UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

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

Выпуск: 6(84)

Июнь 2021

Часть 2

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. – № 6(84). Часть 2. М., Изд. «МЦНО», 2021. – 80 с. – Электрон. версия печ. публ. – <http://7universum.com/ru/nature/archive/category/684>

ISSN : 2311-5459

DOI - 10.32743/UniChem.2021.84.6-2

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2021 г.

Содержание

Органическая химия	5
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ПИПЕРИДИНА	5
Пулатова Нилуфар Убайдуллаевана	
Максумова Ойтура Ситдиковна	
СИНТЕЗ НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ 4-(4-(R-ОКСИМЕТИЛ)-1Н-1,2,3-ТРИАЗОЛ-1-ИЛ)	9
БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ	
Киргизов Фазлидин Бахтиёрович	
Абдугафуров Ибрагимджан Азизович	
Ортиков Илхом Собирович	
Ахмедова Наргиса Нуриллаевна	
СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМИНАЛ АЛКИНОВ И КЕТОНОВ	13
В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	
Зиядуллаев Одилжон Эгамбердиевич	
Отамухамедова Гузал Камариддиновна	
Саматов Санъат Бахтиярович	
Байтемиров Отабек Эшмуродович	
СИНТЕЗ N-ДИЭТАНОЛОИЛОАМИНО-(БУТИН-2-ИЛ)-СОРБИНАТА	20
И ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	
Шомуродов Анвар Иркинович	
Махсумов Абдухамид Гафурович	
Исмаилов Бобурбек Махмуджанович	
Обидов Шоюнус Ботир угли	
К ВОПРОСУ ОЦЕНКИ ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ	25
Садикова Машхура Идиллоевна	
Касимова Нодирабегим Адизжоновна	
РЕАКЦИИ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С АМИНОКИСЛОТАМИ	29
Тураева Хуршида	
Юлдашева Мухаббат	
РЕАКЦИЯ 6-МЕТИЛ-2,3-ТРИМЕТИЛЕН-3,4-ДИГИДРОПИРИМИДИН-4-ОНОВ С БРОМОМ	34
Хакимова Зухра Маллаевна	
Жумаев Нодирбек Озодович	
Жалилова Мухлиса Ольтибоевна	
ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ЛЕКАРСТВЕННОЙ СУБСТАНЦИИ БЕНЗИЛДИ-	38
МЕТИЛ[3-(МИРИСТОИЛАМИНО)- ПРОПИЛ]АММОНИЙХЛОРИД («МИРАМИСТИН»)	
Чупахин Евгений Геннадьевич	
Шамин Иван Викторович	
Радиохимия	44
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ^{238}U , ^{232}Th , И ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ФОСФОГИПСОВОМ ОБРАЗЦЕ	44
НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫМ МЕТОДОМ	
Ниёзов Хабибулло Абдуллаевич	
Тажибаев Дурбек Юлдашевич	
Мухамедов Гафурджан Исроилович	
Papers in english	49
Biological sciences	49
Genetics	49
INHERITANCE OF MORPHOLOGICAL TRAITS IN F1-PLANTS OF SPECIES AFRO-ASIAN	49
COTTON	
Khasan Muminov	

Physico-chemical biology	55
Biochemistry	55
INFLUENCE OF HYPOGLYCEMIC COLLECTION ON THE ACTIVITY OF TISSUE ENZYMES AND ON THE INTENSITY OF GLUCONEOGENESIS IN THE LIVER TISSUES IN NORMAL AND UNDER EXPERIMENTAL DIABETES	55
Gulchexra Malikova Muborak Tulyasheva Madina Tashmatova	
Chemistry sciences	60
Bioinorganic chemistry	60
PHYTOCHEMICAL COMPOUNDS IN FERULA SYRIACA, FERULA SAMARCANDICA AND FERULA FERULOIDES	60
Khamidulla Kamoldinov Sobithon Sobirov Murodullo ugli Akbarjon Nishonov Zulfiya Tokxirjanovna Muhayyo Aliyeva Shavkat qizi	
High-molecular connections	64
THE NEW POLYMER REAGENT FOR REMOVING THIN OIL SLICKS FROM WATER SURFACE	64
Tarana Poladova Ali Naila Guliyeva Mammadagha Nadjiba Shirinova Ahmad Lala Gurbanova Maharram Salimov Ilham Nasir	
Physical chemistry	68
ANALYSIS OF THE DISPERSED COMPOSITION OF THE PHOSPHORITE DUST AND THE PROPERTIES OF EMISSION FLUORIDE GASES IN THE PRODUCTION OF SUPERPHOSPHATE MINERAL FERTILIZERS	68
Rasuljon Tojiev Azizbek Isomiddinov Akmaljon Akhrorov Shoiraxon To'ychieva	
PHYSICOCHEMICAL ANALYSIS OF THE $\text{SmS} - \text{Sm}_2\text{O}_3\text{S}$ SYSTEM	74
Azamat Samadov Oleg Andreev	

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DOI - 10.32743/UniChem.2021.84.6.11853

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ПИПЕРИДИНА

Пулатова Нилуфар Убайдуллаевна

д-р хим. наук (PhD),
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: nilufar_pulatova@inbox.ru

Максумова Ойтура Ситдиқовна

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

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF PIPERIDINE DERIVATIVES

Nilufar Pulatova

Doctor of Chemical Sciences (PhD),
Tashkent Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Oytura Maksumova

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

АННОТАЦИЯ

В статье приведены Механизмы и условия протекания реакций радикальной полимеризации 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилата и 1-хлор-3-пиперидин-2-пропил-метакрилата. Изучено влияние различных факторов: природы растворителя, температуры, концентрации мономера и инициатора. Определены основные кинетические и энергетические параметры реакции гомополимеризации указанных непредельных сложных эфиров. Показано анальгетическое действие поли-1-хлор-3-пиперидин-2-пропил-акрилата в качестве субстанции нестероидных противовоспалительных средств.

ABSTRACT

The article presents the materials of the radical polymerization reactions of 1-chloro-3-piperidine-2-propylacrylate and 1-chloro-3-piperidine-2-propylmethacrylate. The influence of various factors: the nature of the solvent, temperature, concentration of the monomer and initiator. The main kinetic and energy parameters of the homopolymerization reaction of these unsaturated esters are determined. The analgesic effect of poly-1-chloro-3-piperidine-2-propyl-acrylate as a substance of nonsteroidal anti-inflammatory drugs is shown.

Ключевые слова: радикальная полимеризация, кинетические параметры, порядок, мономер, инициатор.

Keywords: radical polymerization, kinetic parameters, order, monomer, initiator.

Введение. Одной из актуальных задач органического синтеза является поиск полифункциональных веществ с новыми свойствами, среди которых производные пиперидина занимают важное место. Пиперидиновый цикл наиболее часто встречается в природных и синтетических биологически активных веществах. К настоящему времени синтезировано несколько десятков тысяч соединений с пиперидиновым циклом, которые имеют широкий спектр хи-

мической и биологической активности: лекарственные средства и гербицидные препараты [1-4]. Работами в области азотсодержащих гетероциклов также показано, что введение тройной или двойной связи способствует снижению токсичности и увеличению биологической активности [5-7]. Однако, практически отсутствуют данные по получению непредельных сложных эфиров, содержащих пиперидиновый фрагмент и такие гетероатомы, как кислород и

хлор. В связи с этим синтез азот-, кислород- и хлор-содержащих непредельных новых производных пиперидина, изучение их радикальной полимеризации и практическое использование полученного полимера, является актуальной задачей. Процесс радикальной полимеризации является прямым методом получения полимеров с реакционноспособными группами, в связи с этим в работе будут представлены данные по радикальной полимеризации синтезированных мономеров: 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилак-рилата (ХППА) и 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилметакрилата (ХППМА) и свойства полученных продуктов.

Экспериментальная часть. Объектами исследования являются мономерные и полимерные соединения, синтезированные на основе пиперидина, эпихлоргидрина, акриловой и метакриловой кислот, радикальные инициаторы.

Очистка исходных реагентов и синтезированных органических соединений (перегонка, перекристаллизация) проводилась по известным методикам [8,9].

Персульфат калия (ПСК) перекристаллизовывали из бидистиллированной воды с последующей сушкой в вакуум-эксикаторе до постоянной массы. Азобисизобутиронитрил (ДАК), Бензоилпероксид (ПБ) – перекристаллизовывали из абсолютного этанола, высушивали в вакуум-эксикаторе до постоянной массы. Чистоту продукта и ходе реакции контролировали методом тонкослойной хроматографии с использованием пластин SilufolUV-254 в системе бензол - метанол 3:1.

Методика получения полимеров. Полимеризацию ХППА и ХППМА проводили в стеклянных пришлифованных пробирках. В чистые пробирки с пришлифованными пробками помещали необходимое количество инициатора, наливали растворитель и мономер в рассчитанных количествах. Смеси перемешивали до растворения инициатора, затем пробирки продували азотом, тщательно закрывали стеклянными пробками и помещали в термостат с заданной температурой. Реакцию полимеризации проводили до степени конверсии 10-12%, которой определяли по достижению сиропобразной массы. Установлено, что в разных ампулах скорость полимеризации различна – скорость реакции растет с увеличе-

нием концентрации мономеров. По окончании полимеризации ампулы охлаждали до комнатной температуры и открывали пробки, содержимое осторожно выливали при перемешивании в стакан с осадителем. Осадок полимера отделяли и сушили до постоянной массы. Полученные полимеры представляют собой белые порошкообразные продукты, которые растворяются в воде, этаноле, диметилформамиде.

ИК-спектры исходных и синтезированных веществ регистрировали с использованием спектрометра SHIMADZU IR-100 в таблетках бромида калия.

Результаты и их обсуждение

Как было показано нами ранее [10], синтез 1-хлор-3-пиперидин-2-пропил-акрилата (ХППА) и 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилметакрилата (ХППМА) протекает в присутствии протонных катализаторов при температуре 60 °С и их выход составляет 83-85%. Экспериментально установлено, что 1-хлор-3-пиперидин-2-пропил-акрилат и 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилметакрилаты в исследованных концентрациях не полимеризуются без радикального инициатора, однако, они вступают в реакцию полимеризации в присутствии радикальных инициаторов и в массе, и в среде органических растворителей.

Для определения основных закономерностей реакции полимеризации было изучено влияние различных факторов: природа растворителя и инициатора, концентрации мономера и инициатора, температура. В качестве инициаторов использовались азобис-изобутиронитрил (ДАК), пероксид бензоила (ПБ) и персульфат калия. Кинетику реакции полимеризации указанных мономеров изучали в среде органических растворителей при температуре 50-70 °С. Изучение влияния природы растворителя на кинетику процесса полимеризации проводилось в среде бензола, этанола и диметилформамида (ДМФА).

Согласно полученным результатам, наибольший выход образования полимера наблюдается, когда полимеризацию мономеров проводят в среде диметилформамида в присутствии ДАК. Это явление можно объяснить тем, что в полярных растворителях константа скорости роста цепи увеличивается. Было определено влияние концентраций инициатора и мономера на реакцию полимеризации (табл. 1 и 2).

Таблица 1.

Влияние концентрации инициатора на процесс полимеризации ХППА, ХППМА.

[M] = 0,1 моль/л; растворитель – ДМФА; T = 60 °С

[ДАК]·10 ⁻³ , моль/л	$\nu \cdot 10^{-4}$, моль/л·с	Выход реакции, %	[η], дл/г
1-хлор-3-пиперидин-2-пропилак-рилат			
2	3,2	6,5	0,4
3	4,17	8,7	0,45
5	7,6	13,6	0,6
1-хлор-3-пиперидин-2-пропилметакрилат			
2	2,86	6,1	0,38
3	3,54	8,2	0,4
5	6,4	12,8	0,5

Таблица 2.

Влияние концентрации мономера на процесс полимеризации ХППА, ХППМА.
 $[ДАК] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; растворитель – ДМФА; $T = 60^\circ C$

[М], моль/л	$\nu \cdot 10^{-4}$, моль/л·с	Выход реакции, %	$[\eta]$, дл/г
1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилат			
0,1	3,0	7,4	0,60
0,3	4,2	8,5	0,72
0,5	7,6	10,5	0,80
1-хлор-3-пиперидин-2-пропилметакрилат			
0,1	2,80	6,8	0,50
0,3	3,48	8,2	0,65
0,5	6,40	10,0	0,78

Были найдены порядок реакции по мономеру и инициатору и значения энергии активации процесса полимеризации ХППА и ХППМА (табл. 3).

Таблица 3.

Кинетика полимеризации 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилата и 1-хлор-3-пиперидин-2-метакрилатов

Название вещества	Порядок реакции по мономеру	Порядок реакции по инициатору	Энергия активации, кДж/моль	Плотность, г/см ³
ХППА	1,0	0,53	56,7	1,25
ХППМА	1,5	0,56	59,8	1,19

На основании результатов кинетических исследований определены порядки реакции по инициатору и мономеру, которые составляют 0,53, 0,56 и 1,0, 1,5 для ХППА и ХППМА соответственно. Значения суммарной энергии активации реакции равно 56,7 и 59,8 кДж/моль. Из результатов полученных кинетических исследований следует, что изученная полимеризация выше перечисленных мономеров подчиняются основным закономерностям радикальной полимеризации акриловых мономеров в растворе.

С целью выявления токсичности синтезированных полимеров были изучены их медико-биологические свойства. Медико-биологические испытания полимеров проводились на подопытных животных в научно-экспериментальной лаборатории фармакологии и токсикологии Института химии растительных веществ имени С.Ю. Юнусова. Проведенные испытания показали, что синтезированные полимеры относятся к малотоксичным соединениям, относящиеся по ГОСТ 12.1.007-76 к IV классу. Рассчитана степень «острой» токсичности

полимера на основе 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилата, средняя летальная доза (LD_{50}) 2720 (1942÷3808) мг/кг.

Заключение

1. Изучены кинетические закономерности реакций радикальной полимеризации синтезированных 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилата и 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилметакрилата.

Исследовано влияние различных факторов на процесс полимеризации: природы растворителей и инициатора, концентрации мономера, инициатора и температуры. Определены порядки реакции по мономеру, инициатору и суммарная энергия активации процесса полимеризации.

2. Проведенные испытания показали, что синтезированные полимеры относятся к малотоксичным соединениям, относящиеся к IV классу. Рассчитана степень «острой» токсичности полимера на основе 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилата, средняя летальная доза (LD_{50}) 2720 (1942÷3808) мг/кг.

Список литературы:

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. – М.: Изд-ство Умеренков, 2012. – С. 557-565.
2. Azerang P., Rezayan A.H., Sardari S., Kobarfard F., Bayat M., Tabib K. Synthesis and biological evaluation of propargyl acetate derivatives as anti-mycobacterial agents // DARU Journal of Pharmaceutical Sciences. – 2012. – Vol. 20. – P. 90.
3. Large C.H., Bison S., Sartori I., et.al. The efficacy of sodium channel blockers to prevent phencyclidine-induced cognitive dysfunction in the rat: potential for novel treatments for schizophrenia // J. Pharmacol. Exp. Ther. -2011. – Vol.338. – P.100- 113.

4. Хаперская Л.С., Медетбекова Ж.М., Сарымзакова Р.К. Синтез новых биологически активных соединений на основе п-замещенных гамма-пиперидонов // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 9. – С. 38-42.
5. Azerang P., Rezayan A.H., Sardari S., Kobarfard F., Bayat M., Tabib K. Synthesis and biological evaluation of propargyl acetate derivatives as anti-mycobacterial agents // DARU Journal of Pharmaceutical Sciences. – 2012. – Vol. 20. – P. 90.
6. Аскеров О.В., Шатирова М.И., Велиев М.Г. Синтез и некоторые химические превращения ацетиленовых производных 1,4-диоксана // Химия гетероциклических соединений. – 2009. – №10. – С.1485-1493.
7. Муканова М.С., Ержанов К.Б. Синтез и стереохимия моно- и диацетиленовых производных 2,5-диметилтетрагидротиопиран-4-она // Известия АН РК. Серия химическая. – 2014. – №1. – С.130-136.
8. Ясубова Р.Я., Юсубов М.С.. Практикум по органической химии. Ч.1. Методы очистки и идентификации органических соединений. – Томск.: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 95 с.
9. Нуломский Е., Русинова Л.И., Русинов В.Л.. Органическая химия. Методические указания к лабораторному практикуму. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. – 58с.
10. Пулатова Н.У., Максумова О.С. Синтез сложных эфиров на основе пиперидина // The scientific method. Warszawa, Poland 2017. – №10. – PP. 26-28.
11. Пулатова Н.У. Синтез биологически активных соединений на основе пиперидина // Автореф. дисс...доктора философии (PhD).-Ташкент, 2020.–44 с. Код доступа: <https://www.interaktiv.oak.uz/avtoreferat/3aO1292fO1.file>. Дата обращения: 20.05.2021.

СИНТЕЗ НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ 4-(4-(R-ОКСИМЕТИЛ)-1Н-1,2,3-ТРИАЗОЛ-1-ИЛ) БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Киргизов Фазлидин Бахтиёрович

докторант

Андижанского машиностроительного института,

Республика Узбекистан, г. Андижон

E-mail: kirgizov-f@mail.ru

Абдугафуров Ибрагимджан Азизович

д-р хим. наук, Национальный университет Узбекистана им. М. Улугбека,

Республика Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУЗ

E-mail: ibragimaziz@yandex.ru

Ортиков Илхом Собирович

ст. преп. PhD,

Чирчикского государственного педагогического института Ташкентской области,

Республика Узбекистан, г. Чирчик

E-mail: ilxon@mail.ru

Ахмедова Наргиса Нуриллаевна

ст. преп.

Чирчикского государственного педагогического института Ташкентской области,

Республика Узбекистан, г. Чирчик

E-mail: ahmedova_nargis@mail.ru

SYNTHESIS OF SODIUM SALTS OF 4- (4- (R-OXYMETHYL) -1H-1,2,3-TRIAZOL-1-YL) BENZOIC ACID

Fazlidin Kirgizov

Doctoral student of the Andijan Machine-Building Institute.

Uzbekistan, Andijan

Ibragimdjan Abdugafurov

Doctor of Chemical Sciences, Acting Professor.

National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Ilkhom Ortikov

PhD, Senior Lecturer,

Chirchik State Pedagogical University,

Republic of Uzbekistan, Chirchik

Nargisa Akhmedova

Senior lecturer

of the Chirchik State Pedagogical Institute,

Republic of Uzbekistan, Chirchik

АННОТАЦИЯ

Синтезированы пропаргильные эфиры одноосновной насыщенной монокарбоновой кислоты и производные 1,2,3-триазола на основе

1,3-биполярного соединения пара-азидобензойной кислоты. Получена водорастворимая форма производных триазола – его натриевые соли. Строение синтезированных соединений подтверждено физико-химическими методами исследования. С целью изучения фармакологической активности синтезированных соединений образцы последних переданы на исследования в соответствующие лаборатории.

ABSTRACT

Synthesized propargyl esters of a monobasic saturated monocarboxylic acid and derivatives of 1,2,3-triazole on the basis of a 1,3-bipolar compound of para-azidobenzoic acid. Received a water-soluble form of the obtained derivatives of triazole - its sodium salts. The structure of the synthesized compounds was confirmed by physical and chemical research methods. To study the pharmacological activity of the obtained compounds, samples were given for preliminary research.

Ключевые слова: 4-(4-(R-оксиметил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил) бензойная кислота, пара-азидобензойная кислота, пропаргильный эфир, 1-3 биполярное циклоприсоединение, йодид меди (I).

Keywords: 4- (4- (R-oxymethyl) -1H-1,2,3-triazol-1-yl) benzoic acid, para-azidobenzoic acid, propargyl ether, 1-3 bipolar cycloaddition, copper (I) iodide.

Введение. В последнее десятилетие интерес химиков к синтезу 1,2,3-триазолов и их производных существенно возрос, что обуславливается привлекательными свойствами и потенциально биологической активностью этих веществ.

В самом деле, 1,2,3-триазолы устойчивы к реакциям окисления, гидролиза и восстановления, что открывает широкое применение этих веществ в фармацевтике [1], биохимии [2], в химии полимеров [3], материаловедении [4].

Синтез 1,2,3-триазолов реакцией циклоприсоединения азидов и алкинов проводят в присутствии катализаторов соли меди. Эта реакция впервые была проведена Шарплессом и Мельдалем и было подтверждено образование 1,4-изомера. Данные по циклоприсоединению органических азидов по тройной связи приведены и в других литературных источниках. Такой тип реакций получил свое название: 1,3-биполярное циклоприсоединение [5]. При синтезе производных 1,2,3-триазолов образуются 1,4- и 1,5 - изомеры. Однако, в последнее время было установлено, что при реакции в присутствии катализаторов, содержащих соли меди (I) возможно образование только только 1,4-изомера, а при использовании солей рутения только 1,5-изомеры [6-8].

Ранее мы сообщали об осуществлении синтеза бензойных кислот 4-(4-(R-оксиметил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил) на основе пропаргильных эфиров насыщенных высших monocarboxylic кислот [9].

В настоящей статье описан процесс получения 4-(4-(R-оксиметил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил) бензойной

кислоты на основе насыщенных низкомолекулярных monocarboxylic кислот пропаргильного эфира и пара-азидобензойной кислоты и синтеза их натриевых солей. Мы проводили реакции циклоприсоединения с участием йодида меди (I) в качестве катализатора с образованием одного 1,4 - изомер триазола. Для этого смесь пара-азидобензойной кислоты и пропаргильных эфиров, взятых в соотношении 1:1 в толуоле и присутствии небольшого количества катализатора йодида меди (I), нагревали при температуре 110°C в течение 6 часов. Ход реакции контролировали методом тонкослойной хроматографии. В качестве элюента использовалась система 5:1 (бензол:метанол). В результате были выделены производные триазола в 1,4-положении (**1-6**) с высоким выходом (75-87 %).

Образовавшиеся производные 1,2,3-триазола помещали в фарфоровую чашку, заливали 1 нормальным раствором едкого натрия (триазол и NaOH в соотношении 1:1 моль) и выпаривали на водяной бане до полного удаления растворителя при перемешивании. Чистоту полученного сухого остатка исследовали с помощью тонкослойной хроматографии, показавшей образование только одного индивидуального вещества.

Синтезировано новое вещество-натриевая соль 4-(4-(R-оксиметил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил) бензойной кислоты. При этом водород карбоксильной группы производного 1,2,3-триазола, замещаясь на натрий, образует соответствующую натриевую соль 4-(4-(R-оксиметил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил) бензойной кислоты (Таблица 1).

Таблица 1.

Температуры плавления и выход реакции синтезированных натриевых солей
 4-(4-(R-оксиметил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил) бензойной кислоты

№	Брутто формула	Температура плавления, °C	Выход реакции, %
1	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O ₄ Na	406-407	85
2	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₄ Na	403-404	84
3	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₄ Na	400-401	82
4	C ₁₅ H ₁₇ N ₃ O ₄ Na	394-395	80
5	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₄ Na	391-392	78

С веществом (1) натриевую соль получить не удалось, так как, согласно применяемому методу синтеза, твердого осадка не образовывалось. Методу. То есть не удалось получить натриевую соль 4-(4-(формилоксиметил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил)

бензойной кислоты (1). Это можно объяснить строением вещества (1):

а) так как в веществе имеется формильная группа, возможно протекает реакция Канницаро;

б) так как вещество (1) является начальным представителем гомологического ряда 4--(4-(R-оксиметил)-1Н-1,2,3-триазол-1-ил) бензойные кислоты, её натриевая соль находится в жидком агрегатном состоянии.

Из остальных кислот (2-6) были получены натриевые соли с более высокими выходами.

Была изучена растворимость синтезированных солей в воде и соли оказались очень хорошо растворимыми в воде.

Синтез солей дал возможность изучить биологическую активность гетероциклических кислот 1,2,3-триазолов, так как основной проблемой изучения биологической активности органических соединений является их плохая растворимость в воде. Впервые были получены водорастворимые формы свежесинтезированных солей (7-12) с выходом 85-78 %. Уравнение реакции имеет следующий вид:

Результаты исследований натриевой соли 4-(4-(ацетоксиметил)-1Н-1,2,3-триазол-1-ил) бензойной кислоты методом ИК-спектроскопии показал, что в

составе этой соли имеются следующие функциональные группы, имеющие полосы поглощения в области: (KBr, ν, см⁻¹): 2937 (CH₃), 1601 (O-C=O) 1555 (N=N), 1402 (C-O-), 1234 (C-N), 1103 (C-H арил).

Рисунок 1. ИК-спектр натриевой соли 4-(4-(ацетоксиметил)-1Н-1,2,3-триазол-1-ил) бензойной кислоты

Методика эксперимента

Синтез натриевой соли 4-(4-(ацетоксиметил)-1Н-1,2,3-триазол-1-ил) бензойной кислоты (2).

Для проведения реакции в фарфоровую чашку вносили 1,305 г (0,005 моля) 4-(4-(ацетоксиметил)-1Н-1,2,3-триазол-1-ил) бензойной кислоты (2), далее добавили 5 мл 1 н. раствора гидроксида натрия (0,005 моля) и перемешивали реакционную смесь. Осторожно выпаривали раствор в водяной бане до тех пор, пока не остался твердый остаток. Было замечено, что полученный твердый остаток очень хорошо растворяется в воде. Масса полученного остатка 1,20 г. Был получен продукт (1) с выходом 85%. Т_{пл}=406-407 °С.

ИК-спектр (KBr, ν, см⁻¹): 2937 (CH₃), 1601 (O-C=O) 1555 (N=N), 1402 (C-O-), 1234(C-N), 1103 (C-H арил) (Рис.1.).

Синтез натриевой соли 4-(4-(прапионксиметил)-1Н-1,2,3-триазол-1-ил) бензойной кислоты (2). Аналогично вышеуказанному методу было взято 1,375 г (0,005 моля) 4-(4-(прапионксиметил)-1Н-1,2,3-триазол-1-ил) бензойной кислоты и 5 мл 1 н раствора гидроксида натрия (0,005 моля). Масса 1,25 г. Продукт (2) получен с выходом 84 %. Т_{пл}=403-404 °С. ИК-спектр (KBr, ν, см⁻¹): 2921 (CH₃) 1687 (O-C=O), 1516 (N=N), 1311 (C-O-), 1238 (C-N), 1114 (C-H арил).

