. Powdery mildew, Taphrina

Fruit deformations refer to marsupial mushrooms from the genus *Taphrina*, which most often affect stone fruit species (bird cherry, cherry plum, plum, etc.). The mechanism of action of the fungus on the fruits of stone fruits is as follows: the mycelium, spreading through the tissues of the ovary, causes its growth and at the same time leads to suppression of the development of the bone. As a result, bag-shaped, ugly bodies "pockets" or "blown fruits" are formed. The entire surface of such fruits consists of closely spaced bags of the pathogen, which ripen in the second half of the summer and then emit spores that infect kidney scales. The deformation of alder and poplar fruits is also caused by mushrooms wintering in the buds, from where in the spring after flowering it penetrates into female catkins. In alder, the disease manifests itself in the deformation of the seeds and the growth of scales into ugly formations. Seed productivity of affected trees is significantly reduced [5, p. 15].

Powdery mildew. On leaves and non-lignified shoots, you can often see a cobweb, loose mycelium, which is subsequently covered with a mealy bloom from developing conidia. This is a sign of plant disease. The disease is called powdery mildew. Young shoots affected by it are deformed, bent, leaves curl. Powdery mildew is caused by powdery mildew fungi. The different types of these fungi have a similar development cycle. During the growing season, the loose mycelium gradually thickens and sometimes turns brown. The conidial stage, which is the same in all types of powdery mildews (spores develop in a chain on cylindrical conidiophores), is replaced by the marsupial stage. If in the conidial stage powdery mildew fungi are difficult to distinguish even when viewed under a microscope, then in the marsupial stage they can be easily distinguished by the structure of the processes on the fruit bodies and

by the number of bags in them. Powdery mildew mushrooms overwinter more often on fallen leaves or on affected shoots, and sometimes in the buds of diseased organs. In the spring, after the bags have ripened and the fruit bodies have been destroyed, the ascospores infect the plants [4, p.110-120].

Micromycetes, causative agents of vascular diseases, have an even stronger effect on young and mature tree species. They cause withering or drying out of the entire crown or its individual parts due to damage to the conducting system, which manifests itself in darkening of blood vessels (on transverse sections of diseased branches, trunks, it is noticeable in the form of continuous fields, and on longitudinal sections - in the form of dashed lines). Darkening of blood vessels is the result of the activity of the mycelium of the pathogen.

Conclusion

At the final stage of the research, experiments were conducted to obtain information on the diseases caused by pathogenic fungi involved in the formation of mycobiota of trees in the vegetation of Azerbaijan, their prevalence and development cycles of some pathogens. It has become clear that the most common diseases are brown rot and spot disease, which are also caused by different types of fungi. Most of these fungi have been observed in introduced trees. As can be seen, the most common diseases are Japanese saffron, southern willow, common poplar, white mulberry, etc. plants. In general, it should be noted that trees growing in Azerbaijan have different resistance to fungal diseases, which makes it appropriate to characterize these trees in this regard, and the main distinguishing criterion in this regard is the prevalence of diseases.

References:

1. Авдеева Е.В. Зеленые насаждения в мониторинге окружающей среды крупного промышленного города (на примере г. Красноярска): Автореф. дисс. ... докт. с.-х. наук. Красноярск: СибГТУ, 2008, 31 с.

2. Алиева Ф.А., Гахраманова Ф.Х., Мамедова Ф.Р., Алиев И.А. Видовой состав и доминантные виды грибов рода *Fusarium*, вызывающих фузариоз зерновых культур в условиях Азербайджана. // Труды Института Ботаники НАНА, 2009, т.29, с. 704-707.
3. Бахшалиева К.Ф. Анализ аннотированного списка токсигенных микромицетов, распространенных на различных ценозах Азербайджана.//Международный научный журнал “SciencerRise”(Украина), 2016, v12, № 1, с. 6-10.
4. Tomoshevich M., Kirichenko N., Holmes K., Kenis M. Foliar fungal pathogens of European woody plants in Siberia: an early warning of potential threats?// Forest Pathology, 2013, vol. 43, № 5, p. 345–359.
5. Taylor J. One Fungus = One Name: DNA and fungal nomenclature twenty years after PCR // IMA Fungus, 2011, v. 2, № 2, p. 113–120.
6. Kirk P.M. , Stalpers J.A., Braun U., Crous P. et al. A without-prejudice list of generic names of fungi for protection under the International Code of Nomenclature for algae, fungi, and plants// IMA Fungus, 2013, vol. 4, № 2, p. 381–443

