UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

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

Выпуск: 7(85)

Июль 2021

Часть 1

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. – № 7(85). Часть 1.
М., Изд. «МЦНО», 2021. – 100 с. – Электрон. версия печ. публ. –
<http://7universum.com/ru/nature/archive/category/785>

ISSN : 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2021.85.7-1

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2021 г.

Содержание	
Биологические науки	6
Общая биология	6
Ботаника	6
ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕМЕНОВОДСТВА ТОМАТОВ СОРТОВ ВОЛГОГРАДСКИЙ 5/95 И ЮСУПОВСКИЙ	6
Саидова Гулшода Анваровна Юнусов Салохиддинджан Адхамович	
Зоология	11
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФИТОНЕМАТОД ПЛОДОВЫХ ДЕРЕВЬЕВ ДЖИЗАКСКОЙ ОБЛАСТИ	11
Очилов Элдор Уткир угли Даминова Юлдуз Абдикодир кизи Абдурахмонова Гулнора Абдурахмоновна	
Микробиология	15
ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ МЕСТНЫХ ШТАММОВ АЗОТФИКСИРУЮЩИХ ЦИАНОБАКТЕРИЙ РОДА <i>NOSTOC</i>	15
Пайзиллоев Азиз Келдиёр угли Абдуллаев Анвар Кадируллаевич Кадырова Гульчехра Хакимовна Шакиров Заир Саатович	
Почвоведение	21
ВОЗДЕЙСТВИЕ УДОБРЕНИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ БЕНТОНИТОМ, НА ВЛАГОЕМКОСТЬ И АГРЕГАТНЫЙ СОСТАВ ПОЧВЫ ПОД ХЛОПЧАТНИКОМ	21
Рахмонов Акромжон Хужамович Ташкузиев Маруф Мансурович Мячина Ольга Владимировна	
Энтомология	27
ТЕХНОЛОГИЯ ЗАЩИТЫ ЛЮЦЕРНЫ ОТ ЛИСТОВОГО ЛЮЦЕРНОВОГО СЛОНИКА (<i>PHYTONOMUS VARIABILIS</i> HBST)	27
Балтаев Ботир Сафарович Болтаев Санжар Ботирович	
Физико-химическая биология	30
Биотехнология (в том числе бионанотехнологии)	30
ПРОИЗВОДСТВО КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФРУКТОЗЫ ИЗ КЛУБНЕЙ <i>HELIÁNTHUS TUBERÓSUS</i>	30
Зокиров Бегзод Улашевич Исмоилова Мафтуна Рустам кизи Равшанов Сувонкул Сапарович	
Химические науки	36
Аналитическая химия	36
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ S-АЛЛИЛЦИСТЕИНА И АЛЛИИНА В ПРЕПАРАТАХ ЧЕСНОЧНОГО ПОРОШКА	36
Рахимова Гулнора Рахим кизи Рахимова Ойгул Рахим кизи	
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КОМБИНИРОВАННОГО ПРЕПАРАТА ПОЛУЧЕННОГО ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ	42
Азимова Наргизахон Аббасхановна Рахимова Гулнора Рахим кизи	

Биоорганическая химия	47
ИЗУЧЕНИЕ АМИНОКИСЛОТНОГО И ВИТАМИННОГО СОСТАВА РАСТЕНИЯ <i>ELAEAGNUS ANGUSTIFOLIA L.</i> Артикова Гулзор Нарбаевна Бектурсынова Айсанем Парахат кызы Ишимов Учкун Жомуратович Жураев Шахриддин Шавкат угли Матчанов Алимжон Давлатбаевич	47
ВЛИЯНИЕ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ, ГЛАБРИДИНА И РЕСВЕРАТРОЛА НА РЕПЛИКАЦИЮ SARS-КОРОНАВИРУСА Бердиева Зулфия Мухиддиновна Касимова Шурангиз Адизжоновна	52
Неорганическая химия	55
СИНТЕЗ КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ (II) НА ОСНОВЕ БЕНЗОИЛГИДРАЗОНМЕТИЛОВОГО ЭФИРА 4-ФЕНИЛ-2,4-ДИОКСОБУТАНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕГО ИССЛЕДОВАНИЕ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫМ МЕТОДОМ Умаров Бако Бафоевич Севинчова Дилобар Неъматовна Абдиев Бекзод Шукруллаевич Рамазонов Санжар Ҳалимович	55
Нефтехимия	60
АНАЛИЗ ПРОИЗВОДСТВА ПРОПАН-БУТАНОВОЙ СМЕСИ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА И ВОЗМОЖНОСТЬ СИНТЕЗА ОЛЕФИНОВ Курбонов Абдужамил Абдуллаевич Шапатов Феруз Утаганович Бобоев Дилшод Сайфулло угли Тохирова Зилолахон Бахтиёр кизи	60
Органическая химия	64
ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДИЭТАНОЛАМИНА Суюнов Жаббор Рузибоевич Тураев Хайит Худайназарович Касимов Шерзод Абдузаирович Джалилов Абдулахат Турапович	64
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТИОНИТА КУ-2-8 Назирова Зулхайнар Шаропович	69
СИНТЕЗ ИЗО-БУТИЛОВОГО СПИРТА НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА Абдуллаев Джахонгир Урозалиевич Нурмонов Сувонкул Ерханович Мирхамитова Дилором Худайбердиевна Парманов Аскар Басимович	72
СИНТЕЗ И ВЕРОЯТНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ N,N1 – ГЕКСАМЕТИЛЕН БИС- [(4,41-ДИМЕТИЛДИФЕНИЛ)-АЗО-2,21-ДИАМИНО]МОЧЕВИНЫ Холбоев Юсубжон Хакимович Абдурахманов Улугбек Курганбаевич Махсумов Абдухамид Гофурович Ўрмонов Асилдин Абдусаматович Убайдуллаев Комилжон Турсунович	76
ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОЛЕОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ИЗОБУТИЛОВОГО КАУЧУКА Хусанова Мамлакат Фуркатовна Киёмов Шарифжон Нозимович Ширинов Шавкат Давлатович Бекназаров Хасан Сойибназарович Джалилов Абдулахат Турапович	81

СИНТЕЗ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ	85
Содиков Мансур Каххарович	
Хужаназарова Сарвигул Рустам кизи	
Тургунов Эрхан-	
ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ НОВОГО СЕСКВИТЕРПЕНОВОГО ЛАКТОНА ЭУДЕСМАНОЛИДА	91
ИЗ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ <i>Physospermum cornubiense</i> (L.) DC	
Мамедова Хусния Кара	
Химия элементоорганических соединений	95
СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИКРЕМНИЕВОЙ	95
КИСЛОТЫ С МОЧЕВИНОЙ И ФОРМАЛЬДЕГИДОМ	
Гелдиев Юсуф Аллаярович	
Тураев Хайит Худайназарович	
Умбаров Ибрагим Амонович	
Джалилов Абдулахат Туропович	

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ**ОБЩАЯ БИОЛОГИЯ****БОТАНИКА****ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕМЕНОВОДСТВА ТОМАТОВ
СОРТОВ ВОЛГОГРАДСКИЙ 5/95 И ЮСУПОВСКИЙ****Саидова Гулшода Анваровна**

*магистрант кафедры "Овощеводство, бахчеводство и картофелеводство"
Ташкентского государственного аграрного университета,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: a.raxmonov@tdau.uz*

Юнусов Салохиддинжан Адхамович

*д-р с.-х. наук, доцент кафедры
"Овощеводство, бахчеводство и картофелеводство",
Ташкентского государственного аграрного университета,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: salohiddin.yunusov@yandex.ru*

RESTORATION OF DISAPPOINTED SEEDS OF TOMATO VARIETIES**Saidova Gulshoda Anvar qizi**

*Tashkent State Agrarian University
Master's degree in department "Vegetable, horticulture and potato growing",
Uzbekistan, Tashkent*

Saloxiddinjon Yunusov

*Doctor of Agricultural Sciences
Associate Professor
Tashkent State Agrarian University
Associate Professor of "Vegetable, horticulture and potato growing",
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В данное время важно сохранить сорта, созданные нашим народом и сохранившиеся по сей день, будущему поколению, выбрать сорта, пригодные для экспорта, хранения генофонда, на основе которого осуществляется выделение первых источников для отбора для селекции.

Для выращивания томатов в хозяйствах населения сельскохозяйственных угодий и фермерских хозяйствах были определены предпосевная обработка семян и посев образцов сортов Волгоградский 5/95 и Юсуповский. Мы надеемся, что восстановление исчезающих сортов томатов в нашей республике, увеличение объема семян и создание семеноводческих хозяйств принесут высокие экономические выгоды.

ABSTRACT

Today, it is necessary to fully pass on to future generations the varieties created by our people and preserved to this day, to preserve the gene pool and to select varieties suitable for export, which are in demand, to allocate primary sources for selection.

Seed yield and seed quality of Volgograd 5/95 and Yusupovsky varieties were determined for cultivation of tomatoes in private farms and farms. We hope that the restoration of endangered varieties of tomatoes in our country, increasing the volume of seeds and the establishment of seed production will bring high economic benefits.

Ключевые слова: томаты, образцы сортов, семена, выращивание, урожайность, всхожесть.

Keywords: tomato, variety samples, seeds, cultivation, yield, forgetfulness.

Введение. В последующие дни отмечается, что в республике наблюдается потеря томатов – образцов местных сортов, которые имеют собственное высокое качество, устойчивы к болезням среди потребителей. Сегодня важно оставить сорта, созданные нашим народом и сохранившиеся по сей день, следующему поколению, выбрать сорта, пригодные для экспорта, которые являются наиболее востребованными для хранения генофонда, и выделить на их основе первые сорта для селекции. Но проблема сферы хранения ассортимента таких сортов томатов, генофонда, воспроизводства семенной продукции и доставки ее местным потребителям остается нерешенной. Поэтому возникает проблема изучения сортов томатов, подходящих для местных условий, находящихся под угрозой исчезновения, высокоурожайных, устойчивых к болезням, создания образцов местных сортов, а также установления первичного семеноводства. Независимо от того, насколько высокопродуктивны гибриды, сорта будут необходимы в качестве основного источника для их создания. Поэтому важно, чтобы гибриды создавались и широко внедрялись, поддерживали существующий генофонд и время от времени восстанавливали плодородие семян в коллекционных образцах.

Предел восстановления плодородия семян коллекционных образцов томатов осуществляется путем их повторного посева и получения семян нового поколения. Продолжительность между повторными посадками семян зависит от выживаемости семян и условий хранения.

Основой постоянной высокой продуктивности является подбор сортов, адаптированных к местным условиям, устойчивых к опасным болезням [1, 3, 7, 8]. Каждый сорт созданный для конкретных почвенно-климатических условий и требует использования определенной технологии возделывания. Эффективность селекции в производстве зависит от правильного подбора и районирования сортов. [12, 5].

Долговечность семян - их способность прорастать определяется количеством лет, в течение которых они сохраняются. Основной причиной исчезновения всхожести семян в них является эффект повышенной влажности, особенно в сочетании с повышенной температурой [11]. В период морфологического созревания семена обладают наибольшей всхожестью, если нет слабости завязи. Жизнеспособность семян со временем снижается. В результате время прорастания продлевается, а всхожесть снижается. Уменьшение забывчивости связано с запоминающими свойствами. Он может длиться от нескольких недель до 100 лет независимо от урожая и условий хранения. Семена должны быть относительно сухими и храниться в условиях низкой влажности [9]. Для нормального прорастания семена должны иметь определенный уровень влажности. Чем старше

семена, тем медленнее процесс прорастания. Семена теряют способность к прорастанию при слишком долгом хранении. На процесс прорастания семян влияют температура, кислород, свет, почвенные условия [4].

Методология. Научно-исследовательская работа проводилась на кафедре «Овощеводство, бахчеводство и картофелеводство» Ташкентского государственного аграрного университета, и на территории фермерского хозяйства «Хамроев Халил Бозорович» Джондорского района Бухарской области в 2019-2020 годы. При этом основной задачей было посеять семена томатов сортов Волгоград 5/95 и Юсуповский, которых в стране в последние годы выращивать сравнительно мало, получить новые семена чистых сортов и возобновить их хранение. Конечно, качество семян, влажность и условия хранения являются важными факторами увеличения всхожести семян томатов. В ходе исследований проводились фенологические наблюдения, биометрические измерения, определение устойчивости к болезням, наблюдение и расчет урожайности и качества семян в соответствии с общепринятыми требованиями. Изучение сортов томатов “Методика государственного сортоиспытания сельскохозяйственных культур”. Выпуск IV Картофель, бахчевые и овощные культуры (М. Колос. 1975) [10], «Методика полевого опыта» (Доспехов Б.А., 1985) [6], «Методика опытного дела в овощеводстве и бахчеводстве» (Белик В.Ф., 1992) [2], на основе методологий.

В ходе эксперимента семена этих сортов, полученные в 2014 году, высевали в открытый грунт в соответствии с рекомендованными методическими приемами. В течение вегетационного периода отбирали специфические растения и получали от них чистые семена. Во время исследования перед цветением каждого сорта растения на делянках защищали марлей и навешивали этикетки путем перемешивания самого сорта - интсукст. После того, как плоды томатов стали биологически спелыми, семена снова извлекали из семян конкретных сортов.

В эксперименте изучали влияние посева и выращивания образцов сортов томатов из семян и рассады в разное время посева на качество семян. При этом сравнивались варианты посева семян обоих сортов в грунт 10-15 апреля и посева 40-дневных сеянцев 20-25 апреля, 5-10 мая и 15-20 мая.

В ходе эксперимента определяли урожай семян, их семенной выход, урожайность и пригодность семян для посадки, а также качество урожая. Принято получать качественные семена из 60% семян, а семена получают из плодов, полученных от второго-четвертого цветковых наборов стеблей томатов. Урожайность семян определяли, отбирая семена по 10 плодов (по 3-4 плода в грозди) от каждого варианта. Полученные плоды взвешивали, семена отделяли от них, сушили и взвешивали. Путем

сравнения веса плодов и семян было определено количество семян, полученных из плодов, в процентах. Эксперименты проводились в четырех повторностях. Урожай семян рассчитывали путем умножения веса семян, полученных из семенных плодов, на квадратный метр. По физическим свойствам семян определяли массу 1000 семян, определяя количество семян в 1 г; а качество посева определялось определением всхожести семян и энергии прорастания.

Результаты исследований. При определении качества урожая семян определяли влияние методов выращивания семян на рост, развитие и урожайность сорта. Известно, что урожай семян во многом зависит от урожайности плодов и появления у них семян. В эксперименте определяли вес семян, урожай семян, количество и количество семян на плод, а также урожайность (таблица 1).

Таблица 1.

Масса семенных плодов, урожай семян, количество и масса семян на один плод и показатели урожайности (2019-2020 г.).

Сроки посева семян и рассады	Средний вес плодов, г	Масса семян в одном плоде, г	Количество семян на плод, шт.	Содержание семян в плодах, %	Урожайность семенных плодов, т/га	Урожайность семян, кг/га
Волгоградский 5/95						
Посев семян в грунт 10–15 апреля.	105,8	0,28	103,0	0,26	14,7	38,4
Посадка рассады 20–25 апреля.	121,7	0,42	118,4	0,34	19,5	55,0
Посадка рассады 5–10 мая.	128,6	0,37	120,1	0,29	17,0	48,6
Посадка саженцев 15–20 мая.	118,1	0,31	110,3	0,26	12,6	33,7
ЭКМФ ₀₅	3,2	0,02	2,6			
Sx, %	2,5	2,0	0,7			
Юсуповский						
Посев семян в грунт 10–15 апреля.	233,5	0,25	78,8	0,11	15,8	21,1
Посадка рассады 20–25 апреля.	256,7	0,49	110,5	0,19	22,1	28,3
Посадка рассады 5–10 мая.	269,5	0,48	107,2	0,18	20,5	26,6
Посадка саженцев 15–20 мая.	254,4	0,33	98,5	0,13	16,0	20,4
ЭКМФ ₀₅	3,6	0,02	4,4			
Sx, %	0,5	1,4	0,8			

В эксперименте средний вес плодов томатов отличался друг от друга по способам выращивания. В то же время варианты, посаженные из сеянцев, имели более высокую норму, чем варианты, выращенные непосредственно из семян в землю. В варианте посадки 5–10 мая из сеянцев сорта Волгоград 5/95 средняя масса плодов была наибольшей (128,6 г) и относительно низкой (105,8 г) при посеве семян в грунт 10–15 часов. Апреля. Выяснилось, что плоды сорта томата Юсуповский значительно крупнее по весу, чем сорта Волгоград 5/95. Плоды сорта Юсуповский показали более высокие результаты по весу, чем в варианте с посевом на семена (233,5 г), в варианте с посевом 5–10 мая (269,5 г). В остальных вариантах показатели были невысокими. Конечно, всходы обоих сортов положительно повлияли на средний вес плодов при посадке 5–10 мая.

При определении массы семян в одном плоде хорошие результаты показал вариант томата, посаженного 20–25 апреля с того же сеянца сортов Волгоград 5/95 и Юсуповский. При этом максимальный вес семян в одном плоде сорта Волгоград 5/95 составляет 0,42 г. и сорт Юсуповский 0,49 г. сформирован. Даже по этому показателю варианты посадки томатов непосредственно из семян были самыми низкими. Также было обнаружено, что чем больше вес плода, тем больше вес семян в их составе.

В опыте при подсчете среднего количества семян на томат наибольшая урожайность отмечена у сорта Волгоград 5/95 в варианте посадки 5–10 мая (120,1 шт.). У сорта Юсуповский при высадке сеянцев 20–25 апреля (110,5 шт.) Количество семян было высоким. Вариации обоих сортов, посаженных в почву из семян, показали относительно низкие уровни (103,0–78,8).

При анализе процентного содержания семян в плодах урожайность сеянцев обоих сортов была максимальной при посеве 20-25 апреля: у сорта Волгоград 5/95 - 0,34%, у сорта Юсуповский - 0,19%. Однако количество семян в плодах варианта «Волгоград 5/95» варианта, посеянного из семян, и варианта, посеянного из рассады 15-20 мая, составило одинаковые 0,26%. Самый низкий показатель у сорта Юсуповский составил 0,11% в варианте, посеянном в грунт из семян.

Для всех испытанных методов посадки были получены более высокие результаты по значениям ЭКМФ в посаженных саженцах, чем в вариантах, посаженных непосредственно от семян к земле.

По результатам исследования определяли урожай семенных плодов и урожай семян. В зависимости от способа посева и сроков посева урожай семян плодов варьировался. Также вариант, посеянный в

грунт из семян, показал хороший результат (14,7 т / га - 38,4 кг / га), чем вариант, посеянный 15-20 мая из рассады. Это, безусловно, положительно сказалось на урожайности сорта Волгоград 5/95 при посеве из семян, большого количества семенных плодов. Вариант посадки 15-20 мая из рассады показал низкий уровень (12,6 т / га - 33,7 ц / га).

В варианте посадки сеянцев сорта Юсуповский 20-25 апреля урожай и урожай семян были самыми высокими (22,1 т / га - 28,3 ц / га). Однако наименьшая урожайность семян составила 15,8 т / га в варианте с посевом в землю 10-15 апреля и 20,4 ц / га в варианте с посевом в сеянцы 15-20 мая, в то время как остальные варианты имели относительно высокий урожай.

В эксперименте отбирали семена из образцов сорта томата, определяли массу 1000 семян, количество семян на 1 грамм, энергию прорастания семян и показатели всхожести (таблица 2).

Таблица 2.

Масса 1000 семян, количество семян в 1 г, энергия прорастания семян и показатели всхожести (2019-2020 гг.)

Сроки посева семян и рассады	Масса 1000 семян, г	Количество семян в 1 г, шт.	Энергия прорастания семян, %	Всхожесть семян, %
Волгоградский 5/95				
Посев семян в грунт 10-15 апреля.	2,75	398,0	74,5	93,8
Посадка рассады 20-25 апреля.	3,44	354,7	77,5	94,8
Посадка рассады 5-10 мая.	3,06	363,6	81,8	97,6
Посадка саженцев 15-20 мая.	2,80	374,6	72,8	93,2
НСР ₀₅	0,3			
Р %	3,1			
Юсуповский				
Посев семян в землю 10-15 апреля.	2,55	310,5	69,1	92,3
Посадка рассады 20-25 апреля.	2,98	277,5	74,8	95,5
Посадка рассады 5-10 мая.	2,81	280,4	79,5	96,9
Посадка саженцев 15-20 мая.	2,73	301,8	71,1	94,6
НСР ₀₅	0,1			
Р %	1,7			

По полученным результатам подсчитывали 1000 сухих семян образцов сорта томата отдельно по вариантам и определяли их массу. По результатам наибольший показатель составил 3,44 грамма в варианте посадки из сеянцев сорта Волгоград 5/95 20-25 апреля. Самый низкий показатель составил 2,75 грамма семян, посеянных 10-15 апреля. Остальные варианты попали в диапазон этих цифр. В опыте при подсчете количества семян томатов на 1 грамм были получены противоположные результаты. При этом наиболее высокий результат отмечен в варианте сорта Волгоград 5/95 при посеве из семян 10-15 апреля - 398,0 шт. А в варианте с посевом из сеянцев 20-25 апреля - 354,7 шт. Остальные варианты попали в диапазон этих цифр.

У сорта Юсуповский результаты, полученные по этим показателям, были другими, то есть масса 1000 семян и количество семян на 1 грамм были значительно ниже, чем у сорта Волгоград 5/95. Наибольшая норма у этого сорта составила 2,98 грамма при посеве из рассады 20-25 апреля.

Самый низкий показатель составил 2,55 грамма в варианте, посеянном 10-15 апреля из семян, а остальные варианты находились в пределах этих показателей. С учетом количества семян на 1 грамм томатов, напротив, наибольший результат наблюдался в варианте с посевом из семян 10-15 апреля - 310,5 шт., И 277,5 шт. В варианте с посевом из сеянцев 20 апреля. -25. Остальные варианты были выше, чем варианты, заложенные в этот период.

В ходе исследования были проведены лабораторные эксперименты по определению энергии прорастания и всхожести семян томатов. Лабораторные эксперименты проводились путем экстракции семян томатов в термостате при температуре 22-23 °С. При этом 100 семян томатов, выращенных разными способами и за вегетационный период, выращивали в чашках Петри на фильтровальной бумаге, смоченной дистиллированной водой. Эксперимент проводили в 4-х повторениях. Энергию прорастания семян томатов определяли через 5 дней, а всхожесть, то есть всхожесть, определяли через 15 дней.

По результатам, томат с наибольшей энергией прорастания семян составил 81,8% в семенах, полученных от варианта посадки из сеянцев 5-10 мая сорта Волгоград 5/95. Относительно низкая ставка составила 72,8% в варианте с посевом 15-20 мая. В семенах, полученных от остальных вариантов, она составила 74,5-77,5%.

По показателям всхожести семян эти методы и сроки посева также дали относительно высокие результаты при выращивании семян. При этом 97,6% семян получено от варианта сорта Волгоград 5/95 посева 5-10 мая. Относительно низкая ставка составила 93,2% в варианте с посевом 15-20 мая. В семенах, полученных от остальных вариантов, она составила 93,8-94,8%.

У сорта томата Юсуповский эти показатели показали иной результат, чем у сорта Волгоград 5/95.

По данным лабораторных опытов, максимальная энергия прорастания семян у сорта Юсуповский составила 79,5% в варианте посадки сеянцев с 5 по 10 мая.

Однако относительно невысокий показатель составил 69,1% семян, полученных от варианта, посеянного в почву 10-15 апреля. Семена, полученные от остальных вариантов, составили 71,1–74,8%.

Сорт Юсуповский также дал относительно высокие результаты по всхожести семян, выращенных при данных способах и сроках посева. При этом 96,9% семян было получено от варианта с посевом из сеянцев 5-10 мая и 92,3% от варианта с посевом в грунт 10-15 апреля при относительно невысокой норме высева. В семенах, полученных от остальных вариантов, она составила 94,6-95,5%.

Определение наилучшего метода и сроков выращивания семян томатов, а также урожайность и качество семян имеют большое значение для повышения их экономической эффективности.