Синтез натриевой соли 4-(4-(бутилоксиметил)-1Н-1,2,3-триазол-1-ил) бензойной кислоты (3). Как уже отмечалось выше было взято 1,445 г (0,005 моля) 4-(4-(бутилоксиметил)-1Н-1,2,3-триазол-1-ил) бензойной кислоты (3) и 5 мл 1 н раствора гидроксида натрия (0,005 моля). Масса 1,37 г. Продукт (3) получен с выходом 82%. Т_{пл}=400-401 °С. ИК-спектр (KBr, ν, см⁻¹):

2927 (CH₃) 1680 (O-C=O), 1516 (N=N), 1318 (C-O-), 1236 (C-N), 1116 (C-H арил).

Синтез натриевой соли 4-(4-(валерианоксиметил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил) бензойной кислоты (4). Согласно вышеописанному методу было взято 1.515 г (0.005 моля) 4-(4-(валерианоксиметил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил) бензойной кислоты (4) и 5 мл 1 н раствора гидроксида натрия (0,005 моля). Масса 1.3 г. Продукт (4) получен с выходом 80 %. T_{пл}=394-395 °C. ИК-спектр (KBr, ν, см⁻¹): 2964 (CH₃) 1602 (O-C=O), 1556 (N=N), 1307 (C-O-), 1234 (C-N), 1107 (C-H арил).

Синтез натриевой соли 4-(4-(гексаноилоксиметил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил) бензойной кислоты (5). Согласно вышеописанному методу было взято 1.585 г (0.005 моля) 4-(4-(гексаноилоксиметил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил) бензойной кислоты, и 5 мл 1 н раствора гидроксида натрия (0,005 моля). Масса 1.24 г. Продукт (4) получен с выходом 78 %. T_{пл}=391-392 °C. ИК-спектр (KBr, ν, см⁻¹): 2954 (CH₃) 1602 (O-C=O), 1562 (N=N), 1409 (C-O-), 1230 (C-N), 1066 (C-H арил).

Список литературы:

1. Tron G.C., Pirali T., Billington R.A., P. Canonico P.L., G. Sorba G. and Genazzani A.A. Click Chemistry Reaction in Medicinal Chemistry: Applications of the 1,3-dipolyar Cycloaddition Between Azides and Alkynes // Med. Res. Rev.. – 2008.-vol. 28. – P. 278-308.
2. Voit B. The potential of cycloaddition reactions in the synthesis of dendritic polymers // New Journal. Chemistry.- 2007. -vol. 31. – P.1139.
3. Fournier D., Hoogenboom R and Schubert U.S. Clicking polymers :a straight forward approach to novel macromolecular architectures // Chem. Soc. Rev.- 2007. vol. 36.- P.1369-1380.
4. Hanni K. D and Leigh D.A. The application of CuAAC click chemistry to catenane and rotaxane synthesis.// Chem. Soc. Rev. -2010. -vol. 39. – P.1240 -1251.
5. Vikas.N., Kulbhushan.A. Simple and Efficient Method for the Preparation of Aryl azides using Sonication. Novel Synthetic Methodologies for Bioactive Molecules. // J. Synthetic Communications. -2009. -vol. 28. - P.175-176.
6. Brase S., Gil C., Knepper K., and Zimmermann V. Organic Azides: An Exploding Diversity of a Unique Class of Compounds. // Angew. Chem. Int. Ed. -2005. -vol. 44. – P. 5188–5240.
7. Hein J.E., Fokin V.V. Copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition(CuAAC) and beyond: New reactivity of copper (I) acetylides.// Chem.Soc.Rev.- 2010. -vol. 39. – P. 1302-1315.
8. Мамажонов Ж.Ш., Абдугафуров И.А., Ортиков И.С. Каталитический синтез 1-(4-нитрофенил)-4-(R-феноксиметил)-1H-1,2,3-триазолов // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2021. 5(83). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/11667>
9. Абдугафуров И.А., Қирғизов Ф.Б., Мадиханов Н. Ортиков. И.С.Тўйинган бир асосли юкори карбон кислота пропаргил эфирлари ва пара-азидобензой кислота асосида 1,2,3-триазол ҳосилалари синтези // Ўзбекистон кимё журналы. -2020 . № 4. - 76-85 б.

DOI - 10.32743/UniChem.2021.84.6.11862

**СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМИНАЛ АЛКИНОВ И КЕТОНОВ
В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ****Зиядуллаев Одилжон Эгамбердиевич**

д-р хим. наук, профессор,
Чирчикский государственный педагогический институт,
Республика Узбекистан, г. Чирчик
E-mail: bulak2000@yandex.ru

Отамухамедова Гузал Камариддиновна

канд. хим. наук,
Чирчикский государственный педагогический институт,
Республика Узбекистан, г. Чирчик
E-mail: guzal020003@yandex.ru

Саматов Санъат Бахтиярович

докторант,
Чирчикский государственный педагогический институт,
Республика Узбекистан, г. Чирчик
E-mail: saidaoilgas@mail.ru

Байтемиров Отабек Эшмуродович

докторант,
Национальный университет Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sarvinozisogovna@mail.ru

**SYNTHESIS OF ACETYLENE ALCOHOLS ON THE BASIS OF TERMINAL ALKYNES
AND KETONES USING VARIOUS CATALYSTS****Odiljon Ziyadullaev**

Doctor of Chemical Sciences, Professor.
Chirchik State Pedagogical Institute,
Uzbekistan, Chirchik

Guzal Otamukhamedova

candidate of Chemical Sciences,
Chirchik State Pedagogical Institute,
Uzbekistan, Chirchik

San'at Samatov

PhD Student.
Chirchik State Pedagogical Institute,
Uzbekistan, Chirchik

Otabek Boytemirov

PhD Student.
National University Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Найдены методы синтеза ароматических ацетиленовых спиртов с некоторыми кетонами – цикlopentanон, циклогексанон, 2-метилциклогексанон, ментон, камфора и адамантоны на основе Cs_2CO_3 и 3,3'- Ph_2BINOL -2Li комплексных каталитических систем реакциями этилирования с фенилацетиленом. Определено влияние размера и количества колец в молекуле выбранных моно-, би- и трициклических кетонов на протекание реакций

этилирования и эффективность образования ацетиленовых спиртов. Систематически обсуждено влияние природы исходных соединений, катализаторов и растворителей на протекание реакции и выходы продуктов. Синтезированы новые винилоксиэфиры (ВОЭ) на основе реакции этилирования с фенилацетиленом впервые синтезированных ароматических ацетиленовых спиртов (ААС) в высоко основной каталитической системе. Определены свойства ароматических ацетиленовых спиртов, ингибирующих процессы биокоррозии и седиментации солей в промышленности.

ABSTRACT

Some ketones - cyclopentanone, cyclohexanone, 2-methylcyclohexanone, menthon, camphor and adamantanone were synthesized from phenyl acetylene with the use of complex catalytic systems based on ethynyl acetylene with Cs_2CO_3 and 3,3'-Ph₂BINOL-2Li made. The effect of the size and number of rings in the molecule of selected mono-, bi- and tricyclic ketones on the course of ethinilization reactions and the efficiency of the formation of acetylene alcohols was determined. Influence of nature of initial compounds, catalysts and solvents on carrying out of reaction and yields of products has been determined. New vinyloxy esters were synthesized based on the ethinillation reaction of the first synthesized aromatic acetylene alcohols (AAA) with phenylacetylene in a highly basic catalytic system. Aromatic acetylene alcohols have been shown to have inhibitory properties against industrial biocorrosion and scale-forming salts.

Ключевые слова: фенилацетилен, циклические кетоны, ароматические ацетиленовые спирты, катализаторы, растворитель, селективность, выход продукта.

Keywords: phenylacetylene, cyclic ketones, aromatic acetylenic alcohols, catalysts, solvent, selectivity, product outlet.

Синтез ацетиленовых спиртов с использованием высокоосновных систем был открыт Б.А. Трофимовым. Под руководство его ученика У.Ю. Шмида впервые с использованием разбавленной суспензии спиртовой щелочи в ДМСО и высокоосновной системы КОН-ЕтОН-Н₂О-ДМСО синтезированы ацетиленовые спирты реакциями между ацетиленом и кетонами, содержащими в составе молекулы алкил-арил-, алкил-гетарил-радикалы [1, 2]. На основе высокоосновной каталитической системы синтезированы виниловые эфиры из прегненолона и ацетилена, которые сохранили конфигурацию кетогруппы и всех асимметричных центров [3]. Изучен также синтез ацетиленовых спиртов диарилкетонов с терминальными алкинами взаимным алкинированием в присутствии комплексного катализатора на основе BINOL/Ti(OⁱPr)₄/Zn(Et)₂ в среде толуола при -30 °С и продолжительности реакции 18 часов [4, 5]. В настоящее время катализатор – литий бинафтолат получен на основе бутиллития и бинафтола (BINOL), производится промышленностью и применяется для синтеза ряда органических соединений – спиртов, эфиров, кислот, элементоорганических соединений [6, 7]. Для синтеза ацетиленовых спиртов широко используются селективные нанокатализаторы типа Et₂O+PhMe+Hex, TiCl₄/Me₂S, Et₃N/Zn(OTf)₂, Cl₂Ti(OPh)₂ и 3,3'-Ph₂BINOL-2Li. Синтез ацетиленовых спиртов и их производных на основе вторичного сырья нефтегазовой и химической промышленности, разработка технологии их производства, получение витаминов, гормонов, антибиотиков, антибактерицидных биоцидов, высокотемпературных полимеров, резино-каучуковых материалов, сшивающих агентов для получения наноматериалов молекулярной электроники нового поколения и их применение является важным научно-исследовательским направлением [8].

Анализ литературных данных показывает, что на основе взаимодействия алкинов с органическими соединениями, содержащими в молекуле карбонильные и гидроксильные группы можно получать биологически активные ацетиленовые спирты и их производные. Однако недостаточно внимания уделяется использованию каталитических систем с высокой активностью при синтезе ацетиленовых спиртов. Синтез ацетиленовых спиртов с несколькими реакционными центрами в молекуле и их целевое применение в различных областях, в т.ч. -получение на их основе перспективных лекарственных препаратов является актуальной задачей.

В этой статье также приведены результаты научных исследований зарубежных и отечественных исследователей по химии и технологии алкинолов.

Реакция этилирования некоторых циклических кетонов в присутствии фенилацетилена с использованием высокоосновной каталитической системы.

Используя высокоосновную каталитическую систему (Cs_2CO_3 /ДМСО•Н₂О) с помощью реакции фенилацетилена с некоторыми циклическими кетонами – циклопентаном, циклогексаном, 2-метилциклогексаном, ментоном, камфорой и адамантаном на основе реакции нуклеофильного присоединения синтезированы соответствующие ААС- 1-(2-фенилэтинил)циклопентанол (**I**), 1-(2-фенилэтинил)циклогексанол (**II**), 2-метил-1-(2-фенилэтинил)циклогексанол (**III**), 2-изопропил-5-метил-1-(2-фенилэтинил)циклогексанол (**IV**), 1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтинил)бицикло-[2.2.1]гептанол-2 (**V**) и 2-фенилэтинилтрицикло[3,3,1,0^{3,7}]нонанол-2 (**VI**) [9].

I-VI

RR' = cPt (I); RR' = cHe (II); RR' = MecHe (III); RR' = Me^oPr^cHe (IV); RR' = Me₃bicHe (V); RR' = cAd (VI), M = Na, K, Cs

В выбранной системе систематически обсуждено влияние различных факторов – температуры, продолжительности реакции, природы растворителей

и катализаторов, мольного соотношения исходных материалов на процесс синтеза AAC (табл.1).

Таблица 1.

Влияние природы катализатора и продолжительности реакции на выход продукта (мольное соотношение фенилацетилен: кетон 1:2, температура 60 °С, растворитель ДМСО)

Катали-затор	Продолжительности реакции, мин.	Выход AAC, %					
		I	II	III	IV	V	VI
Na ₂ CO ₃	240	35,0	31,0	27,0	22,0	18,3	17,2
	360	38,7	36,0	32,0	24,5	21,0	18,5
	480	38,0	34,8	31,4	22,7	19,3	17,4
K ₂ CO ₃	240	48,9	42,2	36,2	31,2	28,7	25,5
	360	52,2	44,4	38,0	35,8	33,0	28,9
	480	51,1	43,5	37,3	34,7	31,7	27,2
Cs ₂ CO ₃	240	70,4	64,0	60,6	56,5	49,8	47,0
	360	73,5	69,0	67,5	64,2	52,4	51,9
	480	71,0	67,8	63,5	58,0	49,6	45,5

При использовании Na₂CO₃, K₂CO₃ или Cs₂CO₃ в качестве катализатора в реакции этинирования выбранных кетонов наблюдается увеличение выхода AAC, поскольку каталитическая активность металлов возрастает с увеличением радиуса атома металла. Когда реакцию этинирования проводили в течение 240 минут, выход AAC было минимальным, при продолжительности реакции 360 минут их выход максимальный. С увеличением продолжительности процесса до 480 минут за счет образования олигомеров, виниловых или оксосоединений в системе наблюдается уменьшение выхода AAC.

Изучено влияние растворителей (ДМСО и ДМФА) на скорость реакции и выход продукта. При этом выход AAC в ДМСО является наивысшим. В результате того, что ДМСО частично действует как катализатор, образующиеся при этом ацетилениды взаимодействуют с M₂CO₃ с формированием промежуточного комплекса с донорно-акцепторными

связями, что приводит к специфической сольватации. Образование промежуточного комплекса увеличивает скорость реакции получения спиртов. Алкоголяты легко гидролизуются с образованием соответствующих AAC с высокими выходами.

Исследовано влияние температуры на реакции синтеза AAC в интервале 40-100 °С. Реакцию проводили в растворе ДМСО при продолжительности 360 минут, количество Cs₂CO₃ по отношению к массе исходных продуктов составляет 12,5:1. При проведении реакции при 40 °С выход AAC был низким. При температуре 60 °С скорость движения молекул субстрата и реагента в растворителе увеличивается, что приводит к образованию активных частиц, имеющих наивысшую энергию. При этом увеличивается тепловое движение частиц, повышается неупорядоченность в расположении относительно друг друга, разрываются химические связи между частицами и образуются новые связи (табл. 2).

Таблица 2.

Влияние температуры на выход продукта

Температура, °С	Выход AAC, %					
	I	II	III	IV	V	VI
40	58,0	54,5	52,0	48,6	43,0	37,1
60	73,5	69,0	67,5	64,2	52,4	51,9
80	75,7	70,2	68,8	65,5	54,0	53,4
100	62,0	57,1	53,3	48,1	41,0	38,7

По мере увеличения числа активных молекул ионные связи в молекуле ацетиленидов легко разрушаются и образуются свободные катионы, что приводит к увеличению скорости реакции нуклеофильного присоединения и высокому выходу ААС. При проведении реакции при 100 °С наблюдается снижение выхода продукта, что можно объяснить образованием ацетиленидов и ВОЭ при взаимодействии с катализатором ААС и фенилацетиленом [10].

Определены энергии активации (E) реакций синтеза ААС. В частности, по результатам эксперимента на основании графика зависимости $\lg W$ от $1/T$, рассчитаны энергии активации всех реакций по методу Аррениуса (**I** = 11,93; **II** = 12,45; **III** = 12,68; **IV** = 13,03; **V** = 13,28; **VI** = 14,42 ккал/моль).

а)

б)

Рисунок 1. Зависимость $\lg W$ от $1/T$: а) для синтеза (**II**), б) для синтеза (**III**)

По результатам исследования определены оптимальные условия синтеза ААС с использованием системы $M_2CO_3/DMCO \cdot H_2O$. Наиболее высокий выход ААС (**I**=73,5%; **II**=69,0%; **III**=67,5%; **IV**=64,2%; **V**=52,4% и **VI**=51,9%) наблюдается при температуре 60 °С при продолжительности реакции 360 мин и соотношении количества катализатора к массе реагентов в соотношении 12,5:1.

Синтез ароматических ацетиленовых спиртов с использованием катализатора 3,3'-дифенилбифенолата дилития.

Из циклических кетонов и фенилацетиленом с применением катализатора 3,3'-Ph₂BINOL-2Li с помощью реакции энантиоселективного алкилирования фенилацетиленом синтезированы ААС **I-VI** [11].

RR' = cPt (**I**); RR' = cHe (**II**); RR' = MecHe (**III**); RR' = Me'PrcHe (**IV**); RR' = Me₃bicHe (**V**); RR' = cAd (**VI**)

Обсуждено влияние температуры на выход продуктов в присутствии каталитической системы 3,3'-Ph₂BINOL-2Li. В частности, реакцию проводили в интервале температур -20 - 20 °С, при 0 °С максимальный выход ААС составляет: **I-VI** - 77,3;

72,0; 70,4; 66,6; 53,3 и 51,0% соответственно [12]. Когда реакцию проводили при -20 °С, выход ААС низкий, так как 3,3'-Ph₂BINOL-2Li пассивен в растворе, образование активных центров и взаимо-

действие частиц медленное. При 0 °С скорость движения молекул реагентов и растворителя увеличивается и соответственно увеличивается скорость этилирования. Количество ацетиленидов в системе увеличивается и приводит к образованию ААС с высокими выходами. При повышении температуры до 20 °С повышается образование побочных продуктов, и выход ААС снижается.

Реакцию выбранных кетонов с фенилацетиленом проводили в течение 60-180 минут. ААС были синтезированы с максимальным выходом при проведении реакции 120 мин. При проведении реакции в течение 180 мин, наблюдается снижение выхода в результате превращения ААС в исходные вещества: фенилацетилен и кетоны [13].

(растворитель ТГФ, температура 0 °С, количества катализатора 58,0 масс.%, мольное соотношение исходных веществ 1:2)

Рисунок 2. Влияние продолжительности реакции на выход продукта

По результатам эксперимента найдены наиболее оптимальные условия проведения реакции: температура 0 °С, продолжительность реакции 120 минут, растворитель ТГФ, мольное соотношении исходных

соединений 1:2. Структура синтезированных ААС была доказана методами ¹Н-ЯМР и ¹³С-ЯМР-спектроскопии.

Рисунок 3. ¹Н- ЯМР спектр I - ¹Н- ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.44-7.40 (m, 2H, Ph), 7.31-7.27 (m, 3H, Ph), 2.17 (s, 1H, OH), 2.09-2.02 (m, 4H), 1.91-1.84 (m, 2H), 1.81-1.75 (m, 2H)

Рисунок 4. ^{13}C - ЯМР спектр I - ^{13}C - ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ 131.9, 128.6, 128.5, 123.2, 93.2, 83.4, 75.2, 42.8, 23.8.

II- $R_f = 0,28$; (72,1%): ^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.56-7.54 (m, 2H, Ph), 7.48-7.40 (m, 3H, Ph), 2.07 (s, 1H, OH), 1.94-1.86 (m, 2H), 1.73-1.51 (m, 7H), 1.29-1.20 (m, 1H). ^{13}C -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ 130.7, 127.8, 127.3, 121.6, 89.3, 85.7, 67.7, 44.3, 28.6, 26.4. **III**- $R_f = 0,34$; (70,4%): ^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.57-7.54 (m, 2H, Ph), 7.40-7.31 (m, 3H, Ph), 2.05 (s, 1H, OH), 2.02-1.98 (m, 1H), 1.75-1.43 (m, 6H), 1.33-1.19 (m, 2H), 1.05 (m, 3H, CH_3). ^{13}C -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ 131.7, 128.6, 128.3, 126.4, 91.4, 83.5, 72.2, 42.4, 37.9, 27.5, 25.4, 20.7, 16.3. **IV**- $R_f = 0,38$; (66,0%): ^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.31-7.18 (m, 5H, Ph), 2.05 (s, 1H, OH), 1.98-1.86 (m, 2H), 1.95 (m, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.74 (m, 1H), 1.63-1.57 (m, 5H), 1.02 (m, 6H), 0.94 (m, 3H). ^{13}C -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ 128.4, 124.5, 124.3,

122.1, 86.4, 83.7, 73.4, 69.5, 40.1, 34.6, 32.3, 24.2, 22.8, 21.2, 18.7. **V**- $R_f = 0,27$; (53,3%): ^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.74-7.71 (m, 1H), 7.48-7.45 (m, 2H), 7.33-7.30 (m, 3H), 7.27-7.20 (m, 3H), 7.57-7.46 (m, 6H), 1.94 (s, 1H, OH), 1.41-1.48 (m, 1H), 1.08-1.30 (m, 5H). ^{13}C -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ 140.5, 139.2, 132.8, 129.2, 128.4, 128, 24, 128.12, 126.4, 122.12, 88.6, 65.4, 48.3, 24.6. **VI**- $R_f = 0,34$; (50,1%): ^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 1.35-2.15 (m, 14H, Ad), 2.08 (s, 1H, OH), 7.15-7.45 (m, 5H, Ph).

ВОЭ ААС (**VII-XII**) с двумя ароматическими кольцами в молекуле, синтезированы путем взаимодействия ААС с фенилацетиленом с использованием высокоосновной каталитической системы. Схема реакции предложена следующим образом:

$R = c\text{Pt(VII)}$; $R = c\text{He(VIII)}$; $R = \text{MecHe(IX)}$; $R = \text{Me}^i\text{PrcHe(X)}$;
 $R = \text{Me}_3\text{bicHe(XI)}$; $R = c\text{Ad(XII)}$, M- Li, Na, K

VII-XII

Изучены роль, природа и количество каталитической системы $\text{CsF} + \text{MOH} + \text{DMF}$, а также влияние температуры (70-150 °C) на выход ВОЭ. В этом случае процесс проводили в течение 4-10 часов в растворе ДМСО. Исходные вещества взяты в эквимолярном соотношении. Увеличение выхода ВОЭ наблюдается при увеличении температуры от 70 до 120 °C, увеличении температуры до 150 °C приводит к резкому снижению выхода продукта.

Низкая каталитическая селективность щелочей в растворе ДМСО наблюдается при 70 °C, полная каталитическая активность - при температуре 120 °C, что приводит к эффективному образованию спиртов и ацетиленидов в системе и их гидролизу с образованием ВОЭ ААС. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению выхода за счет полимеризации виниловых продуктов в системе и разложения ААС на фенилацетилен и кетоны (табл.3).

Таблица 3.

**Влияние каталитических систем на выход ВОЭ ААС
(растворитель ДМСО, продолжительность реакции 8 часов, температура 120 °С)**

Каталитическисистемы	Выход продукта, %					
	VII	VIII	IX	X	XI	XII
LiOH-CsF	67,6	62,0	59,4	52,3	51,0	46,8
NaOH-CsF	89,6	86,7	83,4	77,7	75,0	72,3
KOH-CsF	87,2	84,3	80,1	73,1	71,1	67,8

Обнаружено, что выход ВОЭ ААС увеличивается в ряде следующих каталитических систем LiOH-CsF < KOH-CsF < NaOH-CsF. Высокий выход продукта при применении NaOH-CsF объясняется тем, что реакция обмена CsF с NaOH в растворе ДМСО протекает с образованием CsOH, и гидроксид цезия, образуя комплекс с металлом активного центра катализатора, легко реагирует с фенилацетиленом. В качестве наиболее оптимальных условий синтеза

ВОЭ ААС с высоким выходом был выбран процесс в системе NaOH+CsF+ДМСО в течение 8 ч при температуре 120 °С. При этом выходы составляют VII-89,6; VIII- 86,7; IX- 83,4; X- 77,7; XI- 75,0 и XII- 72,3%. Структура, чистота и состав синтезированных соединений определены и подтверждены с использованием современных физико-химических методов.

Список литературы:

- Shmidt E.Yu., Bidusenko I.A., Protsuk N.I., Mikhaleva A.I., Trofimov B.A. Improved Synthesis of Tertiary Propargyl Alcohols by the Favorskii Reaction of Alkyl, Aryl (Hetaryl) Ketones with Acetylene // Russian Journal of Organic Chemistry, -2013, -Vol. 49, -Issue 1, pp. 8-11.
- L.N. Sobenina, D.N. Tomilin, O.V. Petrova, A.I. Mihaleva and B.A. Trofimov Synthesis of secondary propargyl alcohols from aromatic and hetero aromatic aldehydes and acetylene in the system KOH-H₂O-DMSO // Russian Journal of Organic Chemistry, -2013, -Vol. 49, -№3. -pp. 356-359.
- Ibhadon A.O. Kansal S.K. The Reduction of Alkynes Over Pd-Based Catalyst Materials - A Pathway to Chemical Synthesis // Journal of Chemical Engineering and Process Technology, 2018, Volume 9, Issue 2. - pp. 1036-1045.
- Pier Giorgio Cozzi, Silvia Alesi. BINOL catalyzed enantioselective addition of titanium phenylacetylide to aromatic ketones // Chemical Communications, 2004, Issue 21. pp. 2448-2458.
- Lin Pu Asymmetric Functional Organozinc Additions to Aldehydes Catalyzed by BINOLs // American Chemical Society, – 2014. №47. – P. 1523-1535.
- Shanshan Yu, Lin Pu. Recent progress on using BINOLs in enantioselective molecular recognition // Tetrahedron, 2015, 71.-pp. 745-772.
- Dacai Liu, Kunbing, Ouyang, Nianfa Yang. Preparation of several BINOL-based polymeric ligands for the enantioselective addition of triethylaluminium to aromatic Tetrahedron, 2016, Vol. 72. -pp. 1018-1023.
- Ziyadullaev O.E., Otamukhamedova G.Q., Samatov S.B., Nurmanov S.E., Turabdzhanov S.M., Abdurakhmanova S.S., Ikramov A.I. Synthesis of acetylenic alcohols in the presence of different catalytical systems // V International Conference “Catalysis for renewable sources: Fuel, Energy, Chemicals” CRS-5, Agios Nicolaos, Crete (Greece) 2019. pp. 201-202.
- О.Э. Зиядуллаев, Г.К. Отамухамедова, И.Г. Тарханова, С.С.Абдурахманова Алкинирование циклических кетонов фенилацетиленом в присутствии высокоосновных каталитических систем // Узбекский химический журнал, 2019. №4. –С. 61-69.
- Отамухамедова Г.К., Зиядуллаев О.Э., Тиркашева С.И. Синтез 1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтинил)бицикло-[2.2.1]-гептанола-2 в присутствии высоко основной каталитической системы // Universum: химия и биология, 2020, Выпуск: 2(68). - С. 84-90.
- Отамухамедова Г.К., Зиядуллаев О.Э., Шмидт Е.Ю., Маниеский Т., Икрамов А. Энантиоселективное алкилирование некоторых циклических кетонов с помощью 3,3'-дифенилбинафтолат дилития // Химия и химическая технология, 2019. №4. –С. 30-36.
- Ziyadullaev O.E., Otamukhamedova G.Q., Samatov S.B., Abdurakhmanova S.S., Turabdzhanov S.M. Synthesis of acetylene alcohols based on phenylacetylene and some ketones / XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Book 1. Saint Petersburg, 2019. - P. 325.
- G.Q. Otamukhamedova, O.E. Ziyadullaev, A. Ikramov, S.S. Abdurakhmanova, X.A. Abdurakhmanov Synthesis of aromatic alcohols using by a 3,3'-Ph₂BINOL-2Li catalyst // Lectures of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, 2020, №3. pp. 58-65.