CHEMISTRY SCIENCES

HIGH-MOLECULAR CONNECTIONS

INVESTIGATION OF ANTI-CORROSION PROPERTIES OF COMPOSITES BASED
ON EPOXY RESIN AND ZINC NANOPARTICLES**Aida Iztayeva**

Master's student of the educational program
"Chemical technology of organic substances"
Almaty Technological University,
Republic of Kazakhstan, Almaty
E-mail: iztayeva.aida@mail.ru

Mariya Suleimenova

Candidate chemical sciences, associate professor
Almaty Technological University,
Republic of Kazakhstan, Almaty
E-mail: s.mariyash@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИКОРРОЗИЙНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И НАНОЧАСТИЦ ЦИНКА**Измаева Аида Сакеновна**

магистрант образовательной программы
«Химическая технология органических веществ»,
Алматинский технологический университет,
Республика Казахстан, г. Алматы
E-mail: iztayeva.aida@mail.ru

Сулейменова Мария Шаяхметовна

канд. хим. наук, доцент, Алматинский технологический университет,
Республика Казахстан, г. Алматы
E-mail: s.mariyash@mail.ru

ABSTRACT

The article presents the results of a study of the anti-corrosion properties of composite materials based on epoxy resin modified with a mixture of AGM-9 and TGM-3 in a ratio of 1:3 and treated with zinc oxide nanoparticles. It is established that the coating of metals with epoxy oligomers and zinc nanoparticles significantly increases their resistance to corrosion. After holding in a 3.5% NaCl solution for 90 days, the hardness of metals without coating decreases by 22%, modified with AGM-9 and TGM-3 composites - by 11%, and modified with epoxy oligomers in combination with zinc nanoparticles - by only 3 %.

АННОТАЦИЯ

В статье представлены результаты исследования антикоррозионных свойств композиционных материалов на основе эпоксидной смолы модифицированной смесью АГМ-9 и ТГМ-3 в соотношении 1:3 и обработанного наночастицами оксида цинка. Установлено, что покрытие металлов эпоксидными олигомерами и наночастицами цинка значительно повышает их устойчивость к коррозии. После выдержки в 3,5 % растворе NaCl в течение 90 дней твердость металлов уменьшается без покрытия на 22 %, модифицированных композитами АГМ-9 и ТГМ-3 - на 11 %, а модифицированных эпоксидными олигомерами в сочетании с наночастицами цинка всего на 3 %.

Keywords: anti-corrosion coating, modifiers, epoxy resin, zinc oxide nanoparticles, composites, hardener.

Ключевые слова: антикоррозионное покрытие, модификаторы, эпоксидная смола, наночастицы оксида цинка, композиты, отвердитель.

Introduction

Increasing requirements for the quality and pace of equipment repair work require the creation of a wide range of highly efficient systems capable of restoring metal surfaces and various structures damaged by wear, abrasives, shocks and corrosion. In this regard, the production of composite materials based on epoxy oligomers with high adhesion to many materials is relevant and in demand in practice in various fields [6, p.56].

A very important task is the development and implementation of highly effective composite materials based on polymer binders that work reliably in extreme conditions, the solution of which largely determines the acceleration of the pace of scientific and technological progress [1, p.53].

Currently, there is a huge demand for Functional Materials for various industries. The problem of creating materials for carrying out repairs, especially for large-sized equipment and when it is impossible to stop the technological process, is relevant. At the same time, spare parts of a unique equipment mechanism are often missing or their replacement is economically unprofitable [2, p.43].

The purpose of this work is to develop composite materials based on modified epoxy oligomers with improved operational properties.