Заключение

1. При выращивании томатов сортов Волгоград 5/95 и Юсуповский средний вес плодов (128,6 - 269,5 г) наибольший у сеянцев, посаженных 5-10 мая, и относительно низкий (105,8 - 233) при посеве семян в землю 10-15 апреля вес. 5 г). Плоды томатов сорта Юсуповский оказались намного крупнее сорта Волгоград 5/95.

2. В эксперименте семена одних и тех же плодов у обоих сортов томатов показали лучшие результаты, чем у других вариантов, при одновременном посеве из рассады 20-25 апреля по массе и количеству. Бунда Волгоград 5/95 нави 0,42 г. (0,34%) и 0,49 г у сорта Юсуповский. (0,19%).

3. Урожайность и урожайность семян у обоих сортов показали самые высокие результаты в варианте, посаженном из сеянцев 20-25 апреля, урожай семян Волгоград 5/95 составил 19,5 т / га, урожай семян - 55,0 кг / га, урожай семян Юсуповского - 55,0 кг. Урожайность плодов составила 22,1 т / га, семян 28,3 кг / га.

4. При выращивании томатов из рассады сорта Волгоград 5/95 20-25 апреля максимальный вес 1000 семян составил 3,44 грамма, а количество семян в 1 грамме, наоборот, 354,7. Результаты, полученные по этим показателям в навигаторе Юсуповского, были намного ниже, чем в навигаторе Волгоград 5/95. Максимальный показатель этого сорта составил 2,98 грамма на 1000 семян в варианте, высеянном из рассады 20-25 апреля, а количество семян на 1 грамм, напротив, было 277,5.

5. Наибольший показатель энергии прорастания и всхожести полученных семян наблюдался при посеве обоих сортов на рассаду 5-10 мая. У сорта Волгоград 5/95 она составляла 81,8-97,6%, у сорта Юсуповский - 79,5-96,9%.

Список литературы:

1. Бакулина В.А. Сорт - основа технологии. //Ж. Картофель и овощи. – Москва, 1988. – № 1. – С. 14- 20.
2. Белик В.Ф. Методика физиологических исследований в овощеводстве и бахчеводстве. - Москва, 1970. – 211 с.
3. Болотских А.С., Приходько В.М. Сорт- важное звено адаптивной технологии. // Ж. Картофель и овощи. – Москва, 1999. – № 5. – С. 26.
4. Бўриев Х, Ч. «Сабзавот экинлари селекцияси ва уруғчилиги». Т: Меҳнат. 1999. 34-66-бетлар.
5. Гончаров П.Л. Концентрация развития исследований по селекции на качество // Селек.с/х к-р на качество: Мат. Науч.-метод. Конф. – Новосибирск, 2000. – С. 5-8.
6. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. - Москва, Агропромиздат, 1985. – 351 с.
7. Жученко А.А. К проблемам научного обеспечения овощеводства. // Ж. Картофель и овощи. – Москва, 2002. – № 2. – С. 2-5.
8. Жученко А.А. Тенденции и приоритеты развития селекции и семеноводства в XXI веке. // Современные тенденции селекции и семеноводстве овощных культур. Международной научно-практической конференции. Материалы. – Москва. ВНИИССОК, 2008. Т. 1, – С. 10-37.
9. Круг Г. Семена, семенной и посадочной материал. // Овощеводство. Перевод с немецкого. - Москва. Колос, 2000. - с. 108-114.
10. Методика государственного сортоиспытания сельскохозяйственных культур. Выпуск IV Картофель, овощные и бахчевые культуры. – Москва Колос. 1975. – 180 с.
11. Мухин В.Д. Характеристика посадочного и посевного материала. // Овощеводство. Москва. Колос, 2003. С. 103-112.
12. Остонакулов Т.Э. Селекция ва уруғчилик. – Т.: Истиклол. 2002. (2017). – Б.272.

ЗООЛОГИЯ

DOI - 10.32743/UniChem.2021.85.7.11979

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФИТОНЕМАТОД ПЛОДОВЫХ ДЕРЕВЬЕВ ДЖИЗАКСКОЙ ОБЛАСТИ

Очилов Элдор Уткир угли

магистр 1 курса биологического факультета
 Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
 Республика Узбекистан, г. Ташкент, ВУЗ городок
 E-mail: eldorochilov1993@gmail.com

Даминова Юлдуз Абдиқодир кизи

магистр 1 курса биологического факультета
 Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
 Республика Узбекистан, г. Ташкент, ВУЗ городок

Абдурахмонова Гулнора Абдурахмоновна

канд. биол. наук, доцент,
 преподаватель биологического факультета
 Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
 Республика Узбекистан, г. Ташкент, ВУЗ городок

ECOLOGICAL PROPERTIES OF PHYTONEMATODS OF FRUIT TREES OF JIZAK REGION

Ochilov Eldor Utkir o'g'li

First year master of the Faculty of Biology,
 National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
 Uzbekistan, Tashkent

Daminova Yulduz Abdiqodir qizi ,

First year master of the Faculty of Biology,
 National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
 Uzbekistan, Tashkent

Gulnora Abdurahmonova

Candidate of Biological Sciences, Associate Professor , Teacher of the Faculty of Biology ,
 National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
 Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье исследуется распространение нематод вокруг корней и клубней яблони и абрикоса, которые являются одними из основных садовых деревьев в Шароф-Рашидовском районе Джизакской области. Фитонематоды, разбросанные вокруг корня и корневища растений яблони и абрикоса, также были сравнены и были определены наиболее распространенные виды. Среди наиболее распространенных членов семейства: Rhabditi, Tylenchida, Rhabditida оказались членами семейства Cephalobidae.

ABSTRACT

This maada region of Sharaf Rashidov district among the main horticultural tree symbols out of an apple and apricot harmful to plants spread around plant roots and root nematodes have been studied. As well as apples and apricots scattered around plant roots and rootf , which compared phytonematodes and most common species. Among the most common family members: Rhabditida, Tylenchida, Rhabditida family members were found to belong to the Cephalobidae family.

Ключевые слова: Джизакская область Шароф Рашидов, кутикула, фитонематода, эндопаразит, эузапробионт, яблоко, абрикос

Keywords: Jizzakh region Sharof Rashidov, cuticle, phytonematoda, endoparasit, eusaprobiont, apple, apricot.

Актуальность темы. Растительный мир на Земле огромен. На нашей планете почти полмиллиона видов растений. Трудно представить жизнь живых организмов в природе без зеленых растений.

Растительный мир - бесценный ресурс, поэтому нам необходимо заботиться о растениях, защищать их от вредителей и наносимого ими ущерба, болезней.

Фитонематоды отличаются от других многоклеточных организмов разнообразием и численностью их видов в почвенных организмах. 1 м кв. количество в почве колеблется от нескольких тысяч до 30 миллионов. Сейчас количество известных науке видов превысило 20 000 (Волкова; Ерошенко, Волкова, 2004, 2005).

Только в Узбекистане выявлено около 800 видов фитонутриентов. Большинство из них являются сапрофитными видами, которые питаются растительными остатками в почве. Среди них, помимо видов, приносящих большую пользу различным растениям (Абдурахманова, 2004), есть также виды, вредные для сельскохозяйственных культур (Азизова, 1977, Азизова и др., 2003, 2005).

Паразитические виды фитонематод поражают и повреждают органы и ткани различных сельскохозяйственных культур. Паразитические нематоды оказывают химическое воздействие на растительный организм, приводя к нарушению в них фотосинтетических процессов. Они не только повреждают растение, но и позволяют проникать другим микроорганизмам (патогенным грибам, бактериям, вирусам).

Паразит наносит большой ущерб человеческому миру не только из-за появления нематод, но и из-за своей большой численности, плодовитости и зараженности. Из-за этих невидимых существ не менее одной десятой продукции с полей, садов и пастбищ теряется в сельском хозяйстве (Парамонов, 1970).

В Узбекистане фитонематоды плодовых деревьев изучались много лет назад в основном в различных районах Сурхандарьинской области, Каракалпакстана, города Ташкента и Ташкентской области.

Цель исследования: плодовые деревья фитонематодалари практически разобрались в условиях цели работы: изучить регион плодовых деревьев фитонематодафаунасини, плодовых деревьев, обнаруженных в почве вокруг корней и корневого фитонематодаларного комплекса, и выявить типы паразитов.

Изучите материал и стиль. Материалы для этого исследования были собраны в конце зимы (февраль) с корней фруктовых деревьев Джизакской области в 2021 году, почвы вокруг корней, для проверки содержания фитонематод.

При отборе образцов большое внимание уделялось отбору образцов с явно больных или слабых растений. Корневую систему растения исследовали по методике Е.С. Кирьянова, Е.Л. Кроля (1971).

Образцы были взяты из корней фруктовых деревьев, почвы вокруг корней из 20 различных горизонтов растений (0-20 см, 20-40 см, 40-60 см), почвы вокруг корней 40 растений. Всего было исследовано 60 проб. Подготовлено около 100 постоянных и временных препаратов.

В фитогельминтологии одним из наиболее удобных методов отделения фитонематод от растений и почвы был метод Бермана.

Результаты исследований. Из почвы вокруг корней исследованных плодовых деревьев идентифицировано 4 вида из 12 семейств, 33 вида фитонематод, принадлежащих к 20 поколениям.

Согласно экологической классификации А.А. Парамонова, фитонематоды плодовых деревьев делятся на следующие группы: параризобионты, эусапробионты, девисапробионты, фитогельминты (таблица).

Параризобионты или корневые фитонематоды. В эту группу входят нематоды, обитающие в почве вокруг корня и связанные с корневой системой растений. С одной стороны, у них есть крепкий шип (копия), через который они протыкают ткань растения и питаются соком растений. С другой стороны, это дикие, беспочвенные организмы.

В наших выборках было идентифицировано 6 видов (72 экземпляра): *Tylenchus baloghi* (8 из почвы корня яблони, 4 из почвы корня абрикоса), *Tylenchus Kirjanova* (4 из 8 яблони, почва корня абрикоса), *Tylenchus obtusicaudatus* (окружность корня абрикоса). -12 из почвы, -8 из почвы вокруг корня яблони), *Tylencholaimus mirabilis* (4 из почвы вокруг корня яблони), *Xiphinema americanum* (16 из всех горизонтов почвы из корня яблони), *Eudorylaimus eremitus* (4 из почва вокруг корня яблони).

Девисапробионты или полусапрозойные нематоды - это нематоды, которые питаются гумусом или мертвым органическим веществом, а также встречаются в живых здоровых тканях растений, включая *Anaplectus granulatus* (4 из почвы корня яблони), *Proteroplectus assimilis* (4 из почвы из корней яблони). *Panagrolaimus hygrophilus* (обрезает корни и почву вокруг корня-4), *Panagrolaimus multidentatus* (почва вокруг корня яблони-8), *Panagrolaimus spondyli* (почва вокруг корня яблони-8), *Heterosephalobus buchneri* (абрикосовая почва вокруг корень-8), (*Heterosephalobus* удлиняет почву корня абрикоса - 20, почву корня яблони - 60), *Heterosephalobus filiformis* (почва корня абрикоса - 24, почва корня яблони - 136), *Heterosephalobus laevis* (почва корня абрикоса - 8, почва корня абрикоса -) 36), *Heterosephalobus latus* (8 из почвы корня абрикоса), *Heterosephalobus teres* (из почвы корня яблони - 68), *Heterosephalobus tulaganovi* (20 из почвы с корнем абрикоса, 88 из почвы с корнем яблони), *Cephalobus persegnis* (4 из почвы с корнем яблони, 24 из почвы с корнем абрикоса), 4 из *Acrobeles paschitnovae* (корень абрикоса).

Таблица 1.

Распределение фитонематодов корней и периферийной почвы плодовых деревьев по экологическим группам

№	Экологические группы	Общее число		В процентном отношении
		разновидность	частные лица	
1	Параризобионты	6	64	18
2	Девисапробионты	14	460	43
3	Евсапробионты	3	72	9
4	Фитогельминты	10	116	30
Общее:		33	712	100

Эусапробионты - настоящие сапробиотические нематоды. Они распространены в поврежденных сапробиотических центрах тканей растений и активно распространяют патогены на здоровые ткани растений. В эту группу входили 3 вида (68) фитонематод: *Mesorhabditis monhystera* (почва из корней абрикоса - 4), *Rhabditis brevispina* (почва из корней яблони - 52), *Caenorhabditis elegans* (почва из корней яблони - 12).

Из фитогельминтов найдено 10 видов (116 экз.). В эту группу входят облигатные и факультативные паразиты растений, паразиты, наносящие реальный вред растениям и вызывающие нематодные заболевания. Необязательные виды паразитов идентифицированы 7 видов (72 копии): *Tylenchorhynchus bucharicus* (абрикосовая почва вокруг корня-4), *Tylenchorhynchus brassicae* почва вокруг корня яблони (4), *Merlinius bogdanovikatkovi* почва вокруг корня яблони (12), *Merlinius dubius* (почва для корней яблони-12), *Psilenchus clavicaudatus* (почва для корней абрикоса-8), *Nothotylenchus loksai* (почва для корней яблони-12), *Aphelenchoides limber* (почва для корней абрикоса-4), почва для корней яблони-16).

Обязательные паразиты, вызывающие определенные заболевания. Из них встречено 3 вида (44 экземпляра): *Hoplolaimus tylenchiformis* (12 вокруг корневой почвы яблони), *Pratylenchus pratensis* (28 из всех горизонтов корневой почвы яблони),

Ditylenchus destructor (4 вокруг корневой почвы абрикоса).

Закключение. Таким образом, всего было отобрано 60 проб из почвы вокруг фруктовых деревьев Джизакской области: абрикосы, яблоки. В результате исследований выявлено 12 семейств, 20 родов, 712 экземпляров, 33 вида фитонематод. По классификации А.А. Парамонова фитонематоды делятся на следующие эколого-трофические группы: параризобионты (6 видов), девисапробионты (14 видов), фитогельминты (10 видов), эусапробионты (3 вида). Было обнаружено, что у каждого вида фруктовых деревьев есть сходства как по определенным характеристикам фауны, так и по своим особенностям. В корнях плодовых деревьев нематод не обнаружено, что связано с тем, что пробы отбирались зимой, фитонематоды обнаружены в почве вокруг корней (25 видов, 163 экз.) И абрикосов (14 видов, 35 экз.).

Среди видов эндопаразитов, вызывающих специфические заболевания: *Hoplolaimus tylenchiformis*, *Pratylenchus pratensis*, *Ditylenchus destructors*, виды эктопаразитов *Xiphinema americanum* (рис.). Они распространены на полях возделываемых культур и наносят большой вред овощам, бахчевым и другим культурам.

Вид Самки головой и хвостом (оригинал)

Рисунок 1. *Xiphinema americanum* - эктопаразит

Список литературы:

1. Азизова Е.П. Индекс *Xiphinema Thoren et Aklen* 1950 (Nematoda Longidoridae) - новый паразит винограда в Узбекистане. Тр. аспирантов ТашГУ, научные труды ТашГУ. 1977, стр. 378.
2. Азизова Е.П., Абдурахманова Г.А. Нематоды плодовых дерева Паркентского района // Материалы научно- практической конференции . Sama RQ и , 2005, стр. 14-15.
3. Азизова Е.П., Сиддигов Д.Г., Ешова Х.С., Ибрагимов К.С. Rasprostranenie paraziticheskix нематода virusonositeley Карлос *Xiphinema* гр *razlichnyx landshaftax* Узбекистан. // Основные достижения и перспективы развития паразитологии. М. , 2003 , pp.50-51 .
4. Волкова Т.В. Зоогеографическая характеристика корневых нематод растений Дальнего Востока России. // материалы межд. конференции. Институт паразитологии им. А.Н. России. М., 2004 , с.67-68.
5. Ерошенко А.С., Волкова Т.В. Nematody rasteniy Dalnego Востока России: Otryady Tylenchid я Aphelenchida . // Материалы межд. конференции. Институт паразитологии им. А.Н. России. М., 2005 , с.62-64.
6. Кирьянова Е.С. , Krall E.L. Паразитические нематоды растений и мэры борьбы с ними. // Изд. Наука, Л., 1969. - Т. Я . с tr. 379, 1971. -Т. Я . ул. 410.
7. Парамонов А.А. Основа фитогельминтологии . М., 1970. Т. 2. ул. 443.

МИКРОБИОЛОГИЯ

DOI - 10.32743/UniChem.2021.85.7.11927

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ МЕСТНЫХ ШТАММОВ
АЗОТФИКСИРУЮЩИХ ЦИАНОБАКТЕРИЙ РОДА *NOSTOC***Пайзиллоев Азиз Келдиёр угли**

стажер-исследователь Института микробиологии
Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, Ташкент
E-mail: payzilloyevazizjon@gmail.com

Абдуллаев Анвар Кадируллаевич

канд. биол. наук,
соискатель Института микробиологии
Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, Ташкент
E-mail: anvar_abdullaev_1974@mail.ru

Кадырова Гульчехра Хакимовна

до-р биол. наук, ведущий научный сотрудник Института
микробиологии Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, Ташкент
E-mail: kadirovagul@mail.ru

Шакиров Заир Саатович

д-р биол. наук, заведующий лабораторией Института
микробиологии Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, Ташкент
E-mail: zsshakirov@gmail.com

OPTIMIZATION OF CULTIVATION CONDITIONS OF LOCAL NITROGEN FIXING
CYANOBACTERIA STRAINS OF THE GENUS *NOSTOC***Payzilloyev Aziz Keldier ugli**

Research Assistant at the Institute of Microbiology
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Anvar Abdullaev

Candidate of Biological Sciences, independent applicant of the Institute
Microbiology of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Gulchekhra Kadirova

Doctor of Biological Sciences, Leading Researcher of the Institute Microbiology
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Zair Shakirov

Doctor of Biological Sciences, Head of the Laboratory of the Institute Microbiology
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

При массовой культуре водорослей интенсификация процесса биосинтеза может быть достигнута за счет создания высокой напряженности основных факторов, обуславливающих в автотрофных условиях высокую продуктивность фотосинтеза и накопление биомассы. К таким факторам прежде всего относятся температура, свет, углекислый газ (CO_2) и минеральное питание. В данной работе установлены оптимальные параметры (температура, показатели pH среды, интенсивность света и концентрации CO_2) роста и развития местных штаммов цианобактерий рода *Nostoc*. Полученные данные свидетельствуют о том, что в период роста местных штаммов цианобактерий рода *Nostoc* при температуре 28°C скорость накопления биомассы у штаммов было выше, чем при 24°C и 36°C. Оптимальное развитие и накопление биомассы культур выявлено при pH среды 7,5 и освещенности 3000 лк. Выявлено, что для оптимального роста и развития цианобактерий необходимая концентрация CO_2 составляет 2%. Увеличение концентрации CO_2 до 2,5% приводит к снижению роста цианобактерий, по отношению к 2%.

ABSTRACT

In the case of algae mass cultivation, the intensification of the biosynthesis process can be achieved by creating a high intensity of the main factors that determine the high productivity of photosynthesis and the biomass accumulation in autotrophic conditions. These factors primarily include temperature, light, carbon dioxide (CO_2) and mineral nutrition. In this work, the optimal parameters (temperature, pH of the medium, light intensity and CO_2 concentration) of the growth and development of local cyanobacteria strains of the genus *Nostoc* have been established. The data obtained indicate that during the growth of local cyanobacteria strains of the genus *Nostoc* at the temperature of 28 °C, the rate of biomass accumulation in the strains was higher than at 24 °C and 36 °C. The optimal development and accumulation of culture biomass was found at the pH of 7.5 and illumination of 3000 lux. It was found that for optimal growth and development of cyanobacteria, the required concentration of CO_2 is 2%. An increase in the concentration of CO_2 up to 2.5% leads to a decrease in the growth of cyanobacteria, in relation to 2%.

Ключевые слова: цианобактерии, *Nostoc*, оптимизация, питательная среда, температура, свет, CO_2 , биомасса.
Keywords: cyanobacteria, *Nostoc*, optimization, nutrient medium, temperature, light, CO_2 , biomass.

Цианобактерии – прокариоты, осуществляющие кислородный фотосинтез, и превращающие CO_2 в органическую биомассу с помощью фотосинтеза. Цианобактерии имеют замечательную метаболическую гибкость для адаптации и развиваются в различных экологических нишах, а оптимальные условия культивирования цианобактерий отличаются разнообразием среди рода, вида и штаммов [1-3]. Как и другие бактерии, цианобактерии имеют четыре фазы роста: лаг фаза, экспоненциальная или лог фаза, стационарная фаза и фаза смерти (латентная) [4]. Скорость роста может зависеть от удвоения клеток (период времени, необходимого для удвоения количества клеток или биомассы). Скорость роста можно определить путем подсчета клеток или изменением общей биомассы, а также может быть измерена косвенно с помощью изменения клеточных компонентов, таких как общий органический углерод, липиды, белки, или хлорофилла [5].

Для того, чтобы успешно культивировать цианобактерии в лабораторных условиях должны быть приняты во внимание различные экологические и питательные параметры. Наиболее часто изучаются такие параметры роста цианобактерий, как, качество и количество света, pH, засоление, температура и макроэлементы, в основном количество азота и фосфора. Свет является основным источником энергии для цианобактерий, качество и количество света сильно влияют на эффективность фотосинтеза [6].

Оптимизация условий культивирования, необходимых для усиления роста водорослей, может смягчить производственные затраты и значительно улучшить экономику процесса. Таким образом, выбор быстрорастущих, продуктивных штаммов цианобактерий имеет принципиальное значение для успешного использования биомассы фототрофных

микроорганизмов, так как с точки зрения прикладного использования, цианобактерии эффективны и технологичны, и обладают высокой скоростью роста, не требуют дорогого процесса культивирования (оборудования и питательных сред). Известно, что цианобактерии являются источниками биологически активных соединений, которые могут применяться в пищевой продукции, медицине, сельском хозяйстве [7].

Исходя из вышесказанного целью исследований является оптимизация условий культивирования (температура, pH среды, интенсивность света и концентрации CO_2) местных штаммов цианобактерий рода *Nostoc* на безазотной минеральной среде BG₀-11 для получения наибольшей биомассы культур.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты исследования

Объектом исследований являлись местные штаммы азотфиксирующих цианобактерий рода *Nostoc*: *N. linckia* 4, *N. muscorum* 14, *N. pruniforme* 20, *N. calcicola* 25 выделенные из засоленных и загрязненных пестицидами сероземных почв Кашкадарьинской, Наманганской и Сырдарьинской областей Узбекистана [8,9].

Оптимизация условий культивирования

Оптимизация условий культивирования на среде BG -11₀ местных штаммов цианобактерий проводилась при различной температуре (24 °C, 28 °C, 30 °C, 32 °C, 36 °C), pH (6,0; 6,5; 7,0; 7,5; 8,0; 8,5), освещенности (1000, 2000, 3000, 4000 люкс) и концентрации CO_2 (0,5%, 1%, 1,5%, 2%, 2,5%) в течение 10 сут выращивания. При данных условиях выращивания было определено образование биомассы культурами цианобактерий [10].

Культивирование цианобактерий

Жидкую среду BG -11₀ наливали в стеклянные колбы (300 – 500 мл) таким образом, чтобы занимаемый объем был не более $\frac{1}{3}$ – $\frac{1}{4}$ объема колбы. Сосуды с засеянным материалом помещали на свет с люминесцентными лампами, при различной освещенности, температуры и концентрации CO₂.

В установлении достоверности результатов опытов при подсчете линейного отклонения, среднего отклонения, при подсчете интервалов достоверности использован t-критерий Стьюдента и компьютерные программы STATISTICA 6.0.