**СИНТЕЗ N-ДИЭТАНОЛОИЛОАМИНО-(БУТИН-2-ИЛ)-СОРБИНАТА
И ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА****Шомуродов Анвар Иркинович**

соискатель,
ООО “Шуртанский газохимический комплекс”,
Республика Узбекистан, Кашкадарьинская область

Махсумов Абдухамид Гафурович

д-р хим. наук, проф.,
Ташкентский химико-технологический институт,
кафедра “Химическая технология переработки нефти и газа”,
Республика Узбекистан, г.Ташкент
E-mail: maxsumovag@bk.ru

Исмаилов Бобурбек Махмуджанович

ассистент кафедры “Химическая технология переработки нефти и газа”
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г.Ташкент
E-mail: boburbek.89@mail.ru

Обидов Шойунус Ботир угли

ст. преп. кафедры “Химическая технология переработки нефти и газа”
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г.Ташкент

**N-DIETHANOILOLOAMINO- (BUTIN-2-IL) -SORBINATE
AND ITS PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES****Anvar Shomurodov**

PhD researcher,
Shurtan Gas Chemical Complex LLC,
Uzbekistan, Kashkadarya region

Abduhamid Makhsumov

Doctor of Chemical Sciences, professor of
the department of Chemical technology of oil and gas refining,
Tashkent chemical-technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

Boburbek Ismailov

Assistant of the department of Chemical technology of oil and gas refining,
Tashkent chemical-technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

Shoyunus Botir ugli Obidov

Senior teacher of the department of Chemical technology of oil and gas refining,
Tashkent chemical-technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В работе рассматривается способ получения эффективного, с высоким выходом N-диэтанолоилоамино-(бутин-2-ил)-сорбината и изучены его физико-химические свойства.

ABSTRACT

In this article, we consider a method for obtaining an effective, high yield N-diethanoloiloamino-(butin-2-il)-sorbinate and studied its physico-chemical properties.

Ключевые слова: N-диэтанолоилоамино-(бутин-2-ил)-сорбинат, реакционная способность, пиразол, тиофен, триазол, диазометан, 1,2-пиразолин, элементный анализ.

Keywords: N-diethanoloiloamino-(butin-2-il) –sorbinate, reactivity, pyrazole, thiophene, triazole, diazomethane, 1,2-pyrazoline, elemental analysis.

В настоящее время развитие всех отраслей химической, пищевой и фармацевтической промышленности [1-3], включая органический [4-11,13], тонкий органический [11,12] и нефтехимический синтезы [14] настоятельно требуют постоянного расширения, а также совершенствования промышленного производства малодоступных высоконенасыщенных биопрепаратов с пиразольными группировками, которые приводят к появлению гаммы различного рода физиологической, фармакологической и биологической активности.

К таким биологическим препаратам можно отнести N-диэтанолоилоамино-(бутин-2-ил)-сорбината, который находит свое применение в синтезе непределных производных азотсодержащих пятичленных

гетероциклических соединений и физико-химические характеристики которого еще изучены в недостаточной степени.

Целью настоящего исследования является оптимизация условий синтеза N-диэтанолоилоамино-(бутин-2-ил)-сорбината и изучение его физико-химических свойств. А также в частности для выяснения реакционной способности тройной связи изучить реакции межмолекулярной циклизации получением 3,4-дизамещенного пиразольного кольца.

В процессе исследования нами получен N-диэтанолоилоамино-(бутин-2-ил)-сорбината, процесс которого идет по следующей схеме:

Выход целевого продукта (I) составляет - 84,4 %.

Физико-химические параметры соединения (I) приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Физико-химические параметры соединений (I)

Структурная формула	Выход, %	Т.пл., °C	R _f	Брутто формула	элементный. анализ, %		M _m
					вычис.	найд.	
					N	N	
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{--CH=CH--CH=CH--C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \end{array} \text{O} \\ \text{HO--CH}_2\text{--CH}_2 \quad \text{N--CH}_2\text{--C}\equiv\text{C--CH}_2 \\ \text{HO--CH}_2\text{--CH}_2 \end{array} $	84,4	47-49	0,62	C ₁₄ H ₂₁ NO ₄	5,23	5,16	267,32

Строение полученного соединения (I) подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. (табл. 2).

Таблица 2.

ИК-спектры соединений (I)

Название	ИК спектры, ν , см^{-1}						
	$-\text{CH}=\text{CH}-$	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{N}-\text{CH}_2-$	$-\text{O}-\text{CH}_2-$	$\text{HO}-$	$-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-$
N-диэтанолоилоамино-(бутин-2-ил)-сорбината	1630-1644	1724	2224	1432-1378	1238-1242	3394	1132

Для выяснения реакционной способности $-\text{C}\equiv\text{C}-$ и $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ группы проведены реакции межмолекулярной циклизации, где были получены производные пиразолы препарата (II).

Пиразол был получен конденсацией ацетиленовой группы с диазометаном по механизму синхронного циклоприсоединения с участием биполярной структуры диазометана:

где $\text{R} = \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_2-$;

Реакции в тонком органическом синтезе протекающие с участием тройной связи, позволяют разработать простые методы получения ценных с биологической, фармакологической точки зрения азотсодержащие гетероциклические соединения, таких как 1,2-пиразолы, пиразолы, тиафены, триазолы, содержащие различные гетероатомы.

Исходя из этих соображений, нами синтезировали ранее неизвестные соединения,

содержащие в своем составе ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) связь с тем, чтобы на их основе получить различные пятичленные гетероциклы, обладающие потенциально высокой фармакологической и биологической активностью [15].

Синтез производного пиразола (II) был осуществлен взаимодействием препарата (I) с диазометаном по следующей схеме реакции:

Строение полученного соединения подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Физико-химические параметры соединений (II) приведены в табл. 3.

Таблица 3.

Физико-химические параметры соединений (II)

Структурная формула	Выход, %	Т.пл., °C	R _f	Брутто формула	элемент. анализ, %		M _m
					вы- чис.	найд.	
					N	N	
$\text{CH}_3\text{--CH=CH--CH=CH--C}(=\text{O})\text{O--CH}_2\text{--}\langle\text{1,2-pyrazole ring}\rangle\text{--CH}_2\text{--N(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_2$	89,6	89-90	0,61	C ₁₅ H ₂₃ N ₃ O ₄	7,49	7,52	309,36

В ИК-спектрах имеются характерные полосы поглощения в области 1718 см⁻¹ для $\text{—C}(=\text{O})\text{—}$ группы, имеются пульсационные колебания, характерные для пиразольного кольца в области 1611, 1123, 924 см⁻¹.

Ароматичность цикла сохраняется, но способность к электрофильному замещению по атомам углерода резко падает. Вместе с тем, наличие неподавленных пар у гетероатомов увеличивает вероятность электрофильной атаки по азоту, способствуя таутомерным превращениям и образованию четвертичных солей.

В определении реакционной способности этих гетероциклов еще большее значение приобретает

взаимное влияние неподавленных электронных пар гетероатомов и π-электронного секстета кольца. 1,2-пиразолы проявляют слабые кислотные свойства.

Выводы

На основании анализа мировых достижений и уровня работ в области химии производных пятичленных гетероциклических сложных эфиров 1,2-пиразолина результатов исследования можно прийти к следующим заключениям:

- кольца 1,2-пиразолина чрезвычайно стабильны, и многие его производные могут перегоняться без разложения и плавления.
- установлено, что чем выше основность амина, тем сильнее проявляется его реакционная способность.

Список литературы:

1. Хамраев К.Ш., Мухиддинов Б.Ф., Махсумов А.Г., Вапаев Х.М. Реакции ацилирования производного 4-N,N-диэтиламино-(бутин-2-ил)-ола-1 // ж. «Вестник НУУз» АСТА NUUZ. Ташкент. - 2016, №3/1. - С.299-302.
2. Махсумов А.Г. 4-[N-диаллиламино-(бутин-2-ил)-метакрилатнинг синтези, анализи ва хоссалари] // “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” V Республика илмий амалий анжумани материаллари. - Термез, 27-28 апрел, 2017. – Б. 196-197 бетлар.
3. Parker R.E. and Rockett B.W. The mechanism of epoxide reactions. Part XI. The reactions of benzylamine with o-(1,2-epoxyethyl)-toluene, 1,2-epoxy-2-phenyl-propane, and trans-1,2-epoxy-1-phenylpropane in ethanol // Journal of the Chemical Society B: Physical Organic. - 1966. - pp. 681 - 684.
4. Махсумов А.Г., Валеева Н.Г. “Селективный способ получения производного [N-метил-N-фенил-амино-(бутин-2-ил)-сорбината]” // Ж. Высшая школа, Москва.- 2018, №22. - С.35-37.
5. Махсумов А.Г., Саидахмедова Ш.Р., Валеева Н.Г. Получение производного (изопропиламино)-бутин-2)-сорбината// “Товарлар кимёси муаммолари ва истиқболлари” мавзусидаги V-РИАК материаллари” - Андижон, 2018 - С.131-133.
6. Bo'rixonov B.X. Uchlamchi aminlarni alkilgalogenlash reaksiyalari: Kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori (Phd) dissertatsiyasi avtoreferati. - Toshkent sh., 2020. - 4-20 b.
7. Мурасиге Йосио, Фудзимото Нобуко. Новые производные акриламидов и их получение. К.к.Заявка 61-52, Япония, Мицубиси р-н. Заявл. 8.06.84, № 59-117905, опубл. 6.01.86. МКИ C 07 C 103/60, C 07 C 102/06.
8. US Patent 4223138, Int. Cl. C07C 089/02. Process for the selective preparation of monohydroxyalkylated amines I Schubart (Germany), Rudiger (Germany). - Appl. No. 891562. Filed March 29, 1978; Patented Sept 16, 1980.
9. Ma, Junxian; Lei, Xuefeng; Liu Xiaolu; Sun, Yanyi. Synthesis and properties of N,N-dihydroxyethyl laurylamine // Huaxue Yanjiu (Chemical research and application). - 2010. - Volume 21. - Issue 6. - pp. 34 - 38.

10. Mishra Bijay K., Mukherjee Partha, Dash Sukalyan, Patel Sabita, Pati Hari N. Alkylation of Ethanolamines: An Approach to a Novel Class of Functional Surfactants // *Synthetic Communications*. - 2009. - Volume 39. - Issue 14. - PP. 2529-2539.
11. Mahsumov A.G., Ibragimov A.A., Valeeva N.G., Ismailov B.M., Saidahmetova Sh.R. Synthesis and properties of the 2-chlorophenyl-azotymol-4 derivative, and its application // *International Scientific Journal Austria-science*, 2018, №14.- PP.45-50.
12. Махсумов А.Г., Мухиддинов Б.Ф., Хамраев К.Ш., Сайдахметова Ш. Селективный синтез производных диэтиламинопиразолилникотинатов // *Докл. АН РУз*, 2016, №2. - С. 41-46.
13. Шомуродов А.И., Махсумов А.Г., Максумова М.Г., Неъматжонов М.К. Синтезы производных N-диэтанолamina и его биологических активностей // *Кимёнинг долзарб муаммолари мавзусидаги РИАА, ЎЗМУ, Тошкент-2021, февраль*. – С.253.
14. Исмаилов Б.М., Рахматуллаев А.Х., Валеева Н.Г., Махсумов А.Г. Алифатик ва ароматик иккиламчи аминлар билан пропаргил эфирларини аминометиллаш реакциялари жараёнида ҳосил бўладиган аминацетилен эфирлари // *Техник ва ижтимоий-иқтисодий фанлар соҳаларининг муҳим масалалари Республика Олий ўқув юр்தлараро ИИТ, г.Ташкент-2020, май*. - Б.73-74.
15. Makhsumov A.G., Valeeva N.G., Nabiev U.A., Ismailov B.M. Synthesis of new bromine acetylene dithiocarbamates derivatives and their growth-stimulating activity // <http://www.jcreview.com/?mno=93870>. J.: *Journal of Critical Reviews*, ISSN-2394-5125, Vol 7, Issue 4, 2020- PP.113-119.

К ВОПРОСУ ОЦЕНКИ ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ**Садикова Маишхура Идилроевна**

ассистент,

Бухарский инженерно-технологический институт,

Республика Узбекистан, г. Бухара

E-mail: mashkhura.sadikova.87@mail.ru**Касимова Нодирабегим Адизжоновна**

студент

Бухарского государственного медицинского института,

Республика Узбекистан, г. Бухара

TO THE QUESTION OF ASSESSMENT OF CHEMICAL SAFETY OF FOOD PRODUCTS**Mashkhura Sadikova**

Assistant,

Bukhara Institute of Engineering and Technology,

Republic of Uzbekistan, Bukhara

Nodirabegim Kasimova

Student of BGMI,

Republic of Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

В данной статье рассматриваются вопросы контролирования негативных влияний химических агентов на пищевую безопасность и системный подход химического анализа рисков и опасностей. Обсуждаются вопросы идентификации, оценки и менеджмента риска.

ABSTRACT

This article discusses the issues of controlling the negative effects of chemical agents and a systematic approach to chemical analysis of risks and hazards. Identification issues are discussed, risk assessment and management.

Ключевые слова: оценка риска, идентификация и менеджмент опасностей, анализ, качество продукты питания, безопасность, достоверность.

Keywords: risk assessment, hazard identification and management, analysis, food quality, safety, reliability.

Введение

Контроль качества пищевых продуктов (ПП) – это мониторинг процессов, направленных на оценку показателей ПП или цепи производства, и осуществление корректирующих действий с целью обеспечения и гарантирования их качества. Пищевой продукт или процесс производства ПП контролируется по всей цепи производства (технологической цепочки) от сырья до готового продукта.

Цель данной статьи заключается в представлении общей картины основных стадий и компонентов интегрируемых в данную концепцию

Обсуждение и комментарии

Табл.1. Обзор целей и компонентов интегрированных в химический контроль ПП.

Основной целью данной концепции заключается в контроле негативного влияния химических опасностей на безопасность ПП. Для осуществления этого необходимо проводить адекватный анализ химических рисков (I) и предоставить систему химического контроля (II).

В таблице 1 приводятся цели и адекватность предпринимаемых действий в мониторинге безопасности пищевых продуктов.

Таблица 1.

Постановка цели и предпринимаемые действия для оценки химических рисков

Цель исследования	Предпринимаемые действия
идентификация опасности	Установление химических веществ и характер их влияния на здоровье работников производства. типы химикатов как влияет на работников ПП природа вредных действий химикатов на здоровье людей
характеристика опасности	Установление связи специфического химиката со токсикологическими последствиями; зависимость между токсической дозой и целевым органом или организмом. Идентификация «нулевого эффекта»
Оценка риска а) идентификация риска экспозиций к данному химикату б) сила риска экспозицией к определенному количеству данного химиката	Качественный анализ ПП: выделение и идентификации химиката Количественный анализ ПП выделение, идентификация и количественное определение риска химиката
Анализ экспозиции	Количество химикатов, которым заражен ПП. Количество ПП, которое потреблялось относительно риска химической интоксикации

Таким образом, в соответствии с таблицей 1 анализ химического риска можно представить, как единую задачу, включающую оценку риска (1), менеджмент риска (2) и коммуникацию риска (3). Эти три составляющие представляют три обязательные стадии, которым следует придерживаться для достижения поставленной цели, направленной на оценку рисков, их предупреждение и исправление последствий [7].

Анализ химических рисков и химический контроль имеют самостоятельные цели и шаги (стадии), которые опираются на специальные термины и ключевые словосочетания, приводимые нами ниже [6].

1. Химический фактор риска – химический агент или опасность, найденные в ПП, который может оказать ущерб здоровью.

2. Химический контроль – любой шаг или активность, направленные на оценку и коррекцию риска ПП (в результате случайной экспозиции к химикату, химическому разложению в ходе переработки и т.д.).

3. Анализ химического риска – процесс состоящий из трех компонентов: оценки риска (1), менеджмента риска (2) и коммуникации риска (3).

4. Оценка химического риска – научная и практическая оценка известного или потенциального эффекта на здоровье, в результате экспозиции человека к химической опасности.

5. Идентификация химической опасности – идентификация известных или потенциальных эффектов на здоровье связанных со специальным химическим агентом.

6. Охарактеризованные химической опасности – качественная и/или количественная оценка (путем анализа опасности) вреда, связанного с специфическим химическим агентом.

7. Анализ опасности – процесс сбора и оценки информации по химическим опасностям и условиям,

ведущим к их возникновению, для того, чтобы решить их значимость для химической безопасности ПП и защиты его.

8. Химическая безопасность ПП – процесс обеспечения, которые предотвращает вред потребителю благодаря факторам химического риска, находящегося в ПП при его приготовлении и/или потреблении.

9. Химическая защита ПП – гарантия того, что ПП не содержит химикаты, которые влияют на здоровье человека или не представляют опасности переработки.

10. Оценка экспозиции – качественная и/или количественная оценка степени потребления (всасывания) человеком.

11. Оценка риска – интеграция идентификации опасности, характеристики её, оценки риска и подсчет экспозиции для того, чтобы рассчитать вредный эффект различных специфических химикатов данной популяции.

12. Менеджмент риска – процесс выбора политики альтернативной существующей, минимизировать или уменьшать допущенные риски, и подобрать и внедрить соответствующие усилия.

13. Корректирующее действие и любые необходимые действия, предпринимаемые для возвращения хорошего качества ПП в отношении фактора химического риска.

14. Коммуникация риска – интерактивный процесс обмена информацией и мнением по риску среди менеджеров пищевой индустрии или сообщать таможенным службам и потребителям [5].

При этом считаем целесообразным выделить следующие аспекты химического контроля:

1. Аспекты, касающиеся анализа химического риска, в основном оценка химического риска путем идентификации опасности, характеристики её и оценки экспозиции.

2. Аспекты, касающиеся менеджмента риска и коммуникации риска (1.2 и 1.3), которые являются

общими при контроле многих факторов риска (включая химические риски).

3. Аспекты, относящиеся к химическому контролю (П) путем идентификации критических контрольных точек (ККТ), установления критических лимитов и мониторинг с помощью системы HACCP [5].

В научной и специальной методической литературе с учетом международных стандартов описываются современные аналитические методы контроля

пищевых продуктов, отличающиеся экспрессностью, точностью, высокой чувствительностью и селективностью определения токсикантов, которые можно применить для оценки рисков пищевой безопасности [1].

В таблице 2 представлены методы, наиболее часто используемые для качественной и количественной оценки факторов риска в ПП.

Таблица 2.

Методы качественной и количественной оценки факторов риска в ПП.

Основные методы, часто используемые для качественной и количественной оценки факторов риска в ПП

Тип оценки	Свойство ПП/ фактор риска	Тип метода	методика
сенсорная оценка	цвет, вид текстура	тесты потребителя	визуальное наблюдение, инспекция, сравнение
физические свойства	pH t°C влажность W_a реология вязкость	инструментальный гравиметрия	потенциометрия термометр, упариватель
химический анализ состава ПП	идентификация компонентов ПП, на которых действуют факторы риска: углеводы, липиды белки, а-к-ты, ферменты, витамины	разделение с идентификацией. Прямое инструментальное определение химических рисков, энзиматические методы	хроматография (ГЖ, TLC, HPLC, TX) адсорбция, ион обмен, электрофорез, АА и пламенная фотометрия, кондуктометрия, потенциометрия, спектроскопия, колориметрия. Радио иммуноанализ
идентификация химических факторов риска	токсичные остатки, эндогенные токсиканты, контаминанты окружающей среды, пищевые добавки, токсины пищевых разложений и мигрирующие из упаковочного материала	метаболические биомаркеры (молочная кислота АТФ и др.)	флуоресценция, иммуноферментативные пробы (ELISA)
остатки	пестициды, антибиотики, гормоны, ветеринарные лекарства	TLC	HPLC GC-Ms ΔC - Ms
эндогенные токсины	алкалоиды, фенолы микотоксины биогенные амины	TLC	HPLC GC-Ms ΔC - Ms
пищевые добавки	Красители, антиоксиданты, эмульгаторы, пенообразователи	TLC	HPLC GC-Ms ΔC - Ms
токсины окружающей среды	Нитраты, нитриты, удобрения, микотоксины, тяжелые металлы, ПАУ, ПХБ, диоксины	TLC	HPLC GC-Ms ΔC - Ms
токсины, образующиеся при обработке и миграции	ПАУ, акриламид пероксиды липидов	TLC	HPLC GC-Ms ΔC - Ms

Как следует из таблицы, в настоящее время разработано множество методов анализа, основанных на газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании масспектрометрией. Эти методы эффективно используются для количественного определения хлор- и фосфорорганических пестицидов, карбаматов и прочих органических токсикантов.

Анализ разнообразных микотоксинов в пищевой продукции и кормах для животных осуществляется путем правильного отбора, подготовки и выбора техники количественного их определения, так как единой методики для определения микотоксикантов не существует [2].

Для того, чтобы продемонстрировать применение концепции и методологии (методов), описанных выше, нами предлагается использовать примеры «Ситуационного анализа» - «Case Studies», учитывающие основные характеристики химического риска ПП.

Заключение. Таким образом, рассмотренные методы имеют применение в конкретных анализах химической безопасности пищевых продуктов. Выбор того или иного метода, и схема анализа зависят от поставленной задачи исследования.

Список литературы:

1. Мухамадиев Б.Т. Технохимический контроль пищевых продуктов. – Ташкент : Арнапринт, 2007.
2. Мухамадиев Б.Т. Химические опасности пищевых продуктов : монография. – Бухара, 2007. – 118 с.
3. Рахимов Ф.Ф., Содикова М.И. Математические подходы к решению трудных задач по химии // Universum: психология и образование: электрон. научн. журн. – 2021. – № 5 (83).
4. Садикова М.И., Мухамадиев Б.Т. Использование плодоовощных криопорошков в пищевой технологии // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. – 2021. – № 4 (82).
5. Herman H. Rapid automated analysis of antioxidants // Labor Praxis. – 2016. – Vol. 44. – P. 32.
6. Review Capillary Electrophoresis Coupled / A. Bossi [et al.] // Biosensor Detection. S.Chromogr. – 2010. – Vol. 441. – P. 162.
7. Socaci C. Analysis of chemical food safety // Safety in the foreground chair. wrgen. Acad. Publ. – Netherlands, 2016. – 550 p.

РЕАКЦИИ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С АМИНОКИСЛОТАМИ

Тураева Хуришда

аспирант,

Национальный университет Узбекистана,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: torayevah@mail.ru**Юлдашева Мухаббат**

д-р хим. наук, доцент

Национального университета Узбекистана,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: ymuxabbat@bk.ru

REACTIONS OF MALEIC ANHYDRIDE WITH AMINO ACIDS

Khurshida Turayeva

PhD Student,

National university of Uzbekistan,

Uzbekistan, Tashkent

Mukhabbat Yuldasheva

Doctor of Science,

National university of Uzbekistan,

Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Изучены реакции малеинового ангидрида с аминокислотами (глицином, α - и β -аланином, α -аминокапроновой кислотой). Методами газожидкостной хроматографии (ГЖХ), ИК-, ^1H -ЯМР-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и другими подтвержден состав продуктов реакции. Показана биологическая активность синтезированных соединений и обнаружены их бактерицидные и фунгицидные свойства.

ABSTRACT

The reactions of maleic anhydride with amino acids (glycine, α - and β -alanine, α -aminocaproic acid) were studied. The physical quantities of the compounds obtained were confirmed in this article by discussing spectral analyzes performed using thin gas liquid chromatography (GLC), IR, ^1H -NMR spectroscopy, gas chromatography-mass spectrometry, and other methods. The practical significance of the research results lies in the fact that the biological activity of the synthesized compounds was studied and bacteriostatic and fungicidal properties were found.

Ключевые слова: малеиновый ангидрид, глицин, α - и β -аланин, α -аминокапроновая кислота, уксусная кислота, бактерицидные и фунгицидные свойства, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Fusarium oxysporium*, *Monilia sp* и *Fusarium oxysporum*

Keywords: maleic anhydride, glycine, α - and β -alanine, α -aminocaproic acid, acetic acid, bactericide, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Fusarium oxysporium*, *Monilia sp* and *Fusarium oxysporum*.

Исследование биологически активных веществ, содержащих в своем составе ($-\text{NH}-\text{CO}-$) и имидные ($>\text{N}-$) группы, получили свое развитие в различных областях науки и техники. Так, были усовершенствованы методы синтеза амидных и имидных производных малеиновой кислоты и проведение различных реакций на их основе в мягких условиях; разработаны методы синтеза производных малеинимида [1-3]; созданы полимеры, содержащие бис-малеинимидную группу [4]; были проведены специальные исследования по введению различных

функциональных групп в производные малеинимида и разработаны лекарственные средства, важные для медицины [5]. Изучение возможности включения малеинамидных и малеинимидных групп в различные органические соединения с использованием реакций амидных и имидных производных малеиновой кислоты позволили усовершенствовать методы синтеза различных гетероциклических соединений на основе азотсодержащих производных арилмалеиновой кислоты [6]. При этом были получены новые виды моно- и бис-малеинимидного синтеза алкиловых

эфиров аминокислотной и аминифенилацетиловой кислот, сим-триазина, моно- и диаминов с малеиновым ангидридом [7].

На реакциях, основанных на механизме Дилса-Альдерса, в частности синтеза производных алкил-малеинимида, получен ряд веществ, нашедших свое применение в изоляционных и самовосстанавливающихся материалах и изделий, защитных покрытий, в фармацевтике [8].

Анализ литературных источников показывает, что малеинамиды и имида представляют собой вещества, которые обладают необходимым комплексом свойств для осуществления органического синтеза и, благодаря своей высокой реакционной способности, находят широкое применение.

Целью настоящего исследования является изучение реакций малеинового ангидрида с аминокислотами.

Методика и техника эксперимента

Реакции малеинового ангидрида с алифатическими аминокислотами с глицином, α , β -аланином и α -аминокапроновой кислотами проводили путем смешивания 0,1 моль раствора ледяной уксусной кислоты при комнатной температуре в течение 24-30 часов.

Продукты реакции исследовали методами ИК-, ^1H ЯМР- и ГХ-МС- спектроскопии.

Технические характеристики используемого оборудования приведены ниже.

ИК-спектр: Инфракрасный Фурье-спектрометр «IRTracer-100» (SHIMADZU CORP., Япония, 2017) в комплекте с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) MIRacle-10 с призмой diamond/ZnSe (спектральный диапазон по шкале

волновых чисел - $4000 \div 400 \text{ см}^{-1}$; разрешение - 4 см^{-1} , чувствительность соотношение сигнал/шум - 60,000:1; скорость сканирования - 20 спектров в секунду).