Methods and objects of research

As a binder, epoxy oligomers of the ED-20 brand were used, since this resin has a low viscosity, is characterized by stability of dielectric and physico-chemical properties. Under normal conditions, it is a viscous, transparent liquid. Molecular weight-390 g / mol, density -20°C-1.14 g / cm³ [2, p.24].

Polyethylenepolyamine(PEI) acted as a hardener. The obvious advantage of this substance is the high strength and reliability of the binding with epoxy resin. Polyethylenepolyamine is a liquid substance with an ammonia smell and a light yellow or brownish-brown color, depending on the degree of oxidation and storage method. Molecular weight-230 g/mol, density 20°C-1,017 g/cm³ [1, p.21].

Used as modifications:

- 3-aminopropyltriethoxysilane AGM-9 (TU 6-02-724-77)
- Triethylene glycol dimethacryl ether-TGM-3 (TU 2257-004-43007840-200)
- Zinc oxide nanoparticles produced by Bochemie, czeck (nZ-BOCH 01)

Zinc oxide nanoparticle is one of the inorganic nanoparticles. It has high hardness and low refractive index, hydrophobicity and excellent dispersion without aggregates [7, p.147].

For the study of the Anticorrosive coating of metal, 13 samples from steel pipes of Grade 3-FHA were used.

Ultrasonic dispersant UZDN-M1200 was used to disperse zinc oxide nanoparticles. UZDN-M1200 is a

universal multifunctional device: uniform emulsification, used as a separator, as a mixer [6, p.33].

The introduction of zinc oxide nanoparticles was carried out by intercalation[8, p. 149].

The resistance of the coating to the effects of aggressive environments was determined in accordance with GOST 9.403-80. After tests on salt solutions (3.5% NaCl), the decorative and protective properties of coatings are determined [3, p. 1].

To determine the depth of corrosion, the hardness is determined by the Vickers method GOST 2999-75. the hardness test by the Vickers method was performed on the FV-810 device [4,p.1].

Methods for obtaining the coating for testing were obtained according to ISO 1514-84 [5,p.2].

Experimental part

To study the modification and effectiveness of nano coating, 3 samples were studied: sample №1 without coating, sample № 2 with TGM-3 and AGM-9 modifiers, and sample №3 with zinc oxide nanoparticles.

Sample №1 was used as the original sample and was not covered with a coating.

For Sample №2, the following composite was developed: first, a complex modifier was added to the ED-20 resin at a temperature of 25°C in the ratio of

TGM-3:AGM-9= 3: 1. Then the modifiers were mixed until they were completely mixed, a hardener-polyethylenepolyamine was added in the presence of 1:10 PEI/ED-20[5]. Thoroughly mixed for 15 minutes, until the hardener is completely dissolved, the composite is taken with a spatula and applied with a brush to the prepared surface, that is, to the surface of the sample №2. Then this material is left to completely freeze for 24 hours.

The introduction of ZnO nanoparticles into sample №3 was carried out by intercalation: ZnO powder nanoparticles solution (30 mas.% ethyl alcohol + 70 mas.% xylene) dissolved in a mixture in a mass ratio of 8:2. This is due to the fact that in ethyl alcohol and xylene solute, nanoscale particles of zinc oxide swell [8, p.147]. Then this solution was mixed for 30 minutes in a magnetic stirrer with a rotation speed of 800 rpm, and then treated with an ultrasonic device UZDN-M1200 for 15 minutes. The dissolved nanoparticles were added to the ED-20 by mass ratio and mixed for 20 minutes at a volume of 1000 rpm, and then treated this composite with ultrasound for 15 minutes before adding a hardener (table.1). Later, a hardener was added to the composite in the mass ratio. The finished composite is inserted into the sample №3 with a spatula and left for 24 hours for complete solidification.

To study the effect of nanoparticles on the anticorrosive properties of epoxy coatings, these coatings were stored in a 3.5% NaCl solution for 90 days [3, p. 2].

An epoxy oligomer modified with zinc oxide (sample № 3) was not found after the end of testing of corrosion products visible on the surface of the coated steel pipe.