Определение сухого веса (влажности) биомассы клеток цианобактерий

Определение сухого веса биомассы клеток проводилось согласно методике [11]. Стеклянные бюксы помещались в сушильный шкаф и сушились в течение 2 ч при температуре 110°C. Затем бюксы вынимали пинцетом из сушильного шкафа и переносили в эксикатор с безводным CaCl₂. Через 1 ч

бюксы взвешивали с точностью до 0,1 мг. Высушивание и взвешивание повторяли с соблюдением указанной последовательности операций, пока масса не достигала постоянного значения, то есть колебания в ее определениях не превышали $\pm 0,1$ мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые азотфиксирующие культуры *N. linckia* 4, *N. muscorum* 14, *N. pruniforme* 20, *N. calcicola* 25 были выделены в основном в весенне-летние периоды из почвенных и ризоферных образцов растений (Рис. 1. а, б, в, г) [8,9]. В весенний период средняя температура в Республике Узбекистан составляет 20-26 °С, летом - 38-40 °С, а pH почвы находится в пределах 8,0-8,5. Исходя из этих данных, при оптимизации условий культивирования цианобактерии выращивали при температуре в интервале от 24 до 36 °С и показатели активности pH среды составляла от 6,0 и 8,5.

Рисунок 1. Микроскопические фотографии местных штаммов цианобактерий рода *Nostoc*: а – *N. linckia* 4; б – *N. muscorum* 14; в – *N. pruniforme* 20; г – *N. calcicola* 25. (Увеличение: 100 x 13,5)

Полученные данные свидетельствуют о том, что в период роста цианобактерий при температуре 28°C скорость накопления биомассы у исследуемых штаммов было выше, чем при 24°C и 36°C (табл. 1). Следует отметить, что у эффективного штамма *Nostoc calcicola*

25 образование биомассы при 28°C увеличивается примерно на 30% и 33,2% по сравнению с биомассой образовавшейся при 24°C и 36°C, соответственно.

Оптимальное развитие и накопление биомассы культур выявлено при pH среды 7,5. Сдвиг pH среды культивирования в кислую (6,0) или в щелочную (8,5)

сторону от оптимальных условий (рН 7,5) приводит к уменьшению накопления биомассы (табл. 2). Стабилизация рН среды в диапазоне оптимальных значений является необходимым условием для получения воспро-

изводимых характеристик водорослей. Стратегия оптимального выращивания водорослей определяется кинетикой роста, накоплением продуктов и поглощением субстрата [12]. В работе Touloupakis et al., (2016) для оценки показателей роста культуры.

Таблица 1.

Влияние температуры на рост и развитие местных штаммов цианобактерий

Культуры	Температура, °C				
	24	28	30	32	36
	Биомасса (сухой вес), г/л				
<i>N. linckia</i> 4	0,589±0,01	0,768±0,01	0,721±0,01	0,71±0,02	0,662±0,04*
<i>N. muscorum</i> 14	0,719±0,03	0,823±0,03	0,809±0,02	0,798±0,02	0,68±0,02
<i>N. pruniforme</i> 20	0,794±0,05*	0,982±0,03	0,879±0,01	0,813±0,03	0,769±0,02
<i>N. calcicola</i> 25	0,881±0,06*	1,26±0,18*	1,05±0,07*	0,952±0,02	0,841±0,01

Примечание: * - статистически значимо при $p \leq 0,05$

Synechocystis PCC 6803 выращивали при разных значениях рН в непрерывных условиях. Установлено, что как фотосинтетическая активность, так и скорость фотосинтеза не изменяются при рН от 7,5 до 11,0, тогда как при рН 11,0 выход биомассы снижается на 26% [13]. Биохимический состав биомассы практически не изменяется в пределах рН от 7 до 10, тогда как при рН 11,0 содержание углеводов увеличивается на 33%.

Исследования по изучению влияния интенсивности света на рост и развитие отобранных штаммов цианобактерий показали, что для оптимального роста и

развития культур необходимо интенсивность освещенности в пределах 2500 - 3500 лк. Следует отметить, освещенность 3000 лк обеспечивает максимальное накопление биомассы цианобактерий. Так, у эффективных штаммов *Nostoc pruniforme* 20 и *Nostoc calcicola* 25, при интенсивности освещенности 3000 лк сухой вес биомассы составлял 0,998 г/л и 1,26 г/л, соответственно.

Таблица 2.

Влияние рН среды на рост и развитие местных штаммов цианобактерий

Культуры	рН				
	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
	Биомасса (сухой вес), г/л				
<i>N. linckia</i> 4	0,514±0,01	0,738±0,02	0,761±0,02	0,794±0,02	0,734±0,01
<i>N. muscorum</i> 14	0,665±0,01	0,788±0,02	0,818±0,01	0,896±0,06*	0,831±0,009
<i>N. pruniforme</i> 20	0,738±0,01	0,847±0,02	0,942±0,01	1,168±0,06	1,11±0,08
<i>N. calcicola</i> 25	0,851±0,01	0,881±0,01	1,123±0,1*	1,51±0,1*	1,18±0,1*

Примечание: * - статистически значимо при $p \leq 0,05$

Известно, что интенсивность света является важным параметром при выращивании цианобактерий. Высокие значения интенсивности света способствуют некоторым параметрам роста культур, таким как максимальная удельная скорость роста, в то же время, как низкие значения приводят к биомассе, богатой пигментами и белком [14,15]. Отмечено, что *Synechocystis* sp. PCC 6803 относительно легко культивируется в лабораторных условиях, и используется в качестве модельного штамма для изучения различных механизмов фотосинтеза. *Synechocystis* sp. PCC 6803 используют разные составы фотопигментов для захвата доступного

солнечного света, присутствующего в конкретной экологической нише [13,16].

В следующих опытах местные штаммы цианобактерий выращивали при подаче различных концентраций CO₂. Как видно из таблицы 3 для оптимального роста и развития цианобактерий необходимая концентрация CO₂ составляет 2%. Увеличение концентрации CO₂ до 2,5% приводит к снижению роста цианобактерий, по отношению к 2%. Например, при достижении концентрации CO₂ - 2,5%, у культур *Nostoc pruniforme* 20 и *Nostoc calcicola* 25 эффективность образования биомассы снижается на 26,3% и 31,4%, соответственно по отношению концентрации CO₂ - 2%.

Таблица 3.

Влияние различных концентраций CO₂ на рост и развитие местных штаммов цианобактерий

Культуры	CO ₂ , %				
	0,5	1	1,5	2	2,5
	Биомасса (сухой вес), г/л				
<i>N. linckia</i> 4	0,674±0,009	0,718±0,01	0,728±0,007	0,778±0,02	0,734±0,008
<i>N. muscorum</i> 14	0,684±0,04*	0,731±0,02	0,748±0,01	0,91±0,02	0,741±0,01
<i>N. pruniforme</i> 20	0,724±0,01	0,752±0,01	0,878±0,01	1,159±0,03	0,854±0,01
<i>N. calcicola</i> 25	0,762±0,01	0,764±0,01	0,892±0,009	1,44±0,2*	0,988±0,03

Примечание: * - статистически значимо при $p \leq 0,05$

Lu et al., (2006) в течение 12 дней изучали физиологические ответы цианобактерий при атмосферных концентрациях CO₂ – 0,035, 0,06 и 0,08% в периодических культурах фикоцианин - богатого штамма (ФЦ) и фикоэритрин - богатого штамма (ФЭ) рода *Synechococcus* в периодах 12 - час световой режим : 12 - час темный режим. За это время изучали физиологические изменения пигментов фикоцианина и фикоэритрина у цианобактерий.

При этом, они обнаружили, что рост и развитие ФЭ штамма не зависело от увеличения концентрации CO₂. При исследовании же ФЦ штамма выявлено, что при концентрации CO₂ 0,08% наблюдается увеличение роста культуры на 36,7% по сравнению с вариантом, где содержание CO₂ составляло 0,035% [18]. Также в исследованиях Hutchins et al., (2007); Levitan et al., (2007), (2010); Ramos et al., (2007) и Garcia et al., (2011) показано значительное увеличение азотфиксации и фотосинтеза у diaзотрофных морских цианобактерий *Trichodesmium* в ответ на повышение

концентрации CO₂. Следовательно, они приходят к выводу, что антропогенное обогащение атмосферы CO₂ может существенно увеличить глобальную океаническую фиксацию N₂ и CO₂ и это положительное явление имеет огромное значение для морской биосферы [19-22].

Известно, что меняя различные параметры роста культур цианобактерий, можно получать различные целевые вещества в процессе выращивания (например, пигменты, каротиноиды, жирные кислоты, наибольшую биомассу). Таким образом, особый интерес вызывает подбор условий культивирования для получения биомассы микроводорослей с повышенным содержанием биологически ценных веществ. Рост и развитие цианобактерий, а также накопление биомассы существенным образом зависят от температуры, интенсивности света и активной реакции среды - pH.

Список литературы:

1. Singh D.P. "Some secrets of ubiquity in cyanobacteria," in *Algal Biology and Biotechnology* eds Khattat J.I. S., Singh D.P., Kaur G., editors. India: I.K. International Publishing House Pvt. Ltd. 2009. P.57–62.
2. Singh J.S., Strong P.J. Biologically derived fertilizer: a multifaceted bio-tool in methane mitigation. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2016. V.124. P.267–276.
3. Rahmonov O, Piątek J. Sand colonization and initiation of soil development by cyanobacteria and algae. *Ekológia (Bratislava)*. 2007. V.26. N.1. P.52–63.
4. Wood A.M., Everroad R.C., Wingard L.M. "Measuring growth rate in microalgal cultures," in *Algal Culturing Techniques*/ ed. Anderson R.A., editor UK: Elsevier Academic Press. 2005. P.269–288.
5. Moheimani N.R., Borowitzka M.A., Isdepsky A. "Standard methods for measuring growth of Algae and their composition," in *Algae for Biofuels and Energy* eds Borowitzka M.A., Moheimani N.R., editors. (Dordrecht: Springer). 2013. P.265–283.
6. Bibby T.S., Zhang Y., Chen M. Biogeography of photosynthetic light-harvesting genes in marina phytoplankton. *PLoS ONE* 4. 2009. e.4601.
7. Дидович С.В., Москаленко С.В., Темралеева А.Д., Хапчаева С.А. Биотехнологический потенциал почвенных цианобактерий (обзор) // Вопросы современной альгологии. 2017. № 2 (14).
8. Кадырова Г.Х. Таксономия и некоторые свойства местных азотфиксирующих цианобактерий рода *Nostoc* // Доклады АН РУз.-Ташкент, 2012. - №1. - С.71-75.
9. Kadirova G.Kh., Z.S.Shakirov Identification of nitrogen-fixing and salt-resistant cyanobacteria *Nostoc calcicola* isolated from the rhizosphere of cotton in Uzbekistan // *Environmental Science An Indian Journal*, 2012. – Vol. 7, Issue 8. - P.305-309.
10. Stanier R.Y., Kunisawa R., Mandel M., Cohen-Bazire G. Purification and properties of unicellular blue-green algae (order Chroococcales). *Bacterial Rev.* 1971. V.35. N.2. –P. 171-205.

11. Пименова М.Н., Гречушкина Н.Н., Азова Л.Г., Нетрусов А.И., Семенова Е.В., Колотилова Н.Н., Захарчук Л.М., Зинченко В.В., Мыльникова С.И., Нефедова М.В., Ботвинко И.В. Руководство к практическим занятиям по микробиологии [Текст] / Под ред. Егорова Н.С. – М.: Изд. МГУ. – 1995. – 224 с.
12. Sinha R.P., Gröniger A., Klisch M., Häder D.P. Ultraviolet-B radiation: photoprotection and repair in aquatic organisms. *Recent Res. Devel. Photochem. Photobiol.* 2002. V.6. –P.107-119.
13. Touloupakis E, Cicchi B, Benavides AMS, Torzillo G. Effect of high pH on growth of *Synechocystis* sp. PCC 6803 cultures and their contamination by golden algae (*Poteroochromonas* sp.). *Appl Microbiol Biotechnol.* 2016 Feb; 100(3):1333-1341.
14. Markou G. Effect of Various Colors of Light-Emitting Diodes (LEDs) on the Biomass Composition of *Arthrospira platensis* Cultivated in Semi-continuous. *Mode Applied Biochemistry and Biotechnology. Appl Biochem Biotechnol.* 2014 Mar;172(5):2758-68.
15. Roberta Ferreira Rizzo, Beatriz do Nascimento Corrêa dos Santos, Gabriela Fernandes Pepe da Silva de Castro, Thaís Souza Passos, Manuela de Abreu Nascimento, Hevelyn Dantas Guerra, Carla Guidone da Silva, Daiana da Silva Dias, Josiane Roberto Domingues, Kátia Gomes de Lima-Araújo Production of phycobiliproteins by *Arthrospira platensis* under different light conditions for application in food products. *Food Sci. Technol, Campinas*, 35(2): 247-252.
16. Chen M., Scheer H. Expanding the limits of natural photosynthesis and implications for technical light harvesting. *J. Porphyrins Phthalocyanines.* -2013.(17). –P.1–15.
17. Hou X., Raposo A., Hou H.J. Response of chlorophyll d-containing cyanobacterium *Acaryochloris marina* to UV and visible irradiations. *Photosynth Res.* 2013 Nov;117(1-3):497-507.
18. Lu Z., Jiao N, Zhang H. Physiological changes in marine picocyanobacterial *Synechococcus* strains exposed to elevated CO₂ partial pressure. *Marine Biology Research.* 2006. P.424-430.
19. Hutchins D.A., Fu F.X., Zhang Y., Warner M.E., Feng Y., Portune K., Bernhardt P.W., Mulholland M.R. CO₂ control of *Trichodesmium* N₂ fixation, photosynthesis, growth rates, and elemental ratios: implications for past, present, and future ocean biogeochemistry. *Limnology and Oceanography*, 52(4), 1293-1304.
20. Levitan O., Rosenberg G., Setlik I., Setlikova E., Grigel J., Klepetar J., Prasil O., Berman-Frank I. Elevated CO₂ enhances nitrogen fixation and growth in the marine cyanobacterium *Trichodesmium*. *Glob Change Biol.* -2007; 13:531–538.
21. Levitan O., Sudhaus S., LaRoche J., Berman-Frank I. The influence of pCO₂ and temperature on gene expression of carbon and nitrogen pathways in *Trichodesmium* IMS101. *PLoS ONE.* 2010;5:e15104.
22. Garcia NS, Fu FX, Breene CL, Bernhardt PW, Mulholland MR, Sohm JA, Hutchins DA. Interactive effects of irradiance and CO₂ on CO₂ fixation and N₂ fixation in the diazotroph *Trichodesmium erythraeum* (CYANOBACTERIA)(1). *J Phycol.* 2011 Dec;47(6):1292-1303.

ПОЧВОВЕДЕНИЕ

DOI - 10.32743/UniChem.2021.85.7.11932

ВОЗДЕЙСТВИЕ УДОБРЕНИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ БЕНТОНИТОМ,
НА ВЛАГОЕМКОСТЬ И АГРЕГАТНЫЙ СОСТАВ ПОЧВЫ ПОД ХЛОПЧАТНИКОМ**Рахмонов Акрамжон Хужамович**

мл. науч. сотр. Института общей и неорганической химии,
Академия Наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: rakhmanov.akram@mail.uz

Ташкузиев Маруф Мансурович

д-р биол. наук, профессор,
зав. отделом Государственного научно-исследовательского института почвоведения и агрохимии Министер-
ства Сельского хозяйства Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: maruf41@rambler.ru

Мячина Ольга Владимировна

д-р биол. наук, заведующая лабораторией
Института общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: myachina_ov@mail.ru

EFFECT OF BENTONITE MODIFIED FERTILIZERS ON WATER CAPACITY
AND AGGREGATE COMPOSITION OF SOIL UNDER COTTON PLANTATION**Akromjon Rakhmonov**

Junior researcher,
Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences,
Uzbekistan, Tashkent

Maruf Tashkuziev

Doctor of Science, Prof., Head of Department,
State Research Institute of Soil Science and Agrochemistry, Ministry of Agricultural,
Uzbekistan, Tashkent

Olga Myachina

Doctor of Science, Head of Laboratory,
Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Бентонит является глинистым минералом, способным изменять свойства минеральных удобрений и их эффективность. Благодаря способности к водопоглощению, бентонит благоприятно влияет на физико-химические свойства почвы. В модельном лабораторном опыте испытаны свойства бентонит-модифицированных азотных (нитрат аммония) и фосфорных (аммофос) удобрений, установлено их позитивное влияние на влагоемкость почвы и скорость испарения влаги, а также на макроагрегатный состав почвы.

ABSTRACT

Bentonite is a clay mineral that changes the mineral fertilizers properties and their effectiveness. Due to ability to absorb water bentonite impacts favorably to the soil physicochemical properties. In a model laboratory experiment the properties of bentonite-modified nitrogen (as ammonium nitrate) and phosphorus (as ammophos) fertilizers were tested, the positive effect on the soil moisture capacity and the moisture evaporation rate, as well as on macroaggregate composition, was established.

Ключевые слова: бентонит, водопоглощение, физико-химические свойства, удобрение, почва, агрегатный состав, полная полевая влагемкость.

Keywords: bentonite, water absorption, physical and chemical properties, fertilizer, soil, aggregate composition, total moisture capacity.

Введение

Известно, что более половины урожая хлопко-сырца формируется за счет применения минеральных удобрений. Однако следует учитывать специфику и высокую интенсивность растворения традиционных минеральных удобрений в условиях поливного земледелия [1, 2] с возможными значительными потерями и низкой эффективностью их использования. Перспективным приемом повышения коэффициента полезного действия минеральных удобрений является создание новых, медленнорастворимых форм, обеспечивающих растения регулярным азотным и фосфорным питанием.

Природные руды, обладающие ценными агрохимическими качествами: способностью к набуханию и водоудержанию, наличию в составе ценных макро- и микроэлементов и др., при добавлении к удобрениям позволяют придавать им контролируемые свойства [3]. Так, введение небольших количеств бентонитовых руд в традиционные удобрения дают возможность использовать их питательный потенциал более эффективно. Например, способность бентонита к набуханию и водоудержанию позволяет быстрорастворимым удобрениям растворяться медленно и более равномерно в течение вегетационного периода, при этом частицы самого бентонита могут являться центрами стабилизации почвенных агрегатов. Имеются результаты исследований, подтверждающие способность бентонитов при добавлении к удобрениям сберегать влажность почвы [4]. При этом авторы не обнаружили усиления роста растений, что объясняется отсутствием достаточного количества питательных веществ в бентоните. Однако авторы рекомендуют применение смесей бентонита и удобрений, т.к. бентонит, обладая высокой катионообменной способностью, способен удерживать питательные вещества.

Авторы [5, 6] указывают, что бентонит можно вносить отдельно или в сочетании с органическими (навоз, помет, солома, сапропель и др.) и минеральными удобрениями как источник микроэлементов, а также в качестве водоудерживающего агента, в частности, на засушливых почвах. [2] установили их положительное влияние на агрофизические характеристики почвы за счет увеличения ёмкости поглощения катионов, при повышении урожайности кукурузы. Опубликовано также подтверждение увеличения количества N, P, K, Ca, Mg, Al, and Fe в листьях и корнях тика (*Tectona grandis L. f.*) под воздействием смеси удобрений с бентонитовыми глинами по сравнению с контролем без бентонита [4].

Подтверждено положительное влияние органических смесей с бентонитом. Применение 3 видов смесей садовых отходов с бентонитом позволило повысить качество прибрежных засоленных почв. Авторы показали, обмениваемые ионы Ca^{2+} бентонита действуют в основном на ионы Na^{+} в почве, усиливая эффект рассоления, повышая катионообменную способность, что приводит к более интенсивному вымыванию солей из почвенных коллоидов [6, 7].

Исходя из вышеизложенного, определение воздействия минеральных удобрений, модифицированных бентонитом, на физико-химические свойства и гранулометрический состав почвы является актуальной задачей и имеет важное значение при разработке новых форм удобрений.

Объекты и методы

Объектами исследований являлись 2 вида удобрений, модифицированных бентонитом Новбахорского месторождения Узбекистана: бентонит-содержащая аммиачная селитра (БАС), бентонит-содержащий аммофос (БАМ), варианты сравнения - немодифицированные аммиачная селитра (АС) и аммофос (АМ). В таблице 1 приводится состав указанных удобрений, а также состав бентонитовой глины:

Таблица 1.

Состав бентонитовой глины и удобрений, модифицированных бентонитом

Удобрение	Бентонит, %	N, %	Робщ, %	CaO общ, %	Al ₂ O ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %	MgO, %	SiO ₂ , %	SO ₃ , %	K ₂ O, %	Na ₂ O, %	Прочность гранул, МПа
АС	-	33	-									1,60
АМ	-	10	46									>3,0
Бентонит		-	-	4,76	15,2	5,67	2,30	50,3	1,48	2,3	2,3	-
БАС	15	28,9	-	0,62	1,9	0,70	0,30	6,5	0,19	0,3	0,3	4,77
БАМ	20	8,6	38,5	0,50	1,4	0,60	0,15	5,6	0,12	0,2	0,3	7,50

Вегетационные и лизиметрические опыты проводили на базе экспериментальной площадки Института общей и неорганической химии в

г. Ташкенте, Узбекистан. Географические координаты: 41°15'52" С.Ш.; 69°12'58" В.Д.; 435 м над уровнем моря. Климатические условия: средняя

температура июля +27°C, января –1°C, 384-409 мм осадков в год. Типичный серозем (Calcisol, WRB, 2006) имеет показатели: Собщ – 0,54%; N общий– 0,09%; P общий– 0,14%; pH 7,2.

Бентонитсодержащие азотные и фосфорные удобрения были исследованы на культуре хлопчатника (*Gossypium hirsutum*), сорта «Акдарья-6» в вегетационных экспериментах. Средняя урожайность хлопка-сырца растений данного сорта – 38,1-44,5 ц/га, вегетационный период 117-128 дней.

Результаты:

Полная влагоемкость (total moisture capacity) – это наибольшее количество воды, содержащееся в почве при полном заполнении всех пор и пустот. Влагоемкость – важнейшее свойство почвы поглощать и удерживать то максимальное количество воды, которое в данное время соответствует воздействию на нее сил и условиям внешней среды. Это свойство зависит от пористости, температуры почвы, концентрации и состава почвенных растворов, количества органического вещества, климатических факторов и условий почвообразования [8, 9]. В частности, установлено, что чем выше температура почвы и воздуха, тем меньше влагоемкость, что в условиях жаркого засушливого климата, как в Узбекистане, может быть весьма критично для растений.

Все виды влагоемкости меняются с развитием почвы в природе и еще более – при антропогенном воздействии. Даже одна обработка (рыхление почвы) может улучшить ее водные свойства, увеличивая

полевую влагоемкость. Внесение в почву минеральных и органических удобрений или других влагоемких веществ может на длительное время улучшить водные свойства или влагоемкость. Это достигается заделкой в почву органических соединений и смесей (навоза, торфа, компоста) и других влагоемких веществ [10]. Мелиорирующее действие может оказывать внесение в почву влагоудерживающих высокопористых материалов, к которым относится и бентонит.

В двухмесячном эксперименте с почвенными насыпными колонками был проведен учет полной влагоемкости почв в начале эксперимента и по его окончании. Установлено, что в начале эксперимента самой низкой ПВ обладала почва с АС (100% ПВ составила 28,57% абсолютной влажности, как показано на рис. 1), тогда как в процессе ежедневного полива и заполнения всех почвенных пор водой, а также изменения состояния гранул АС, АМ, БАС и БАМ влагоемкость почвы увеличилась до 28,80% абсолютной влажности.

Почва с бентонитсодержащей АС в начале опыта имела несколько большую влагоемкость (100% ППВ составляла 28,71% абсолютной влажности), которая к концу опыта увеличилась до 29,36%; т.е. прирост достиг 0,65%). На рисунке 1 видно, что наибольшей влагоемкостью в начале эксперимента обладали образцы почвы в колонках с аммофосом и бентоаммофосом – 30,90 и 31,11% АВ. К окончанию эксперимента влагоемкость в этих вариантах достигла 31,32 и 32,40, т.е. увеличение полной влагоемкости составило 0,42 и 1,29%.

Рисунок 1. Изменение полной полевой влагоемкости под воздействием бентонитсодержащих удобрений (%)

Внесение аммофоса и бентоаммофоса увеличивало не только влагоемкость почвы, но и порозность, сыпучесть, усиливалось испарение воды, поскольку на поверхности почвы не образовывалось корки.

Для изучения физического испарения влаги из почвы под воздействием бентонитсодержащих удобрений, был заложен лабораторный модельный опыт с двумя модифицированными удобрениями – БАС и БАМ, и двумя немодифицированными – АС и АМ (рис. 2).