ЯМР ^1H -спектр: Unity 400 plus (Varian) ICPS AS RUZ (CD_3OD).

ГХ-МС-спектр: Сетевая система «Agilent Technologies 7890 N Network GC system» хромато-масс-спектрометрия с использованием масс-селективного детектора «5977 A MSD» DRUGS SKAN.A1 M с использованием капиллярной колонки длиной 30 м с внутренней поверхностью, покрытой 5% фенил-метилсилоксаном, при температуре форсунки 280°C температура термостата повышается со 150°C до 289°C с шагом $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Время анализа 26,67 минут.

Результаты и их обсуждение

Как было отмечено в экспериментальной части статьи в синтезе была использована ледяная уксусная кислота. Причина выбора уксусной кислоты в качестве растворителя объясняется тем, что, аминокислоты обычно хорошо растворяются в растворителях, близких по природе, и уксусная кислота широко применяется во многих органических синтезах с сохранением каталитической способности применяемых катализаторов [9].

Когда синтез проводился при нагревании на водяной бане, с целью ускорения реакции на первой стадии, выход вещества резко упал, и даже вещество начало смолиться. Это факт свидетельствует о том, что реакции, проводимые при нагревании малеинового ангидрида с аминокислотами в растворе уксусной кислоты не дали хороших результатов.

Циклические реакции следующей второй стадии также проводили по вышеуказанной методике:

На следующем этапе реакцию проводили в присутствии P_2O_5 и небольшого количества серной кислоты для циклизации и 2-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-1-ил)этановой кислоты (5) 70%, 3-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-1-ил)пропановой

кислота (6) была синтезирована с выходом 63,5%. Полученные соединения представляют собой белые порошкообразные вещества. Структура подтверждена хромато-масс-спектроскопией. (Рис.1)

Рисунок 1. Хромато-масс-спектр (ГХ-МС) 2-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-1-ил)этановая кислота (5) и 3-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-1-ил)пропановая кислота (6)

В таблице 1 показаны условия протекания реакции малеинового ангидрида с аминокислотами.

Таблица 1.

Эквимольные соотношения малеинового ангидрида и аминокислот:
условия реакции и выходы при МА:А=1:1.

№ соединения	R	Температура, °C	Растворитель	Время реакции (ч)	Выход, %
1	-α-CH ₂ -COOH	20-25	Уксусная кислота	24	70
2	(CH ₃)-α-CH-COOH	20-25		24	45
3	-β-CH ₂ -CH ₂ -COOH	20-25		24	50
4	(CH ₂) ₃ CH ₂ -α-CH-COOH	20-25		30	53

В таблице 2 приведены характеристики синтезированных мономалеин-амидов, а в таблице 3

представлен анализ спектральных параметров синтезированных веществ.

Таблица 2.

Характеристика полученных N-алифатических мономалеинамидов

№ Соединения	структура	Mr	Формула брутто	Т _{пл.} °C	Растворимость в растворителях Р-растворяется; Т-трудно растворить; *-не растворяется. (20-25 °C)	
1		173	C ₆ H ₇ NO ₅	178-180 белый	Этанол, вода, Трифторуксусная кислота	Т
					Метанол	Р
					Бензол, хлороформ, этанол, этилацетат, гексан, ацетон, уксусная кислота	*
2		187	C ₇ H ₉ NO ₅	130-131 белый	уксусная кислота	Т
					Метанол, вода	Р
					Бензол, хлороформ, этанол, этилацетат, гексан, ацетон	*
3		187	C ₇ H ₉ NO ₅	168-170 белый	Ацетон, уксусная кислота	Т
					Метанол, этанол	Р
					Бензол, толуол, хлороформ, диоксан	*
4		229	C ₁₀ H ₁₅ NO ₅	170-172 белый	Ацетон, уксусная кислота	Т
					Метанол, этанол	Р
					Бензол, толуол, диоксан	*

Таблица 3.

Параметры спектрального анализа ИК-, Н¹ЯМР- и ГХ-МС (GC-MS)
N-алифатического мономалеинамида и имидов

соединение	ИК спектральные параметры(ν, δ см ⁻¹)
2	3305(νNH), 1718, 1680(νC=O), 1525(-N-CO-), 2937(ν ^s CH ₃), 1396(δCH), 1618(νC=C), 3053(ν=C-H), 866(δ=C-H).
3	3323(νNH), 1703, 1687(νC=O), 1537(ν-N-CO-), 2690(ν ^s CH ₂), 1625(νC=C), 3051(ν=C-H), 864(δ=C-H).
4	1701, 1688(νC=O), 3100, 1500(-N-CO-), 2954(ν ^s CH ₃), 1419(δCH), 1640(νC=C), 896(δ=C-H).

Н ¹ ЯМР-спектральные параметры	
1	(CD ₃ OD δ.м.д) 6.21-6.46 д (2H, <u>CH=CH</u>), 3.24-3.56 с (2H, COOH), 3.98 с (H, <u>CH</u> ₂), 4.86 с (H, NHCO).
2	(CD ₃ OD δ.м.д) 1.40-1.38 д (H, <u>CH</u> ₃), 3.24 с (H, NHCO), 4.40-4.46 дд (H, <u>CH</u>), 5.14 с (2H, COOH), 6.21-6.47 д (2H, <u>CH=CH</u>).
ГХ-МС (GC-MS) (m/z)	
5	[155 m/z], 110, 105, 82, 56, 54.
6	[169 m/z], 151, 141, 123, 110, 96, 88, 82, 73, 70, 60, 54, 42.

Прокомментировать данные таблицы 3 можно следующим образом:

(Z)-4-(Карбоксиметиламино)-4-оксобутен-2-кислота (**1**). При изучении ИК-спектра, наблюдали наличие двойной связи углерод-углерод (C = C) 1612 см⁻¹ валентных колебаний в малеиновом остатке ангидрида и (=CH) в валентной полосе группы 3053,32 см⁻¹, также наблюдалось присутствие полос 864 см⁻¹ с частотой деформационных колебаний, 2922 см⁻¹ показали наличие групп симметричных валентных колебаний (CH₂) слабой интенсивности в области 3313 см⁻¹ валентные колебания в амидной (NH) группе, значения для валентных колебаний карбонильных групп (C=O), связанных с карбоксилем и азотом, как было обнаружено, имели колебания в доменах 1716, 1676 см⁻¹. Деформационные колебания при 1506 см⁻¹ приписаны для амида кислоты. Таким образом, было подтверждено, что молекула синтезированного вещества содержит -HC = CH-, метилен, две карбонильные и амидные группы.

(Z)-4-(Карбоксиметиламино)-4-оксобутен-2-кислота (**1**) В спектре ЯМР¹H, δ, м. д.(CD₃OD) (растворитель дейтерий-обменный метанол) синглетный сигнал протонов гидроксильной группы в

карбоксильной группе, связанной с метиленом, при δ=3,56 (OH); синглетный сигнал двух протонов водорода в метиленовых группах при δ=3,98 (2H, CH₂); дублетный сигнал протона водорода на атоме углерода, удерживающем двойную связь с карбоксилем, составляет δ=6,21 при (H, CH=CH) дублетный сигнал протона водорода на атоме углерода, удерживающем двойную связь с амидной группой, составляет δ= 6,43 (H, CH=CH); Сигнал протона гидроксильной группы в карбоксиле наблюдался при δ=3,24 (H, OH), синглетный сигнал протона водорода в амидной группе наблюдался при δ=4,83 (H, NH).

Синтезированные препараты были исследованы на их биологическую активность в отношении ингибирования вегетативных клеток *Bacillus subtilis*, патогенных грибов, таких как *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* *Staphylococcus aureus* *Fusarium oxysporum*, *Monilia sp.* и *Fusarium oxysporum*.

Было установлено, что растворы этих синтезированных соединений уже в концентрациях 5-15 мг/мл являются эффективными ингибиторами. Результаты этого исследования приведены в таблице 4.

Таблица 4.

Воздействие соединений на микроорганизмы

Концентрация соединения (мг / мл)	Зона погибнуть микроорганизмов (мм)						Нистатин (контроль)
	(соединение) 1			(соединение) 2			
<i>Bacillus subtilis</i>							
5	12.0	12.5	12.0	10.0	10.5	10	9.0
10	14.5	14.5	14.5	11.0	11.5	11.5	10.5
15	16.0	15.5	15.5	12.5	12.5	12.5	10.7
<i>Escherichia coli</i>							
5	13.5	13.5	13.5	10.0	10.0	10.0	12.0
10	15.0	14.5	14.5	12.0	12.5	12.5	14.5
15	17.5	17.5	17.5	14.5	14.5	15.0	15
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>							
5	11.5	11.0	11.0	10.5	10.0	10.0	12.5
10	12.5	12.0	12.5	12.5	12.0	12.5	13.5
15	14.5	14.5	14.0	14.5	14.5	14.5	14
<i>Staphylococcus aureus</i>							
5	12.0	12.5	12.5	10.0	11.5	11.0	11.5
10	14.5	14.0	14.5	12.5	12.0	12.5	12.5
15	16.5	16.5	16.0	14.5	14.0	14.5	12.5
<i>Candida albicans</i>							
5	9.5	9.0	9.0	9.5	9.0	9.5	10.0
10	11.0	11.5	11.5	10.5	10.5	11.0	11.0
15	13.5	13.5	13.5	12.5	12.0	12.5	12.5

Концентрация соединения (мг / мл)	Зона погибнуть микроорганизмов (мм)						
	(соединение) 1			(соединение) 2			Нистатин (контроль)
Alternaria alternata							
5	9.0	9.0	10	9.5	9.0	9.0	12.0
10	11.0	11.0	11.0	11.5	11.0	11.5	14.5
15	14.0	14.5	14.5	13.5	13.5	13.5	15.0
Monilia sp.							
5	12.0	12.0	12.5	10.5	10.5	11.0	12.5
10	13.5	13.0	13.5	13.0	13.5	13.5	13.5
15	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.0	14.0
Fusarium oxysporum							
5	9.0	9.5	9.0	9.0	9.5	9.5	11.5
10	11.5	11.0	10.0	11.5	11.5	12.0	12.5
15	13.0	13.5	13.5	12.5	12.0	12.5	14.5

Закключение. В ходе исследования были изучены условия протекания реакции малеинового ангидрида с аминокислотами (глицином, α - и β -аланином, α -аминокапроновой кислотой) с использованием ледяной уксусной кислоты в качестве растворителя. Последующую циклизацию с образованием 2-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1Н-пиррол-1-ил)этановой кислоты или 3-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1Н-пиррол-1-ил)

пропановой кислоты с выходом 70 и 63,5 %, соответственно, проводили в присутствии P_2O_5 и серной кислоты. Состав синтезированных веществ подтвержден методами газожидкостной хроматографии (ГЖХ), ИК-, 1H -ЯМР- и хромато-масс-спектрометрии. Показана биологическая активность синтезированных соединений и обнаружены их бактерицидные и фунгицидные свойства уже в концентрациях 5-15 мг/мл.

Список литературы:

1. Васильева С.Ю., Журавлева Н.В., Колямшин О.А., Кольцов Н.И. Изучение кинетических закономерностей реакций синтеза и свойств малеинимидов // Вестник Чувашского ун-та. – 2011. – № 3. – С. 204-209.
2. Reddy P.Y., Kondo S., Toru T., et al. Lewis acid and hexamethyldisilazane-promoted efficient synthesis of N-Alkyl- and N-Arylimide derivatives // J. Org. Chem. – 1997. – Vol.62, – № 8. – Pp. 2652-2654.
3. Zhang-Gao Le, Zhen-Chu Chen, Yi Hu, et al. Organic reactions in ionic liquids: ionic liquid promoted efficient synthesis of N-Alkyl and N-Arylimides // Synthesis –2004. –№7. –Pp.995-998.<https://doi.org/10.1055/s-2004-822337>
4. Колямшин О.А., Данилов В.А., Кольцов Н.И. Синтез новых бис-малеинимидов на основе алкилароматических диаминов // Вестник Казанского технологического университета. -2011. -Т.14. -№ 4. - С. 46-48.
5. Ahlam Marouf Al- Azzawi, Suroor Abdul Rhahman Mahdi. Synthesis and Evaluation of Antimicrobial activity of several new Maleimides to Benzothiazole moiety // Baghdad Science Journal.- 2013. - Vol.10(3). - С. 658.
6. Рожков С.С., Овчинников К.Л., Колобов А.В.. Синтез N-арилмалеинимидов с использованием этилхлорформиата // Химия и химическая технология –2013. –том 56. –вып. 8,. –С. 15-17.
7. Данилов В.А. Синтез и свойства сополимеров малеинимидов с непредельными мономерами и олигомерами // Автореф.дис.....канд. хим. наук. –Казань – 2013. –С.6-7.
8. Engel T, Kickelbick G. Thermoreversible reactions on inorganic nanoparticle surfaces: Diels-Alder reactions on sterically crowded surfaces.//Chem Mater – 2013. – 25(2): – Pp.149-157.<https://doi.org/10.1021/cm303049k>
9. Turaeva Kh.K., Yuldasheva M.R. Synthesis of maleic acid derivatives and their antioxidant activity. Journal of Critical Review, Issn- 2394-5125. Vol 7, Issue 5, 2020. Pp.1677-1688.

РЕАКЦИЯ 6-МЕТИЛ-2,3-ТРИМЕТИЛЕН-3,4-ДИГИДРОПИРИМИДИН-4-ОНОВ С БРОМОМ**Хакимова Зухра Маллаевна**

канд. хим. наук, ст. преподаватель,
Каршинский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Карши
E-mail: azimjon-organik@mail.ru

Жумаев Нодирбек Озодович

магистрант,
Каршинский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Карши
E-mail: nodirbek@mail.ru

Жалилова Мухлиса Ольтибоевна

магистрант,
Каршинский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Карши
E-mail: muxlisa-jalilova@mail.ru

**REACTION OF 6-METHYL-2,3-TRIMETHYLENE-3,4-DIHYDROPYRIMIDIN-4-ONES
WITH BROMINE****Zuxra Khakhimova**

PhD, senior lecturer
of Karshi State University,
Uzbekistan, Karshi

Nodirbek Jumayev

Master Student
of Karshi State University,
Uzbekistan, Karshi

Muxlisa Jalilova

Master Student
of Karshi State University,
Uzbekistan, Karshi

АННОТАЦИЯ

В статье представлены результаты изучения осуществлен синтез 6-метил-2,3-три(тетра-, пента)метил-3,4-дигидропириимидин-4-онов с использованием реакции взаимодействия взаимодействием 6-метил-2,3-три- и –тетраметил-3,4-дигидропириимидин-4-онов с бромом с получением пербромидов с последующим превращением последних в гидробромиды и бромные комплексы. Строение полученных веществ установлено методами ИК- и ПМР-спектроскопии.

ABSTRACT

The article presents the results of the study at the first time there were synthesized 6-methyl-2,3-tri(tetra-, penta)methylene-3,4-dihydropyrimidine-4-ones, There were synthesised perbromides, hydro-bromides and bromocomplexes of 6-methyl-2,3-tri- and -tetramethylene-3,4-dihydropyrimidin-4-ones. The structure of the obtained materials are installed by means of IR- and NMR-spectroscopy.

Ключевые слова: 2,3-Три(тетра-, пента)метил-3,4-дигидропириимидин-хиназолин-4-оны, бромирование, ароматические альдегиды, высоко-эффективная тонкослойная хроматография.

Keywords: 2,3-Tri(tetra-, penta)methylene-3,4-dihydropyrimidine-quinazolin-4-ones, bromination, aromatic aldehydes, High Performance Thin Layer Chromatography.

В научной литературы известны радикальные и ионные реакции бромирования 2-алкил и 2,3-диалкил, полиметиленахинолин-4-онов [1].

Однако данные относительно бромирования 6-метил-2,3-полиметилена-3,4-дигидропиримидин-4-онов отсутствуют, хотя здесь можно было ожидать его протекание в различных направления [2].

Взаимодействие гидрохлоридов 6-метил-2,3-три-, -тетраметилена-3,4-дигидропиримидин-4-онов с бромом проведено в растворе ледяной уксусной кислоты при комнатной температуре. Оно идет легко с образованием пербромидов [3].

При обработке синтезированных пербромидов при комнатной температуре ацетоном образуются

соответствующие гидробромиды, в результате обработки 5%-ным раствором бикарбоната натрия, наблюдается образование бромных комплексов.

В ИК-спектре пербромидов 6-метил-2,3-триметилена-3,4-дигидропиримидин-4-она появляется полоса поглощения при 2620 см^{-1} , показывающая образование четвертичного атома азота. В гидробромидов данная полоса поглощения смещена в область 2500 см^{-1} , а в бромных комплексах интенсивность ее усиливается и наблюдается при 2730 см^{-1} . Эти данные доказывают структуры пербромидов,

гидробромидов и бромных комплексов. Низкая интенсивность полосы поглощения, характерная для четвертичных связей, обусловлена наличием $\text{H} \cdots \text{Br} \cdots \text{H} \cdots \text{Br}$ связей [4]. В случае гидробромидов и бромных комплексов четвертичная связь более устойчива, чему пербромидов (высшая перекрываемость), за счет чего интенсивность сигналов усиливается.

Рисунок 1. ИК-спектры поглощения двойных соединений на основе 2,3-три(тетра-, пента)метилден-3,4-дигидропиримидин-хиназолин-4-оны

Известно, что донорно-акцепторная связь образуется в результате притягивания электронов из молекулы с большей электронной плотностью (в нашем случае неспаренная электронная пара атома азота) к свободной молекулярной орбитали (бром) другой молекулы, т.е. неспаренные электроны атомов азота и δ -свободные (разрыхляющей) орбитали молекулы брома образуют донорно-акцепторную связь, что обуславливает образование бромного комплекса.

Нагревание синтезированных пербромидов 6-метил-2,3-триметилден-3,4-дигидропиримидин-4-

она при 90-95°C в растворе 75%-ной уксусной кислоты приводит к образованию 5-бром-6-метил-2,3-триметилден-3,4-дигидропиримидин-4-она. Подобное соединение 5-бром-6-метил-2,3-тетра-метилден-3,4-дигидропиримидин-4-он было получено при бромировании 6-метил-2,3-тетраметилден-3,4-дигидропиримидин-4-она бромом в 70%-ной уксусной кислоте. Структура полученных соединений подтверждена данными хромато-масс-, а также ^1H ЯМР-спектрами.

В хромато-масс спектре 5-бром-6-метил-2,3-тетраметилден-3,4-дигидро-пиримидин-4-она (32) имеются соответствующие пики молекулярных ионов с m/z 242/244(100%) и следующие фрагментные ионы: 227/229(M^+-15 , 55%), 207/209(M^+-35 , 43%), 188/190(M^+-53 , 13%), 164/166(M^+-78 , 70%), 149/151(M^+-93 , 13%), 134/136(M^+-108 , 41%), подтверждающие наличие атома брома и образование 5-бром-6-метил-2,3-тетраметилден-3,4-дигидропиримидин-4-она. В ^1H ЯМР-спектре отсутствует сигнал протона атома углерода C5 (в исходном веществе при 6,48 м.д., 1H, к, Ar-H, $J=7,6$ Гц.); имеются сигналы протонов метиленовых групп соответственно при 4,14 м.д. (2H, т., α -CH₂), $J=7,6$ Гц., 2,90 м.д. (2H, т., δ -CH₂), $J=7,6$ Гц. 3,41 м.д. (7H, м. β -CH₂, γ -CH₂, 6-CH₃). Эти данные однозначно подтверждают предложенную выше структуру.

Таким образом, в отличие от 2,3-три-, -тетраметилден-3,4-дигидро-хиназолин-4-онов бромирование их аналогов -6-метилпиримидин-4-онов идет в 5-ое

положение, а не по α -углеродному атому. Такое различие объясняется отсутствием бензольного кольца в соединениях[5].

При взаимодействии 6-метил-2,3-полиметилден-3,4-дигидро-пиримидин-4-онов с молекулярным бромом, как и в случае хинолинов-4-онов, приводит к образованию пербромидов. Показано, что пербромиды, гидробромиды, бромные комплексы имеют характерные полосы поглощения.

Установлено, что при бромировании 2,3-тетраметилден-3,4-дигидрохинолинов гидрохлорида в водном растворе с БСИ при соотношении реагентов 1:1 образуется 6-бром-2,3-тетраметилден-3,4-дигидрохинолин, при соотношении же реагентов 1:4-6-бром-4-гидрокси-2,3-тетраметилден-3,4-дигидрохинолин. В отличие от этого в случае 2,3-пентаметилден-3,4-дигидрохинолинов гидрохлорида (1:1 и 1:4) была получена смесь 2,3-пентаметилден-3,4-дигидрохинолин-4-она и 6-бром-2,3-пентаметилден-3,4-дигидрохинолин-4-она.

Список литературы:

1. Мукаррамов Н.И., Окманов Р.Я., Утаева Ф.Р., Тургунов К.К., Ташходжаев Б., Хакимова З.М., Шахидоятов Х.М. Синтез и структура 6-бром-4-гидрокси-2,3-тетраметилен-3,4-дигидрохиназолина и его смешенного кристалла с 4-гидрокси-2,3-тетраметилен-3,4-дигидрохиназолином // Химия природ. соедин. –Ташкент, 2009. -№ 6. – С. 716-720.
2. Elyor Berdimurodov, AbduvaliKholikov, KhamdamAkbarov, Lei Guo, Inhibition properties of 4,5-dihydroxy-4,5-di-p-tolylimidazolidine-2-thione for use on carbon steel in an aggressive alkaline medium with chloride ions: Thermodynamic, electrochemical, surface and theoretical analyses // Journal of Molecular Liquids 327 (2021). - 114813.
3. Mukarramov N.I., Utaeva F.R., Khakimova Z.M., Khodjaniyazov Kh.U., Shakhidoyatov Kh.M. HPTLC analysis of natural and synthetic 2,3-disubstituted pyrimidines and pyrimidin-4-ones. // 8thInternational Symposium on the Chemistry of Natural Compounds.- Anadolu university, Eskisehir, Turkey, 2009. –P. 83.
4. Чориев А.У. Перегруппировка мета-метоксифенилхлорацетата в синтезе 4-гидрокси-2-метоксифенацилхлорида и 2-гидрокси-4-метоксифенацил-хлорида // Universum: химия и биология № 12 (30) 2016. - С. 55-58.
5. Хакимова З.М., Мукаррамов Н.И, Ходжаниязов Х.У, Шахидоятов Х.М., Взаимодействие 6-метил-2,3-три-, -тетраметилен-3,4-дигидропиримидин-4-онов с бромом // Актуальные проблемы химии природных соединений. Ташкент, 2010. - С. 231.

**ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ЛЕКАРСТВЕННОЙ СУБСТАНЦИИ
БЕНЗИЛДИМЕТИЛ[3-(МИРИСТОИЛАМИНО)- ПРОПИЛ]АММОНИЙХЛОРИД
(«МИРАМИСТИН»)**

Чупахин Евгений Геннадьевич

канд. хим. наук, доц. института живых систем
БФУ им. И. Канта
РФ, г. Калининград
E-mail: chupakhinevgen@gmail.com

Шамин Иван Викторович

магистр 2- го года обучения института живых систем
БФУ им. И. Канта
РФ, г. Калининград
E-mail: shaminiv@mail.ru

**OPTIMIZATION OF THE TECHNOLOGY OF SYNTHESIS OF THE DRUG SUBSTANCE
BENZYLDMETHYL [3- (MYRISTOYLAMINO) - PROPYL] AMMONIUM CHLORIDE
("MIRAMISTIN")**

Evgenii Chupakhin

Ph.D. in chemistry, associate professor,
SLS, IKBFU named after I. Kant,
Russia, Kaliningrad

Ivan Shamin

Under graduate student,
SLS, IKBFU named after I. Kant,
Russia, Kaliningrad

АННОТАЦИЯ

Разработка новых антисептических агентов важнейшая задача фармацевтической промышленности. Анти-септические агенты необходимы для применения как в медицинской практике, так и для борьбы с инфекционными заболеваниями. Четвертичные аммонийные соли нашли применение в качестве эффективных антисептиков. В ходе наших исследований нами проведена оптимизация промышленного синтеза фармацевтической субстанции мирамистин.

ABSTRACT

The development of new antiseptic agents is a major challenge for the pharmaceutical industry. Antiseptic agents are essential for both medical use and the fight against infectious diseases. Quaternary ammonium salts have found use as effective antiseptics. In the course of our research, we optimized the industrial synthesis of the pharmaceutical substance Miramistin.

Ключевые слова: мирамистин, органический синтез, антисептики, четвертичные аммониевые катионы.

Keywords: miramistin, organic synthesis, antiseptics, quaternary ammonium cations.

Введение

Четвертичные аммониевые сурфактанты (ЧАС) это амфифильные катионные соединения в структуре которых можно выделить гидрофобную длинно-цепочечный алкильный «хвост» и гидрофильный положительно заряженный атом азота. Антисептические и дезинфицирующие свойства ЧАС были известны с начала 1930-х. Антибактериальная активность ЧАС объясняется их способностью повреждать

бактериальную цитоплазму и внешнюю мембрану за счет необратимого связывания катионного фрагмента с отрицательно заряженными группами фосфолипидов мембран.[1-3] Это приводит к замещению двух-валентных катионов, которые обычно стабилизируют поверхностные мембранные структуры, связывая соседние отрицательно заряженные компоненты. С другой стороны, липофильные хвосты ЧАС легко

проникают в гидрофобные мембраны, вызывая лизис бактериальных клеток. Одним из наиболее эффективных препаратов, принадлежащих к семейству QAS, является моногидрат хлорида бензилдиметил {3 - [(1-оксотетрадецил) амино] пропил} аммония (MR), имеющий торговую марку Miramistin[4]. Мирамистин широко применяется как антисептик широкого спектра действия с выраженной активностью против

грамположительных, грамотрицательных, аэробных и анаэробных бактерий [5].

Синтез лекарственной субстанции мирамистин подробно изложен в патентах [6]. Общий метод синтеза состоит из следующих стадий (Схема 1), получение моноамида, последующая кватернизация в реакции с хлористым бензилом

Схема 1. Общий способ синтеза мирамистина

Можно выделить два главных технологических подхода промышленного получения лекарственной субстанции мирамистин: 1) синтез 3-диметил аминопропионитрила из диметиламина и акрилонитрила, последующее восстановление нитрильной группы до аминной, ацилирование первичной аминной группы миристилохлоридом, кватернизация моноамида хлористым бензилом; и более оптимальный способ синтеза 2) получение моноамида из миристиновой кислоты и 3-диметиламинопропиламина, последующая кватернизация хлористым бензилом. Последний способ выгодно отличается как меньшим количеством стадий, так и отсутствием необходимости использовать реакционно-способные реагенты, требующие соответствующего оборудования.