Table 1.

Mass ratio of components in the composition

Sample number	Component size(mg)		
	ED-20	ZnO nanoparticles	Hardener
№3	100	3	26

An epoxy oligomer modified with zinc oxide (sample №3) was not found after the end of testing of corrosion products visible on the surface of the coated steel pipe. The "1" coating, which does not contain nanoparticles and other impurities of myrzh oxide, showed poor corrosion resistance compared to other coatings selected for research (2,3). In general, the corrosion resistance of coatings varies in the following order: 3 > 2 > 1

To determine the hardness by the Vickers method, use the hardness of the original 3 samples on the FV-810, on the device F-294.2 H /30 KGF was calculated in 10 seconds. The results obtained are shown in table 2.

Hardness after holding the coatings for 3.5 days in NaCl 90% solution on the device FV-810 by F-294.2 N/30 KGF was calculated in 10 seconds. The results obtained are shown in Table 2.

Table 2.

Results of testing the hardness of Metal Coatings by the Vickers method

Vickers hardness, H	Sample № 1	Sample № 2	Sample №3
Initial dimensions, HV	483	469	477
After aging in a 3.5% NaCl solution for 90 days	377	418	464

Change in the hardness of samples according to the Vickers method, %

Figure 1. Results of Vickers' study of the hardness of Metal Coatings

According to the results of testing the hardness of metal coatings from figure 1, it can be seen that the hardness of sample №1, which is not coated with the coating, decreased by 22 %, sample №2 with the addition of AGM-9: TGM-3 modifiers by 11 %, sample №3, modified with zinc oxide nanoparticles by 3%.

It is proved that the increase in the anti-corrosion properties of the metal surface treated with zinc oxide nanoparticles is associated with an increase in the adhesion strength and an increase in the hydrophobicity of the epoxy resin, which corresponds to literary data [8,p.151].

Conclusion

As a result of the study, the hardness of epoxy oligomers coated with zinc oxide nanoparticles decreased by 3%, modified with AGM-9 and TMM-3 composites decreased by 11 %, and the hardness of non-coated metals decreased by 22 %.

As a result of the conducted studies, metal coating modified with zinc oxide nanoparticles showed increased resistance to aggressive environments, anti-corrosion properties compared to joint AGM-9:TGM-3 modifiers. The epoxy oligomer, obtained on the basis of zinc oxide nanoparticles, allows you to use it as a coating to protect metal products operating in aggressive environments.

References:

1. Brodsky V.A., Gorbunova I. Yu., Doroshenko Yu.E., Zyukin, S.V., Kerber M.A., Sopotov R.I. Studying the effect of polyethyrimide on the properties of a binder based on the epoxy oligomer ED-20 by the method of dynamic mechanical analysis. - 2014. No. 11, pp. 51-55. [In Russian]
2. Bui Duk Man. Development of composite materials based on epoxyurethane oligomers with improved performance properties: dis. ... cand. tech. nauk. M., 2014. 140 p. [In Russian]
3. GOST 9.403-80. Unified system of corrosion and ageing protection. Paint coatings. Test methods for resistance to liquid static effect. M., 2002 II, 7 p. [In Russian]
4. GOST 2999-375. Metals and alloys. Vickers hardness test by diamond pyramid. M., 1986. 30 p. [In Russian]
5. ISO 1514-84. Paintwork materials. Methods for formation of paint coating for testing. M., 2006. 14 p. [In Russian]
6. Kochnova Z. A., Zhavoronyuk E.S., Chalykh A.E. Epoxy resins and hardeners: industrial products. - M.: Paint-Media LLC, 2011. - 200 p. [In Russian]
7. Kostromina N.V., Thuan F.K., Chung D.D., Osipchik V.S. Influence of nanomodifiers on the properties of epoxy composites. 2011. No. 6. pp. 43-48. [In Russian]
8. Mostafaei A., Nasirpouri F. Epoxy/polyaniline-ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints// Prog. Org. Coat. 2014. Vol. 77. P. 146-159. [In English]

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 4(82)
Апрель 2021

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+