50 г почвы, содержащей по 7 г удобрений каждого вида, помещали в чашки Петри диаметром 110 мм, увлажняли до 90% от ПВ, 1 раз в сутки определяли убыль веса, после чего доводили вес чашек до первоначального веса дистиллированной водой. Повторность – 3-х кратная. Определяли динамику физического испарения влаги с поверхности почвы, а также подсчитывали сумму влаги, испарившейся за срок наблюдения – 63 суток (9 недель).

Установлено, что в вариантах с внесением аммиачной селитры (АС) и бентонитсодержащей аммиачной селитры (БАС) скорость испарения воды с поверхности почвы во все сроки исследований была на 16-25% меньше, чем с поверхности неудообренной почвы, что объясняется прежде всего сильными гигроскопическими свойствами удобрения. Обнаружено,

что при подсыхании неудообренная почва покрывалась коркой, которая препятствовала испарению и растрескивалась. Гранулы бентоаммиачной селитры, уменьшая коркообразование, увеличивали скорость испарения на 2-6% (по сравнению с АС) (рис. 2.) (представлена динамика испарения влаги в г/ 50 г почвы/сутки).

Рисунок 2. Динамика испарения влаги из удобрённой и неудообренной почвы при комнатной температуре (г/ 50 г почвы/сутки)

Важно, что гранулы АС уже на 13-15 день визуально не обнаруживаются, тогда как гранулы БАС выявлены в почве на 43 день эксперимента.

По сумме испарившейся влаги за время наблюдений варианты с АС и БАС меньше контроля без удобрений на 24-22%, АМ и БАМ – больше контроля на 1,2-4,4%.

Таким образом, скорость испарения воды с поверхности почвы в вариантах с АМ и БАМ во все сроки исследований была больше, чем в неудообренной почве (на 1,2-8,2%), причем в варианте с бентоаммофосом на 2-7,6% больше, чем в варианте с немодифицированным аммофосом. По мере разложения гранул удобрений интенсивность испарения изменяется: в вариантах с АС и БАС увеличивается, с АМ и БАМ - уменьшается, приближаясь к контролю.

Важным этапом изучения свойств бентонитсодержащих удобрений было определение изменений агрегатного состава почв. Агрегатный состав определяется как относительное содержание в почве структурных отделностей (агрегатов) различной величины. Структура почвы - это отделности или агрегаты, на которые способна распасться почва. Эти агрегаты состоят из связанных между собой механических элементов или мелких агрегатов. В зависимости от размеров выделяют три группы структурных отделностей: микроагрегаты — <0,25 мм; мезоагрегаты — 0,25-10 мм; макроагрегаты - < 10 мм.

С точки зрения плодородия наиболее ценны структурные элементы почвы размером от 1 до 5 мм. Структурные почвы, по сравнению с мало- и бесструктурными, обладают хорошей водо- и воздухопроницаемостью, благоприятным температурным режимом, высокой противозерозионной устойчивостью, легче обрабатываются, создают лучшие условия для прорастания семян и распространения корневой системы растений. Хорошо структурированные почвы содержат более 80% агрегатов размером от 1 до 5 мм, средне структурированные - от 30 до 80% и плохо структурированные - менее 30%.

Считается, что в условиях развития ветровой или водной эрозии (например, на засушливых и поливных почвах) особое агрономическое значение имеют количество и доля агрегатов размерами 1-2 мм. С целью стабилизации микроагрегатов в виде водопропрочных агрегатов достаточно успешно применяют синтетические водорастворимые полимеры (К-4, К-9, ГИПАН, ПАА, полиакриламид), а также природные агоруды, имеющие способность к набуханию.

Предполагается, что набухающие частицы бентонита, входящего в состав исследуемых удобрений, также могут являться центрами стабилизации почвенных агрегатов и улучшать водно-физические свойства эродированных почв.

Для определения агрегатного состава исследуемого типичного серозема был проведен ситовой анализ [11, 12]. Воздушно-сухой почвенный образец

в лабораторных условиях рассеивали на ситах с различным диаметром отверстий, затем рассчитывали процентное содержание каждой фракции к общей

массе навески почвы. Полученные результаты представлены на рис. 3.

Рисунок 3. Агрегатный состав типичного серозема под воздействием бентонитсодержащих удобрений, %

Несмотря на то, что изменения в агрегатном составе в зависимости от применения удобрений не выражены четко, статистический описательный анализ позволяет достоверно определить характер изменений по фракциям (табл 2, 3), т.е. существуют ли достоверные различия между контролем (в нашем

случае N0P0K0) и опытом. Среди описательных статистических характеристик приводим наиболее важные: среднее, стандартная ошибка (среднего) и стандартное отклонение, а также уровень надежности (доверительный интервал), который рассчитывается при допущении 5% ошибки опыта.

Таблица 2.

Описательная статистика агрегатного состава почвы в зависимости от применения бентонитсодержащих удобрений

Наименование показателей	Размер агрегатов							
	7-5	5-3	3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,25	0,25-0,1	0,1-0,05
Среднее	20,688	16,354	18,122	11,784	23,43	6,892	0,222	2,504
Стандартная ошибка	0,305	0,163	0,242	0,228	0,20	0,452	0,002	0,023
Стандартное отклонение	0,682	0,366	0,541	0,510	0,45	1,011	0,004	0,051
Уровень надежности (95,0%)	0,847	0,454	0,672	0,634	0,555	1,255	0,006	0,063

Таблица 3.

Изменение агрегатного состава почвы в зависимости от применения бентонитсодержащих удобрений

Размер агрегатов	Варианты опыта				
	N0P0K0	NPK	PK+BAC	K+BAC+BAM	NK+BAM
0,1-0,05	2,510	2,47	2,44	2,57	2,53
0,25-0,1	0,220	0,22	0,22	0,23*(+)	0,22
0,5-0,25	6,630	6,47	7,21*(+)	5,72*(-)	8,43*(+)
1-0,5	23,770	23,33	23,08	24,02	22,98*(-)
2-1	11,730	11,51	11,51	12,68*(+)	11,49
3-2	18,010	17,68	19,01*(+)	18,2	17,71
5-3	16,550	16,55	15,84*(-)	16,11	16,72
7-5	20,570	21,79*(+)	20,68	20,48	19,92*(-)

Примечание: * - наличие достоверных изменений по отношению к исходной почве N0P0K0

Так, изменения агрегатного состава отмечены для фракции 7-5 лишь в вариантах с NPK и NK+БАМ, причем незначительно $\pm 3,3-3,0\%$. В варианте с совместным внесением БАС и БАМ наблюдаются достоверное приращение процента агрегатов 2-1 и 0,25-0,1 (табл.3). Установлено достоверное (на 27,1%) увеличение процентного содержания частиц 0,5-0,25 мм в варианте с внесением бентоаммофоса, при снижении доли фракций 1-0,5 мм. Важно, что удобрения БАС и БАМ, внесенные по-отдельности, способствовали увеличению процента агрегатов фракции 0,5-0,25 мм (на 8,7 и 27,15% соответственно, по отношению к контролю), тогда как совместное внесение БАС+БАМ, напротив, уменьшало долю этих агрегатов (на 14%).

Проведенный корреляционный анализ подтвердил тесную зависимость агрегатного состава почвы, интенсивности испарения влаги с поверхности, а также влагоемкости почвы. В частности, прямая корреляция большой силы (0,58-0,8) отмечена между долей агрегатов малого размера – менее 0,5 мм (в том числе пылевидной фракции) с влагоемкостью и скоростью испарения воды, и достоверную обратную зависимость (-0,59-0,83) между содержанием макроагрегатов 7-5 мм и исследуемыми показателями.

Заключение

Изучение водоудерживающих свойств почвы под воздействием немодифицированных и модифицированных бентонитом азотных и фосфорных удобрений показало увеличение на 0,65 и 1,29% полной влагоемкости почвы бентоаммиачной селитры и бентоаммофоса).

Скорость испарения воды с поверхности удобренной АМ и БАМ почвы во все сроки исследований была на 1,2-8,2% больше, чем в неудобренной почве. В почве с бентонитсодержащим аммофосом интенсивность испарения влаги на 2-7,6% больше, чем в варианте с немодифицированным аммофосом. По мере разложения гранул удобрений интенсивность испарения воды из почвы изменяется, по значениям приближаясь к контролю.

Анализ агрегатного состава почвы позволил отнести исследуемый типичный серозем к средне-структурным почвам. Обнаружено достоверное изменение доли агрегатов мелких фракций под воздействием бентонитсодержащих азотных и фосфорных удобрений (от 1 до 21% по отношению к контролю). Согласно статистическому анализу, именно агрегатный состав почвы определяет ее влагоемкость, проницаемость и скорость испарения влаги с поверхности.

Список литературы:

1. Fanus Asefaw Aregay, Zhao Minjuan (2012) Impact of Irrigation on Fertilizer Use Decision of Farmers in China: A Case Study in Weihe River Basin// Journal of Sustainable Development Vol. 5, No. 4; April 2012 pp.74-82.
2. Mário Chilundo (2017) Effects of irrigation and fertiliser management on water and nitrogen use efficiency in maize on a semi-arid loamy sandy soil //Faculty of Natural Resources and Agricultural Sciences Department of Soil and Environment Uppsala Doctoral Thesis. Swedish University of Agricultural Sciences. Uppsala.- 2017 . 84 p.
3. Ana Paula Bettoni Teles , Marcos Rodrigues and Paulo Sergio Pavinato (2020) Solubility and Efficiency of Rock Phosphate Fertilizers Partially Acidulated with Zeolite and Pillared Clay as Additives.// Agronomy, 2020, 10, 918; doi:10.3390/ agronomy 10070918
4. Masazumi Kayama, Suchat Nimpila, Sutjaporn Hongthong, Reiji Yoneda, Wilawan Wichienopparat, Woraphun Himmaphan, Tosporn Vacharangkura, Iwao Noda. (2016) Effects of Bentonite, Charcoal and Corncob for Soil Improvement and Growth Characteristics of Teak Seedling Planted on Acrisols in Northeast Thailand.// Forests 2016, 7, 36; doi:10.3390/f7020036
5. Tamas Szegl, Erika M.Chell, Etelka Tombacz (2005) Improving Management Properties Of Sandy Soils By Organomineral Additives // Alps-Adria Scientific Workshop Portoroz. Slovenia 2005.pp. 353-356.
6. Saleth R.M., Inocencio A., Noble A. Ruaysoongnern S.(2009) Economic Gains of Improving Soil Fertility and Water Holding Capacity with Clay Application//; IWMI Research Report 130; International Water Management Institute: Colombo, Sri Lanka, 2009; p. 30.
7. Wang L.L, Sun X.Y., Li S.Y., Zhang T., Zhang W., Zhai P. (2014) Application of organic amendments to a coastal saline soil in north China: Effects on soil physical and chemical properties and tree growth.// PLoS ONE 2014, 9, 89185.
8. Shilei Chena, Zailin Huo, Xu Xua, Guanhua Huang (2019) A conceptual agricultural water productivity model considering under field capacity soil water redistribution applicable for arid and semi-arid areas with deep groundwater// Agricultural Water Management / Volume 213, 1, 2019, Pages 309-323.
9. Rafael Villarreal, Luis Alberto Lozano, Nicolás Guillermo Polich, María Paz Salazar Guido, Lautaro Bellora,, C. Germán Soracco (2020) Influence of soil water holding and transport capacity on glyphosate dynamics in two agricultural soils from Pampas Region// Geoderma, Volume 376, 15 October 2020, 114566
10. Di He Enli Wang (2019) On the relation between soil water holding capacity and dryland crop productivity// Geoderma. Volume 353, 1 November 2019, Pp. 11-24.
11. Marc Pansu Jacques Gautheyrou (2006) Handbook of Soil Analysis Mineralogical, Organic and Inorganic Methods. Springer. -996 p.
12. Balykov B.I. (2002) Granulometric Composition of Soil and Its Connection with Standard Distributions.// Power Technology and Engineering, 2002.- V. 36, pp. 289–294.

ЭНТОМОЛОГИЯ

**ТЕХНОЛОГИЯ ЗАЩИТЫ ЛЮЦЕРНЫ ОТ ЛИСТОВОГО ЛЮЦЕРНОВОГО СЛОНИКА
(PHYTONOMUS VARIABILLIS HBST)**
Балтаев Ботир Сафарович

канд. с.-х. наук, доц.,
Ташкентский государственный аграрный университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Болтаев Санжар Ботирович

мл. науч. сотр.
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: boltayev53@mail.ru

**TECHNOLOGY OF PROTECTION OF ALFALFA FROM LEAF ELEPHANT
(PHYTONOMUS VARIABILLIS HBST)**
Botir Baltaev

candidate agricultural sciences, associate dosent
Tashkent State agricultural university,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Sanjar Boltaev

junior research associate
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье обобщаются результаты исследования по изучению эффективности применения технологии сева пополюющих культур (озимая пшеница и др.) с боронованием и дискованием на люцернике (свыше 2-го года стояния), т.е. альтернативный агротехнический метод борьбы против листового люцернового слоника (*Phytonomus variabilis* HBst.). При этом эффективно (85,0–94,1 %) снижается численность вредителя, увеличивается сопротивляемость растений к вредителям, обеспечивается получения обильного и экологически чистого урожая биомассы – фуража.

ABSTRACT

The article summarizes the results of a study on the effectiveness of the application of sowing technology for additional crops (winter wheat, etc.) with harrowing and disking on alfalfa (over 2 years of standing), i.e. an alternative agronomic method for controlling the leafy alfalfa elephant (*Phytonomus variabilis* HBst.). At the same time, the number of pests effectively (85.0–94.1 %) decreases, the resistance of plants to pest's increases, and a clean and ecological clean harvest of biomass - forage is ensured.

Ключевые слова: люцерна, листовая люцерновый слоник, фитономус, вредоносность, пополюющие культуры, озимые, вредители, фураж, биомасса, агротехнический экологически безопасный метод, органический, химическая опасность.

Keywords: alfalfa, alfalfa leaf elephant, phytonomus, harmfulness, replenishing, crops, winter crops, pests, forage, biomass, agrotechnical, ecologically safe, method, organic, chemical hazard.

Введение. Фитономус – наиболее серьезный вредитель фуражной и семенной люцерны в Узбекистане, ежегодно очень сильно снижающий урожай самого ценного первого укоса. При наличии на люцерне в среднем только 1 личинки на стебле урожай травы снижается в среднем 17,2 ц (сена – 4,56 ц), обычно же вредителя бывает значительно больше, и при массового размножении его на полях в среднем теряется около 65 % урожая [7; 5; 3; 1].

Урожай люцерны, сильно поврежденный фитономусом, содержит вместо нормальных 3,6 % только 2 % жиров и вместо 16,8 % 9,8 % белков. Первый укос люцерны обычно дает в среднем около 45 ц сена с гектара, а при сильном поражении листовым люцерновым слоником – только около 16 ц. Причем в укосе содержится не 754 кг белков, а только 157 кг, не 163 кг жиров, а всего лишь 32 кг [7; 6].

Фитономус сильно пачкает люцерну своими экскрементами, которые содержат яд – кантаридин, вредный для домашних животных.

В более северных местах или при продолжительных холодных веснах в некоторой степени страдает и второй укос. При очень сильном повреждении фитономусом люцерна не цветет, поэтому фитономус вредит и семенной культуре люцерны [7; 2].

Фитономус зимует во взрослой стадии, в защищенных от мороза местах, главная масса его остается на самом поле, в поверхностном слое почвы, частично жук залегает на зимовку среди зарослей окружающих сорняков.

Пробуждение жуков происходит в то время, когда температура в местах его залегания поднимается до 12 °С. Фитономус становится активным ранней весной. Уже с началом роста люцерны жуки питаются на стеблях и откладывают яйца внутрь стеблей и выгрызаемые при помощи хоботка камеры.

Плодовитость жуков в условиях Узбекистан составляет до 2500 яиц на каждую ямку; в один стебель откладывается не более 2–3 десятков яиц. Главная масса яиц откладывается фитономусом в начале роста люцерны, пока стебли еще не достигли 10–12 см в высоту. Питание на люцерне взрослого фитономуса заметного ущерба урожаю ни приносит.

Рожающиеся из яиц личинки поднимаются к вершинам стеблей, проникают в пазухи листьев, подгрызают верхушечные почки стеблей и, если их много на поле, в скором времени совершенно поражают рост люцерны [7; 6; 5].

В старшем возрасте личинки листового люцернового слоника покидают пазухи листьев и верхушечные почки и питаются на листьях открыто, выгрызая почти исключительно мякоть листьев и не трогая жилок: массовый выход личинок из пазухи листьев и переход их к открытой жизни совпадает во времени с началом отцветания яблони ранних сортов. После этого времени вскоре личинки плетут на листьях коконы и окукливаются только на люцерне. Личинки фитономуса наиболее сильно повреждают персидские сорта и менее сильно – европейские сорта.

Молодые, выходящие из куколок жуки некоторое время питаются на люцерне, а затем, с наступлением жаркой погоды, уходят в летнюю спячку, забываясь в затененные места – в сады под опавшую листву, в траву около полей, в заросли тростника и т.п. Главная масса жуков залегает в спячку вблизи поля, на котором они питались.

Из куколок фитономус отрождается с неразвитыми половыми продуктами, которые созревают у него только поздно осенью. Осенью, после спада летней жары, фитономус снова просыпается, питается некоторое время на люцерне, не производя сколько-нибудь ощутимых повреждений, и затем залегает в зимнюю спячку.

Очень чувствительный к температуре листовой люцерновый слоник просыпается с зимовки, когда почва нагревается до 12 °С и выше. Проснувшись он начинает откладывать яйца в люцерновую стерню,

если же стерни не имеется, то улетает на другие подходящие места, поэтому поля, чистые от стерни и осенних побегов, всегда страдают в Узбекистане от фитономуса значительно меньше.

Генерация вредителя годичная, вредоносность приурочена только к весеннему периоду, когда встречается личинка.

В жизни фитономуса очень большое значение имеют его паразиты, хищники и болезни, уничтожающие иногда до 95 % вредителя, особенно большое значение в Узбекистане имеют трясогузки (*Motocilla alba* L.) и семиточечные божьи коровки (*Coccinella 7-punctata* L.), хищничующие за счет фитономуса: из паразитов – наездник конидия (*Canidia exigua* Grav.) и из болезней – грибная болезнь тарихиум (*Taricium phytonomi* Jacz.).

Материал и методика исследований. Полевые и производственные опыты проводились на люцерновых полях в Самаркандской, Бухарской и Сырдарьинской областях, стационарный участок района Жондарь Бухарской области в 2019–2020 гг. В исследовании были учтены метеорологические условия этих районов, а также механического состава и агрохимических свойств почв опытных участков. При севе семена пополняющих культур (озимая пшеница и др.) были использованы соответствующие техники сева.

Результаты исследований. В борьбе с листовым люцерновым слоником значительный эффект дает дискование люцерны, если приводить его на глубину 4–6 см 4 следа конной дисковой бороной или 2 следа тракторной дисковой бороной. Во время дискования погибает значительное количество жуков, некоторое количество яиц, кроме того, дискование люцерны стимулирует ее рост, повышает сопротивляемость люцерны повреждениям. Дискование люцерны снижает вред от фитономуса при массовом размножении примерно на 19 %.

На фуражной люцерне при массовом появлении личинок фитономуса следует проводить досрочный укос, не дожидаясь начала цветения. Наиболее подходящим сроком 1-го укоса люцерны является начало перехода личинок вредителя к открытой жизни, что совпадает с цветением яблонь ранних сортов.

К физико-механическим мероприятиям относится ранняя весенняя уборка люцерны возможно ниже под корень и в то время, когда побеги люцерны достигают всего 7–8 см или 15 см (в продолжительных постепенных веснах с температурой ниже 12 °С). Во время ранней уборки с поля выносятся главная масса яиц фитономуса.

Старая многолетняя люцерна накапливает вредителя и очень сильно страдает от него, сроки пользования посевов по возможности не должны превышать трех лет [7; 4].

Для борьбы против фитономуса на люцерне рекомендуется использовать следующие инсектициды: Децис – 1,0 л/га, Суми-Альфа – 0,3 л/га, циперметрин – 0,2 л/га (семенная), каратэзеон – 0,15–0,3 л/га, БИ-58 – 0,5–1,0 л/га (семенная), карбофос – 0,2–0,6 л/га (семенная) [6; 5; 1; 2].

Однако применение пестицидов небезопасно для животных, окружающей среды и биоразнообразия природы, в том числе и людей. Остаются пестициды в мясе, молочных продуктах животных – это может привести к отравлению людей. Люцерники в том числе являются основным местом накоплению полезных насекомых, в частности опылителей и энтомофагов.

В связи с этим нами были проведены опыты по борьбе с фитономусом с применением технологии альтернативного агротехнического приема борьбы, т.е. посева поополняющей культуры (озимая пшеница и др.) одновременно с боронованием и дискованием люцерников осенью. Результаты были положительными. Эффективность борьбы составила 85,0–94 %. Снизился процент повреждения люцерны фитономусом до 90,0 %. Была получена дополнительно

экологически чистая фуражная масса из первого укоса люцерны. Это метод оказался рентабельным, экологически безопасным и эффективным в борьбе с листовым люцерновым долгоносиком, особенно в местах посевов старых и на малоурожайных полях люцерников.

Выводы. Сев в поополняющие культуры (озимая пшеница и др.) люцерника осенью свыше 2-го года стояния одновременно двухкратным боронованием и дискованием способствует получению дополнительной массы фуража, резко снижается давление фитономуса и других вредителей на фуражную и семенную люцерну. Обеспечиваются сохранение урожая и получение дополнительного экологически чистого урожая фуражной массы, а также семян люцерны.

Список литературы:

1. Интегрированная защита растений / Б.А. Сулаймонов, И.Ю. Подковыров, Б.С. Болтаев, А.Р. Анорбаев. – Ташкент, 2019. – 293 с.
2. Обзор фитосанитарного состояния посевов сельскохозяйственных культур Российской Федерации в 2017 году и прогноз разбития вредных объектов в 2017 году. – М., 2018. – С. 265–280.
3. Сельскохозяйственная энтомология / А.А. Мигулин, Г.Е. Осмоловский, Б.М. Литвинов [и др.]; под ред. А.А. Мигулина. – М. : Колос, 1988. – 416 с.
4. Список химических и биологических средств борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками, дефолиантами и регуляторами роста растений, разрешенных для применения в сельском хозяйстве Республики Узбекистан. – Ташкент, 2016. – 383 с.
5. Шамуратова Н.Г. Защита люцерны от фитономуса // Сельское хозяйство Узбекистана. – 1997. – № 6. – С. 19–20.
6. Шамуратова Н.Г. Энтомоценоз и интегрированная система защиты люцерны в Каракалпакстане в новых условиях взаиморасчетов: Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. – Ташкент, 1999. – 24 с.
7. Яхонтов В.В. Вредители сельскохозяйственных растений и продуктов Средней Азии и борьба с ними. – Ташкент : Госиздат, УзССР, 1961. – 664 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ**БИОТЕХНОЛОГИЯ
(В ТОМ ЧИСЛЕ БИОНАНОТЕХНОЛОГИИ)**

DOI - 10.32743/UniChem.2021.85.7.11925

**ПРОИЗВОДСТВО КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФРУКТОЗЫ
ИЗ КЛУБНЕЙ HELIÁNTHUS TUBERÓSUS****Зокиров Бегзод Улашевич***ассистент Шахрисабзского филиала
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Шахрисабз
E-mail: sh.sh.hasanov@mail.ru***Исмоилова Мафтуна Рустам кизи***ассистент Шахрисабзского филиала
Ташкентского химико-технологического института
Республика Узбекистан, г. Шахрисабз
E-mail: m.ismoilova@gmail.com***Равшанов Сувонкул Сапарович***доцент Шахрисабзского филиала
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Шахрисабз***PRODUCTION OF CRYSTAL FRUCTOSE FROM HELIÁNTHUS TUBERÓSUS****Begzod Zokirov***Assistant Shakhrisabz branch
of the Tashkent chemical-technological institute,
Uzbekistan, Shakhrisabz***Ismoilova Maftuna Rustam qizi***Assistant Shakhrisabz branch
of the Tashkent chemical-technological institute,
Uzbekistan, Shakhrisabz***Suvonqul Ravshanov***Associate Professor of the Shakhrisabz branch
of the Tashkent Chemical-Technological Institute,
Uzbekistan, Shakhrisabz***АННОТАЦИЯ**

Важнейшим приоритетом для нас продолжает оставаться модернизация, техническое и технологическое перевооружение производства, ускоренное обновление ведущих отраслей экономики. Самым перспективным и уникальным с позиции максимального использования для переработки и производства различных видов пищевых продуктов, лечебных средств, кормов и технических материалов является топинамбур - земляная груша. Изучен гидролиз инулина клубней топинамбура собственным ферментам инулиназы, что позволило провести в опытах самоосахаривание инулина клубней. Выявлена возможность процесса мацерации мезги - размельченных клубней сжиженным газом CO₂, с максимальным разрушением клеточной структуры клубней и максимального выхода сока. Мацерация самый эффективный и перспективный метод среди всех методов извлечения сока.