В нашем исследовании мы ставили перед собой цель провести оптимизацию стадии получения

моноамида миристиновой кислоты, а также стандартизировать процесс очистки промежуточного продукта для достижения максимального выхода и требуемой чистоты. Моноамид получали в условиях азеотропного кипения в толуоле и вводили в дальнейшую кватернизацию с хлористым бензилом.

Результаты и их обсуждение

1. Оптимизация синтеза амидоамина

Нами был проведен ряд экспериментов по масштабированию и оптимизации методики получения амидоамина. При этом варьировались следующие показатели: время выдержки при нагревании, массы и объемы загрузки компонентов, температура выпадения амидоамина, время выдержки при охлаждении. Данные о синтезах сведены в таблицу 1.

Таблица 1.

Результаты синтеза миристамидопропилдиметиламина

№	Кол-во миристиновой кислоты, кг	Количество N,N-диметилпропан-1,2-диамина, л	Время выдержки РМ при температуре более 130 °С, ч	Количество отогнанных летучих компонентов, мл	Объем ацетона, л	Фильтрация									Выход амидоамина
						№1			№2			№3			
						Масса влажного, г	Масса сухого, г	% содержание амидоамина	Масса влажного, г	Масса сухого, г	% содержание амидоамина	Масса влажного, г	Масса сухого, г	% содержание амидоамина	
1	6,45	4,7	2	1200	10	1543	1047	85,4	2635	1769	81,7	329	113	86,7	33,2
2	4,45	3,243	17	1000	10+1л воды	3966	2893	81,3	-	-	-	-	-	-	-
3	4,45	3,243	18	1150	10+1л воды	3200	1846	99	1200	667	99	-			41,2
4	4,45	3,243	18	1350	20+1л воды	4451	2310	88,9	2100	1268	94,9	2050	900	94,0	73,5

С учетом имеющегося оборудования и на основании проведенных экспериментов можно предложить наиболее оптимальную методику синтеза амидоamina, эксперимент № 4:

В сухой, продуваемый инертным газом реактор через загрузочный люк вручную вносят расчетное количество миристиновой кислоты. В рубашку реактора из циркуляционного термостата подают теплоноситель температурой $(80 \pm 5)^\circ\text{C}$. После образования расплава при включенной мешалке под азотной подушкой из мерника подают расчетное количество диамина в течение $(0,5 \pm 0,1)$ ч. При этом температура в P1 повышается на $30\text{--}35^\circ\text{C}$. После прекращения подачи диамина содержимое реактора выдерживают с обратным холодильником при температуре $(140 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение $(20 \pm 0,5)$ ч. По окончании выдержки производят отгонку реакционной воды и избыточного амина при остаточном давлении $150\text{--}160$ mbar. Реакционную массу охлаждают до $(50\text{--}60)^\circ\text{C}$ и переносят из P1 в K2, затем через мерник вносят

расчетное количество ацетона и воды. Реакционную массу охлаждают до $18 \pm 3^\circ\text{C}$. При этом наблюдается выпадение осадка. Смесь выдерживают при заданной температуре не менее 2-ух часов. Выпавший кристаллический осадок амидоamina отделяют от маточника на фильтре. Фильтрат направляют в K2 для второго осаждения амидоamina. Фильтрат охлаждают до $9 \pm 3^\circ\text{C}$. При этом наблюдается выпадение осадка. Смесь выдерживают при заданной температуре не менее 2-ух часов. Выпавший кристаллический осадок амидоamina отделяют от маточника на фильтре. При каждой фильтрации продукт промывают охлажденным обводненным ацетоном, промывной фильтрат при этом направляется в сборник. Полученный амидоамин выгружают на противень слоем толщиной не более $(3\text{--}4)$ см и сушат в вакуумном сушильном шкафу при температуре $25\text{--}30^\circ\text{C}$, периодически перемешивая, до исчезновения ацетона, содержание которого определяли методом газовой хроматографии.

Рисунок 1. Хроматограмма чистого амидоamina

2. Оптимизация процесса получения ЧАС

В рамках работ по выполнению второй стадии был проведен ряд экспериментов по оптимизации методики получения ЧАС. При этом варьировались

следующие показатели: массы и объемы загрузки компонентов, время выдержки при охлаждении. Данные о синтезах сведены в таблицу 2.

Таблица 2.

Сводные результаты синтезов ЧАС

№	Количество амидоamina, г	Количество бензилхлорида, мл	Количество ацетона в синтезе + на стадии выделения, мл	Время выдержки при осаждении ЧАС, ч	Выход, %	% содержание ЧАС
1	51,90	24,68	28+75	3	—*	—
2	25,95	12,34	28+110	12	67,6	98,6
3	26,30	12,52	30+110	14	88,2	99,2

* не удалось отфильтровать ввиду того, что образовалась густая суспензия.

Оптимизация методики сводилась к уменьшению количества загружаемого сырья и увеличению времени выдержки при кристаллизации продукта.

Синтез по методу 1.

В 250 мл круглодонную колбу, установленную на магнитную мешалку с масляной баней, и снабженную системой подачи инертного газа, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой в токе азота загружают 51,90 г амидоamina и 28 мл ацетона. Температуру в масляной бане устанавливают на 60 °С. После образования раствора через капельную воронку добавляют 12,34 мл бензилхлорида. Прибавление ведут с такой скоростью, чтобы реакционная масса слабо кипела. По окончании прибавления хлористого бензила дают выдержку при кипении реакционной массы не менее 4 часов.

По завершению выдержки добавляют 3 мл воды и 75 мл ацетона. Колбу с полученным раствором устанавливают на ледяную баню и охлаждают смесь до 0-5 °С. При этом образуется пастообразная, не перемешиваемая суспензия. Смесь выдерживают при заданной температуре не менее 3-х часов. Не удалось отфильтровать.

Синтез по методу 2.

В 250 мл круглодонную колбу, установленную на магнитную мешалку с масляной баней, и снабженную системой подачи инертного газа, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой в токе азота загружают 25,95 г. амидоamina и 28 мл ацетона. Температуру в масляной бане устанавливают на 60 °С. После образования раствора через капельную воронку добавляют 12,34 мл бензилхлорида. Прибавление ведут с такой скоростью, чтобы реакционная масса слабо кипела. По окончании прибавления хлористого бензила дают выдержку при кипении реакционной массы не менее 4 часов.

По завершению выдержки добавляют 3 мл воды и 75 мл ацетона. Колбу с полученным раствором устанавливают на ледяную баню и охлаждают смесь до 0-5 °С. При этом образуется густая, трудно перемешиваемая суспензия. Смесь выдерживают при заданной температуре не менее 12-и часов, после добавляют 25 мл ацетона и подвергают фильтрации на воронке Бюхнера. Осадок тщательно отжимают на фильтре и промывают 10 мл холодного ацетона. Влажный осадок массой 33,16 г. сушат на воздухе. Масса сухого осадка 25,68 г (влажность - 22,5 %). Выход - 67,6 %, в расчете на 100 % амидоamin.

Синтез по методу 3.

В 250 мл круглодонную колбу, установленную на магнитную мешалку с масляной баней, и снабженную системой подачи инертного газа, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой в токе азота загружают 26,30 г. амидоamina и 30 мл ацетона. Температуру в масляной бане устанавливают на 60 °С. После образования раствора через капельную воронку добавляют 12,52 мл бензилхлорида. Прибавление ведут с такой скоростью, чтобы реакционная масса слабо кипела. По окончании прибавления хлористого бензила дают выдержку при кипении реакционной массы не менее 4 часов.

По завершению выдержки добавляют 3 мл воды и 100 мл ацетона. Колбу с полученным раствором устанавливают на ледяную баню и охлаждают смесь до 0-5 °С. При этом образуется густая, перемешиваемая суспензия. Смесь выдерживают при заданной температуре не менее 14-и часов. После подвергают фильтрации на воронке Бюхнера. Осадок тщательно отжимают на фильтре и промывают 10 мл холодного ацетона. Влажный осадок массой 45,43 г. сушат на воздухе. Масса сухого осадка 33,92 г (влажность - 25,3 %). Выход - 88,2 %, в расчете на 100 % амидоamin.

Рисунок 2. Выход и чистота мирамистина, полученного в опыте 1, 2, 3

Нами предложена оптимальная схема синтеза производства, Рис. 3

Рисунок 3. Оптимальная схема синтеза производства

Выводы:

Таким образом, в ходе выполнения исследований технологий производства третичного амидоамина (3-(Диметиламино) -1- пропиламин) и четвертичной аммонийной соли бензилдиметил[3-(миристоиламино)пропил]аммоний хлорида моногидрата, проведена наработка лабораторных опытных партий ЧАС, произведена оптимизация процессов синтеза амидоамина и ЧАС, уточнено количество и состав промышленных стоков.

Критические условия технологии:

- 1) Время выдержки на стадии синтеза амидоамина не менее 18 часов.
- 2) Отгонка воды и избытка N,N-диметилпропан-1,2-диамина проводится под вакуумом.
- 3) Полностью решить проблемы, связанные с выделением амидоамина на имеющемся оборудовании невозможно. Целесообразно использовать на стадии

выделения амидоамина реактор большей вместимости, для возможности увеличения количества используемого ацетона. Фильтрацию, в свою очередь, целесообразно проводить с использованием фильтрующей центрифуги.

4) Выдержка перед фильтрацией суспензии амидоамина должна быть не менее 2-х часов, в случае фильтрации суспензии ЧАС не менее 14 часов.

5) Необходимо отметить, что фильтрация холодной суспензии амидоамина и ЧАС, должна происходить максимально быстро, осадок должен быть тщательно отжат на фильтре, с максимально возможным удалением растворителя.

Эксперименты показали, что осадок с остаточной влажностью (остаточное содержание растворителя) более 40-45 % при повышении температуры до комнатной начинает растворяться в остаточном ацетоне, что может привести к образованию «карамелеобразной» массы. Этот факт может создать определенные трудности при масштабировании технологии.

Список литературы:

1. Coughlin R.T., Tonsager S. & McGroarty E.J. // Quantitation of metal cations bound to membranes and extracted lipopolysaccharide of *Escherichia coli* / Biochemistry – 1983.– 22, pp. 2002–2007.
2. Maris P. // History of disinfection from early times until the end of the 18th century / Rev. Sci. Tech. OIE – 1995. - 14, pp. 47–55.
3. Calvez P., Schmidt T.F., Cantin L., Klinker K. & Salesse C. //J. Am. Chem. Soc.- 2016. -138. – P. 13533–13540.
4. Krivoshein Y.S., Rudko A.P. & Pavljuk V.G. (1993).Pharmaceutical preparation, Patent PCT/RU92/00138, publ. NoWO 93/00892, Moscow.
5. Fromm-Dornieden C., Rembe J.-D., Stuermer E.K. //J. Med. Microbiol. -2015. –Vol. 64. - P. 407–414
6. Патент RU № 2678093. Способ получения бензилдиметил[3 (миристоил - амино)-пропил]аммонийхлорида моногидрата и фармацевтической субстанции на его основе / Хан Ир Гвон, Масанова Наталия Николаевна, Соловей Вера Васильевна, Тамбиева Ольга Ахматовна, Антонова Татьяна Сергеевна, Соколова Лидия Ивановна // Бюл. №3. от 23.01.2019.

РАДИОХИМИЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ^{238}U , ^{232}Th , И ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ФОСФОГИПСОВОМ ОБРАЗЦЕ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫМ МЕТОДОМ*Ниёзов Хабибулло Абдуллаевич**докторант кафедры химии,
Чирчикский государственный педагогический институт,
Республика Узбекистан, г. Чирчик
E-mail: interpolymer.nxa@gmail.com**Тажибаев Дурбек Юлдашевич**начальник службы радиохимии,
Институт ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: durbek@inp.uz**Мухамедов Гафурджан Исроилович**д-р хим. наук, профессор,
Чирчикский государственный педагогический институт,
Республика Узбекистан, г. Чирчик*DETERMINATION OF ^{238}U , ^{232}Th , AND OTHER ELEMENTS WITHOUT CHEMICAL DECOMPOSITION IN A PHOSPHOGYPSE SAMPLE NEUTRON-ACTIVATION METHOD*Khabibullo Niyozov**PhD, doctoral student, Department of Chemistry
Chirchik State Pedagogical Institut,
Republic of Uzbekistan, Chirchik**Durbek Tajibaev**Head of the radiochemistry Service
Institute of Nuclear Physics of the Academy of Sciences of the Republic Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent**Gafurdjan Mukhamedov**Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Chirchik State Pedagogical Institut,
Republic of Uzbekistan, Chirchik*

АННОТАЦИЯ

В настоящей работе рассматривается определение радиационной загрязненности фосфогипсовой пробы по удельной активности естественных радионуклидов. На основе много-тоннажного отхода производства фосфогипса ставится более конкретная задача, а именно, использовать его в качестве композитционного материала для изготовления изделий применяемых в орошении сельском хозяйстве.

ABSTRACT

In this paper, we consider the determination of the radiation contamination of a phosphogypsum sample by the specific activity of natural radionuclides. On the basis of the multi-tonnage waste of phosphogypsum production, a more specific task is posed, namely, to use it as a composite material for the manufacture of products used in irrigation agriculture.

Ключевые слова: нейтрон, ядерный реактор, нейтронно-активационный анализ, удельная эффективная активность фосфогипса, редкоземельные элементы, уран, торий, фосфогипс.

Keywords: neutron, nuclear reactor, neutron activation analysis, specific effective activity of phosphogypsum, rare earth elements, uranium, thorium, phosphogypsum.

Класс промышленных отходов весьма велик и разнообразен. Утилизация их приведёт к получению широкого ассортимента целевых продуктов.

Мировая практика производства фосфорных удобрений показывает, что во всех странах мира, где осуществляется переработка природных фосфоритов и апатитов в качестве многотоннажного отхода образуется фосфогипс [1,2.]. Во многих Европейских странах, США и Японии ведутся научные изыскания и поиски практического решения утилизации техногенных отходов, в том числе фосфогипса. Несмотря на многочисленные исследования и разработки по утилизации фосфогипса, широкомасштабного использования в народном хозяйстве он ещё не получил. Присутствие примесей затрудняет использование фосфогипса, а в некоторых случаях, например, при высокой радиоактивности оно становится невозможным [3,4,5]. По данным СМН [6], в настоящее время на производственном полигоне накопилось более 64 млн. тонн фосфогипса. На сегодняшний день не существует технологий, которые обеспечили бы экономическую эффективность использования отвалного фосфогипса в больших объемах, поэтому практически весь объем образовавшегося фосфогипса направляется на длительное хранение в открытый отвал. Расширение отвала фосфогипса не является решением проблемы уменьшения, накопления и длительного хранения фосфогипса. Это загрязнение IV класса опасности. Известно, что сам фосфогипс инертен и никакой угрозы не представляет. Но в нем присутствуют хлориды, сульфаты аммония и прочие вещества, которые загрязняют воды. Для решения этой задачи временная аналитическая химия, которую по праву можно назвать “химией следов”, привлекает весь арсенал своих методов. Однако следует подчеркнуть, что чувствительность наиболее широко применяемых методов, основанных на предварительном концентрировании, таких как химико-спектральный, полярографический, люминесцентный, спектрофотометрический и др., не превышает 10^{-6} , $10^{-7}\%$. Чувствительность

наиболее универсального метода, позволяющего проводить непосредственное определение масс-спектрального анализа, также не превышает 10^{-7} .

Более высокой чувствительностью обладает радиоактивационный анализ, основанный на ядерных реакциях элементарных частиц с элементами, входящими в состав анализируемого вещества. В качестве бомбардирующих частиц чаще всего используются нейтроны. Метод позволяет количественно определять содержание искомого элемента в образце благодаря тому, что активность (A_t), а следовательно, и количество полученного в результате ядерной реакции радиоактивного изотопа, прямо пропорциональны массе (m) определяемого элемента [7]:

$$A_t = \frac{m}{M} * 6,02 * 10^{23} * f * \sigma_{ак} (1 - e^{-0,693 t/T})$$

где A_t -число распадов в секунду на момент окончания облучения M -атомный вес определяемого элемента; f - интенсивность потока бомбардирующих частиц (число частиц на $1 \text{ см}^2/\text{сек}$); $\sigma_{ак}$ - атомное сечение активации для данной реакции; t - время облучения; T -период полураспада образующегося радиоизотопа.

Следовательно, чувствительность метода зависит в первую очередь от интенсивности потока бомбардирующих частиц и сечения активации определяемого элемента и в меньшей степени от времени облучения и периода полураспада радиоактивного изотопа, по которому проводится определение.

Подставив соответствующие числовые значения в эту формулу, можно показать, что при облучении образца весом 1г, достаточно интенсивным потоком медленных нейтронов в ядерном реакторе ($\sim 10^{13}$ нейтрон $\text{см}^2/\text{сек}$), чувствительность радиоактивационного определения различных элементов, образующих радиоизотопы с удобным для работ периодом полураспада (не менее 30 мин), колеблется от 10^{-5} до $10^{-10}\%$ (табл. 1), причем 57 элементов периодической системы можно определить при содержаниях менее $10^{-7}\%$ [8,9].

Таблица 1.

Чувствительность нейтронного активационного анализа

Элементы	Чувствительность определения в 0.1г, образца, %
Sc, Mn, Cu, As, In, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Tu, Yb, Lu, W, Re, Ir, Au	$10^{-8} - 10^{-10}$
Na, P, Cl, Ar, Cr, Co, Ga, Br, Sr, Y, Pd, Sb, I, Cs, Gd, Er, Hf, Ta, Os, Th, U	$10^{-7} - 10^{-8}$
K, Ni, Zn, Ge, Kr, Rb, Mo, Ru, Ag, Cd, Sn, Te, Ba, Ce, Nd, Pt, Hg	$10^{-6} - 10^{-7}$
Si, S, Ca, Fe, Se, Zr, Xe, Tl, Bi	$10^{-5} - 10^{-6}$

Большой объем проведенных работ по определению содержания фосфогипса для получения точных данных, вызывает необходимость разработки высокоточного и экспрессного метода анализа.

В данной работе сделано определение радиационной загрязненности фосфогипсовой пробы радиоактивными веществами.

Элементный анализ фосфогипса определялся нейтронно-активационным анализом (НАА), который

способен обеспечить очень низкие пределы определения многих элементов. С использованием нейтронов различного энергетического состава ядерного реактора ВВР-СМ института ядерной физики АН РУЗ. Инструментальный нейтронно-активационный анализ, можно определить 20-25 примесей в различных материалах с пределами определения 0.0001-1.0 мг/кг и ошибкой не более 7-10%. Такой низкий определяемый предел (таблица №1) обеспечивался высоким флюенсом нейтронов ($5 \cdot 10^{17}$ нейтрон $\text{см}^2/\text{сек.}$). Для определения удельной активности ^{238}U , ^{232}Th и остальных представителей уранового и ториевого рядов в качестве образца сравнения использовали сертифицированные стандартные образцы (The Czech National Standard of Activity of Radionuclides ECM 440-1 / 97-002, МАГАТЭ (IAEA) SL-1).

Фосфогипсовый образец массой 100 мг был запакован в полиэтилен и алюминиевую фольгу, и помещен в алюминиевый контейнер для облучения в вертикальном канале исследовательского реактора потоком нейтронов $7 \cdot 10^{13}$ нейтрон $\text{см}^2/\text{сек.}$

Регистрация гамма-излучения проводилась на гамма-спектрометре, детектором из сверхчистого германия (p-типный HPGe детектор, GCD-48200X), рабочий диаметр 100мм, высота 5 мм.

Для измерения и обработки спектров использовался комплекс аппаратуры фирмы "Канберра" – HPGe с коаксиальным детектором (разрешение 1.8 кэВ на линии 1332.5 кэВ ^{60}Co), зарядно-чувствительным предусилителем и многоканальным анализатором DSA-1000 с программным обеспечением Genie 2000. Полученные результаты НАА приведены в таблицах № 2 и № 3.

Определение ^{238}U в фосфогипсе проводилось по линии ^{239}Np -228.2 кэВ. Предел определения 0.01-0.02 г/т. Определение по ^{232}Th проводилось по линии 311.8 кэВ от продукта активации тория ^{233}Pa . Помехи от мешающих радиоизотопов незначительны. Предел определения 0.09-0.10 г/т и 0.01 г/т для редкоземельных элементов (РЗЭ). На рисунках №1 и №2 приведены спектры по энергетическим линиям (кэВ) элементов, содержащихся в фосфогипсе.

Рисунок 1. Спектр элементов по энергетическим линиям (кэВ) от 1 до 300 кэВ

Рисунок 2. Спектр элементов по энергетическим линиям (кэВ) выше 300 кэВ

Таблица 2.

Содержание элементов в фосфогипсовом образце, г/т

Sm	U	Eu	Yb	Lu	Th	Cr	La	Br	Sc	Na	Au	Ce	Ca	Mo
7.4	6.0	1.6	6.0	0.8	0.6	11	34	0.5	0.3	890	0.07	51	130000	14

Таблица 3.

Предельно-допустимые концентрации (ПДК) по нормативному документу СанПин № 0134-03 07.02.2003 [10]: (Санитарные Правила и нормы) на удобрениях и мелиорантах и результаты измерений фосфогипса

№	Наименование продукции	Вид испытаний	ПДК, Допустимые показатели Беккерель/килограмм (в единицах СИ)	Результаты измерений образца Беккерель/килограмм	ПДК, Допустимые показатели грамм / тонна	Результаты измерений образца
					Внесистемная единица	грамм / тонна
1	фосфогипс	Удельная активность ^{238}U и ^{232}Th , находящихся в радиоактивном равновесии с остальными членами уранового и ториевого рядов соответственно.	1200	90	97,4	6.6

Выводы:

- Для образцов лежалого фосфогипса определена удельная эффективная активность естественных радионуклидов, на основании чего дано заключение, что удельная активность образца фосфогипса не превышает нормативных значений (СанПин №0134-03. «Санитарные правила и нормы») и может без ограничений использоваться в хозяйственной деятельности.
- Техногенные отходы фосфогипса благодаря большим залежам (несколько млн. тонн), доступности, легкой вскрываемости и наличия необходимой инфраструктуры на действующих заводах являются

перспективным сырьевым источником кальция, фосфора и др. элементов.

- Из переработанного фосфогипса можно получить лотки, которые можно будет использовать в сельском хозяйстве – на полях Узбекистана, в засоленных местах, площадью орошения несколько тысяч гектаров.
- Количественные результаты по исследованию фосфогипса на содержание актиноидов отсутствуют.
- Много-тоннажные отходы производства фосфогипса использовать в качестве сырья в сельском хозяйстве.

Список литературы:

1. Фосфогипс [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://domchtonado.ru/fosfogips.html>
2. Мирсаев Р.Н., Юнусова С.С., Бабков В.В. и др. // «Фосфогипсовые отходы химической промышленности в производстве стеновых изделий.» М. "Химия" 2004 г.
3. Эльдидамони Х.1, Али М.М.2, Аввад Н.С.3,4, Атталла М.Ф.4, Фавзи М.М. // Радиологические характеристики и переработка радиоактивно-загрязненных отходов Фосфогипса..2 <https://elibrary.ru/item.asp?id=19414957>
4. Алена Курдюкова. // Исследование разработки ядерно-физических методов анализа для определения урана в образцах фосфорита и угля. <https://elibrary.ru/item.asp?id=19414957>
5. Трофимов Т.И., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф. Сверхкритическая флюидная экстракция, РЗЭ, тория и урана из монацитового концентрата и фосфогипса с использованием ТБФ и Д2ЭГФК..1 <http://www.scf-tp.ru>
6. В настоящее время в Ташкентской области накопилось свыше 75 млн. тонн различных отходов. Подробно.uz агентство новостей от 3 Июня 2010, [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://podrobno.uz/cat/economic/waste/>
7. Маслов И.А, Лукницкий В.А.// Справочник по нейтронному активационному анализу, Издательство "Наука" 1971 г.
8. Гопыч П.М., Залюбовский И.И.//Ядерная спектроскопия, "Вища школа" Издательство Харков 1980 г.
9. Горбачев В.М, Замятин Ю.С., Лбов А.А. //Взаимодействие излучений с ядрами тяжелых элементов и деление ядер, Справочник, Москва Атомиздат 1976
10. Перечень утвержденных санитарных норм -NRM/uz. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://nrm.uz/contentf>

PAPERS IN ENGLISH

BIOLOGICAL SCIENCES

GENETICS

DOI - 10.32743/UniChem.2021.84.6.11792

INHERITANCE OF MORPHOLOGICAL TRAITS IN F₁-PLANTS
OF SPECIES AFRO-ASIAN COTTON**Khasan Muminov**

*Candidate of biological sciences, senior scientific researcher,
The laboratory of Experimental polyploidy and phylogeny of cotton,
Institute of Genetics and Plant Experimental Biology of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

*E-mail: jaloliddinshavkiev1992@gmail.com*НАСЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ПРИЗНАКОВ F₁-РАСТЕНИЙ ВИДОВ
АФРОАЗИАТСКОГО ХЛОПЧАТНИКА**Муминов Хасан Аликулович**

*канд. биол. наук, ст. науч. сотр.,
Лаборатория экспериментальной полиплоидии и филогении хлопчатника,
Институт генетики и экспериментальной биологии растений
Академии Наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

E-mail: jaloliddinshavkiev1992@gmail.com

ABSTRACT

In this article was given that it was found that the inheritance of such morphological traits as: «height of the first fruit branch (hs)», «number of sympodial branches», «height of the main stem» in F₁ plants in combinations (subsp. *africanum* x subsp. *frutescens*, subsp. *pseudoarboreum* x subsp. *frutescens*, subsp. *pseudoarboreum* f. *harga* x subsp. *frutescens*, subsp. *euherbaceum* («A-338») x subsp. *frutescens*), proceeded on the basis of a general hereditary pattern. It was observed that the trait prevailed in most combinations, that is, in the youngest species and forms that participated as a mother plant. Combinations with high indicators for the trait can be used in further studies, having a positive effect on the yield of cotton.

ABSTRACT

В данной статье было указано, что установлено наследование таких морфологических признаков, как: «высота первой плодовой ветви (hs)», «количество симподиальных ветвей», «высота главного стебля» у растений F₁ в комбинациях (subsp. *africanum* x subsp. *frutescens*, subsp. *pseudoarboreum* x subsp. *frutescens*, subsp. *pseudoarboreum* f. *harga* x subsp. *frutescens*, subsp. *euherbaceum* («A-338») x subsp. *frutescens*), протекал на основе общего наследственный образец.

Было замечено, что признак преобладал в большинстве комбинаций, то есть у самых молодых видов и форм, которые участвовали в качестве материнского растения.

Комбинации с высокими показателями по признаку могут быть использованы в дальнейших исследованиях, что положительно скажется на урожайности хлопчатника.

Keywords: cotton plant, species, intraspecific, subspecies, wild, ruderal, tropical, cultivated, morphology.**Ключові слова:** хлопчатник, вид, внутривидовой, подвид, дикий, рудеральный, тропический, культурный, морфология.

Introduction

Height of the first fruit branch (hs): In cotton, the height of the first fruit branch (hs) is one of the main impact that determine the yield of plants. This trait supports that the low location in the stem of the height of the first fruit branch (hs) ensures high early maturity of the plant.

From the buds formed in the axils of the leaves of the main stem, branches of cotton develop. At the first time, stems are not formed in the axils of the first 2-3 leaves, since they remain during the break. Only in some cases such buds germinate, several underdeveloped stems with small leaves may be forming. In rare cases, stems grow from the seed-leaf armrest.

Such branches are formed before or after the appearance of the first true leaves when the growth tips of the buds of the main stem are damaged. Usually, two types of branching are formed in cotton: a growth branch, monopodial branches or monopodia and fruit branches, sympodial branches or sympodia. The growing branch grows from the lower part, and the fruit branch usually develops from the upper of branch grows, from the following axils of the leaves of the main stem [7].

Sources and research methods

As a source of research, the existing in the gene pool of the laboratory "Experimental polyploidy and phylogeny of cotton" of the Institute of Genetics and Experimental Biology of Plants of the Academy of Sciences Republic of Uzbekistan, listed in his published monograph by FM Mauer [1, 4] forms of *G. herbaceum* L.: wild - subsp. *africanum* (Watt) Mauer, ruderal - subsp. *pseudoarboreum* Mauer, subsp. *pseudoarboreum* f. *harga*, tropical - subsp. *frutescens*, cultural - subsp. *euherbaceum* Mauer («A-338»).

Research methods: comparative morphology, intraspecific hybridization, genetic and statistical analysis [2, 3, 9].

Results of the study

Proceeding from this, to study the trait «Height of the first fruit branch (hs)» as a source of research, we used the intraspecific varieties of *G. herbaceum* L., where their value averaged 6,0-14,4 [6]. Among the parental forms, the highest rate is observed in the subspecies subsp. *africanum* is located on average at 14,4 nodes (Fig. 1, 2).

Figure 1. «The height of the first fruit branch (hs)» in varieties of the species *G. herbaceum* L.

Figure 2. «Height of the first fruit branch (hs)» in parental forms and intraspecific F_1 -plants obtained with their participation

A low index for this trait was observed in the subspecies *subsp. euherbaceum* («A-338») located on the middle - 6,0 node.

On the basis of the interbreeding of varieties of the species *G. herbaceum* L., it was found that in F_1 plants the trait «Height of the first fruit branch (hs)», on average, falls on 6,4-8,8 nodes.

F_1 plant obtained by crossing wild and tropical subspecies in a combination of *subsp. africanum* x *subsp. frutescens* was distinguished by a high score for the «Height of the first fruit branch (hs)». It was noted that her «Height of the first fruit branch (hs)» accounted for an average of -8,8 nodes.

The dominant coefficient of this combination is $hp = 0,87$, with incomplete dominance, intermediate inheritance manifested itself. Dominance was noted on the basis of the subspecies, which participated as the paternal parental form. A low indicator with an average location of 6,4 nodes is highlighted in the subspecies, obtained on the basis of crossing of cultivated and tropical subspecies *subsp. euherbaceum* («A-338») x *subsp. frutescens*. The dominant coefficient of this combination is $hp = 0,67$, intermediate inheritance of incomplete dominance was observed. It was noted that in the analysis of this combination for the trait «Height of the first fruit branch (hs)» was superior to the subspecies that took part as a mother plant.

In conclusion, we can say that the trait «Height of the first fruit branch (hs)» in F_1 plants obtained in a combination of cultivated and tropical forms of *G. herbaceum* L. has the most positive indicators and can be used as a starting material in subsequent studies.

Number of sympodial branches

The sympodial branch in cotton is one of the main morphological traits, the number of which can have a positive and negative effect on the productivity of the

plant. Usually, in extremely early maturing cotton species, branches of the secondary order grow only in the form of a fruit branch. From the point of view of the nature of formation and morphological structure, the fruit branch differs sharply from the growth branch. Unlike the main stem, the fruit branch forms a wider angle, this angle is often right. The interval of the first node of the fruit branch grows from the bud of the leaf sinus of the main stem, and stops growing after the emergence of the flower bud at the top of the branch. At the end of the first node, a leaf grows between the flower bud and the node. After the formation of one bud in the leaf sinus, a second internode is formed, being a continuation of the previous internode, it ends with a flower bud from which the leaf also protrudes and continues in this order. Thus, when a formed branch appears from several buds that have appeared in a row, it means that each intermediate node of the formed fruit branch is considered a product of the development of some buds. The fruit branch is called "sympodial" due to this nature of development. Sympodial is a Greek word meaning multi-stage [8].

Proceeding from this, we used as a source of research the intraspecific varieties of *G. herbaceum* L. according to the trait «located node of the first sympodial fruit branch (hs)», where the average value was 15,4-30,6 [6]. The highest score among parent forms is *subsp. pseudoarboreum* f. harga, belonging to the ruderal subspecies, averaging -30,6 pcs. (fig. 3).

A low index in the wild subspecies *subsp. africanum* - «the number of sympodial branches» averaged -15,4.

Among F_1 plants, the highest index for the trait «number of sympodial branches» was observed for the combination of *subsp. euherbaceum* («A-338») x *subsp. frutescens*, obtained by crossing the cultivated and tropical subspecies.

Figure 3. «Number of sympodial branches» in intraspecific varieties of the species *G. herbaceum* L.

It was noted that with such a combination, the «number of sympodial branches» averages 28,6 pieces (units). Its dominance coefficient is $hp = 0,83$, there is an intermediate inheritance of incomplete dominance.

The superiority of the subspecies (subsp. *frutescens*), which participated according to the paternal form according to the trait, was observed (Fig. 4).

Figure 4. «Number of sympodial branches» in parental forms and in F_1 -plants obtained with their participation

The combination of subsp. *pseudoarboreum* x subsp. *frutescens*, obtained by crossing ruderal and tropical subspecies, is found to be low and located on average at 16.4 knots. His dominance coefficient was $hp = -0,85$, his intermediate heritability of incomplete dominance was observed. When analyzing the trait «number of sympodial branches» of this combination, the dominance of the subspecies (subsp. *frutescens*), which participated as the paternal form, was noted.

As a result of the studies, it was found that high indicators of the trait «number of sympodial branches» have a positive effect on the yield of cotton, which can be used as a useful trait for further research.

Height of the main stem

The main stem of cotton consists of two parts: 1. The lower part is the intermediate elbow (hypocotylus), which is located between the root neck and the seed-leaf (the first true leaves); 2. The upper part - the upper part of the stem above the part where the seed leaves are located - is called the upper part of the seed plants (epicotyl). The first true leaves and stems are not formed under the seed-bearing elbow. Above the seed of the leaves are the first true leaves, from the axil of which a branch grows. Depending on the growth conditions, type, variety of cotton, the height varies from 70-80 to 120-140 cm, and in fine-fiber cotton it can reach up to 120-150 cm, rarely up to 200 cm [7].

The intraspecific varieties of the species *G. herbaceum* L., used as the sources of the study, on the basis of «the height of the main stem» averaged 82,6-143,6 [5]. The highest indicator among the parental forms is that of subsp. *pseudoarboreum* f. *harga* belonging to the ruderal subspecies, where the value averaged -143,6 cm (Fig. 5).

Also, low indicators of the trait «height of the main stem» were noted in the tropical subspecies subsp. *frutescens* - 82,6 cm.

It was revealed that the «height of the main stem» in F_1 plants averages 99,0-162,2 cm. A high indicator for this trait is observed when crossing ruderal and tropical subspecies subsp. *pseudoarboreum* x subsp. *frutescens*. The «height of the main stem» of these plants averages 162,2 cm.

Figure 5. «Height of the main stem» in intraspecific varieties of the species *G. herbaceum* L.

The dominance coefficient was $h_p = 14,9$, which indicated his heredity in an extremely dominant, positive state of heterosis (Fig. 6). Intraspecific F_1 plants

according to the trait, the dominance of the subspecies (subsp. *pseudoarboreum*) was observed, participating as the maternal form.

Figure 6. «Height of the main stem» of parental forms and their F_1 - plants

Combination of subsp. *africanum* x subsp. *frutescens* obtained by crossing wild and tropical subspecies has the lowest rate and the «main stem height» averaged 99,0 cm. The dominance coefficient of this combination was $h_p = -0,38$ which was observed as heritability in an incomplete dominant, intermediate state. Analysis of this combination on the basis of the

«height of the main stem» confirms the superiority of the mother form (subsp. *africanum*) over the other subspecies participating in this study.

Conclusion

As a result of the research, it was found that the inheritance of such morphological traits as: «height of the first fruit branch (hs)», «number of sympodial branches», «height of the main stem» in F₁ plants in combinations (subsp. *africanum* x subsp. *frutescens*, subsp. *pseudoarboreum* x subsp. *frutescens*, subsp.

pseudoarboreum f. *harga* x subsp. *frutescens*, subsp. *euherbaceum* («A-338») x subsp. *frutescens*), proceeded on the basis of a general hereditary pattern. It was observed that the trait prevailed in most combinations, that is, in the youngest species and forms that participated as a mother plant. Combinations with high indicators for the trait can be used in further studies, having a positive effect on the yield of cotton.

References:

1. Abdullaev AA, Dariev AC, Omelchenko MV, Klyat VP, Rizaeva SM, Saydaliev H, Khalikova MB.. Atlas of *Gossypium* L. genus. Tashkent: Fan; 2010.
2. Abdurakhmonov IY., Abdullaev A., Buriev Z., Shermatov Sh., Kushanov FN., Makamov A., Shapulatov U., Egamberdiev ShS., Salakhutdinov IB., Auybov M., Darmanov M., Rizaeva SM., Abdullaev F., Nomozov Sh., Khalikova M., Saydaliev H., Avtonomov VA., Snamyan M., Duiesenov TK., Musaev J., Abdullaev AA., Abdulkarimov A. Cotton Germplasm Collection of Uzbekistan.//In book: World Cotton Germplasm Collection.- Chapter 11.- Ed. Abdurakhmanov IY.- Intech, 2014.- P. 289-309.
3. Dospekhov BA. Field Experiment Methods.//Moscow: Agropromizdat, 1985.- 351 p.
4. Lemeshev N., Atlanov A., Podolnaya L., Korneychuk V. Broad unified classifier of the genus *Gossypium* L. // L.: VIR, 1989.- P. 5-20.
5. Mauer FM. Cotton. Origin and Systematics of Cotton.//Vol. 1.- Tashkent: Publisher of AN UzSSR, 1954.- 384 p.
6. Muminov KhA., Ernazarova ZA., Rizaeva SM., Abdullaev AA. Intraspecific and interspecific phylogenetic relations of varieties of cotton species *G. herbaceum* L. va *G. arboreum* L. // Monograph - Tashkent.: Lesson press 2020. - 240 p.
7. Oripov R., Ostonov S. Cotton-breeding - Samarkand, 2005.- 80 pp.
8. Shaikhov ET., Normukhammedov N., Shleikher AI., Azizov Sh., Lev VT., Abdurashidov LKh. Cotton-breeding - Tashkent: Mehnat, 1990. - 352 p.
9. Beil GE., Atkins RE. Inheritance of quantitative characters sorghum // Jow State J. of Sci. – 1965. – № 3. – P. 35-37.

PHYSICO-CHEMICAL BIOLOGY

BIOCHEMISTRY

INFLUENCE OF HYPOGLYCEMIC COLLECTION ON THE ACTIVITY
OF TISSUE ENZYMES AND ON THE INTENSITY OF GLUCONEOGENESIS
IN THE LIVER TISSUES IN NORMAL AND UNDER EXPERIMENTAL DIABETES**Gulchexra Malikova***Docent of the Department of Organic and Biological Chemistry
Tashkent Pharmaceutical Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent,
E-mail: gulchexramalikova.70@gmail.com***Muborak Tulyasheva***Docent of the Department of Organic and Biological Chemistry
Tashkent Pharmaceutical Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent
E-mail: tulyasheva3112@mail.ru***Madina Tashmatova***Assistant of the Department of Industrial Technology of Medicines
Tashkent Pharmaceutical Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent
E-mail: madinamalikova23@gmail.com*ВЛИЯНИЕ ГИПОГЛИКЕМИЧЕСКОГО СБОРА НА АКТИВНОСТЬ ТКАНЕВЫХ ФЕРМЕНТОВ
И НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ГЛЮКОНЕОГЕНЕЗА В ТКАНЯХ ПЕЧЕНИ В НОРМЕ
И В УСЛОВИЯХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДИАБЕТА**Маликова Гулчехра Юлдашевна***доц. кафедры Органической и биологической химии,
Ташкентский Фармацевтический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: gulchexramalikova.70@gmail.com***Туляшева Муборак Азимовна***доц. кафедры Органической и биологической химии,
Ташкентский Фармацевтический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: tulyasheva3112@mail.ru***Ташматова Мадина Анваровна***ассистент кафедры Промышленной технологии лекарственных средств,
Ташкентский Фармацевтический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: madinamalikova23@gmail.com*

ABSTRACT

The activity of tissue enzymes - hexokinase and phosphorylase in the liver and muscle tissue and the effect of collection on the rate of glucose formation from its precursors under conditions of hyperglycemia of alloxan origin in the liver - were investigated. The results of the study of the hypoglycemic properties of the herbal collection are presented.

Bibliographic description: Malikova G.Y., Tulyasheva M.A., Tashmatova M.A. Influence of hypoglycemic collection on the activity of tissue enzymes and on the intensity of gluconeogenesis in the liver tissues in normal and under experimental diabetes // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2021. 6(84). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/11887>

АННОТАЦИЯ

Исследована активность тканевых ферментов - гексокиназы и фосфоорилазы в печени и мышечной ткани и эффект сбора на скорость образования глюкозы из ее предшественников в условиях гипергликемии аллоксанового происхождения в печени. Приведены результаты изучения гипогликемических свойств растительного сбора.

Keywords: antidiabetes, toxicity, insulin, gluconeogenesis, hyperglycemia, alloxan diabetes, phosphorylase, hexokinase.

Ключевые слова: антидиабет, токсичность, инсулин, глюконеогенез, гипергликемия, аллоксановый диабет, фосфоорилаза, гексокиназа.

Introduction

Pharmacotherapy for diabetes mellitus provides for the aspects of increasing insulin secretion depending on the type of diabetes, replacing insulin with its deficiency and normalizing existing metabolic disorders. The main oral remedy for the treatment of patients with non-insulin dependent diabetes is still synthetic derivatives of sulfonylureas and biguanides and their subsequent analogues [1]. But, unfortunately, due to the side effects of the addictive phenomenon and in some cases of direct toxicity, they are of limited use. Therefore, attempts to develop new antidiabetic drugs that are convenient for patients to take and have relatively few side effects today do not lose their relevance. In this regard, herbal preparations are of particular interest.

In recent years, through the joint efforts of a number of scientific groups of the Tashkent Pharmaceutical Institute, a hypoglycemic collection was created from the leaves of local plants *Plantago major*, *Morus alba* and its chemical composition was studied. For the introduction of this collection into medicine, the task of studying carbohydrate metabolism has become urgent [2, 3].

The discovered properties of this collection prompted us to elucidate the interactions of the collection with intracellular metabolic processes in the mechanism of their sugar-lowering action at individual stages of glucose conversion in experimental diabetes [4].

The aim of the work: to determine the enzymes hexokinase and phosphorylase in the liver and muscle tissue with the determination of the amount by the radio immune method and to determine the effect of collection on the intensity of gluconeogenesis in the liver tissues in normal and experimental diabetes.

Materials and methods: the object of research is an extract of local plants - leaves of white mulberry and leaves of large plantain (*Morus alba*, *Plantago major*).

The experiments were carried out on 15 adult white rats weighing 140-180 g, kept on a regular diet. The animals were divided into three groups, ten in each: In the first group, the state of carbohydrate metabolism was studied in normal intact control - (IC), the second group was the control pathology (CP), animals with experimental diabetes were injected with a saline solution of alloxan hydrate, the third group was the control pathology (CP) - animals with experimental diabetes + local plant extract.

Experimental hyperglycemia was induced by a single intra-abdominal injection of saline alloxan hydrate 17 mg / 100 g per body weight. The progress of diabetes was monitored by an increase in blood glucose levels of

at least 17-20 mmol / l, an increase in water consumption and weight loss [2, 5].

The plant extract was administered to animals with alloxan diabetes once a day for 1,3,7 days at a dose of 50 mg / 100 g and oranil in an amount of 100 mg / kg administered orally. Then, in each subsequent 30 min for 2.5 h, blood was taken from the tail vein and the concentration of sugar in the blood was determined by the enzymatic method (Table 1) [6]. Determining the content of sugar in the blood, the tasks of our work by the tests of the study was to determine the activity of the enzymes hexokinases and phosphorylases in the liver and muscles in experimental diabetes. The tests were carried out normally in intact animals, as well as in control and experimental animals with diabetes under the influence of the extract. After 7 days, the rats were decapitated and at intervals of 30 minutes that is, after 60, 90 and 120 minutes, the blood sugar level was determined. Determination of the activity of hexokinase in tissues was determined by the Neifach method [7] based on the loss of glucose consumed for the formation of glucose-6-phosphate in the process $\text{Glucose} + \text{ATP} + \text{hexokinase} \rightarrow \text{glucose-6-phosphate} + \text{ADP}$ of the hexokinase reaction.

Hexokinase activity is expressed in international arbitrary units (IU). Statistical processing of the results was carried out according to Fischer-Student, the activity of phosphorylase in the liver tissue, we used a method based on the determination of the decrease in inorganic phosphorus in the incubation medium under the influence of phosphorylases as a result of glycogen breakdown. The amount of inorganic phosphorus before and after incubation was determined by the Fiske-Subaru method.

In accordance with the objectives of our work, studies were carried out to determine the intensity of gluconeogenesis in sections of liver tissue in normal intact animals, as well as in control and experimental animals with diabetes under the influence of hypoglycemic collection.

The rate of gluconeogenesis in liver tissue sections was determined [8] by incubating liver sections in Krebs-Rieger bicarbonate buffer pH - 7.4 with the addition of one of the substrates (alanine, α -ketoglutaric acid, pyruvic acid, succinic acid) at a final concentration of 0.01M ... The incubation was carried out under aerobic conditions at 37°C and constant rocking for 1 h. The amount of glucose in the incubation medium was determined by the glucose oxidase method [6]. The rate of gluconeogenesis was expressed in mg of newly formed glucose per hour per 1 g of raw liver tissue.

Results: The results of the experiments showed that the collection with daily administration for seven days leads to a decrease in the blood sugar level of diabetic rats by more than two times (Table 1). The entry of glucose into the reaction of energy metabolism of the cell is carried out through its primary phosphorylation with

the participation of hexokinase in the liver and muscles. Phosphorylation is the main mechanism for the involvement of glucose in metabolic processes. The results of experiments on the activity of enzymes in tissues with daily administration for 7 days are given in Scheme 1 and in Table 2.

Table 1.

Blood sugar content against the background of alloxan diabetes (n = 30)

Indicators	Number of mice	Sugar mmol
Intact (norm)	30	5,4 ± 0,1
Control (diabetes)	20	19,2 ± 3,4*
Experiment (diabetes + collection)	10	8,8 ± 0,9*

*- $p < 0.001$

Scheme 1.

Effect of hypoglycemic collection on the activity of the enzyme hexokinase

* Significance $p < 0.05$

The numerical data given in the diagram show that the collection promotes the stimulation of muscle hexokinase when re-injected more than twice. In diabetes, there is a sharp decrease in the activity of hexokinase, despite the high content of sugar in the blood serum, a substrate for this enzyme. There is reason to believe that a change in the activity of hexokinase, which plays a major role in maintaining sugar

hemostasis, occurs as a result of a change in the amount of the enzyme. In experiments in vitro on the culture of hepatocytes, it was found that in rats with diabetes there is a decrease in the production of mRNA hexokinase. The results obtained for the duration of incubation shown in the table (Table 2) clearly indicate a significant decrease in the activity of muscle phosphorylases in rats with diabetes, which received multiple harvests.

Table 2.

Effect of hypoglycemic collection on phosphorylase enzyme activity

Test conditions	Group	Sex	Number mice	Duration of incubation	
				30 min	60 min
Norm	1	Males	10	19,3 ± 3,6	29,6 ± 2,4
Diabetes	2	Males	10	27,1 ± 3,2	43,5 ± 4,1
Diabetes + collection	3	Males	10	19,9 ± 2,5	31,2 ± 5,2

Moreover, the most noticeable decrease (up to 30%) in the activity of the enzyme corresponds to the repeated introduction of the collection. It is not possible to say anything definite about the mechanism of the decrease in the activity of phosphorylases at this stage of the study of the action of the collection.

In experiments, sugar at physiological concentrations activates glycogen synthetase and inactivates phosphorylase. The regulation of the activity of these

enzymes by glucose is based on their cooperative interaction.

Essential for this work is that the hypoglycemic effect of a number of oral antidiabetic drugs sulfonylureas and biguanides is associated with their inhibitory effect on the processes of the c-AMP-dependent enzyme. Enzymes of gluconeogenesis are c-AMP dependent, their state is important in the regulation of carbohydrate metabolism.

The above served as the basis for the study of the gluconeogenic function of the liver in conditions of diabetes under the influence of collection (table 3).

The main precursors for the formation of glucose in the liver are glycerin, amino acids and lactate. The results

of experiments with perfused rat liver indicate that an increase in plasma concentration of any of these precursors can lead to stimulation of gluconeogenesis [7, 8].

Table 3.

The state of gluconeogenesis in the liver of intact rats (mg glucose / 1g tissue / hour, n = 15)

Group options	Control	Experience	Change in%	P
No substrate	0,566±0,060	0,488±0,490	-11	P>0,1
Alanin	0,622±0,041	0,507±0,022	-18	P>0,05
Pyruvate	0, 623±0,092	0,563±0,057	-9	P>0,5
Succinate	0,634±0,050	0,603±0,044	-5	P>0,5
Ketoglutarate	0,630±0,021	0,612±0,046	-3	P>0,5

The increase in newly formed glucose, regardless of the nature of the substrate, with the exception of alanine, did not exceed the basal level. The absence of a noticeable increase in gluconeogenesis in intact animals corresponds to the literature data, where it was shown that amino acids (aspartate, glutamate, propionate, etc.), as well as metabolites of the Krebs cycle (citrate, succinate, lactate and α -ketoglutarate) slightly exceeded the control level of gluconeogenesis or completely did not affect its speed, because In liver sections, experiments to study the rate of glucose production from individual precursors were carried out, as a rule, at high concentrations of substrates and reflect the maximum rate of gluconeogenesis.

At the same time, the presence of alanine in the incubation medium showed a significant decrease in glucose concentration by 18% compared to rats that did not receive the extract. This is due to the fact that normally alanine occupies a special place in maintaining the level of glucose synthesized de novo, the carbohydrate skeleton of which is easily transformed into glucose in the liver. Possibly, under the action of collection, the participation of alanine in gluconeogenesis is somewhat limited.

The established results served as a control when studying the effect of collection on the rate of gluconeogenesis in diabetes. It can be seen from the materials in Table 4 that the collection is able to inhibit the rate of glucose formation from its de novo precursors in the liver.

Table 4.

The state of gluconeogenesis in the liver of diabetic rats upon administration of the collection (1mg glucose/1g wet tissue/hour, n = 15)

Group options	Control	Experience	Change in%	P
No substrate	0,572±0,054	0,412±0,048	-28	P<0,05
Alanin	0,615±0,044	0,387±0,042	-37	P<0,01
Pyruvate	0, 650±0,066	0,562±0,058	-14	P>0,05
Succinate	0,632±0,038	0,502±0,052	-21	P<0,05
Ketoglutarate	0,640±0,021	0,458±0,033	-28	P<0,05

As can be seen from the table, with the introduction of the drug, a noticeable suppression of gluconeogenesis is observed, and the direction of the changes is the same both without a substrate and with a substrate, especially if alanine is used as a substrate. This state is of particular interest in light of the role of alanine in carbohydrate metabolism, which is considered a key amino acid in the process of gluconeogenesis. It is known that the gluconeogenic effect of amino acids in the body is under strict hormonal control, especially insulin, which is an adrenaline antagonist in the regulation of gluconeogenesis. Insulin is the only hormone that suppresses glucose production in the body by inhibiting all key gluconeogenesis enzymes. Based on these considerations, it can be assumed that the inhibitory effect of harvesting on gluconeogenesis is mediated through its effect on insulin or glucagon.

In this regard, the totality of the presented materials indicates that inhibition of gluconeogenesis under the action of collection occurs with parallel stimulation of tissue sensitivity to insulin secreted by intact tissues in diabetes or recovery under the action of an extract of the dry hormone-receptor relationship with a simultaneous increase in glucose utilization in tissues.

Essential for this work is that the hypoglycemic effect of a number of oral antidiabetic drugs sulfonylureas and biguanides is associated with their inhibitory effect on the processes of the c-AMP-dependent enzyme. Enzymes of gluconeogenesis are c-AMP dependent, their state is important in the regulation of carbohydrate metabolism.

The above served as the basis for the study of the gluconeogenic function of the liver in conditions of diabetes under the influence of collection (table 5).

The main precursors for the formation of glucose in the liver are glycerin, amino acids and lactate. The results of experiments with perfused rat liver indicate that an increase in plasma concentration of any of these precursors can lead to stimulation of gluconeogenesis [1,7].

Conclusions:

1. Discovered can be seen as an insulin-like collection action. In diabetes, due to a lack of insulin, which controls the synthesis of these enzymes, their activity is sharply reduced.

2. Under conditions of alloxan diabetes, the collection led to a decrease in blood sugar levels by more than two times, which was accompanied by inhibition of the activity of tissue phosphorylases and significant stimulation of hexokinase in the liver and muscles.

3. In conditions of alloxan diabetes, the collection inhibits gluconeogenesis in the liver, which is especially pronounced in relation to alanine. In combination with adrenaline, the collection contributed to a significant decrease in the effect of adrenaline on the formation of glucose from non-carbohydrate precursors.