ABSTRACT

The most important priority for us continues to be the modernization, technical and technological re-equipment of production, the accelerated renewal of the leading sectors of the economy. The most promising and unique from the standpoint of maximum use for processing and production of various types of food products, medicinal products, feed and technical materials is Jerusalem artichoke - an earthen pear. The hydrolysis of inulin in Jerusalem artichoke tubers by its own inulinase enzymes was studied, which made it possible to carry out the self-saccharification of inulin in tubers in experiments. The possibility of the process of maceration of pulp - crushed tubers with liquefied gas CO₂, with maximum destruction of the cell structure of tubers and maximum yield of juice has been revealed. Maceration is the most effective and promising method among all juice extraction methods.

Ключевые слова: *Heliánthus tuberósus*, инулин, CO₂, инулиназа, фруктоза, мацерация.

Keywords: *Heliánthus tuberósus*, inulin, CO₂, inulinase, fructose, maceration.

Введение. Топинамбур или земляная груша – многолетнее клубнеплодное овощное растение семейства астровых. Родиной топинамбура является Северная Америка. Растение очень быстро распространилось в Европе, в России и его выращивали уже в 1616 году [1].

Клубни топинамбура содержат 25-27% сухих веществ, содержание инулина от содержания сухих веществ составляет 80-75%. Инулин низкомолекулярный полимер фруктозы. Фруктоза является продуктом гидролиза инулина топинамбура. Фруктоза – сладкий природный лечебный сахар в 2,5 раза слаще глюкозы и 1,3 раза сахарозы, поэтому потребляется в меньшем количестве. Фруктоза для больных сахарным диабетом является наиболее предпочтительным сахаром [2,3].

Топинамбур уникальное углевод содержащее растение, в клубнях содержится до 19-24% сухих веществ, из них 80% инулина – полисахарида фруктозы. В клубнях под действием собственного фермента инулиназы происходит естественное осахаривание инулина до фруктозы (78%) и глюкозы (19%) [4, 5, 9].

Переработка клубней топинамбура в настоящее время имеет значительные недостатки: очистка клубней от кожуры осуществляется в термических аппаратах паром и горячей водой в течение 20-30 мин, связана с потерей сухих веществ клубней до 30% главным образом углеводов. Кислотный гидролиз инулина до фруктозы в зависимости от температуры либо значительно разрушает фруктозу, либо разрушается ее полностью.

Обработка клубней СВЧ ионизацией связана с нагревом клубней за 5 мин в центре клубней до 1000С и более. При высокой температуре происходит термическая разрушение фруктанов до токсических веществ – оксиметилфурфурола и алкиламидов. Кроме того происходит физическая модификация с образованием мертвых аминокислот, белков – ферментов.

При термообработке растворов фруктозы получают продукты вторичного распада, а в кислотной среде количество вторичных продуктов распада увеличивается практически в 2 раза. Растворимость фруктозы в воде выше, чем у глюкозы и сахарозы, и из пресыщенных растворов фруктоза кристаллизуется очень медленно.

Принцип: чем меньше технологических операций проведено продуктом, чем меньше добавлено

ненатуральных ингредиентов, тем он натуральнее и полезнее.

Для получения чистой фруктозы используют инулин - полисахарид растительного происхождения, который достаточно много содержится в земляной груше (топинамбуре) и в клубнях георгина в виде полимера инулина, который при кипячении с слабой серной кислотой, и даже просто в водном растворе, целиком переходит во фруктозу. При испарении водного раствора в вакууме получается сироп, который, после промывания абсолютным спиртом, превращается в кристаллическую массу; фруктоза плавится при 95°C и начинает разлагаться при 100°C. Из спиртового раствора, получающегося при обработке инвертированного тростникового сахара на глюкозу, фруктоза может быть выделена посредством порошка гашеной извести, с которой она образует труднорастворимое соединение C₆H₁₂O₆.Ca(OH)₂; последнее, после промывки, разлагают щавелевой кислотой или углекислотой [6,7].

Сейчас в большинстве стран мира фруктозу вырабатывают из крахмалсодержащего сырья путем получения глюкозного сиропа, а потом проводят изомеризацию глюкозы до фруктозы [8].

Таким образом, существующие технологии имеют значительные недостатки, связанные с ухудшением биохимических свойств целевых продуктов со значительными потерями сырья, энергии, сложностью и продолжительностью технологических процессов.

Материалы и методы

Материалы исследования является сок, выделенный из свежих клубней топинамбура сорта “Мўжиза”.

Методы исследования является процесс дробления, мацерации, обработка ультразвуком, самоосахаривание, центрифугирование, проведение ВЭЖХ, рН-метрия, ТСХ. Принципы перечисленных методов будут подробно рассмотрены ниже.

Процесс дробления. Клубни, очищенные от кожуры пропустили два раза через двух вольцовочную дробилку “MillMaster”, дробили до размера частиц - 0,5-1мм.

Процесс мацерации. Мякоть, полученная из дробилки, подвергалась мацерации под давлением газа CO₂ 0,5 МПа в течении 5-7 минут с мгновенном сбросом давления. Мякоть, полученная методом мацерации был выжат через 4 слойную вату в колбу с соком, полученным после дробилки. Был взят

образец из полученного сока и анализирован на свободную фруктозу (Ф1) методом ВЭЖХ и pH – метрий.

Определение фруктозы pH-метрическим методом. В термостатированную ячейку заливали 20 см³ точно 0,01 моль/дм³ раствора тетрабората натрия (Na₂B₄O₇) и измеряли исходное значение рН₀. Сок топинамбура перед испытанием нейтрализовали концентрированным раствором NaOH до значения рН 6,8-7. К 20 см³ точно 0,01 моль/дм³ раствора тетрабората натрия (Na₂B₄O₇) приливали 5 см³ нейтрализованного сока топинамбура. После его введения измеряли рН_х, определяли разностный показатель $\Delta pH = pH_0 - pH_x$.

Построение градуировочной зависимости по фруктозе. Для построения градуировочного графика в 10 мерных колб объемом 50 см³ переносили пипетками 0,5; 1,5; 2,5; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10; 12; 14; эталонного раствора фруктозы.

В ячейку заливали 20 см³ точно 0,01 моль/дм³ раствора Na₂B₄O₇ и измеряли исходное значение рН₀. К 20 см³ точно 0,01 моль/дм³ раствора Na₂B₄O₇ приливали 5 см³ раствора фруктозы. После введения пробы измеряли рН_х. Определяли разностный pH-метрический сигнал $\Delta pH = pH_0 - pH_x$.

Для построения градуировочной зависимости по фруктозе использовали метод средних квадратов и строили калибровочную зависимость разностного потенциала от концентрации фруктозы.

Калибровочная зависимость разностного потенциала ΔpH от концентрации фруктозы.

Как описано выше также было проведено испытание на соке и при помощи калибровочного графика было определено значение свободной фруктозы Ф1.

Анализ методом ВЭЖХ. Хроматограф: Agilent Technologies 1100 series, снабженный четырех градиентным насосом, вакуумным дегазатором, рефрактометрическим и УФ детектором.

Разделение проводили на колонке Zorbax Eclipse XDBC18 размером 10 см x 3 мм, 3.5 м.

Детектирование при $\lambda = 280$ нм

Градиент: 0 мин. – 80 % (0.1 М CH₃COOH); 20 % MeOH.

25 мин. – 20 % (0.1 М CH₃COOH); 80 % MeOH.

Испытание началось с анализа эталонов фруктозы и глюкозы с известными концентрациями 500 мг/мл. Полученные результаты были использованы в анализе сока как стандартные образцы.

Измерение эталона фруктозы

Проба подготовка: 500 мг фруктозы взвесили на аналитических весах и растворили в 1 мл дионизированной воде.

Раствор, отфильтровали через 0.45 мкм PVDF Acrodisc LC фильтры.

Объем инъекции - 20 мкл.

Измерение эталона глюкозы

Проба подготовка: 500 мг глюкозы взвесили на аналитических весах и растворили в 1 мл дионизированной воде.

Раствор, отфильтровали через 0.45 мкм PVDF Acrodisc LC фильтры.

Объем инъекции - 20 мкл.

Как только получено результаты стандартного образца, взяты образцы соков, полученные методом мацерации и определены количество свободной фруктозы.

Проба подготовка: взяли 200 мкл сока в стерильную пробирку с объемом 1,5 мл.

Сироп, отфильтровали через 0.45 мкм PVDF Acrodisc LC фильтры.

Объем инъекции - 20 мкл.

После анализа сока, выжитую выжимку экстрагировали в 500 мл дистиллированной воде при 80 °C 20-25 минут и экстракт объединили с соком. Общий объем сока составил 1200 мл.

Процесс обработки ультразвуком для экстракции (Акустика). Вышедшие из дробилки сок и выжимку поместили в стерильную колбу. Основываясь на литературных данных было выбрано время и частота для градиента и провели ультразвуковой эксперимент. При окончании каждого эксперимента сок отдельно помещался в стерильную колбу, выжимка профильтровывалось через 4 слойную марлю и объединялся с соком. Был взят образец из основного сока и проведен анализ на количество свободной фруктозы методом pH- метрии.

Выжитую выжимку экстрагировали в 500 мл дистиллированной воде при 80 °C 20-25 минут и экстракт объединили с соком. Общий объем сока составил 1200 мл.

Анализ методом ТСХ. Пластинки с силикагелем, импрегнированные 0.3 М раствором NaH₂PO₄.

В пластинку на капли образцы стандарта и сгустки (гуши). В качестве стандарта использованы растворы глюкозы и фруктозы.

Проявитель - орто-толуидинсалицилат.

Элюент: н-бутиловый спирт: метанол: вода (5: 3: 1);

Опрыскивание пластинок проводили орто-толуидинсалицилатом, с последующим нагреванием при 120 °C в течение 5-10 мин.

Результаты и обсуждение

Для того, чтобы определить количество фруктозы в составе сока с помощью метода pH метрии, сначала провели градуировку в определенных концентрациях эталона фруктозы. С помощью калибровочного графика определено количество Ф1 (свободной фруктозы) в составе сока, полученного после процесса мацерации. Ф1 – 1,9%.

Количество Ф1 в составе сока, полученного после процесса мацерации, определен при помощи метода ВЭЖХ. Испытание началось с анализа эталонов фруктозы и глюкозы с известными концентрациями 500 мг/мл. Полученные результаты были использованы в анализе сока как стандартные образцы. Результаты испытаний приведены ниже.

Рисунок 1. Sample Info: fructose 500mg/ml

Рисунок 2. Sample Info: glucose 500mg/ml

По результатам эксперимента выяснилось, что есть разницы во времени удерживания (пиков) эталонов глюкозы и фруктозы.

Рисунок 3. Sample Name: syrup

Значение 2% Φ_1 определенным методом ВЭЖХ, значит 20 мг/мл.

На следующем этапе, мы проводили ультразвуковую обработку мезги-сока. Основываясь на литературных данных было выбрано время и

частота для градиента и проведения ультразвуковой экстракции. При окончании каждого эксперимента был взят образец из сока и проведен анализ на количество свободной фруктозы методом рН-метрии, результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Результаты анализа на количество свободной фруктозы методом рН-метрии

Частота (кГц)	Время(мин)			
	3	5	7	10
18	1.1%	1.17%	1.2%	1.25%
20	1.28%	1.15%	1.1%	1.2%
24	1.15%	1.1%	1.1%	1.1%
28	1.2%	1.1%	1.1%	1.15%

Как видно из таблицы при 10 мин и 18 кГц и при 3 мин и 20 кГц достигается наибольшее количество свободной фруктозы, 1,25% и 1,28% соответственно.

Количество Φ_1 в составе сока полученный классическим методом, определен с помощью метода рН-метрии. $\Phi_1 = 1,1\%$.

Проведенные эксперименты показали, что недостаточно использование только метода дробления для того, чтобы клетки из клубней топинамбура разрушились полностью и клеточные вещества вышли полностью в сок. На этом этапе метод мацерации показал себя более эффективным, простым и энергосберегающим.

На следующем этапе мы исследовали процесс самоосахаривания. Эксперименты проводили при разных градиентах температуры, времени и pH.

Полученное количество моносахарида (фруктоза) определяли методом pH-метрии.

Таблица 2.

Результаты процесса самоосахаривания при дроблении клубней

Т °С	pH	Время(час)					
		2	4	6	8	24	30
37°C	4,5	1,1%	1.1%	1,1%	1,2%	1,5%	1.1%
	5,5	1,1%	1.2%	1.2%	1,4%	2,5%	2.3%
	Контроль (6,37)	1,2%	1.2%	1,9%	2,6%	8,1%	8%
50°C	4,5	1.1%	1.1%	1,2%	1.2%	1,6%	1.1%
	5,5	1,2%	1,3%	1,5%	1,9%	2,6%	1.8%
	Контроль (6,37)	1.1%	1,3%	1,8%	2,5%	6,5%	6%

Таблица 3.

Результаты процесса самоосахаривания сока полученного ультразвуковым методом

Т °С	pH	Время (час)			
		6	8	24	30
37°C	4,5	1.9%	1.9%	2.6%	2.1%
	5,5	1.8%	2%	2.8%	2.5%
	Контроль (6,37)	2.8%	3.3%	8.9%	8.4%
50°C	4,5	1.4%	2.1%	2.9%	2.3%
	5,5	1.5%	1.7%	3%	2.6%
	Контроль (6,37)	2.8%	3.5%	7%	6.8%

Таблица 4.

Результаты процесса самоосахаривания сока полученного методом мацерации

Т °С	pH	Время (час)					
		6	8	18	20	24	30
37°C	4,5	2.2%	2.4%	2.8%	3.1%	3.1%	2.9%
	5,5	2.1%	2.2%	4.9%	5.4%	5.5%	5.1%
	Контроль (6,37)	6.2%	6.7%	10.5%	11.1%	11%	10.9%
50°C	4,5	2.1%	2.2%	3%	3.5%	3%	2.7%
	5,5	2.1%	2.5%	5.3%	5.7%	5.5%	5%
	Контроль (6,37)	4.1%	4.9%	8.1%	8.9%	8.9%	8.6%

Общий вывод полученный из трех таблиц заключается в следующем. Сок из клубней топинамбура из сорта “Мужиза”, обработанный классическим и ультразвуковым методом, имеет в составе фермент инулиназу, которая имеет высокую эффективность при 37°C, pH = 6,37 – 6,45 в течении 24 часов. Фермент, полученный методом мацерации, эффективен при 37°C, pH – 6,37 – 6,45 в течении 20 часов.

После достижения максимального уровня количество фруктозы с возрастанием времени уменьшается. Это можно объяснить тем, что фруктоза очень чувствителен к температуре, pH среду и на давлению, так как он является лабильным сахаром. Кроме этого, в процессе ферментативного гидролиза показатель pH

сдвигается в сторону кислотности по сравнению с изначальным показателем. Из-за повышения кислотности среды могут проходить процессы образования вторичных веществ.

По количеству фруктозы метод мацерации является наиболее продуктивным.

Получение кристаллической фруктозы. Для того чтобы получить кристаллическую фруктозу, сок надо сгустить. Для этого сгущали сок не более 90% фруктозы в лиофильной сушке 8 часов. Отобрали образец из сгустка и провели качественный и количественный анализ на фруктозу методами ВЭЖХ.

Анализ методом ВЭЖХ.

Рисунок 4. Sample Info: Concentrate

Количество фруктозы определенным методом ВЭЖХ составил 11,2%, то есть 112 мг/мл.

Результатом исследования является то, что из 1 кг клубни топинамбура нами было получено 134,4 г или 13,44 % моносахарида фруктозы методом мацерации.

Выводы. Показано, что недостаточно использование только метода дробилки для того, чтобы провести деструкцию клеточной структуры клубней. На этом этапе метод мацерации показал себя более эффективным, простым и энергосберегающим. Определены оптимальные условия мацерации – а) давление в экстракторе 0,5 МПа; б) время 5-7 минут.

Сок из клубней топинамбура сорта “Мужиза”, обработанный классическим и ультразвуковым методом, имеет в составе фермент инулиназу, которая имеет высокую эффективность при 37°C, pH = 6,37 – 6,45 в течении 24 часов. Фермент, полученный методом мацерации, эффективен при 37°C, pH – 6,37 – 6,45 в течении 20 часов. В результате исследований нами было получено из 1 кг клубней топинамбура 134,4 г или 13,44 % моносахарида - фруктозы методом мацерации.

Список литературы:

1. Квитайло И.В., Кожухова М.А., Степура М.В. Сравнительный биохимический анализ клубней топинамбура различных сортов.// Известие вузов, пищевая технология, №2,3 2010-с.20-21.
2. Аманова М, Мавлянова Р., Рустамов А. Топинамбур экинги уругчилиги бўйича тавсиянома Ўзбекистон Фан-ларакадемияси, Фан нашриети, Тошкент-2011.216.
3. Голубев В.И., Волкова И.В., Кушанов Х.М. Состав, свойства, способы переработки, области применения. Астрахань-Изд.-Полиграф. Комплекс Волга, 1995.- 81с.
4. VanHaastrecht, J. (1995) Promising performers; oligosaccharides present new product development opportunities for a wide range of processed foods. *Int. Food Ingredients*. No. 1:23-27.
5. Кантере В.М., Винаров А.Ю., Мухамеджанов Т.Г. и др. Способ приготовления фруктозного сиропа. Патент РФ №2167178 от 20.05.2001.
6. Перкопец Майя. Функциональные продукты с инулином и олигофруктозой. – Новое слово в индустрии напитков // Индустрия напитков, №6, 2007, С.68-71.
7. Семенов Г.В., Буданцев Е.В., Булкин М.С. Качество и энергозатраты в процессе вакуумного обезвоживания термолабильных материалов // Известия вузов, Пищевая технология, №1, 2011.-С. 65-67.
8. Crittenden R. & Planyne M. (1996) Production, properties and applications of food grade oligosaccharides. *Trends Food Sci. Technol.* 7:357.
9. Абдуразакова С.Х., Туробджанов С.М., Таджибаева Ф.Ф. Способ получения природного инулинового концентрата из клубней топинамбура в виде порошка, заявка № IAP2011.0450.

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DOI - 10.32743/UniChem.2021.85.7.11971

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ S-АЛЛИЛЦИСТЕИНА И АЛЛИИНА
В ПРЕПАРАТАХ ЧЕСНОЧНОГО ПОРОШКА**Рахимова Гулнора Рахим кизи***канд. фарм. наук, доцент,
Ташкентский фармацевтический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: rakhimova.gulnara@bk.ru***Рахимова Ойгул Рахим кизи***канд. фарм. наук, доцент,
Ташкентский фармацевтический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: rakhimova.gulnara@bk.ru*QUANTITATIVE DETERMINATION OF S-ALLYLCYSTEINE AND ALLIIN
IN GARLIC POWDER PREPARATIONS**Gulnora Rakhimova***Candidate of Pharmaceutical Sciences, Associate Professor
Tashkent Pharmaceutical Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Oygul Rakhimova***Candidate of Pharmaceutical Sciences, Associate Professor
Tashkent Pharmaceutical Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Биологическая активность чеснока определяется присутствием ряда сероорганических соединений. Первичным, содержащим серу компонентом чеснока является гамма-глутамил-S-аллил-L-цистеин, из которого ферментативно образуется S-аллилцистеин («S-АЦ») и далее аллиин. В настоящей работе изучена возможность стандартизации данного препарата путем анализа таких характерных, нелетучих компонентов как S-АЦ и аллиин.

ABSTRACT

The biological activity of garlic is determined by the presence of a number of organosulfur compounds. The primary sulfur-containing component of garlic is gamma-glutamyl-S-allyl-L-cysteine, from which S-allylcysteine ("S-AC") and further alliin are enzymatically formed. In this work, we studied the possibility of standardizing this drug by analyzing such characteristic, nonvolatile components as S-AC and alliin.

Ключевые слова: S-аллилцистеин, аллиин, дегидратированный порошок чеснока, аллилбромид, центрифугирование, стандартный образец, таблетка, субстанция, экстрагирование.

Keywords: S-allylcysteine, alliin, dehydrated garlic powder, allyl bromide, centrifugation, standard sample, tablet, substance, extraction.

Препараты чеснока (*Allium sativum*) успешно применяются как эффективные антиоксидантные, антимикробные, противовоспалительные и противоопухолевые средства. Биологическая активность

чеснока определяется присутствием ряда сероорганических соединений. Первичным, содержащим серу компонентом чеснока является гамма-глутамил-S-аллил-L-цистеин, из которого ферментативно образуется S-аллилцистеин («S-АЦ») и далее аллиин.

В свою очередь аллиин с участием аллииназы конвертируется в нестабильный летучий аллицин, который распадается в десятки других летучих компонентов. Так как технология получения таблеток чеснока основана на использовании сухого порошка чеснока, в настоящей работе изучена возможность стандартизации данного препарата путем анализа таких характерных, нелетучих компонентов как S-АЦ и аллиин. В литературе описано определение S-АЦ и аллиина обращено фазной ВЭЖХ, детектированием при 210 нм [1, 2]. Желая увеличить чувствительность и специфичность определения, принимая во внимание возможные экранирующие эффекты множества сероорганических компонентов чеснока было решено испытать способ определения изучаемых компонентов в виде фенилтиокарбамидных (ФТК) производных. Предколониная модификация аминокислот в виде ФТК-производных успешно применяется в аминокислотном анализе [3, 4]. Наряду с повышением чувствительности анализа этот подход упрощает количественный анализ разных аминокислот: молярный коэффициент поглощения ФТК-аминокислот при 280 нм равен 16000 (исключение составляет ФТК-лизина для которого молярный коэффициент два раза выше).

Целью работы являлась разработка анализа количественного определения S-АЦ и аллиина методом ВЭЖХ в таблетках чесночного порошка.

Экспериментальная часть. В настоящей работе использованы свежесочиненные дольки чеснока («сырой чеснок»), дегидратированный порошок чеснока, высушенный с помощью сублимационной установки и такой же порошок, полученный после

предварительной термообработки горячей водой, а также таблетки – полученные из двух видов высушенных порошков чеснока. Стандартный образец S-аллилцистеина (S-АЦ) получали S-алкилированием цистеина аллилбромидом как описано [5] с заменой аллилхлорида в оригинальной методике на аллилбромид. 1 г цистина растворяли в 10 мл 0.1 М натрий цитратного буфера pH 9.0 и прибавляли 0.5 мл 2-меркаптоэтанола, для окончательного восстановления дисульфидных связей смесь нагревали 2 мин в кипящей водяной бане. Реакционную смесь затем замораживали жидким азотом и высушивали лиофильно. Полученный таким образом цистеин растворяли в 10 мл 0.05M NaOH без контроля pH и при перемешивании, небольшими порциями добавляли раствор 1 мл аллилбромида в 3 мл ацетонитрила. Аллилбромид должен быть свежеперегнанным, однако обработка вышеупомянутого раствора аллилбромида активированным углем также может быть использован для удаления продуктов окисления/осмоления. После прибавления последней капли раствора аллилбромида смесь перемешивали при комнатной температуре еще 30 мин, затем охлаждали в ледяной бане и прибавляли ледяную уксусную кислоту до появления не исчезающего белого осадка S-аллилцистеина. Продукт отделяли центрифугированием, промывали холодным 10%-ным водным раствором уксусной кислоты и высушивали лиофильно. Стандартный образец аллиина получали из синтезированного как описано выше S-АЦ путем его окисления в 0.05M натрий ацетатном буферном растворе pH 5.5, содержащем 3% перекиси водорода, при комнатной температуре в течение 5 часов.

Рисунок 1. ^1H -ЯМР спектр S-аллилцистеина. Спектры сняты в растворе дейтерированного диметилсульфоксида с помощью спектрометра Unity 400+ (Varian, США) при 400 МГц

№	$^1\text{H}, \delta \text{ (м. д.)}$
1	11,47 (м. д. с, 1H, COOH)
2	4,11 (т; 1H, 4,4 Гц, $\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$)
3, 5	2,94 (дд, 2H, 14,6; 5,2 Гц, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$)
3 ¹ , 5 ¹	3,06 (дд, 2H, 14,6; 5,2 Гц, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{SCH}_2$)
6	5,71 (дкт, 1H, 16,0; 10; 5,2 Гц, CH_2CH)
7	5,07 (дд, 2H, 10,0; 2,0 Гц, CH_2CH)
7 ¹	5,15 (дд, 16,0; 1,7 Гц)
NH ₂	8,5 (уш. с, 2H)

В спектре S-аллилцистеина выявляются сигналы, соответствующие протонам метиленовой (квартет при 5.1 – 5.2 м.д.) и метиновой (квартет при 5.7 – 5.8 м.д.) групп винильного остатка. В спектре аллиина по сравнению со спектром S-аллилцистеина, из которого аллиин получен окислением, сигналы, соответствующие протонам CH₂ (мультиплет при 2.9 – 3.2 м.д.) и CH (квартет при 5.7 – 5.8 м.д.) групп цистеинового остатка претерпели некоторые изменения в характере расщепления, а также несколько смещены в слабое поле – которые объясняются эффектом SO группы.

Стандартные образцы S-АЦ и аллиина превращали в ФТК-производные аналогично получению ФТК-аминокислот [3]. S-АЦ и аллиин растворяли в очищенной воде в концентрации 0,1 мг/мл и к 50 мкл аликвоты этого раствора прибавляли 350 мкл ацетонитрила, 250 мкл пиридина, 50 мкл триэтиламина и 50 мкл фенилизотиоцианата («ФИТЦ», Sigma, США) смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 10 мин и высушивали с помощью спидвак системы (SpidVac, Eppendorf, США) при 45 °С в течение 30 мин. ФТК- S-АЦ растворяли в 0.5 мл 50%-ного водного ацетонитрила и перед нанесением на ВЭЖХ колонку фильтровали через фильтр. Из сырого чеснока, сухих субстанций, а также из готовых таблеток для анализа S-АЦ и аллиина перед получением ФТК-производных готовили депротеинизированный экстракт. Дольки сырого чеснока (5 г, точная навеска) растирали в ступке с 10%-ной трихлоруксусной кислотой (ТХУ) в соотношении 1 г чеснока: 1 мл ТХУ, гомогенат фильтровали через 4 слоя марли и выжимку еще 2 раза экстрагировали с ТХУ. Объединенный гомогенат центрифугировали 10 тыс об/мин, 3 мин. Супернатант переносили в мерную посуду, измерили объем экстракта. Из полученного экстракта отобрали аликвоту, соответствующую 1/100 части по объему. К аликвоте депротеинизированного кислотного экстракта прибавляли 150 мкл ацетонитрила, по 10 мкл пиридина и триэтиламина (ТЭА), в случае появления осадка смесь центрифугировали и удаляли осадок. Осветленную смесь затем высушивали с помощью спидвак системы (60 °С, 40 мин). Высушенный и обработанный экстракт чеснока заново растворяли в 350 мкл смеси ацетонитрила-пиридина-воды-ТЭА (7:1:1:1) и прибавляли 10 мкл ФИТЦ для получения ФТК-производного S-АЦ/аллиина. Реакционную

смесь высушивали в спидвак системе, растворяли в исходном объеме взятой для анализа аликвоты экстракта и проводили ВЭЖХ как описано для стандарта. Депротеинизированные экстракты из сухих субстанций, предназначенных для получения таблеток готовили как описано для сырого чеснока с изменением пропорции субстанция: экстрагент = 1 г: 3 мл для первичной экстракции, последующие экстракции – как описано для сырого чеснока. ФТК-производные получали как описано в деталях для сырого чеснока. Депротеинизированный экстракт готовых таблеток готовили следующим образом: 10 таблеток измельчали в ступке до состояния гомогенного порошка и отобрали точную навеску, равную средней массе одной таблетки (403 мг). Навеску измельченных таблеток экстрагировали как описано для сухой субстанции с пропорцией 1 г таблеток: 1 мл экстрагента. ФТК-производные из экстракта таблеток получали, как описано в деталях для экстракта сырого чеснока.

ВЭЖХ проводили на хроматографе Beckman System Gold: программируемый насос – 126-2, УФ-детектор – 166, программа – Gold V.3.1, колонка – 25 x 0.46 см Ultrasphere C₁₈. Подвижная фаза: «А» – 0.014 М Na-ацетат pH 6.7, с 5% ацетонитрила; «В» – 60% ацетонитрил в воде; скорость потока 1 мл/мин. Программа насоса: с 0 до 1 мин – 2% «В»; с 1 до 16 мин градиент «В» от 2 до 50%; 16 до 17 мин градиент «В» от 50 до 98%; с 17 мин в течение 2 мин 98% «В»; с 19 мин обратный градиент «В» от 98 до 2%; Время анализа 20 мин; Детектирование при 280 нм.

Расчет содержания S-АЦ/аллиина в сыром чесноке и субстанциях проводили по формуле:

$$\text{Содержание S-АЦ/аллиина \%} = \frac{(S_{\text{smp}} \times C_{\text{std}} \times V \times 100\%)}{(S_{\text{std}} \times M \times 1000)};$$

где: S_{smp} – Площадь пика S-АЦ/аллиина в хроматограмме испытуемого образца экстракта чеснока, субстанции или таблеток;

C_{std} – Концентрация S-АЦ/аллиина в растворе стандарта, мг/мл;

S_{std} – Площадь пика S-АЦ/аллиина в хроматограмме соответствующего стандарта;

V – объем полученного депротеинизированного экстракта, мл;

M – масса долек чеснока, субстанции или таблеток г;

100% - Фактор для пересчета данных на 100 г материала;

1000 - Фактор для пересчета данных на г;

Расчет содержания S-АЦ/аллиина в готовых таблетках чеснока проводили по формуле:

$$\text{Содержание S-АЦ/аллиина, мг/таблетку} = \frac{(S_{\text{smp}} \times C_{\text{std}} \times V)}{(S_{\text{std}})}$$

где: S_{smp} - Площадь пика S-АЦ/аллиина в хроматограмме экстракта таблеток чеснока;

C_{std} - Концентрация S-АЦ/аллиина в растворе стандарта;

S_{std} - Площадь пика S-АЦ/аллиина в хроматограмме стандарта;

V - объем полученного депротеинизированного экстракта таблеток, мл;

Результаты и их обсуждение. В вышеописанных условиях хроматографии (рис. 2 и 3) ФТК - S-АЦ имеет время удерживания 6.5 – 6.6 мин, а аллиин 5.1-5.2 мин, в аналогичных условиях ФТК- производные свободных аминокислот не совпадают с временем выхода S-АЦ и аллиина (например аспарагиновая и глутаминовая кислоты соответственно 2.6 и 3.4 мин,

серин и глицин 7.8 и 8.3 мин). Время удерживания S-АЦ и аллиина находятся между пиками глутаминовой кислоты и серина, что не мешает определению S-АЦ и аллиина в присутствии свободных аминокислот. Идентификацию и количественное определение S-АЦ в сыром чесноке, в дегидратированных субстанциях и в готовых таблетках также проводили в виде ФТК-производного. Так как свободные аминокислоты пептидов и белков связывают фенилизотиоцианат и уменьшают эффективность реакции, их перед получением ФТК-производного удаляли из анализируемых объектов путем экстракции в депротеинизирующих условиях. Как видно из рис.4, главные компоненты в депротеинизированном экстракте чеснока представлены пиками, соответствующими S-АЦ и аллиину. Профиль хроматограммы ФТК-производных депротеинизированных субстанций чеснока и таблеток на их основе также были близки. Данные по количественному определению S-АЦ и аллиина представлены в таблице. При сравнении содержания исследуемых компонентов оказалось, что количество аллиина и S-АЦ в дегидратированном порошке существенно зависит от способа сушки.

Во встроенной рамке приведены данные интегрирования

Рисунок 2. ВЭЖХ ФТК-производного S-аллилцистеина (S-АЦ)

Во встроенной рамке приведены данные интегрирования

Рисунок 3. ВЭЖХ ФТК-производного аллиина

Так, при тщательном высушивании чеснок теряет 40-45% влаги и ожидаемые количества аллиина и S-АЦ в дегидратированном образце должны составлять 1.5% и 0.15% соответственно. Субстанция 1

содержит приблизительно два раза меньшее количество аллиина от ожидаемого и 4 раза меньшее количество S-АЦ.

Во встроенной рамке приведены данные интегрирования.

Рисунок 4. ВЭЖХ ФТК-производного депротеинизированного экстракта долек сырого чеснока

Уменьшение компонентов можно объяснить их потерей при обработке горячей водой. Наиболее близкие к ожидаемым показателям по содержанию исследуемых компонентов получены в случае, когда дегидратированный порошок получен немедленным замораживанием измельченного чеснока жидким азотом с последующей лиофильной сушкой. Другая закономерность наблюдается при сравнении количества испытуемых компонентов в готовых таблетках, полученных из субстанций, приготовленных двумя способами. Так, содержание аллиина в обоих типах таблеток составлял 30-35% от ожидаемых значений

(исходя из содержания аллиина в использованной субстанции). Содержание S-АЦ в таблетках из субстанции 1 (предварительно обработанная горячей водой) составлял около 30%, в то время как в таблетках из субстанции 2 (замораживание азотом и лиофильная сушка) около 15%. Такая существенная разница объясняется тем, что в данной субстанции, в отличие от термообработанной субстанции, сохраняются ферменты метаболизирующие S-АЦ. В процессе получения таблеток нативные ферменты могут уменьшить содержание S-АЦ, которое попадает в таблетки.

Таблица 1.

Количественное определение S-аллилцистеина и аллиина в субстанции и таблетках чеснока и в исходном сырье

Испытуемый материал	Содержание	
	Аллина	S-аллилцистеина
Дольки сырого чеснока, % на сырую массу	0.820 ± 0.025	0.088 ± 0.005
Предварительно кипяченая дегидратированная субстанция (Субстанция 1), % на воздушно-сухую массу	0.790 ± 0.020	0.042 ± 0.002
Дегидратированная субстанция, полученная немедленной лиофилизацией гомогената долек чеснока (Субстанция 2), % на воздушно-сухую массу	1.224 ± 0.040	0.142 ± 0.008
Готовые таблетки из субстанции 1, мг на одну таблетку	0.677 ± 0.020	0.031 ± 0.002
Готовые таблетки из субстанции 2, мг на одну таблетку	0.966 ± 0.035	0.057 ± 0.003

Заключение: Таким образом, результаты данной работы подтверждают возможность использования количественного определения аллиина и S-

аллилцистеина с помощью ВЭЖХ путем их предколонной модификации фенилизотиоцианатом для стандартизации таблеток чеснока.

Список литературы:

1. Al-Dulimy E.M.K., Abid F.M., Abid Al-Gani M.J., 2013. Determination of active ingredients (Alliin & Allicin) in different species of garlic gxttracts by using high performance liquid chromatography. Dyala J. Pure Sci. 9, 70–81.
2. Amagase H., Petesch B.L., Matsuura H., Kasuga S., Itakura Y., 2001. Recent advances on the nutritional effects associated with the use of garlic as a supplement intake of garlic and its bioactive components. J. Nutr. 131, 955–962.
3. Alizaden R. Theoretical study of structure, stability and infrared spectra of hydrogen bonding complexes pairing N-nitrosodietanolamine and one to five water molecules / R. Alizaden, N.M. Najafi // Journal of Structural Chemistry. – 2008. – Vol. 49, № 4 – С. 649 – 654.
4. Стрельникова О.Ю. Исследование концентрационных зависимостей и энергий активации молярных электропроводностей водных растворов аминокислот / О.Ю. Стрельникова, И.В. Аристов // Труды молодых ученых. – 2000. – № 2. – С. 92 – 95.
5. Yoo M.Y. Lee S.H. Validation of high performance lipid chromatography methods for determination of bioactive sulfur compounds in garlic bulbs, Food Science and Biotechnology, 2010, vol. 19 (pg. 1619-1626).

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КОМБИНИРОВАННОГО ПРЕПАРАТА ПОЛУЧЕННОГО ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Азимова Наргизахон Аббасхановна

канд. фарм. наук, доцент,
Ташкентский фармацевтический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: rakhimova.gulnara@bk.ru

Рахимова Гулнора Рахим кизи

канд. фарм. наук, доцент,
Ташкентский фармацевтический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: rakhimova.gulnara@bk.ru

QUANTITATIVE ANALYSIS OF THE COMBINED PREPARATION OBTAINED FROM PLANT RAW MATERIALS

Nargizakhon Azimova

Candidate of Pharmaceutical Sciences, Associate Professor
Tashkent Pharmaceutical Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent
E-mail: rakhimova.gulnara@bk.ru

Gulnora Rakhimova Rakhim kizi

Candidate of Pharmaceutical Sciences, Associate Professor
Tashkent Pharmaceutical Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent
E-mail: rakhimova.gulnara@bk.ru

АННОТАЦИЯ

Проведен количественный анализ действующих веществ комбинированного оригинального препарата содержащего кислоту глицирризиновую и сухой экстракт коры дуба. При анализе действующих веществ комбинированной лекарственной формы были использованы ВЭЖХ и метод титрования. Рассчитаны метрологические характеристики результатов количественного определения действующих веществ, которые соответствуют нормативным требованиям.

ABSTRACT

Quantitative analysis of the active ingredients of the combined original preparation containing glycyrrhizic acid and dry oak bark extract was carried out. When analyzing the active ingredients of the combined dosage form, HPLC and titration were used. The metrological characteristics of the results of the quantitative determination of active substances that meet the regulatory requirements have been calculated.

Ключевые слова: комбинированные капсулы, ВЭЖХ, титрование, моноаммониевая соль глицирризиновой кислоты, дубильные вещества, метрологические характеристики.

Keywords: combined capsules, HPLC, titration, glycyrrhizic acid monoammonium salt, tannins, metrological characteristics.

Комбинированные препараты – это более стабильные лекарственные системы с эффективными технологическими, биологическими и потребительскими характеристиками. Это достигается путем подбора оптимального состава вспомогательных веществ или лекарственной формы. Этот факт определяет их преимущество перед другими лекарственными формами. Например, компоненты комбинированных

препаратов применяются в умеренных дозах, это позволяет хорошую переносимость, минимальное проявление побочных эффектов и повышению эффективности лечения. В связи с этим, чтобы получить более стабильную, эффективную, удобную при применении, экономически выгодную лекарственную систему нами был получен комбинированный препарат в виде капсулы содержащий моноаммониевую

соль глицирризиновой кислоты и сухой экстракт полученной из коры дуба, который обладает гепатопротекторным, антиоксидантным и противовирусным свойствами [1-3].

Цель исследования. Целью исследования была разработка количественного определения действующих веществ полученных капсул. Количественное содержание моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты в полученной лекарственной форме определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Количественное содержание дубильных веществ в составе комбинированной капсулы проводили методом титрования.

Экспериментальная часть. Определение количественного содержания моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты. Анализ проводили на жидкостном хроматографе “Agilent 1100” series с УФ-детектором. При разделении исследуемого вещества методом ВЭЖХ были использованы обращенно-фазовые колонки, подвижные фазы с органическими растворителями. При подборе оптимальной подвижной фазы для анализа нами были использованы системы органических растворителей, которые приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Системы растворителей, использованные для анализа моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты в капсулах

№	Смеси органических растворителей	Соотношение растворителей
1	Вода очищенная-ацетонитрил-уксусная кислота	307:190:3
2	Вода очищенная-ацетонитрил	50:50
3	Вода очищенная-ацетонитрил-уксусная кислота	309:190:1

Условия хроматографирования подобраны с учетом полученных спектральных данных (рис.1) на хроматографе с УФ- детектором и оптимального разделения моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты при использовании системы из смеси вода очищенная-ацетонитрил-уксусная кислота в соотношении (307:190:3). При этом наиболее подходящей хроматографической колонкой оказалась, колонка Zorbax Eclipse XDB-C18, USA, размером 200 мм x 4,6 мм, заполненная силикогелем с размером частиц 5,00 мкм, скорость потока подвижной фазы

составлял – 1,5 мл/мин. Детектирование проводили при длине волны 254 нм.

Объем вводимой пробы – 20 мкл. Время проведения анализа составляет около 10 мин. Температура термостата колонки – комнатная.

Для разработки способа количественного анализа моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты в капсулах методом ВЭЖХ нами использованы раствор рабочего стандартного образца (РСО) моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты и испытуемый раствор.

Рисунок 1. Хроматограмма стандартного образца моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты

Приготовление испытуемого раствора моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты.

Для приготовления испытуемого раствора 50 мг (точная навеска) препарата помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 20 мл подвижной фазы и обрабатывают ультразвуком в течение 15 мин. Затем объем раствора доводят до метки с подвижной фазой, перемешивают, фильтруют. Начальная порция фильтрата 5 мл выбрасывают, полученный раствор помещают в колбу вместимостью на 25 мл и доводят до метки с подвижной фазой. Перемешивают, полученный раствор фильтруют через мембранный фильтр «Миллипор» с размером пор 0,45 мкм.

Приготовление рабочего стандартного образца (PCO) моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты. При приготовлении раствора PCO моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты навеску, около 20 мг (точная навеска) помещают в мерную

колбу вместимостью 50 мл, добавляют 20 мл подвижной фазы и обрабатывают ультразвуком в течение 15 мин, до полного растворения. Затем объем раствора доводят до метки, перемешивают полученный раствор фильтруют через мембранный фильтр «Миллипор» с размером пор 0,45 мкм. Начальная порция фильтрата в объеме 5 мл выбрасывают. 1 мл полученного раствора помещают в мерную колбу на 10 мл и объем раствора доводят до метки с подвижной фазой.

Результаты анализа показали, что разработанная нами методика даёт возможность идентификации и количественного определения моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты в разработанных капсулах. Хроматограммы раствора PCO моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты и исследуемого раствора приведены на рисунках 1, 2.

Из полученных хроматограмм видно, что время удерживания раствора PCO моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты и испытуемого раствора составляет 3, 3,921 и 3,920 мин соответственно.

Рисунок 2. Хроматограмма испытуемого раствора (комбинированной капсулы)

Для проверки пригодности хроматографической системы проводили хроматографию раствора PCO моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты не менее 5 раз. Хроматографическая система считается пригодной, если выполняются следующие условия:

- эффективность хроматографической колонки, рассчитанная на хроматограммах PCO по пику моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты, не менее 1500 теоретических тарелок;

- степень разделения пиков, рассчитанная для моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты на хроматограммах PCO, не менее 1,6;

- относительное стандартное отклонение, рассчитанное для площади пика моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты на хроматограммах раствора PCO, не более 2%.

Содержание моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты мг в комбинированных капсулах рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{S_{\text{исп}} * m_{\text{std}} * 50 * 1 * 25 * (100 - W) * P * 822,94 * b}{S_{\text{std}} * m_{\text{исп}} * 50 * 5 * 10 * 100 * 100 * 839,97}$$

где, $S_{\text{исп}}$ – значение площади пика моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты на хроматограмме исследуемого образца;

S_{std} – значение площади пика моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты на хроматограмме РСО;

W – влажность стандартного вещества;

$m_{\text{исп}}$ – навеска образца, мг;

m_{std} – навеска РСО моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты, мг;

P – содержание РСО моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты, %;

822,94 – молярная масса глицирризиновой кислоты;

839,97 – молярная масса моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты.

Исходя из полученных данных, норма содержания моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты в капсулах установлена не менее 45-55 мг. Метрологические характеристики количественного определения моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты в комбинированных капсулах приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Результаты количественного определения моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты методом ВЭЖХ

Содержание моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты, мг	Метрологические характеристики
51,85	R = 0,56
52,05	Q ₁ = 0,3571
52,14	Q _n = 0,16071
52,32	X _{ср.} = 52,154
52,41	S ² = 0,0491; S = 0,2216; S _x = 0,0991
	n = 5; f = 4
	T(95%, 4) = 2,78
	$\Sigma = 1,1815\%$
	–
	$\Sigma = 0,5283\%$

Количественный анализ дубильных веществ в исследуемых капсулах

Содержание дубильных веществ. Количественное содержание дубильных веществ в составе комбинированной капсулы проводили методом титрования при постоянном перемешивании 0,02М раствором калия перманганата до желтого окрашивания.

Для приготовления испытуемого раствора 2 гр (точная навеска) препарата помещают в мерную колбу вместимостью 500 мл, добавляя 250 мл горячей очищенной воды кипятят при постоянном перемешивании в течении 30 мин. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры и доводят объем до 250 мл. 25 мл полученного раствора помещают в мерную колбу на 750 мл, добавляют 500 мл очищенной воды и 25 мл раствора индигосульфоновой кислоты. Полученный раствор титруют при постоянном перемешивании 0,02М раствором калия перманганата до желтого окрашивания.

Параллельно проводят контрольный опыт. 1 мл 0,02М раствор калия перманганата соответствует 0,004157 г дубильных веществ в пересчете на танин.

Содержание дубильных веществ (X) в мг комбинированных капсулах рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_0) * T * K * 250 * 100}{a * 25}$$

где, V_1 – объем раствора калия перманганата, израсходованного на титрование, мл;

V_0 – объем раствора калия перманганата, израсходованного на титрование при контрольном опыте, мл;

T – титр 0,004157 ;

K – коэффициент поправки к 0,02 М раствору калия перманганата;

a – навеска препарата, г.

Метрологические характеристики количественного определения дубильных веществ (по отношению танина) в комбинированных капсулах приведены в таблице 3. Как видно из таблицы 3, содержание дубильных веществ в комбинированном препарате колеблется в пределах 17,4-17,7 мг, соответственно норма содержания дубильных веществ была установлена не менее 17,5 мг.

Таблица 3.

**Результаты количественного определения дубильных веществ (по отношению танина)
методом титрования**

Содержание дубильных веществ, мг	Метрологические характеристики
17,4 17,5 17,6 17,5 17,7	$R = 0,3$ $Q_1 = 0,333$ $Q_n = 0,333$ $X_{cp} = 17,54$ $S^2 = 0,013$; $S = 0,11401$; $S_x = 0,0509$ $n = 5$; $f = 4$ $T(95\%, 4) = 2,78$ $\Sigma = 1,8071\%$ $\Sigma = 0,8081\%$

Заключения: Были проведены количественные анализы действующих веществ комбинированных капсул. Расчитаны метрологические характеристики результатов количественного определения действующих веществ, которые соответствуют нормативным требованиям.

Проведенные количественные анализы действующих веществ полученных комбинированных капсул дают возможность объективной оценке лекарственного препарата и может использоваться при его стандартизации и оформлении соответствующего проекта ВФС и другой нормативной документации.

Список литературы:

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства: В 2-х т.-М.: Новая волна, 2005. –С. 512.
2. Азимова Н.А., Юлдашев О.М. Стандартизация липосомальной мази индометацина методом ВЭЖХ // Фармацевтический вестник Узбекистана. № 4, 2016. С. 61-63.
3. Белобородов В.Л., Захарова Н.Г., Савватеев А.М., Колхир В.К., Воскобойникова И.В. Разделение и идентификация компонентов комплексного фитопрепарата постанорм методом ВЭЖХ //Химико-фармацевтический журнал. № 9, 2011. С. 33-36.