4. Our experiments show that in intact animals, gluconeogenesis in the liver tissue, assessed by the increase in glucose in the presence of various precursors, proceeded in the same way.

5. The results of the investigation and their analysis allow us to consider the local herbal collection, which has hypoglycemic properties, as absolutely non-toxic when used orally.

References:

1. Grashchenkova S.A., Tsurkan A.A., Gergel A.V. "The effect of an extract from white mulberry leaves on glycemia in rats against the background of an experimental model of type 2 diabetes." Integration of education, science and production in pharmacy. Scientific and practical conference. V.-2012. –P. 503-506.
2. Abidov A.A., Aliyev H.U., Azizov U.M., Pulatova D.S. "Investigation of the hypoglycemic effect of collecting medicinal plants based on a mixture of dry extracts"// Pharmaceutical Journal. – V. -2012. - . №2 – P.79-81.
3. Malikova G.Yu., Azimova M.T. "Influence of hypoglycemic collection on glucose catabolism in experimental hyperglycemia" Pharmaceutical science and practice: problems, improvements, prospects for development" Kharkov, 24-25 March 2016, P. 287-289
4. Jamshid Mohammadi, Prakash R. Naik. Evaluation of hypoglycemic effect of *Morus alba* in an animal model // Indian J. of Pharmacology-February 2008. Vol.40. P. 15-18.
5. Malikova G.Yu., Zhuraeva A.A., Farmanova N.T., Masudova A.N., Azizov Sh.I. "To study of influence of the hypoglycemic dry extraction in to the glucose catabolism in hyperglycemic condition"// "Uzbekiston Pharmacevtik Khabarnomasi" Scientific-practical pharmaceutical magazines - V.-2014. -№3 -P.48-52
6. Kamyshnikova V.S. Methods of clinical laboratory research. (3rd edition revised and enlarged). - Moscow -2009.- P. 540-543.
7. Saethaweesuk S., Thuhhia A., Rabintossaporn P., Ingkaninan K [et al.]. The study of hypoglycemic effect of *Morus alba* L. Leave extract and histology of the pancreatic islet cells in diabetic and normal rats// Thames medical J. Vol. 9. No.2. April-June 2009. P. 148-155.
8. Burgess S.C. [and etc.]. Impaired tricarboxylic acid cycle activity in mouse livers lacking cytosolic phosphoenolpyruvate carboxykinase// The Journal of biological chemistry. 2004. No.47 (279). P. 48941-9.

CHEMISTRY SCIENCES

BIOINORGANIC CHEMISTRY

PHYTOCHEMICAL COMPOUNDS IN FERULA SYRIACA,
FERULA SAMARCANDICA AND FERULA FERULOIDES**Khamidulla Kamoldinov**

Postdoctoral Fellow the Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry,
Chinese Academy of Sciences,
China, Xinjiang
E-mail: xkamoldinov@mail.ru

Sobithon Sobirov Murodullo ugli

Assistant,
Namangan Institute of Engineering and Technology,
Uzbekistan, Namangan
PhD, Lanzhou Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences Lanzhou,
China, Lanzhou
E-mail: sobitxon.sobirov@bk.ru

Akbarjon Nishonov

Assistant,
Namangan Institute of Engineering and Technology,
Uzbekistan, Namangan
E-mail: nishonov_akbarjon@mail.ru

Zulfiya Tokxirjanovna

Assistant,
Namangan Institute of Engineering and Technology,
Uzbekistan, Namangan
E-mail: usmonova.zulfiya80@gmail.com

Muhayyo Aliyeva Shavkat qizi

Assistant,
Namangan Institute of Engineering and Technology,
Uzbekistan, Namangan
E-mail: aliyev.muhayyo@gmail.com

ФИТОХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В FERULA SYRIACA, FERULA SAMARCANDICA
И FERULA FERULOIDES**Хамидулла Камолиддинов Шамсиданович**

докторант,
Синьцзянский технический институт физики и химии,
Китайская академия наук,
Китай, г. Синьцзянь

Собиров Собитхон Муродулло углы

ассистент,
Наманганский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Наманган
докторант, Институт химической физики Ланьчжоу
Китайской академии наук Ланьчжоу
Китай, Ланьчжоу

Нишионов Акбаржон Мухаматжонович

ассистент,
 Наманганский инженерно-технологический институт,
 Республика Узбекистан, г. Наманган

Усманова Зулфия Тохирдановна

ассистент,
 Наманганский инженерно-технологический институт,
 Республика Узбекистан, г. Наманган

Алиева Мухайё Шавкат

ассистент,
 Наманганский инженерно-технологический институт,
 Республика Узбекистан, г. Наманган

ABSTRACT

In this article, crude extracts were evaluated phytochemically to determine the presence of coumarins, flavonoids, phenols, terpenoids, steroids and other compounds by standard methods. Any change in color or the formation of sediment was used to respond positively to these tests

АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты изучения содержания различных компонентов в составе неочищенного экстракта растений с использованием стандартных методов исследований. Фитохимическим методом охарактеризовано присутствие кумаринов, флавоноидов, фенолов, терпеноидов, стероидов и других соединений. Показано, что с помощью определения изменения цвета исследуемого раствора или по образованию осадка можно оценить наличие различных компонентов экстрактов изучаемых растений.

Keywords: coumarins, flavonoids, phenols, terpenoids, steroids, extracts, aromas, hydrochloric acid, phytochemical, cancer.

Ключевые слова: кумарины, флавоноиды, фенолы, терпеноиды, стероиды, экстракты, ароматизаторы, соляная кислота, фитохимические вещества, рак.

Introduction. Phytochemicals are naturally occurring chemicals produced by plants. Some phytochemicals give plants their pretty colors, like the blues in blueberries and the red in raspberries. Other phytochemicals give plants their distinctive aromas. These *phytochemicals* help plants to prosper by attracting insects and other creatures to pollinate the plants or spread the seeds [1]. Phytochemicals are biologically active and can affect your health when you eat the plants that contain the compounds. Preliminary research suggests it's possible that various phytochemicals may help protect from cancer or possibly slow down the growth of cancer[2], as well as reduce inflammation, and help regulate hormones. Human studies on the potential cancer-fighting properties of phytochemicals are limited. To know whether phytochemicals contain verifiable cancer-fighting benefits, more research is still needed. But emerging research has shown that phytochemicals boast important health benefits such as reduced inflammation and hormone function [3].

Research methods and Experimental part. Crude extracts were phytochemically evaluated to determine the presence of coumarins, flavonoids, phenols, terpenoids, steroids, and other compounds according to standard methods. Any change of colours or the precipitate formation was used as indicative of positive response to these tests. Testing for coumarins; 0.5 g of the moistened various extracts was taken in a test tube. The mouth

of the tube was covered with filter paper treated with 1 N NaOH solution. Test tube was placed for few minutes in boiling water and then the filter paper was removed and examined under the UV light for yellow fluorescence indicated the presence of coumarins. *Testing for alkaloids:* each extract (10 mg) was dissolved in 2 mL of 5% hydrochloric acid, after mixing and filtering, three aliquots were taken. Drops of Wagner, Mayer, Bouchardat and Dragendorff reagents were added to each. A red-brown precipitate (Wagner), yellowish-white precipitate (Mayer), brown precipitate (Bouchardat) and red-orange precipitate. *Testing for flavonoids:* Shinoda test; 1 mL of absolute ethanol and 3 drops of concentrated hydrochloric acid were added to 0.5 mL of diluted extract in isopropyl alcohol. Formation of red color indicated the presence of aurones and chalcones. In cases where no colour change was observed. The formation of orange, red or magenta coloration indicated the presence of flavones and flavonols, respectively. *Test for steroids (Salkowski test):* 5 mL of chloroform extract was mixed with concentrated H₂SO₄ (3 mL) and shaken. If the reaction is positive it gives red coloration on standing. *Test for terpenoids (Salkowski test):* 0.2 g of the extract of the whole plant sample was mixed with 2 mL of chloroform (CHCl₃) and concentrated H₂SO₄ (3 mL) was carefully added to form a layer. A reddish brown colouration of the interface was formed to indicate positive results for the presence of terpenoids (Table 1).

Table 1.

Phytochemical constituents of *F. syriaca*, *F. samarcandica* and *F. feruloides*

No	Phytochemicals	Extracts		
		<i>F. syriaca</i>	<i>F. samarcandica</i>	<i>F. feruloides</i>
1	Tannins	+	+	+
2	Flavonoids	+	+	+
3	Cardiac glycosides	+	+	+
4	Saponins	+	+	+
5	Terpenoids	+	+++	+++
6	Alkaloids	–	–	–
7	Steroids	++	+	+
8	Coumarins	+++	+++	+++
9	Secoiridoids	+++	+	+

Results and Discussions. Phytochemical screening of ethanolic extracts of three medicinal plants was carried out using various chemical assay (such as TLC, HPLC, GC-MS) in order to identify either the presence or absence of secondary metabolites such as alkaloids, coumarins, phenolic compounds, flavonoids, glycosides, quinones, tannins, steroids and triterpenoids. The presence of coumarins, secoiridoids, and phenylethanoids is a characteristic feature of *Fraxinus species*. The secoiridoids occur mainly in the form of glucosides and esters of hydroxyphenylethyl alcohols. Lignans, flavonoids and simple phenolic compounds are also common, but

they appear to have more limited distribution. The occurrence of coumarins distinguishes the genus *Fraxinus* from the other genera in Oleaceae. *Effects of extraction solvent:* To find the optimal and effective solvent for the extraction process, various solvents were tested as shown in fig 1. Extraction with 70% to 90% ethanol, preferably from: 60% to 90%, and most preferably: 70%. Yielded extract of 10g (60%), 13.7g (70%), 12.2g (80%), 10g (90%) from 100 g of dried *Fraxinus syriaca* plant. In our experiments, 70% ethanol was used due to the highest yield of extraction and the less toxicity of ethanol compared to the other solvents tested in this study (Fig 1).

Figure 1 Effect of extraction time on total phenols and flavonoids yield (g/100 g)

The aerial parts of *F. syriaca* (1 kg) were extracted at room temperature at 45°C with 70% EtOH (15 L × 6 times, each time 48 h). The crude extract was suspended in water (1:1) and fractionated successively with *n*-hexane, CHCl₃, EtOAc and *n*-BuOH. Phenolic compounds especially coumarins were detected from the aqueous extract by two-dimensional paper chromatography in system solvents (butyl alcohol: acetic acid: water (40:12.5:29), were detected the phenolic compounds especially coumarins. Steroids and terpenoids were detected by TLC method using cerium sulfate as developer.

In conclude, The article presents the results of studying the content of various components in the composition of a crude plant extract using standard research methods. The phytochemical method was used to characterize the presence of coumarins, flavonoids, phenols, terpenoids, steroids and other compounds. It was shown that by determining the change in the color of the test solution or by the formation of sediment, it is possible to assess the presence of various components of the extracts of the studied plants.

References:

1. Stevenson P.C. For antagonists and mutualists: the paradox of insect toxic secondary metabolites in nectar and pollen. *Phytochem Rev.*, 2019.
2. Wang H., Khor T.O., Shu L. et al. Plants vs. cancer: a review on natural phytochemicals in preventing and treating cancers and their druggability. *Anticancer Agents Med Chem.*, 2012.
3. Liu R.H. Health-promoting components of fruits and vegetables in the diet. *Adv Nutr.* 2013.
4. Kh.Kamoldinov "Studies on Phytochemistry and Bioactivities of Three Coumarin Containing Plants *Fraxinus syriaca*, *Ferula samarcandica*, and *Ferula feruloides*" A dissertation China 2019.

HIGH-MOLECULAR CONNECTIONS

DOI - 10.32743/UniChem.2021.84.6.11859

THE NEW POLYMER REAGENT FOR REMOVING THIN OIL SLICKS FROM
WATER SURFACE**Tarana Poladova Ali**

Doctor of Philosophy in Chemistry, associate professor
Western Caspian University
Institute of Petrochemical Processes of ANAS
Azerbaijan, Baku
E-mail: teranepoladova@hotmail.com

Naila Guliyeva Mammadagha

Doctor of Philosophy in Chemistry
Western Caspian University
Azerbaijan, Baku
E-mail: nailya.guliyeva.76@mail.ru

Nadjiba Shirinova Ahmad

Doctor of Philosophy in Chemistry
Western Caspian University
Azerbaijan, Baku
E-mail: shirinova_1963@mail.ru

Lala Gurbanova Maharram

Doctor of Philosophy in Chemistry
Western Caspian University
Azerbaijan, Baku
E-mail: lale_gurbanova@rambler.ru

Salimov Ilham Nasir

Doctor of Philosophy in physico-mathematical Sciences
Western Caspian University
Azerbaijan, Baku
E-mail: selimovilham@mail.ru

НОВЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ТОНКИХ НЕФТЯНЫХ ПЛЕНОК
С ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ**Поладова Тарана Али кызы**

канд. хим. наук, доцент,
Западно-Каспийский Университет,
Институт Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана,
Республика Азербайджан, г. Баку

Гулиева Наиля Мамедага кызы

Западно-Каспийский Университет
Азербайджан, г. Баку

Ширинова Наджиба Ахмед кызы

PhD (химия),
Западно-Каспийский Университет,
Азербайджан, г. Баку

Курбанова Лала Магеррам кызы

PhD (химия),
 Западно-Каспийский Университет
 Азербайджан, г. Баку

Салимов Ильгам Насир оглы

PhD (химия), Западно-Каспийский Университет
 Азербайджан, г. Баку

ABSTRACT

Complex based on octylmonoethylolammonium ethanoate and partially neutralized polyacrylic acid was synthesised. Surface activity properties of the obtained complex was investigated by tensiometric method. Solubility and specific electrical conductivity of these compounds were determined. Petroleum-collecting and dispersing properties of the synthesized complex in diluted (5% wt. water solution) and undiluted form has been studied in waters of varying salinity (distilled, fresh and sea waters). The results showed that some of the synthesized complex could be used as petro-collecting agents for removing petroleum films from water surface.

АННОТАЦИЯ

Получены новые полимерные комплексы на основе солей октилмоноэтилоламмоний этаноата с частично нейтрализованной полиакриловой кислотой. Тензиометрическими измерениями выявлена высокая поверхностная активность этих продуктов на границе вода-воздух. Электрокондуктометрическим методом измерены значения удельной электропроводности водных растворов комплексов. В лабораторных условиях исследована нефтесобирающая способность полученных реагентов и показана их эффективность при удалении экологически опасных тонких пленок с водной поверхности.

Keywords: oil slicks, petrocollecting capacity, polymeric complex, surfactant, octylmonoethylolammonium ethanoate.

Ключевые слова: нефтяные пленки, нефтесобирающая способность, полимерные комплексы, реагенты, октилмоноэтилоламмоний этаноат.

As other water basins of the world, the Caspian Sea has its specific problems among which, pollution of the reservoir and related with it deterioration of the ecological situation hereabouts are the most important. The main sources of this sea pollution are petroleum-carrying sea transport and oil fields [1]. Characteristic features of pollution with petroleum and its products are contamination of all components of the environment, their dissipation in large aquatic areas, accumulation in bottom sediments and others. Petroleum slicks worsen water quality and negatively impact oxygen regime by disordering a balanced relation of the upper water layers with atmosphere [2].

Films of petroleum origin reflecting sunlight rays hinder absorption of energy by water necessary for life activity of marine inhabitants. Removal of such slicks is particularly important because more than a hundred fish species habitate in the Caspian Sea, among them 95% of the world sturgeon population.

However, a part of this petroleum remains on the water surface as slicks. These slicks can be liquidated only by using certain physico-chemical methods including an application of dispersants and collectors. Dispersing chemicals like mechanical clean-up methods have their own place in fighting oil spills. They are considered as

a potential response along with mechanical containment and clean-up of oil slicks off the water surface. They decompose these slicks into tiny emulsions which are later subjected to biochemical destruction under the influence of microorganisms, wind, light, etc. The danger of the petroleum emulsified by dispersants does not exceed that of mechanically dispersed one, provided that their concentrations are equal [3].

In the past twenty years specialists of the Institute of Petrochemical Processes of National Academy of Azerbaijan have developed a lot of petroleum-dispersing and petroleum-collecting chemicals [4]. Petroleum-collecting is an accumulation of slicks into a thickened spot which is later easily removed by mechanical devices. Efficiency of petroleum-collecting and dispersing chemicals is greatly influenced by such factors as ion composition of water, type of petroleum, concentration of ions in water, thickness of petroleum slick and others.

This paper describes the results of studies on obtaining new, ecologically-safe and efficient oil slick-collecting agents based on new polymer-complex surfactants.

It was synthesized by interaction of octylmonoethylolammonium ethanoate salt with partially (50%) neutralized polyacrylic acid (NPAА). They was taken at equimolar ratio:

The components of reactions were mixed, closed well and placed in a thermostat at the temperature 54°C for a period 15-20 hours. The obtained octylmonoethylolammonium ethanoate complex polymeric salt (OMEAE) is generally viscous liquid. The final product of dark-brown

color, well-soluble in ethanol and water with intense foam generation.

Composition and structure of these reagent has been identified by IR- and UV- spectroscopy methods. IR-spectra was recorded by spectrometer FT-IR, Spectrum BX (Perkin Elmer) using KBr disks (Fig.1).

Figure 1. IR spectrum of OMEAE complex with NPAA (wavenumber cm^{-1})

IR, cm^{-1} : 2840.9 ν (C-H), 1904.9 ν (N^+H), 1646.7 ν [$\text{C}(\text{O})\text{O}$] $^-$, 1578.9 δ ($\text{H}_2\text{N}^+\text{CH}_2$), 1430.7 δ (N^+H).

Figure 2. UV spectrum of OMEAE complex with NPAA

The UV spectrum (Fig. 2) recorded on a Specord UV VIS spectrometer shows a band at 210 nm due to the ammonium fragment.

Surface tension of the synthesized surfactant was determined using Du Nouy ring KSV Sigma 702 tensiometer (Israel). The measured sample was placed in a glass

cell (with a double jacket) using a water bath for thermostating. A Pt wire ring was placed inside the sample solution and gradually pulled through the liquid-air surface. Surface tension values were reported as an average over three readings with 3 min interval between measurements. The Pt wire ring was washed with water

and flamed with a Bunsen burner between measurements. 0.00025–0.1% wt. aqueous solutions of the surfactant was prepared and after 24 h their surface tension was determined at 25 °C. For preparing these solutions, deionized water was used. The deviations at these measurements were less than ± 0.2 mN/m. A high surface activity of aqueous solutions of the synthesized product was revealed (at 0.2% -50.8, at 0.7% -40.9 mN/m; without surfactant 72.0 mN/m).

Specific electrical conductivity- κ values of the aqueous solutions of the polymer complex has been determined using Anion-402 conductometer (Russia). After 48 h since preparation of 0.001–0.1% wt. aqueous solutions their specific electrical conductivity was measured. Specific electrical conductivity of deionized water used for preparing the mentioned solutions, at 25 °C was equal to 1.2–2.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$. The error at these measurements was ± 0.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$. κ of NPAA-OMEAE increases as the concentration (% wt.) of the solution increases (19°C): 0.025% 139.4; 0.075% 369.1; 0.1% 524.2; 0.5% 2516.4; 0.7% 4060.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Petroleum-collecting properties of the synthesized complex (in the pure state and in the form of 5% wt.

aqueous solution) has been studied on the example of crude oil from the Pirallahi oil field in the Absheron Peninsula (Azerbaijan). The surfactant (0.02 g) or its solution was added to a thin film (thickness 0.15–0.16 mm) of this petroleum on the surface of distilled water, fresh water and the Caspian Sea water (separately) in Petri dishes. The maximum values of the petroleum collecting coefficient (K) are calculated using the formula $K = S_0/S$, where S_0 is an area of the surface of initial petroleum film and S is an area of the surface of accumulated petroleum (as a thickened spot). Since the moment of the surfactant application observations are carried out with measurement of the spot surface area and determination of the K values at fixed time intervals. The tests were carried out in three types of water having various degrees of mineralization. Three types of water were used: distilled, fresh (hardness 4.2 mg equiv/L), and sea water. Water of the Caspian sea had the following characteristics: $q_{20} = 1.0098$ g/mL, pH = 7.7. Its composition is as following (mg/L): Na^+ 2650; K^+ 90; Ca^{2+} 250; Mg^{2+} 900; NH_4^+ 0.15; Cl^- 500; SO_4^{2-} 2800; NO_3^- 0.1; PO_4^{3-} 0.35; NO_2^- 0.007; SiO_2 0.5; oil products -0.005 %; dissolved oxygen 8 mg/L. Total hardness is 69.0 mg eq/L. (Table 1).

Table 1.

Petroleum-collecting properties of the surfactant-polymeric complexes based on NPAA and OMEAE

Surfactant	Distilled water		Fresh water		Sea water	
	τ , h	K	τ , h	K	τ , h	K
Polymer complex of OMEAE with NPAA						
Undiluted product	0-0.5	30.5	0-0.5	38.7	0-0.5	30.5
	1.0-2.0	53.2	1.0-2.0	45.6	1.0-2.0	58.9
	3.0-15.0	60.8	3.0-15.0	58.9	3.0-15.0	60.8
	24.0-156.0	80.5	24.0-172.0	60.8	24.0-168.0	80.5
5% wt. solution	0-0.5	38.7	0-0.5	40.5	0-0.5	38.7
	1.0-2.0	40.5	1.0-2.0	56.3	1.0-2.0	60.8
	3.0-156.0	76.4	3.0-172.0	60.8	3.0-168.0	79.8

This surfactant has a high petrocollecting capacity. When it is applied in unthinned form and used as a 5% aqueous solution this polymer complex demonstrates

high values of petrocollecting coefficient. Maximum value of K equals 80.2, the time of the reagent action exceeding 172 hours.

Reference:

1. Ramachandran S.D., Hodson P.V., Khan C.W. et al. Oil dispersant increases PAH uptake by fish exposed to crude oil // *Ecotoxicol Environ Saf.* 2004, pp. 300-308.
2. Asadov Z.H., Poladova T.A., Salamova N.V. et al. New surface-active polymer complexes based on dodecylammonium caprylate and pelargonate salts. *Polish Journal Of Science*, 2020, №23, pp. 15-21.
3. Lessard R.R., De Marco G. The significance of oil spill dispersants // *Spil. Sci. Technol.*, 2000, pp. 659-668.
4. Qian Guodong, ZhaoYupeng, RenXuhe et al. Effectiveness Evaluation Technology of New Environment-friendly Oil Spill Dispersant // *Aquatic Procedia*, 2015, pp. 245-253.
5. Asadov Z.H., Poladova T.A., Salamova N.V. New surface-active polymeric complexes for cleaning sea surface from thin petroleum slicks. *Znanstvena misel journal*, 2020, № 38, Vol.1. pp.12-15.

PHYSICAL CHEMISTRY

DOI - 10.32743/UniChem.2021.84.6.11858

ANALYSIS OF THE DISPERSED COMPOSITION OF THE PHOSPHORITE DUST
AND THE PROPERTIES OF EMISSION FLUORIDE GASES IN THE PRODUCTION
OF SUPERPHOSPHATE MINERAL FERTILIZERS**Rasuljon Tojiev***Doctor of Technical Sciences, Professor,
Fergana Polytechnic Institute,
Republic of Uzbekistan, Fergana
E-mail: rasuljon1945m@il.ru***Azizbek Isomiddinov***PhD, Associate Professor,
Fergana Polytechnic Institute,
Republic of Uzbekistan, Fergana
E-mail: isomiddinov1985@mail.ru***Akmaljon Akhrorov***Basic doctoral student,
Fergana Polytechnic Institute,
Republic of Uzbekistan, Fergana
E-mail: axrorov-2013@mail.ru***Shoiraxon To'ychieva***Assistant of Fergana Polytechnic Institute
Republic of Uzbekistan, Fergana
E-mail: shoiratuychiyeva@gmail.com*АНАЛИЗ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА ФОСФОРИТНОЙ ПЫЛИ И СВОЙСТВА
ВЫБРОСНЫХ ФТОРИСТЫХ ГАЗОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СУПЕРФОСФАТНЫХ
МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ**Тожиев Расулжон Жумабаевич***д-р техн. наук, проф.,
Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана***Исомиддинов Азизбек Саломиддинович***д-р техн. наук (PhD), доц.
Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана***Ахроров Акмалжон Акрамжон угли***базовый докторант,
Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана***Туйчиева Шоирахон Шухратбековна***преподаватель,
Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана*

ABSTRACT

The article presents the results of experimental research on the absorption of secondary gas into the absorbent liquid to clean the secondary gases formed in industrial production processes in a wet cleaning scrubber and determine its optimal technical parameters. In the experiments, hydrogen-fluoride gas, which is released in the reaction environment during the production of superphosphate, was selected as the object. Calcium technical white soda, sodium carbonate soda and technical shampoo 10 in water; Absorption in 20 and 30% solutions was analyzed in the laboratory. Laboratory tests were performed in two stages, sieve and microscopy, and the results were compared and experimental errors were identified. Standard methods were used in conducting the experiments.

АННОТАЦИЯ

В статье представлены результаты экспериментальных исследований абсорбции вторичного газа абсорбирующей жидкостью с целью очистки вторичных газов, образующихся в производственных процессах в скруббере мокрой очистки, и определения его оптимальных технических параметров. В проведенных экспериментах в качестве объекта был выбран газообразный фтористый водород, который выделяется в реакционной среде при производстве суперфосфата. Сода кальциевая техническая белая, сода карбонат натрия и технический шампунь 10 в воде; Поглощение в 20 и 30% растворах анализировали в лаборатории. Лабораторные испытания проводились в два этапа: сито и микроскопия, результаты сравнивались и были выявлены экспериментальные ошибки. При проведении экспериментов использовались стандартные методы.

Keywords: scrubber, dust, secondary gas, hydrogen fluoride, sodium fluoride, superphosphate, ANKT-410, carbonate soda, technical shampoo, absorbent, dusty gas.

Ключевые слова: скруббер, пыль, вторичный газ, фтороводород, фторид натрия, суперфосфат, АНКТ-410, сода карбонатная, технический шампунь, абсорбент, пыльный газ.

Introduction

Accurate knowledge of the properties of dust gases plays an important role in the correct choice of method of capture or neutralization of dust gases in different states (gaseous, liquid or solid) generated during industrial production, increasing dust capture efficiency and creating energy-efficient structures.

This, in turn, requires the study of the causes of the formation of dust gases from manufacturing plants and the analysis of their physical and chemical properties [1,2].

Research methodology

To determine the optimal operating parameters of the wet dust scrubber [3] in this article, AC-72M shop of JSC "Ferganaazot", one of the largest chemical enterprises in the Republic of Uzbekistan, produces secondary hydrogen fluoride gas and dust of phosphorite flour. selected. The absorption of the selected hydrogen fluoride gas into the absorbent liquid and the dispersion composition of the phosphorite powder were analyzed [4,5]. The established standard methods were used in conducting the experiments [6,7]. The experiments were conducted in three stages.

Experimental results

In the first stage, sources of dust and secondary gas and the causes of their formation were studied. It is known that the process of superphosphate production in JSC "Ferganaazot" consists of mixing phosphorite flour and sulfuric acid in a reaction medium, granulation in a drum granulator-dryer by spraying the mixture with ammonium sulfate and drying of granulated fertilizer and separating of fertilizer into granulometric compositions [1, 8, 9].

The designed technological line is more energy-efficient than existing classical methods and has a high performance in terms of fertilizer quality. The number of mixing rectifiers in the technological line is three, in the process of which mainly two-molecule hydrogen fluoride gas and unreacted phosphorite flour are formed during the reaction. Currently, the company uses cyclone NIOGAS to clean the dust of unreacted phosphorite flour and water as a hollow scrubber and cleaning fluid to neutralize hydrogen fluoride gas. In the current process, the amount of gas and dust mixture in 1 m³ of air was determined experimentally to be 2697.79 mg. A multi-factor ANKT-410 gas analyzer was used in the experiments [1].

The experiments were repeated five times and the arithmetic mean was chosen. Figure 1 shows the technological scheme of the production process of superphosphate mineral fertilizers [1].

1-drum dryer; 2-drum granulator; Horizontal reactor with 3- mixers; 4-Heater; 5 - Vertical reactor with mixer; 6-bucket elevator; 7 Hammer Crusher; 8- sieve; 9-Cyclone NIOGAS; 10 Hollow scrubber; 11-Fan; 12 - Centrifugal pump; 13-belt conveyor; 14- Supplier bunker; 15-drum refrigerator.

Figure 1. Technological scheme of production of superphosphate mineral fertilizers

In the second stage, absorbents were selected to neutralize the hydrogen fluoride (2HF) gas. Gas 10; Absorption into 20 and 30% solution absorbent was analyzed using chemical and microscopic methods (DSM-310 camera and LANGDORPSESTENGER-1603201 brand SM001-CYANS biological microscope were selected). Substances for absorbent were selected in accordance with the requirements of GOST 5100-85.

Given the solubility of the secondary hydrogen fluoride gas and its rapid adaptability to the active environment, calcium technical white soda (Na_2CO_3), sodium carbonate soda ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ washing soda) and technical shaman ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$) 10 in water; 20 and 30% solutions were prepared. The chemical reaction was calculated.

Equation (1) shows that when hydrogen fluoride is absorbed into an aqueous solution of calcined technical

white soda, water and sodium fluoride solution and carbon dioxide gas are formed.

Equation (2) shows that when hydrogen fluoride is absorbed into an aqueous solution of calcium carbonate soda, two molecules of water and a solution of sodium fluoride and carbon dioxide gas are formed. When hydrogen fluoride was absorbed into an aqueous solution of technical shampoo, water and carbonate fluoride solution, as well as carbon dioxide gas, were formed. 10 of the above-selected absorbents in the liquid; 20 and 30% solutions were prepared and the absorption of hydrogen fluoride gas in an absorbent liquid in g was determined experimentally [1].

The neutrality (pH level) of the obtained wastewater samples was analyzed by the laboratory. The results of the laboratory analysis are presented in Table 1.

Table 1.

The results of the laboratory analysis

Amount of solution, %	Amount of absorbent liquid, gr	Sediment name	The amount of sediment, gr	Wastewater acidity, pH
10	100	sodium fluoride	1,88	6,5
	100	sodium fluoride	1,11	6,14
	100	carbonate-photoride	0,83	5,8
20	100	sodium fluoride	3,21	7,9
	100	sodium fluoride	2,44	7,1
	100	carbonate-photoride	0,98	6,8
30	100	sodium fluoride	5,61	9,46
	100	sodium fluoride	3,28	8,7
	100	carbonate-photoride	1,12	8,1

Given the high rate of hydrogen fluoride gas formed during the production process and the fact that 1 m³ of air corresponds to 2697.79 mg of secondary gas and dust, it is advisable to choose a 30% absorbent to be added to the liquid.

Based on the above, the state of the precipitate formed when hydrogen fluoride is absorbed in a 30% absorbent liquid was magnified 400 times under a microscope and compared with the experimental results in Table 1. (Figures 2, 3 and 4).

Figure 2. Calcium technical white soda

Figure 3. Calcium carbonate soda

Figure 4. Technical shampoo

The error between the microscopy method and the results of the laboratory analysis did not exceed 5%. In the third stage, the dispersion composition of the phosphorite powder was analyzed using a sieve and microscopy. Phosphorite powder was tested in the laboratory model of the LM-2E saturation device for 5 minutes and the laboratory model of the SMTs-25 sorting sieve for 3 minutes in 3 stages. The size of the sieve grids was selected to be 20, 60, 100 μm . Based on the results obtained, the powders were divided into fractions as a percentage. The following are the cleaning efficiency

indicators of dust cleaning devices used in the cleaning of superphosphate fertilizer dust and the results of laboratory analysis obtained. Analysis of the dispersion composition of the powder showed that it was 95% from 1-20 microns, 2% from 20-60 microns, and 3% from 60-100 microns.

Table 1 shows the fractional amount of superphosphate dust, the cleaning efficiency of the TSN-15 NIOGAZ cyclone mounted on the aspiration section and the C-1 hollow scrubber.

Table 2.

Amount of superphosphate powder by fractions

Production of superphosphate mineral fertilizers			
Size of sieve grids, mkm	Granulometric composition, %	Cyclone%	Scrubber, %
1-20	95	20%	35%
20-60	2	100%	-
60-100	3	100%	-

Optical microscopy was also used to determine the dispersed composition of phosphorite dust (such analysis of particles in a biological microscope gives a relative error of $\pm 1.5\%$. Bringing the dimensions to the mean gives a relative error of $\pm 3.4\%$). By optical microscopy, a micro photo image of phosphorite powder is obtained. Hair fibres are used to determine the size of the dispersed powder and are divided into fractions in per cent. Given that the phosphorite is soluble in the

liquid medium, it was not mixed with water. The imaging was performed on a DSM-310 camera and a LANGDORPSESTENGER-1603201 SM001-CYANS biological microscope. Image processing was performed on a computer. When the magnification of the microscope was 400 times, the size of the mineral fertilizer powder was determined by comparing the percentage in the range of 1,100 μm with the size of the hair fibre (Figure 5).

Figure 5. The appearance of phosphorite flour powder under magnification of SM001-SYANS 400 times

The error of laboratory analysis between the sieve and the microscopy method was 7%. Hence, in experimental studies to determine the cleaning efficiency of the scrubber, it can be assumed that the average median value of the crushed particles is μm for the dust of phosphorite flour.

Conclusion

The calculations of the chemical reaction show that the most optimal option for the existing process is technical white soda with calcium, and the sodium fluoride precipitate formed in the reaction can be used as a primary raw material in other industries.

From the results of laboratory analysis, it can be concluded that in conducting experimental studies on the device it is advisable to use a 30% aqueous solution of technical white soda with calcium.

References:

1. Isomidinov A.S. Development of effective methods and devices for the purification of dust gases from the chemical industry: Diss. PhD. – Tashkent, – 2020. – 118 p. (in Uzbek).
2. Isomidinov A.S. Issledovanie gidravlicheskogo soprotivlenija rotorno-fil'trujushhego apparata [Research of hydraulic resistance of rotor-filter apparatus] // Universum: tehnicheckie nauki. – 2019. – №. 10-1 (67) (in Russian).
3. Isomidinov A.S., Tojiev R.J., Karimov I.T. Rotor device for cleaning dusty gases by wet method // Scientific and technical journal of Fergana Polytechnic Institute. - Fergana, 2018. – №1. – pp. 195–198.
4. Tozhiev R.Zh., Akhrorov A.A. Analysis of phase separation layers and equations of mass transfer coefficient in the gas-liquid system // Scientific and technical journal FerPI-Fergana. – 2020. – №4. – pp. 177-180.
5. Ahrorov A.A. U., Isomiddinov A.S., Tojiev R.J. Gidrodinamika poverhnostno-kontaktnogo jelementa rotor-fil'trujushhego pyleulovitelja [Hydrodynamics of rotor-filter dusty gas collector's surface contact element] // Universum: tehnicheckie nauki. – 2020. – №. 8-3 (77) (in Russian).
6. Kouzov P.A. Osnovy analiza dispersnogo sostava promyshlennyh pylej i izmel'chennyh materialov [Fundamentals of the analysis of the dispersed composition of industrial dusts and crushed materials]. – Himija. Leningr. otd-nie, 1974. – 280 p. (in Russian).
7. Isomidinov A.S. Chang namunalarini tanlash va ularning dispers tarkibini analiz qilish [Selection of dust samples and analysis of their dispersed composition] // Global science and innovations 2019: Central Asia. V-Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii. – Astana, 2019. – pp. 264-268. (in Uzbek).
8. Isomidinov A., Axrorov A., Karimov I., Tojiyev R. Application of rotor-filter dusty gas cleaner in industry and identifying its efficiency // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – 2019. – №. 9-10.
9. Tozhiev R. Zh., Isomiddinov A.S., Ahrorov A.A. U., Sulajmonov A.M. Vybora optimal'nogo absorbenta dlja ochistki vodorodno-floristogo gaza v rotorno-fil'troval'nom apparate i issledovanie jeffektivnosti apparata [Choosing an optimal absorbent for purification of hydrogen-fluoride gas in a rotary filter device and research the effectiveness of the device] // Universum: tehnicheckie nauki. – 2021. – №. 3-4 (84). – S. 44-51. (in Russian).

PHYSICOCHEMICAL ANALYSIS OF THE SmS – Sm₂O₂S SYSTEM

Azamat Samadov

Graduate student 1 course, Saint Petersburg State University,
 Institute of Chemistry, Department of Chemical Thermodynamics and Kinetics,
 Russia, Saint Petersburg
 E-mail: st088712@student.spbu.ru

Oleg Andreev

Doctor of Chemical Sciences,
 Professor, Head. Department of Inorganic and Physical Chemistry,
 Tyumen State University,
 Russia, Tyumen
 E-mail: azamatsamadov1245@gmail.com

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ SmS – Sm₂O₂S

Самадов Азамат Рахимжон угли

аспирант 1 курса,
 Санкт – Петербургский государственный университет,
 Институт химии, кафедра Химической термодинамики и кинетики,
 РФ, г. Санкт-Петербург
 E-mail: st088712@student.spbu.ru

Андреев Олег Валерьевич

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедры неорганической и физической химии
 Тюменского государственного университета,
 РФ, г. Тюмень
 E-mail: azamatsamadov1245@gmail.com

ABSTRACT

Samarium monosulfide SmS (Fm3m, $a=5,967 \text{ \AA}$, $T_{\text{m}} = 2473 \text{ K}$, $\Delta E = 0,23 \text{ B}$, $n = 10^{20} \text{ cm}^{-1}$, $\sigma = 500 \text{ Ом}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\alpha = 350 \text{ mK/K}$). Samarium monosulfide is a daltonide phase with a solid solution, the length of which is mainly in the range of cation vacancies: $\text{Sm}_{1+x}\text{S}_{1-x*2x}$ ($x = 0 - 0,035$; 1750K) [1]. Sulfate-sulfide compounds located in the compact part of the concentration triangle, and oxide-sulfide bonds of the Sm_2O_3 - Sm_2S_3 section. The nature of the phase equilibrium of the Sm-S-O system is largely determined by the form of the Sm_2O_3 - Sm_2S_3 phase diagram. The annealing temperature of 1873-1973 K provides for the production of ceramics for sintering and the required mechanical properties (not less than 1.2-1.5 MPa, bending strength not less than 35-40 MPa). As a result, it is close to the process, with a composition of 55 mol.% SmS. For clarity, 55 and 60 mol%.

АННОТАЦИЯ

Моносульфид самария SmS (Fm3m, $a=5,967 \text{ \AA}$, $T_{\text{пл}} = 2200^\circ\text{C}$, $\Delta E = 0,23 \text{ В}$, $n = 10^{20} \text{ см}^{-1}$, $\sigma = 500 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $\alpha = 350 \text{ мкВ/К}$). Моносульфид самария – это дальтонид фаза с твердым раствором, протяженность которого в основном находится в диапазоне катионных вакансий: $\text{Sm}_{1+x}\text{S}_{1-x*2x}$ ($x = 0 - 0,035$; 1750K) [7]. Сульфатно-сульфидные соединения, находящиеся в компактной части концентрационного треугольника, и оксидосульфидные связи разреза Sm_2O_3 - Sm_2S_3 . Характер фазового равновесия системы Sm-S-O во многом определяется видом фазовой диаграммы Sm_2O_3 - Sm_2S_3 . Температура отжига 1873-1973 К обеспечивает получение керамики для спекания с необходимыми механическими свойствами (не менее 1,2-1,5 МПа, прочность на изгиб не менее 35-40 МПа). В результате он близок к технологическому, с составом 55 мол.% SmS. Для наглядности 55 и 60 мол.

Keywords: REE, X-ray diffraction patterns, Van Laar equation, diffractometer, kinetic properties, oxysulfide, double eutectic, phases, phase equilibria, polycrystalline.

Ключевые слова: РЗЭ, РФА – рентгенофазовый анализ, Уравнение Ван Лаара, дифрактометр, кинетические свойства, оксисульфид, двойная эвтектика, фазы, фазовые равновесия, поликристалл.

Introduction

The preparation process is divided into two main groups depending on the phase composition of the polycrystalline reaction product: the formation of $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ as the only polycrystalline phase and the preparation of

several polycrystalline $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ phases [8]. When SmS is synthesized from chemical elements in a 1Sm: 1S ratio by the ampoule method, the resulting mixture is heterogeneous and contains only up to 80 mol% SmS. When sulfiding rare earth oxides by the combined action of

hydrogen sulfide and carbon disulfide in the Russian Scientific Center, the method of synthesis of 1.5 sulfides was widely used [3]. Ammonium thiocyanate NH_4SCN is widely used as a starting material for the preparation of mixtures of H_2S and CS_2 gases. If the decomposition of ammonium thiocyanate occurs at a temperature of 470 to 500 K, the reaction can be represented by the following scheme (R is a water-insoluble precipitate of an organic melamine compound) [12]:

Sulfation with carbon disulfide is more energy efficient than hydrogen sulphide and allows the reaction temperature to be reduced by 200–300 K [2].

Under the influence of an inert carrier gas (argon), sulphide gases enter the sulphide synthesis reactor. Argon flow control allows the rate required to ensure a continuous supply of sulphide gas to the reaction zone. In the synthesis, horizontal and vertical reactors can be used, but the latter provides a more complete contact between the solid (starting material, intermediate synthetic product) and gas (sulfonated gas), passing the gas through the entire layer of material. Sulfide gases that

pass through the charge must be disposed of. In the general case, the equation for the sulfiding of oxides has the form [14]:

In addition to oxides, nitrates, carbonates, and rare earth oxalates, they are used as starting compounds. In the cold part of the reactor and inside the gas tube, ammonium sulfide crystallizes and forms upon interaction with a gaseous agent:

The synthesis temperature varies from 1000 to 1470 K [1], depending on the sulfurous material. The average synthesis time is from 10 to 20 hours, and the synthesis scheme can be represented by the continuous transformation $\text{Ln}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S} \rightarrow \text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O} \rightarrow \text{Ln}_2\text{S}_3$. During the synthesis of La_2S_3 , the sulfidation reaction stops with the formation of $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ on oxysulfide [15]. There is thermodynamic stability. Then the $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ phase is exposed to high temperature (T 1600 K) in sulfur vapor. The final synthetic product is γ - Ln_2S_3 . In other REEs, there is no stage of $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ production [4].

1 - Argon cylinder with inert gas, 2 - NH_4SCN melt, 3 - heating mantle, 4 - electric furnace, 5 - processed substance, 6 - thermocouple, 7 - programmable heating controller "Thermolux", 8 - water.

Figure 1. Units for the synthesis of sulfides of rare earth elements in a stream of sulfiding gases

The processing of SmS samples at temperatures above 1800 K will lead to the decomposition of SmS into Sm and Sm_3S_4 . The impurity phase of $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ always exists in the charge. According to the established chemical properties of the interaction of metal Sm and sulfur in a closed ampoule and phase equilibrium in the Sm – Sm_2S_3 – Sm_2O_3 system, it can be determined that the solid solution $\text{Sm}_{1-x}\text{S}_{1-y}$ ($[\text{Sm}]_{1-y}$) exceeds 98.5 mol. %. Synthesis parameters of the mixture y [$_{x}^{2x}$ ($x = 0-0.035$, $y = 0-1$),

excess Sm . Powdered industrial ceramics were obtained from the charge, consisting of particles formed from crystals with a size of 90–110 microns, and a sintered sheet target with a diameter of 75 mm. In the case of direct contact with the thermal field of a tungsten heater with a temperature of 2570–2670 K, the use of a solid solution in the process of thermal explosive spraying can ensure its preferential evaporation. The gain of the strain gauge SmS statistically increases [9].

Figure 2. Phase position in triangle Sm-S-O; the legs are installed experimentally

The samples were studied by X-ray (RFA) (diffractometer DRON-6, CuK α radiation Fe filter), visual poly thermal (VPTA), microstructural (MSA) (Microstructural analysis was performed on a metallographic microscope AxioVert .A1MAT manufactured by ZEISS (Germany), resolution 0.5 μ m. The image from the microscope was transmitted to a computer through a video camera[11]. Software complex AxioVision SE64) analysis was used for obtaining photos of grain sizing. Cell parameters are calculated using the High Score Plus program (data collection for the Drone-6 set; diffrac.file exchange. V5) with accuracy ± 0.001 and ± 0.0001 nm for rhombic and cubic structures, respectively. Mathematical processing of data of thermal methods of research and graphical constructions are performed in the program Edstate 2D. Evaluation of melting heat was carried out according to Van Laar equation [3].

Results and their discussion.

The initial charge contains an excess of samarium metal (1.2Sm: 1S). Metallic samarium increases the partial vapor pressure of the metal. At temperatures above

1023 K, metallic samarium begins to noticeably evaporate, being adsorbed on the walls of the ampoule, minimizing the contact between the synthesized sample and the walls of the ampoule[17]. At a temperature of 1023-1173 K, the vapor pressure of samarium in the ampoule increases, which leads to a shift in the equilibrium of the reaction product. If a chemical element with a 1Sm: 1S ratio is placed in an ampoule, it is best to obtain a batch containing up to 80 mol % SmS during the synthesis [13]. This charge contains more than 20 mol% of Impurity phases: Sm, Sm₃S₄, Sm₂S₃.

When the initial composition of the filler is 1.2Sm: 1S and the synthesis is carried out under the temperature conditions specified in this patent, the following sulfide phases are 100 mol%: 92.5 mol% SmS, up to 7.5% Sm₂O₂S, according to X-ray structural analysis. The filler containing the Sm₃S₄ phase was not found in trace amounts. As a result of the compact structure of the sample particles, SmS particles are mainly formed in the form of lumps with a size of 15-25 microns and thermal dissociation of SmS_{2-x}, small particles with a size of 2-6 microns are formed.

Figure 3. Diffraction pattern of the low-temperature modification of SmS. Shooting conditions: CuK α , Ni-filter. X-ray diffraction pattern of a sample of the SmS- Sm₂O₂S system containing 99.5 mol. % SmS

The values of the melting points required for the calculation were taken from the literature data:

$T_m(\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}) = 2370 \text{ K}$, $T_m(\text{SmS}) = 2475 \text{ K}$.

In this system has a value of 2170 K, so the temperature range 2320-2020 K was used for the calculation.

As a result, the calculation gave a range of concentrations for component A: 23.08% -75.61%; component B: 76.92-24.39%.

The melting point required for the calculation was obtained from the literature: $T_m(\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}) = 2370$, $T_m(\text{SmS}) = 2475 \text{ K}$.

In the literature, the melting point of the eutectic point in this system is 2170 K; therefore, the temperature range of 2320-2020 K was used for the calculation.

Based on the calculated concentration range, a sample of the starting material was first measured in an area close to the published data. The result is 53 mol. % Composition of the SmS sample, but its microstructure did not correspond to the eutectic. A concentration range of 50 to 70 mol% SmS was then taken and the samples were weighed at 5% intervals. As a result, the inventors obtained a sample with a microstructure close to the process, with a composition of 55 mol% SmS. For clarity, 55 and 60 mol%. Two more samples were obtained with the composition% SmS. Eutectic is represented by a mixture of small crystals of particles of samarium sulfide and green oxysulfide. X-ray phase analysis (Fig. 4.)

Figure 4. X-ray diffraction pattern of a sample of the SmS - $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ system containing 45 mol% $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$

Conclusions

During the work, phase equilibria in the SmS- $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ system were studied. The methods described in the literature were used to synthesize starting materials with a main phase content of at least 99%, which were used for the synthesis of samples. The composition of the precursors was confirmed by X-ray phase analysis. After obtaining a sample with a composition calculated

on the basis of experimental data, the point of two eutectics was also not found, but it turned out to be close in its microstructure to the desired one. After correcting the composition, based on the assumption about the influence of the position of the eutectic in the $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3$ system on the position of the two eutectic in the Sm - S - O triangle, an exact eutectic composition was obtained containing all two components in an equilibrium state, which was confirmed by X-ray phase analysis data.

References:

1. Gorbunova L.G. "Physicochemical analysis of the Ln - S (Ln = Nd, Er) systems". author. dis cand. chem. Sciences: 02.00.01. Novosibirsk, 1990.19p.
2. Vysokikh A.S. "Phase transformations in systems of samarium sulfides (SmS , Sm_3S_4 , Sm_2S_3) and compounds Sm_2O_3 , NiS , H_2O , oxygen". author. dis cand. chem. Sciences: 02.00.04. Tyumen, 2011.24p.
3. Andreev O.V., Monina L.N., Andreev V.O., Elyishev A.V., Mitroshin O. Yu. Phase equilibria, synthesis, phase structure in the 3d-, 4f-elements sulphides systems. Textbook. Tyumen: Tyumen State University Publishing. - 2014. - 512 p.
4. "Interaction of samarium monosulfide with water vapor at 300 - 1000 K". / A.S. Vysokikh., O.V. Andreev., L.N. Golovin. // Bulletin of Tyumen State University. 2007. No. 3. S. 124 - 129.
5. Obtaining products from SmS for electronics / Vysokikh A.S., Midushevsky P.V., Andreev P.O. // Bulletin of Tyumen State University. - 2011. - No. 5. - from. 179-185.
6. Salnikova E.I. "Kinetics of phase transformations of the $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2$ system (Ln = La-Er-Y), $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2$ (Ln = La-Sm)". Abstract of dissertation for the degree of candidate of chemical sciences. T-2012. pp-8-14.

7. O.V. Andreev*, V.V. Ivanov, A.V. Gorshkov, P.V. Miodushevskiy, and P.O. «Andreev. Chemistry and Technology of Samarium Monosulfide» // Eurasian Chemico-Technological Journal 18 (2016) 55-65.
8. Matsubayashi K. et al. Magnetic properties of golden SmS // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. -2007. – T. 310.- №. 2. –C. 408-410.
9. Batlogg B. et al. Electronic structure of Sm monochalcogenides // Physical Review B. – 1976. – T. 14. №. 12. –C. 5503.
10. G. Bamburov, O.V. Andreev, *, V.V. Ivanov, A.N. Voropai, A.V. Gorshkov, A.A. Polkovnikov, A.N. Bobylev. Creation of technical ceramics from samarium monosulfide for thermal explosive and magnetron methods of obtaining SmS films // documents of the academy of sciences, 2017, vol. 473, no. 6, p. 676-680.
11. Andreev O.V., Kharitontsev V.B., Elyshev A.V. // Rus. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 8. P. 910–914.
12. Andreev O.V. "Interaction of rare earth elements with sulfur". O.V. Andreev., N.N. Parshukov., V.M. Andreeva. // Journal. inorgan. chemistry. 1994. T. 39. No. 1. S. 6 - 9.
13. "Interaction of samarium monosulfide with water vapor at 300 - 1000 K". / A.S. Vysokikh., O.V. Andreev., L.N. Golovin. // Bulletin of Tyumen State University. 2007. No. 3. S. 124 - 129.
14. Samsonov G.V. "Chemistry of sulfides of rare earth elements and actinides". / G.V. Samsonov., S.V. Radzikovskaya. // Advances in chemistry. 1961. T 30. Issue 1. S. 60 - 91.
15. «Preparation of R_2S_3 (R: La, Pr, Nd, Sm) powders by sulfurization of oxide powders using CS_2 gas»/ Michihro Ohta, Haibin Yuan, Shinji Hirai, Yoichiro Uemura.// J. of alloys and compounds. 2004. № 374. P. 112 – 115.
16. Andreev O.V. "Phase diagram of the $Sm_2S_3 - Sm_2O_3$ system" // O.V. Andreev., A.S. Vysokikh., V.G. Vaulin // Journal of Inorganic Chemistry. - 2008. - No. 8. - T.53. - S. 1414 - 1418.
17. Andreev O.V., Ivanov V.V., Gorshkov A.V., Miodushevskiy P.V., Andreev P.O. // Eurasian Chem. – Technol.J., 2016. V. 18. № 1. P. 55 – 65.
18. The melting diagram of the SmS-Sm₂S₃ system / Vasilieva I.G., Gibner Ya.I., Kurochkina L.N., et al. // Inorgan. Materials -1982.-T.18, №. 3.-pp.360-362.
19. Andreev O.V. Phase diagram of the $Sm_2S_3 - Sm_2O_3$ system / Andreev O.V., Vysokikh A.S., Vaulin V.G. // Journal of inorganic chemistry. - 2008.-№. 8. - T.53. –pp. 1414-1418.
20. Anosov V.Ya. Fundamentals of physicochemical analysis // Anosov V.Ya., Ozerova M.I., Fialkov Yu.Ya., - M.: Nauka, 1976. –P. 503.
21. Ardashnikova E.I. Physico - chemical analysis - the basis of directional inorganic synthesis // Soros Educational Journal. 2004. -№.2. –T.8. –P. 30-36.
22. Leptev V.I., Suponitsky Yu.L., Vorobev A.F. Obtaining oxosulfates of some lanthanides and yttrium // Journal of Inorganic Chemistry. -1987. –T.32. -№. 3. –pp. 547-550.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 6(84)
Июнь 2021

Часть 2

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+