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**ИЗУЧЕНИЕ АМИНОКИСЛОТНОГО И ВИТАМИННОГО СОСТАВА РАСТЕНИЯ
*ELAEAGNUS ANGUSTIFOLIA L.*****Артикова Гулзор Нарбаевна**

докторант (PhD),
Институт биоорганической химии АН РУз.,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: artikova.gulzor88@mail.ru

Бектурсинова Айсанем Парахат кызы

стажёр преподаватель кафедры Общей и неорганической химии,
Каракалпакский государственный университет,
Республика Каракалпакстан, г. Нукус
E-mail: ays_bioty.93@mail.ru

Ишимов Учкун Жомуратович

канд. хим. наук, ст. науч. сотр.,
Институт биоорганической химии АН РУз.,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: 81_uchqun@mail.ru

Жураев Шахридин Шавкат ўгли

мл. науч. сотр.,
Институт биоорганической химии АН РУз.,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: shakhriddinj@mail.ru

Матчанов Алимжон Давлатбаевич

д-р хим. наук, ст. науч. сотр.,
Институт биоорганической химии АН РУз.,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: olim_0172@mail.ru

STUDY OF AMINO ACID AND VITAMIN COMPOSITION OF *ELAEAGNUS ANGUSTIFOLIA L.***Gulzor Artikova**

Doctoral student
of the Institute of Biorganic chemistry AS RUz,
Uzbekistan, Tashkent

Aysanem Paraxat qizi Bektursinova

Trainee teacher of the department Organic and inorganic chemistry,
Karakalpak State University.
Karakalpak, Nukus

Uchqun Ishimov

Candidate of chemical science, senior researcher
of the Institute of Biorganic chemistry AS RUz,
Uzbekistan, Tashkent

Shaxriddin Shavkat o'g'li Juraev

Senior researcher
of the Institute of Biorganic chemistry AS RUz,
Uzbekistan, Tashkent

Alimjon Matchanov

Doctor of chemical science, senior researcher
of the Institute of Biorganic chemistry AS RUZ
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Приведены данные по изучению аминокислотного и витаминного состава растения *Elaeagnus angustifolia* L. Изучением аминокислотного состава показано, что среди исследованных аминокислот основными являются глицин, аспарагин, пролин, цистеин и тирозин.

При изучении содержания водорастворимых витаминов в джиде было показано, что он содержит большее количество витаминов B₆ (68,78 мг/%) и B₉ (232,3 мг/%).

ABSTRACT

The data on the study of the amino acid and vitamin composition of the plant *Elaeagnus angustifolia* L. are presented. The study of the amino acid composition shows that among the studied amino acids, the main ones are glycine, asparagine, proline, cysteine and tyrosine.

When studying the content of water-soluble vitamins in jiida, it was shown that it contains more vitamins B₆ (68,78 mg/%) and B₉ (232,3 mg/%).

Ключевые слова: *Elaeagnus angustifolia* L., глицин, аспарагин, пролин, методика Эдмана, ВЭЖХ, B₆, B₉.

Keywords: *Elaeagnus angustifolia* L., glycine, asparagine, proline, Edman method, HELC method, B₆, B₉.

Введение

На территории Узбекистана произрастает около 40 видов растений рода *Elaeagnus angustifolia* L. [1].

Приводятся сведения по установлению физиологической, биологической и фармакологической активности различных представителей рода *Elaeagnus angustifolia* L. Показано, что экстракты растений рода *Elaeagnus* обладают антимикробным, инсектицидным, противовирусным, антиоксидантным, ранозаживляющим, противовоспалительным, антимутagenным, противоопухолевым и другими эффектами [2].

Растения рода *Elaeagnus* содержат различные классы биологически активных веществ, и все виды отличаются друг от друга по качественному и количественному составу биологически активных веществ, содержащихся в них. В связи с этим нами проведено изучение аминокислотного и витаминного состава растения *Elaeagnus angustifolia* L. [3-5].

Средства, полученные на основе сырья различных видов растений рода *Elaeagnus* применяются при заболеваниях желудочно-кишечного тракта, верхних дыхательных путей, мочевыделительной и сердечно-сосудистой систем и используются как общеукрепляющие. Описан химический состав экстрактов большинства представителей рода *Elaeagnus*, содержащие различные биологически активные составляющие, среди которых заменимые и незаменимые аминокислоты и витамины.

Приведенные выше сведения актуализируют дальнейшее более детализированное исследование биологических активностей растений рода *Elaeagnus*, произрастающих на территории Узбекистана с целью расширения арсенала отечественных фитопрепаратов.

Исходя из выше изложенных, целью данного исследования является изучение заменимых и незаменимых аминокислот и витаминов растения *Elaeagnus angustifolia* L., произрастающего в различных климатических условиях Республики Узбекистан.

Экспериментальная часть

Объектом исследования выбраны вегетативные органы растения *Elaeagnus angustifolia* L., произрастающие на территории Республики Узбекистан.

Имеются данные по определению содержания аминокислот с помощью секвенатора по методике Эдмана и хроматографии в тонком слое сорбента, а также с помощью аминокислотного анализатора ААА 339 М (Чехия) [6-9].

Нами для анализа аминокислот использован по 1 г плодов лоха, гидролизованного при 110°C 24 часа без доступа воздуха 5 мл 5,7N HCl. Гидролизат упаривают, сухой остаток растворяют в смеси триэтиламин-ацетонитрил-вода (1:7:1) и высушивают. Эту операцию повторяют дважды для нейтрализации кислот. Реакцией с фенилтиоизоцианатом получают фенилтиокарбамил-производные (ФТК) аминокислот по методу [10].

Идентификация производных аминокислот проводилась методом ВЭЖХ. Условия проведения хроматографии:

хроматограф Agilent technologies 1200 C DAD детектором,

колонка 75x4,6 мм Discovery HS C₁₈, 3 µm.

Раствор А: 0,14 М CH₃COONa+0,05% ТЭА pH-6,4; В: ацетонитрил.

Скорость потока 1,2 мл/мин,

Детекция -269 нм.

Качественный анализ и количественный расчет концентрации исследуемых аминокислот проводился сравнением времени удерживания и площадей пиков стандартных и исследуемых образцов с ФТК-производных аминокислот. Полученные данные приведены в таблице 1.

Для исследования водорастворимых витаминов использовались вегетативные органы *Elaeagnus angustifolia*. Анализы были проведены с использованием метода ВЭЖХ с детектором на диодной матрице (ДАД).

Условия проведения хроматографирования:

Хроматограф - Agilent 1200 Infinity с автодозатором (USA)

подвижная фаза (градиентный режим) – ацетонитрил – буферный раствор pH=2.92 (4% : 96%) 0-6 мин., (10% : 90%) 6-9 мин., (20% : 80%) 9-15 мин., (4% : 96%) 15-20 мин.

объем инъекции – 20 мкл.

скорость подвижной фазы – 1,000 мл/мин.

колонка – Eclipse XDB – C18.

детектор – диодно-матричный, длины волны 272нм, 292нм, 254нм, 297нм и 360 нм.

Рекомендуемые концентрации витаминов в стандартном и испытуемом растворах:

Витамин В₁ – от 5 до 15 мкг/мл;

В₂ – от 3 до 8 мкг/мл;

В₃ – от 2 до 5 мкг/мл;

В_с – от 3 до 8 мкг/мл;

В₆ – от 5 до 10 мкг/мл;

С – от 150 до 300 мкг/мл;

Рутин – от 100 до 200 мкг/мл;

Приготовление подвижной фазы.

Раствор А. Около 0,240 г (точная навеска) натрия пентансульфоната и 5 мл уксусной кислоты ледяной растворяют в смеси метанол-вода (25:75), переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят объем раствора тем же растворителем до метки и перемешивают.

Раствор Б. Около 0,275 г (точная навеска) натрия гептансульфоната и 5 мл уксусной кислоты ледяной

растворяют в смеси метанол-вода (25:75), переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят объем раствора тем же растворителем до метки и перемешивают.

Для получения подвижной фазы смешивают растворы А и Б в соотношении 5:3.

Приготовление стандартного раствора. Точные навески 0,1г стандартных образцов витаминов В₁, В₂, В₆, никотинамида, В_с (фолиевой кислоты), С, помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 50 мл подвижной фазы, нагревают в течение 20 мин на водяной бане при 60°C, охлаждают до комнатной температуры, доводят объем раствора подвижной фазой до метки и перемешивают (PCO). Концентрация PCO образца 1мг/мл.

Проведение анализа. Последовательно хроматографируют предварительно отфильтрованные через фильтр с размером пор 0,5 мкм сначала раствор PCO и растворы испытуемых образцов по 3 раза каждую. Для расчетов используется среднее значение их трех параллельных определений [11].

Результаты и обсуждение

В результате изучения аминокислотного состава растения *Elaeagnus angustifolia*, показано, что в плодах растения содержатся 19 аминокислот.

Полученные данные по содержанию аминокислоты представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Содержание свободных аминокислот в плодах растения *Elaeagnus angustifolia*

	Asp	Glu	Ser	Gly	Asn	Gln	Cys	Thr	Arg	Ala	Pro	Tyr	Val	Met	Ile	Leu
Количество аминокислоты мг/г																
№1	0,0513	0,0513	0,0513	0,0513	0,0513	0,0513	0,0513	0,0513	0,0513	0,0513	0,0513	0,0513	0,0513	0,0513	0,0513	0,0513
№2	0,1085	0,1031	0,0535	0	0,0984	0,1172	0,0693	0,0335	0,0769	0,0671	0,0216	0,1075	0,1085	0,1031	0,0535	0
№3	0,1309	0,3481	0,0939	0,0568	0,1462	0,1475	0,0611	0,0691	0,2095	0,0639	0,0647	0,1893	0,1309	0,3481	0,0939	0,0568
№4	0,0643	0,0696	0,1047	0,0313	0,1146	0,1152	0,1064	0,0458	0,0292	0,1058	0,0467	0,1219	0,0643	0,0696	0,1047	0,0313
№5	1,8964	0,6610	1,2187	0,3107	0,5315	0,8653	1,2914	0,6736	0,3237	1,2912	0,6723	0,5373	1,8964	0,6610	1,2187	0,3107
№6	1,8939	0,6601	1,2171	0,3104	0,5311	0,8639	1,2896	0,6725	0,3259	1,2920	0,6716	0,5342	1,8939	0,6601	1,2171	0,3104
№7	0,0693	0,0984	0,0881	0,0527	0,0619	0,0527	0,0429	0,0365	0,0368	0,0423	0,0371	0,0746	0,0693	0,0984	0,0881	0,0527
№8	1,3471	1,9568	1,6205	1,0162	1,5647	1,9029	2,0179	1,2068	1,2679	2,0809	1,0306	2,0162	1,3471	1,9568	1,6205	1,0162
№9	0,1004	0,0765	0,1077	0,0529	0,0931	0,1219	0,0564	0,0427	0,0316	0,5728	0,0278	0,1094	0,1004	0,0765	0,1077	0,0529
№10	0,3292	0,2419	0,1747	0,0449	0,1372	0,5256	0,5907	0,0487	0,1104	0,0872	0,0471	0,1544	0,3292	0,2419	0,1747	0,0449
№11	0,0997	0,1346	0,1032	0,0205	0,1672	0,2064	0,0631	0,1660	0,2239	0,5733	0,1620	0,1791	0,0997	0,1346	0,1032	0,0205
№12	0,7535	0,2156	2,2886	0,0208	2,8714	1,5614	2,0593	1,4902	1,5289	1,1586	1,4916	2,9379	0,7535	0,2156	2,2886	0,0208
№13	0,6149	0,8662	0,5406	0,0869	1,1395	1,4323	1,0031	0,5385	1,7428	0,9993	0,5321	1,1536	0,6149	0,8662	0,5406	0,0869
№14	0,1021	0,1021	0,1021	0,1021	0,1021	0,1021	0,1021	0,1021	0,1021	0,1021	0,1021	0,1021	0,1021	0,1021	0,1021	0,1021
№15	0,1004	0,1004	0,1004	0,1004	0,1004	0,1004	0,1004	0,1004	0,1004	0,1004	0,1004	0,1004	0,1004	0,1004	0,1004	0,1004
№16	0,0868	0,0868	0,0868	0,0868	0,0868	0,0868	0,0868	0,0868	0,0868	0,0868	0,0868	0,0868	0,0868	0,0868	0,0868	0,0868

Из данных приведенных в таблице 1 видно, что плоды растения *Elaeagnus angustifolia* L., содержат 19 аминокислот. Содержание свободных аминокислот составляет в среднем 0,90 мг/1000мг. Среди изученных аминокислот наибольшее содержание отмечено у пролина (2,26 мг/1000мг), цистеина (1,53 мг/1000 мг) и аспарагина (1,098 мг/1000мг). Другие аминокислоты находятся в наименьшей концентрации от 0,04 до 0,5 мг/г. В образцах №1 и №2 наблюдалось отсутствие метионина и гидрохлорида лизина. Также в образцах №3 и №4 наблюдается отсутствие метионина.

Как видно гистидин отсутствует во всех исследованных образцах.

Витамины в сырье представлены аскорбиновой кислотой (витамин С), а также витаминами В₆, В₁, В_С и В₂. Изучением водорастворимых витаминов 16 видов лоха выявлено, что значительным большим содержанием встречается фолиевая кислота. Ее содержание достигает до 2,323 мг/г. Количественное содержание водорастворимых витаминов было определено относительно площадей пиков стандартных образцов. Хроматограмма стандартных образцов витаминов приведена в рисунке 1.

Рисунок 1. Хроматограмма стандартных образцов витаминов

Анализы были проведены по методике [12].

Результаты проведенных нами исследований обобщены в табл. 2.

Таблица 2.

Содержание водорастворимых витаминов в плодах растения *Elaeagnus angustifolia*

Витамины	В ₁	В ₆	В ₉	В ₂	С
Образцы	мг/мл	мг/мл	мг/мл	мг/мл	мг/мл
1-образец (Ходжейли <i>angustifolia</i>)	0,0573	0,6874	2,323	0,0159	0,2517
2-образец (Ходжейли <i>turcomanica</i>)	0 0103	0,0413	0,527	0,0259	0,0454
3-образец (Нукусский район <i>orientalis</i> в среднем)	0,0011	0,0096	0,122	0,0159	0,0048
4-образец (Нукусский район <i>orientalis</i> старший)	0,0151	0,0076	0,098	0,0153	0,0661
1.1-образец (Самарканд 7-форма кора)	0,0193	0,0167	0,213	0,0063	0,018
1.2-образец (Самарканд 7-форма мякоть)	0,0077	0,0104	0,133	0,0096	0,034
2.1-образец (Сырдарья кора)	0,0168	0,0092	0,118	0,0067	0,074
2.2-образец (Сырдарья мякоть)	0,0096	0,0111	0,142	0,0072	0,042
3.1-образец (Ташкент 11-форма кора)	0,0116	0,0186	0,237	0,0625	0,005
3.2-образец (Ташкент 11-форма мякоть)	0,0126	0,0181	0,231	0,0084	0,006

Витамины	В ₁	В ₆	В ₉	В ₂	С
4.1-образец (Ташкент 2-форма кора)	0,0163	0,0126	0,161	0,0063	0,072
4.2-образец (Ташкент 2-форма мякоть)	0,0132	0,0384	0,489	0,0063	0,058
5.1-образец (Фергана 6-форма кора)	0,0091	0,0114	0,146	0,0249	0,041
5.2-образец (Фергана 6-форма мякоть)	0,0097	0,0135	0,172	0,0183	0,043
6.1-образец (Ташкент 22-форма кора)	0,0061	0,0081	0,102	0,0091	0,026
6.2-образец (Ташкент 22-форма мякоть)	0,0064	0,0355	0,453	0,0061	0,028

Как видно из данных приведенных в таблице 2, плоды растений отличаются большим содержанием витаминов В₆ и В₉. [13]

Выводы

Изучением аминокислотного состава растения *Elaeagnus angustifolia* L., показано, что содержание свободных 19 аминокислот составляет в среднем

0,90 мг/г, и среди них наибольшее содержание отмечено у пролина (2,26мг/г), цистеина (1,53мг/г) и аспарагина (1,098мг/г).

Витамины в сырье представлены аскорбиновой кислотой (витамин С), а также витаминами В₆, В₁, В_С и В₂. Установлено, что в плодах лоха содержится 2,323 мг/мл фолиевой кислоты и 0,687 мг/мл В₆.

Список литературы:

- Бердиев Э.Т., Турдиев С.А. «Жийда ва чаканда» монография, Тошкент 2013 стр. 6-16.
- Сальникова Н.А., Цибилова А.А., Шур Ю.В. Т.4 №12. 2018 Бюллетень науки и практики.
- Баранов А.Ф., Косицын В.Н. Урожайность и запасы плодов *Elaeagnus* в Нижнем Поволжье// Растительные ресурсы. 2003. Т.39. №4. Стр.54-59.
- Вдовенко А.В., Лепеско В.В. Продуктивность кормовой массы лоха узколистного и трансформированных лесопастбищ в условиях Волго-Ахтубинской поймы// Формирование и развитие с/х науки в XXI веке: Материалы меж. науч. кон., 2016. С. 50-58.
- Витковский В.Л. Плодовые растения мира. Санкт-Петербург, 2003. С. 242-244.
- Бубечкова В.Н., Сумохлинов Ю.А., Гончаров Н.Ф. Аминокислотный состав некоторых представителей растений семейства розоцветных // Человек и его здоровье. 2009 №3 с. 134-137.
- Бубенчикова Р.А. Аминокислотный и минеральный состав травы фиалки удивительной // Вестник Воронежского государственного университета. Серия химия. Биология. Фармация. 2006 № 1 с. 186-188.
- Жамгарян А.Г., Баласанян М.Г. Исследование антиноцицептивной активности экстрактов из различных частей лоха узколистного // № 45, с. 22-25.
- Шуляковская Т.А., Ветчинникова Л.В., Ильинова М.К., Канючкова Г.К., Репин А.В., Веселкова Л.Л. Аминокислотный, жирно-кислотный и углеводный состав сока некоторых видов рода *Betula* // Растительные ресурсы 2006, Т.42, вып.2, с. 69-77.
- Steven A., Coven Daviel J. Amino acid analysis utilizing phenylisothiocyanate derivatives // Jour. Analytical Biochemistry 1988. V.17, №1, P. 1-16.
- Малеванный В.А. Справочник молодого лаборанта химика. М. Высшая школа, 1985 — 247 с.
- Общая фармакопейная статья. Методы количественного определения витаминов. ОФС. 1.2.3.0017.15 Взамен ст. ГФ XI, вып.2.
- Artikova G.N., Ishimov U.Zh., Sobirova F.A., Genzhemuratova G.P., Bektursynova A.P., Matchanov A.D. Comprehensive study of the chemical composition of the plant *Elaeagnus angustifolia* L. European Journal of Molecular & Clinical Medicine. ISSN 2515-8260, Volume 07, Issue 01, 2020.

ВЛИЯНИЕ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ, ГЛАБРИДИНА И РЕСВЕРАТРОЛА НА РЕПЛИКАЦИЮ SARS-КОРОНАВИРУСА

Бердиева Зулфия Мухиддиновна

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

Касимова Шурангиз Адизжоновна

магистрант
Ташкентского фармацевтического медицинского института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

EFFECT OF GLYCYRRISIC ACID, GLABRIDIN AND RESVERATROL ON SARS-CORONAVIRUS REPLICATION

Zulfiya Berdieva

Art. Rev.
Bukhara Engineering Technological Institute,
Uzbekistan, Bukhara

Shurangiz Kasimova

Master student,
Tashkent Pharmaceutical Medical Institute,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Вспышка атипичной пневмонии требует поиска противовирусных соединений для профилактики и лечения этого заболевания. В настоящее время не создано какого-либо специального лечения коронавирусной инфекции, связанной с SARS-COVID-19. Среди исследователей, работающих в этой сфере, имеются различные подходы для создания эффективной вакцины против данной инфекции, отсутствует единое мнение относительно данной проблемы. Мы оценим противовирусный потенциал ГК, ГЛ, РТ в отношении двух клинических изолятов коронавируса (М-1 и М-2) от пациентов с ОРВИ, поступивших в Бухарский многофункциональный клинический центр. Наши результаты показывают, что ГК и РТ должны привлекаться для лечения коронавирусной инфекции.

ABSTRACT

The outbreak of SARS requires the search for antiviral compounds for the prevention and treatment of this disease. Currently, there is no specific treatment for coronavirus infection associated with SARS-COVID-19. Among researchers working in this area, there are various approaches to creating an effective vaccine against this infection; there is no consensus on this problem. We will evaluate the antiviral potential of HA (glycyrrhizic acid), GL (glabridin), RT (resveratrol) against two clinical coronavirus isolates (M-1 and M-2) from ARVI patients admitted to the Bukhara Multifunctional Clinical Center. Our results indicate that HA and RT should be used to treat coronavirus infection.

Ключевые слова: SARS-коронавирус, глицирризиновая кислота, глабридин, ресвератрол, репликация, ферменты.

Keywords: SARS coronavirus, glycyrrhizic acid, glabridin, resveratrol, replication, enzymes.

Введение. Существует возрастающая потребность в растительных медицинских препаратах, пищевых добавках и косметических средствах. Обозрение химической природы, а именно структурной формулы изучаемых растительных ингредиентов показывает, как общие сходства (наличие фенольных групп), так и некоторые различия (не у всех имеется гетероциклическое кольцо, карбоксильная группа). Тем не менее они все обладают биологической активностью. Например, ГК (глицирризиновой кислоты),

ГЛ (глабридин), РТ (ресвератрол) обладают антиоксидантной, антибактериальной, противовирусной и рядом других активностей. Эти результаты указывают, что исследования следует проводить более широко, чтобы подтвердить полученные другими авторами данные и вскрыть другие потенциальные терапевтические эффекты данных соединений.

Новый коронавирус COVID-19 был выявлен у пациентов с тяжелым респираторным синдромом (ОРВИ). ОРВИ-инфекционное заболевание с высоким

потенциалом передачи при близких контактах. Вспышка нетипичной пневмонии в нескольких странах (пандемия) привела к поиску активных противовирусных соединений (вакцин) для лечения данного заболевания, что и является целью данного исследования.

В данной работе мы оценили противовирусную активность ГК, ГЛ и РТ в отношении двух клинических изолятов коронавируса (М-1 и М-2) от пациентов с ОРВИ, поступивших в многофункциональный клинический центр (г. Бухара).

ГК и ГЛ являются активными компонентами ларичных корней [1,2], а РТ – выделен из листьев шелковицы [3]. Эти соединения используются пациентами из-за их противовирусной [4,5], противоопухолевой [6], иммуно-депрессивной [7] и др. [8], активностей.

Мы визуальную оценили цитопатогенность, индуцированную вирусом через 96 ч.-120 ч. после заражения в 120-луночных микропланшетах на сливных

слоях клеток Vero. Индекс селективности определяли как отношение концентрации соединения, которая снижала жизнеспособность клеток Vero до 50% (CC_{50}) к концентрации соединения, необходимой для ингибирования цитопатического эффекта до 50% от контрольного значения (EC_{50}). Мы определили цитотоксичность исследованных препаратов с помощью пролиферативного набора клеток МГЛТ-1 (Евродиагностика, Нидерланды). Дополнительно применяли в исследовании ингибиторы ферментов инозин-моно-фосфатдегидрогеназы-рибавирин и микофеноловую кислоту, которые не влияли на репликацию SARS-ассоциированных коронавирусов (SARS-CV). Ингибиторы оротидинмонофосфатдекарбоксилазы - 6-азауридин и пиразофуридин, подавляли репликацию SARS-CV в нетоксичных дозах с индексами селективности 6 и 12 соответственно. Индекс селективности ГЛ и РТ был соответственно 41 и 60. Наиболее сильным ингибитором репликации SARS-CV в клетках Vero был ГЛ, который имел индекс селективности 76 (табл.1).

Таблица 1.

Активность соединений в отношении SARS связанных с коронавирусом в культурах клеток Vero

№	Соединение	EC_{50} (мг/л)*	CC_{50} (мг/л)*	Индекс селективности
1.	6-азауридин	18-8 (2-8)	107 (18)	6
2.	Пиразофуридин	4-2 (0-50)	50 (2-6)	14
3.	Микофеноловая кислота	> 60	>60	0
4.	Рибовирин	>1100	>1100	0
5.	Глициризиновая кислота:			
	а) после адсорбции вируса	580 (70)	> 20000*	>35
	б) в ходе и после адсорбции вируса	280 (54)	> 20000	>68
	в) в течении адсорбции вируса	2300 (410)	> 20000	> 8-5
6.	Глабридин:			
	а) после адсорбции вируса	800 (82)	> 22000	>76
	б) в ходе и после адсорбции вируса	500 (66)	>18000	>70
	в) в течении адсорбции вируса	2000 (380)	>18000	>12
7.	Ресвератрол:			
	а) после адсорбции вируса	900 (91)	> 16000	> 41
	б) в ходе и после адсорбции вируса	600 (56)	> 18000	> 64
	в) в течении адсорбции вируса	1800 (380)	> 18000	> 24

EC_{50} – эффективная концентрация соединения, необходимая для подавления цитопатического эффекта до 50% от контрольного значения.

CC_{50} – цитотоксическая концентрация соединения, которая снижает жизнеспособность клеток до 50%, не обнаружено.

*SD – среднее из 10 анализов** При максимально использованной концентрации ($20 \cdot 10^3$ мг/л) было отмечено снижение жизнеспособности клеток на 20-30%.

Действие глабридина и ресвератрола напоминает влияние ГК в различных вариантах тестирования (а,б,в) и разных концентрациях (табл.1). Эти данные пока не позволяют сделать однозначных выводов и требуются дальнейшие испытания с применением ГЛ и РТ.

Помимо ингибирования репликации вируса, ГК ингибирует адсорбцию и проникновения вируса

в клетку-хозяина (клетки Vero) – первые этапы репликативного цикла. ГК был менее эффективен, когда ее вводили в течение периода адсорбции, чем при добавлении после адсорбции вируса (EC_{50} 580 мг/л против 2300 мг/л, соответственно). ГК был наиболее эффективным при добавлении как во время роста, так и после периода адсорбции (EC_{50} 280 мг/л).

Было показано влияние ГК на репликацию SARS-CV в клетках Vero. Мы выявили репликацию SARS-CV с образцов сыворотки от пациентов с SARS. Проявление антигенов (вирусных) было намного ниже в культурных, обработанных 1000 мг/л ГК, чем в любой другой культуре, высокие концентрации ГК (400 мг/л) полностью подавляли репликацию вируса.

При сравнении противовирусной активности 6-азауридина, рибовирина, ГК в отношении нескольких патогенных флавовирусов было установлено [6,8], что рибовирин и 6-азауридин были активными, но не селективными ингибиторами при оценке их по отношению ингибирования роста клеток. ГК имел низкий индекс селективности, но был значительно сильным ингибитором репликации всех протестированных вирусов. Эти авторы сообщают, что EC_{50} для ГК составлял 316-625 мг/л (добавляли дважды в течение периода инкубации, составляющего 7 дней). Принимая во внимание, что соединения были добавлены дважды в течение всего периода инкубации, EC_{50} для ГК, которую мы нашли (табл.1) указывает на более высокую чувствительность SARS-CV к этому препарату чем обнаружили Grance (6) и Toch (5,7) и коллеги. Механизм активности ГК в отношении SARS пока неясен. ГК влияет на клеточные сигнальные пути, такие как протеинкиназа C, казеинкиназа II и факторы транскрипции, такие как белок-активатор 1 и ядерный фактор κB . [5,6]. Кроме того, ГК и его метаболит аггликон 18 β -глицеритиновая кислота усиливают экспрессию индуцибельной синтазы закиси азота (N_2O) и продукции закиси азота в макрофагах. N_2O ингибирует репликацию нескольких вирусов, например, вируса японского энцефалита (член семейства Flaviviridae), который также может ингибировать ГК.

Предварительные результаты наших опытов показывают, что ГК индуцирует синтез N_2O в клетках Vero и, что репликация вируса ингибируется при

добавлении донора закиси азота (DETANONO) в культуральную среду.

ГК ранее использовали для лечения пациентов с ВИЧ-1 и вирусом хронического гепатита С. Получающиеся в результате низкие концентрации антигена P24 у пациентов с ВИЧ-1, которые давали это соединение, были связаны с повышением регуляции хемокинов. Редкие побочные эффекты, такие как повышение артериального давления и гипокалемия, были зарегистрированы у некоторых пациентов после нескольких месяцев лечения глицирризином. Лечение ОРВИ необходимо только на некоторое короткое время. Поскольку побочные эффекты этого соединения известны и могут контролироваться, надлежащий мониторинг может привести к эффективному применению ГК в качестве препарата для лечения ОРВИ. Сообщается (5,6), что рибовирин имеет ряд токсических эффектов при назначении его пациентам с ОРВИ, включая гемолиз (76% пациентов) и резкое снижение гемоглобина (49% пациентов). Однако, хотя и в клинических испытаниях использовались высокие дозы ГК, это соединение имело мало токсических эффектов, по сравнению с другими схемами лечения, и, как сообщалось, препарат был клинически эффективным.

Заключение

Изученные соединения, по отношению к репликации вируса SARS-CV, требуют дальнейшего анализа, основанного на их строении, реакционной способности их функциональных групп в отношении окислителей, а также их биохимических показателей (действие, в первую очередь, на активные центры ферментов, затем на белковые мембраны).

Будущий поиск соединений (предпочтительно натурального происхождения), представляющих терапевтический интерес против SARS-CoV, будет значительно облегчен путем установления роста SARS-CoV в клетках человека.

Список литературы:

1. Mukhamadiyev B.T. et al. The kinetics of supercritical CO_2 – extraction glycyrrhizic acid from licorice roots // Butlerov communications. - 2016. - V.48.
2. Mukhamadiyev B.T. et al. Production of extracts from vegetable raw materials by carbon dioxide. // Food science and Technology. - 2020. - V.14, №1. – P. 54-64.
3. Mukhamadiyev B.T. et al. Supercritical CO_2 – extraction resveratrol's from mulberry leaves // Butlerov communications. - 2017. - V.49.
4. Cunat J. et al. Glycyrrhizin, an active component of licorice roots and replication of SARS-associated coronavirus // The LANCET. 2003. - V.361. – No.14. - P. 2045.
5. Tioen M. et al. Extraction of Glycyrrhizic acid and Glabridin from Licorice. // S.Sut.Mol. Sci. -2008. – No 9. – P. 571.
6. Grance I.M. et al. Interferon, ribavirin, 6-azauridine and glycyrrhizine: antiviral compounds active against pathogenic flavoviruses // Antiviral Res. – 2013. Vol.98. – P. 82.
7. Mukhammadiev B.T., Berdieva Z.M. The modeling of optimization of supercritical CO_2 extraction of resveratrol from berries of mulberry // Academia: And international multidisciplinary research journal. - 2021. - No3.-P. 1194-1201.
8. Атоев Э.Х. Гетероциклические оксазо- соединения как аналитические реагенты // Universum: химия и биология. Электр.научн.журнал. -2021. - Вып 3 (81) Часть 2. – С. 4-6.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**СИНТЕЗ КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ (II) НА ОСНОВЕ БЕНЗОИЛГИДРАЗОНМЕТИЛОВОГО ЭФИРА 4-ФЕНИЛ-2,4-ДИОКСОБУТАНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕГО ИССЛЕДОВАНИЕ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫМ МЕТОДОМ****Умаров Бако Бафоевич***д-р хим. наук, профессор,
Бухарский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Бухара***Севинчова Дилобар Нейматовна***преподаватель,
Бухарский государственный медицинский институт,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: dsevinchova@mail.ru***Абдиев Бекзод Шукруллаевич***магистрант,
Бухарский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Бухара***Рамазонов Санжар Халимович***магистрант,
Бухарский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Бухара***SYNTHESIS OF NICKEL (II) COMPLEX AND ITS X-RAY DIFFRACTION METHODS BASED ON BENZOYLHYDRAZONE METHYL ETHER 4-PHENYL-2,4-DIOXOBUTANIC ACID****Bako Umarov***Doctor of Chemistry,
Professor of Bukhara State University
Uzbekistan, Bukhara***Dilobar Sevinchova***Teacher,
Bukhara state medical institute,
Uzbekistan, Bukhara***Bekzod Abdiyev***Master of Bukhara State University,
Uzbekistan, Bukhara***Sanjar Ramazonov***Master of Bukhara State University,
Uzbekistan, Bukhara***АННОТАЦИЯ**

Синтезирован комплекс $NiL \cdot NH_3$ на основе бензоилгидразона метилового эфира 4-фенил-2,4-диоксобутановой кислоты. Строение комплекса установлено методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

ABSTRACT

Synthesized complex $NiL \cdot NH_3$ on based of the benzoylhydrazine of the methyl ester 4-phenyl-2,4-dioxobutane acid. The structure of the complex is established by IR- and X-ray diffraction methods.

Ключевые слова: темплатный синтез, бензоилгидразон, метиловый эфир, кристаллическая структура.
Keywords: template synthesis, benzoylhydrazone, methyl ester, crystalline structure.

β -Дикарбонильные соединения с их классическим кето-енольным равновесием являются признанными лидерами среди таутомерных систем. В последние годы внимание ученых было сосредоточено на выяснение условий появления транс-енольной формы, на внутривалентном еноль-енольном равновесии, на проблемах аллотропии О-ацильных производных енольных форм β -дикарбонильных соединений [1–4]. В продолжении этих работ для дальнейшего выявления факторов, определяющих положение указанного кольчато-цепного равновесия, нами были изучены продукты конденсации 4-фенил-2,4-диоксобутановой кислоты с гидразидом бензойной кислоты [5–7].

Полученные кристаллы изучали ИК спектроскопией и методом РСА. Анализ ИК-спектра (Рис.1) полученного комплексного соединения $\text{NiL} \cdot \text{NH}_3$, с координированной молекулой NH_3 в четвертом положении центрального иона $\text{Ni}(\text{II})$ показывает следующее: полосы поглощения при 3390, 3335, 3255 и 3170 cm^{-1} обусловлены ν_3 и ν_{as} валентными колебаниями координированной молекулы аммиака [9, 10].

Следует отметить, что в спектре комплекса полосы поглощения около 1590, 1540, 1368 cm^{-1} обу-

словлены валентными и валентно-деформационными колебаниями альтернированных связей в пяти- и шестичленных металлоциклах. Хорошо известно, что диамагнетизм комплексов никеля(II) указывает на их плоско-квадратное строение. Этот вывод подтверждается и данными РСА обсуждаемого комплекса, для чего нами выращены монокристаллы комплекса $\text{NiL} \cdot \text{NH}_3$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4\text{Ni}$) и предпринято рентгеноструктурное исследование [11, 12].

Рисунок 1. ИК спектр комплексного соединения никель(II) $\text{NiL} \cdot \text{NH}_3$.

Рентгеноструктурное исследование проведено на автоматическом дифрактометре Xcalibur ($\text{Cu K}\alpha$ -излучение. $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$. Графитовый монохроматор, ω -сканирование. $2\theta_{\text{max}} = 76.2^\circ$). Структура комплекса $\text{NiL} \cdot \text{NH}_3$ расшифрована прямым методом [13, 14]. При расшифровке и уточнении (МНК в анизотропном

приближении до $R = 0.054$ и $R_w = 0.1372$) использованы 3776 независимых отражений с $F^2 > 2\sigma$. Кристаллы состава $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{NiO}_4$ моноклинные с параметрами элементарной ячейки: $a = 8.9284(19)$, $b = 15.282(2)$, $c = 15.282(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 100.751(18)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1873.0(6) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{выч.}} = 1.481 \text{ г/см}^3$, $Z = 4$, пр.гр. $P2_1/c$.

Молекула комплексного соединения имеет молекулярное строение, где тридентатный остаток лиганда находится в дважды депротонированной линейной форме и образует вокруг атома никеля пяти- и шестичленные металлоциклы (Рис.2). Координационное окружение иона никеля(II) достраивается до практического плоского квадрата за счет координации дополнительной молекулы аммиака. Длина связей Ni–O кристалла $\text{NiL} \cdot \text{NH}_3$ (табл. 1) близки к аналогичным длинам связей в плоско-квадратных комплексах никеля (II) с координационной сферой

$\text{Ni}[\text{N}_2, \text{O}_2]$ [9, 10]. Расстояние Ni–N(1) 1,823(16) Å лиганда значительно короче, чем Ni–N (пиридин) 1,910(12) Å и найденных в других аналогичных комплексах [9, 10]. Фенильное кольцо β-дикетонного фрагмента находится в одной плоскости с шестичленным металлоциклом. Пяти- и шестичленные металлоциклы почти копланарны, анализ длин связей в лигандном остатке кристалла $\text{NiL} \cdot \text{NH}_3$ и распределение указывает на их заметное альтернирование (табл. 1).

Рисунок 2. Молекулярная структура:
(а) и упаковки молекул (б) $\text{NiL} \cdot \text{NH}_3$.

Длины связей O(3)–C(1), N(1)–C(3), N(2)–C(12) и C(4)–C(5) составляют 1,224(18), 1,282(19), 1,33(2) и 1,35(2) Å, соответственно и эти связи преимущественно двойные, а длина связи C(1)–C(3) 1,57(3) Å свидетельствует о том, что она является одинарной, связи C(3)–C(4) 1,43(2), C(5)–C(6) 1,45(2) и C(12)–C(13) 1,47 Å в металлоциклах под влиянием двух фенильных колец короче одинарных и немного длиннее двойных связей, так как участвуют в сопряжении между псевдоароматическими пяти- и шестичленными металлоциклами и единичными π-орбиталями

фенильных колец, обуславливающих хелатный эффект. Атом никеля незначительно отклоняется (0,0229 Å) от средней плоскости проведенной через координированные атомы O(1), O(2), N(1) и N(3). Сложно-эфирный фрагмент β-дикетонной части тридентатного лигандного остатка в молекуле комплекса развернут относительно плоскости металлоцикла на 90° , что снимает стерическую напряженность.

Таблица 1.

Длины связей и валентные углы в структуре комплекса $\text{NiL} \cdot \text{NH}_3$

Связь	d, Å	Связь	d, Å
Ni–O(1)	1,799(12)	C(4)–C(5)	1,45(2)
Ni–O(2)	1,811(12)	C(9)–C(10)	1,36(2)
Ni–N(1)	1,823(16)	C(8)–C(9)	1,37(3)
Ni–N(3)	1,910(12)	C(5)–C(10)	1,34(2)
O(3)–C(17)	1,224(18)	C(5)–C(6)	1,36(2)
O(4)–C(17)	1,28(2)	C(7)–C(8)	1,37(3)
O(4)–C(18)	1,614(19)	C(6)–C(7)	1,40(2)
O(1)–C(4)	1,324(18)	C(1)–C(11)	1,47(2)
O(2)–C(1)	1,30(2)	C(11)–C(12)	1,37(2)
N(1)–C(2)	1,282(19)	C(12)–C(13)	1,40(2)
N(2)–C(1)	1,33(2)	C(11)–C(16)	1,41(3)
N(1)–N(2)	1,422(18)	C(13)–C(14)	1,38(3)
C(2)–C(17)	1,57(3)	C(14)–C(15)	1,35(3)
C(2)–C(3)	1,43(2)	C(15)–C(16)	1,37(2)

Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(1)-Ni-O(2)	178,5	O(1)-C(4)-C(3)	122(2)
O(1)-Ni-N(1)	94,7(7)	O(1)-C(4)-C(5)	116,4(19)
O(1)-Ni-N(3)	88,4(5)	O(3)-C(17)-C(2)	115(2)
O(2)-Ni-N(1)	84,9(6)	O(4)-C(17)-C(2)	115,6(16)
O(2)-Ni-N(3)	92,0(5)	O(2)-C(1)-C(11)	118(2)
N(2)-N(1)-Ni	113,6(11)	C(17)-O(4)-C(18)	124,4(17)
N(1)-Ni-N(3)	176,6(7)	N(1)-C(2)-C(3)	119(2)
C(2)-N(1)-Ni	130,2(17)	N(2)-C(1)-C(11)	120(2)
C(4)-O(1)-Ni	127,7(13)	N(1)-C(2)-C(17)	117(2)
C(1)-O(2)-Ni	112,3(13)	C(4)-C(5)-C(10)	124(2)
O(3)-C(17)-O(4)	129(2)	C(5)-C(10)-C(9)	123(2)
O(2)-C(1)-N(2)	120,7(18)	C(8)-C(9)-C(10)	121(2)
C(2)-N(1)-N(2)	116(2)	C(5)-C(6)-C(7)	119(2)
C(1)-N(2)-N(1)	108,1(16)	C(7)-C(8)-C(9)	116(3)
C(3)-C(2)-C(17)	124,2(18)	C(4)-C(5)-C(6)	118(2)
C(3)-C(4)-C(5)	122(2)	C(6)-C(7)-C(8)	122(3)
C(2)-C(3)-C(4)	127(2)	C(11)-C(12)-C(13)	121(2)
C(6)-C(5)-C(10)	118(2)	C(12)-C(13)-C(14)	120(3)
C(1)-C(11)-C(12)	119(2)	C(13)-C(14)-C(15)	119(3)
C(12)-C(11)-C(16)	119(2)	C(11)-C(16)-C(15)	118(2)
C(1)-C(11)-C(16)	122(2)	C(14)-C(15)-C(16)	124(3)

Из других особенностей комплекса следует отметить некоторые различия во взаимной ориентации C(1)–O(2) и C(4)–O(1) связей в кристалле молекулы. Торсионные углы C(1)–O(2)–Ni–N(3) и C(4)–O(1)–Ni–N(3) равны $-173(1)^\circ$ и $177(1)^\circ$, то есть эти фрагменты несколько отклонены друг от друга. По-видимому, это является следствием участия атомов водорода аммиака в образовании BMBC N(3)–H $\cdots$ O(2) $\ddot{i}$ ($-x+1, -y+2, -z+1$); BMBC N(3)–H $\cdots$ O(2) $\ddot{i}$

BMBC N(3)–H $\cdots$ O(2) $\ddot{i}$ ($-x+1, -y+2, -z+1$); 0,89 и H $\cdots$ O(2) $\ddot{i}$ 2,07 Å], валентный угол N(3)–H $\cdots$ O(2) $\ddot{i}$ равен $169,5^\circ$ и MMBC N(3)–H $\cdots$ O(2) $\ddot{ii}$ ($x, -y+3/2, z+1/2$); [расстояние N(3)–H 0,89 и H $\cdots$ O(2) $\ddot{ii}$ 2,20 Å], валентный угол N(3)–H $\cdots$ O(2) $\ddot{ii}$ равен 152°] (табл. 2). Эта водородная связь приводит к образованию центросимметричных H-связанных димеров. Основные геометрические параметры в NiL·NH₃ хорошо согласуются с литературными данными для близкородственных комплексных соединений [13, 14–17].

Таблица 2.

Отклонение атомов от «средних» плоскостей структуры NiL·NH₃

Атом и его отклонение, Å								
Ni	O(1)	C(2)	C(3)	C(4)	N(1)	N(2)*	N(3)*	
-0,011	0,0114	0,0041	-0,008	-0,001	-0,005	-0,033	-0,082	
Ni	O(2)	C(1)	N(1)	N(2)	O(1)	C(2)	C(3)	C(4)
-0,005	0,0327	0,0476	0,0241	0,0008	0,0001	-0,018	-0,009	0,0144
Ni	O(2)	C(1)	N(1)	N(2)	O(1)*	C(2)*	N(3)*	
-0,023	0,0361	-0,035	0,0138	0,0078	-0,039	-0,001	-0,112	
C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	C(4)*		
-0,006	0,007	-0,035	-0,001	0,0082	-0,002	-0,005		
C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	C(15)	C(16)	C(1)*		
0,0253	-0,015	-0,009	-0,022	-0,012	-0,012	-0,072		
C(2)	C(17)	O(3)	O(4)	C(18)				
0,0104	-0,039	0,0148	-0,014	-0,031				

* – Атомы, не включенные в расчет данной плоскости.

Таким образом, синтезирован и исследован методами ИК спектроскопии и рентгено-структурного

анализа комплекс NiL·NH₃, что позволило доказать его строение.

Список литературы:

1. Шокова Э.А., Ким Дж.К., Ковалев В.В., 1,3-Дикетоны. Синтез и Свойства // Журн. Орг. Хим.- 2015.- Т. 51.- № 6.- С. 773-847.
2. Якимович С.И., Николаев В.Н. Таутомерия в ряду бензоилгидразонов метиловых эфиров 4-арил-2,4-диоксогексановых кислот // Журн. Орг. Хим.- 1981.- Т. 17.- № 2.- С. 284-291.
3. Tursunov M.A., Umarov B.B., Avezov K.G. Synthesis and Crystal Structure of Nickel(II) and Zinc(II) Complexes with Benzoylacetic Aldehyde Derivatives. Moscow University Chemistry Bulletin, 2019, Vol. 74, No. 3, pp. 138–142.
4. Пакальнис В.А., Зерова И.В., Якимович С.И., Ершов А.В., Лагода И.В. Гетероциклы на основе ароилуксусных альдегидов и S,N-содержащих гидразидов // Журн. Орг. Хим.- 2009.- Т. 45.- № 2.- С. 295-300.
5. Кереселидзе Д.А., Заркуа Т.Ш., Кикалишвили Т.Д., Чургулия Э.Д., Макаридзе М.С. Некоторые новые представления о механизме таутомерных превращений // Успехи химии.- М.: 2002.- Т. 71.- № 12.- С. 1120-1131.
6. Турсунов М.А. Комплексы некоторых 3d-металлов на основе производных кетоальдегидов и кетоэфиров, их строение и свойства. Дис... PhD по специальности 02.00.01. – Неорганическая химия. – Бухара. –БухГУ. – 2019. – 120 с.
7. Tursunov M.A., Avezov K.G., Umarov B.B. Nickel (II) and Zinc (II) Complexes with Benzoylacetaldehyde Derivatives // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2019. – Т. 45. – №. 7. – С. 484-488.
8. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Минин В.В., Аvezov К.Г. Теоретические аспекты слабых обменных взаимодействий в спектрах ЭПР гомобиядерных комплексов меди(II) // Узб. хим. журнал.- 2017.- № 4.- С 8-14.
9. Парпиев Н.А., Умаров Б.Б. Аvezov К.Г. Перфторалкилли β-дикетон ҳосилалари ва комплекс бирикмалари.- Тошкент.- “DIZAYN-PRESS” МЧЖ нашриёти.- 2013.- 340 б.
10. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Бахронова Д.А. Темплатный синтез комплекса никеля(II) на основе бензоилгидразона метилового эфира 4-фенил-2,4-диоксобутановой кислоты // Международная конференция «Современные инновации: Химия и химическая технология ацетиленовых соединений. Нефтехимия. Катализ» Посвящается 100-летию Национального университета Узбекистана и 80-летию со дня рождения профессора Т.С. Сирлибаева.- 14-17 ноября 2018.- Ташкент.- С. 305-306.
11. Umarov B.B., Tursunov M.A., Minin V.V. Kompleksy s proizvodnymi ketoal'degidov i ketoefirov. Complexes with Derivatives of Ketoaldehydes and Ketoesters), Tashkent. Nishon noshir. 2016. -350 p.
12. Шокова Э.А., Ковалев В.В. Кетоэфиры и кетокислоты ряда адамантана: синтез и строение // Успехи химии.- 2011. Т.80.- № 10.- С. 971-995.
13. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Аvezov К.Г., Якимович С.И., Абдурахманов С.Ф., Севинчов Н.Г. Парпиев Н.А. Синтез и стереохимия ацилгидразонов кетоэфиров // Наука и технология. Т. 1. Тр. Международного симпозиума по фундаментальным и прикладным проблемам науки.- Глава 8.- М.: РАН.- 2012.- С. 158-178.
14. Турсунов М.А., Умаров Б.Б. Таутомерия в ряду ацилгидразонов этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановых кислот // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.- 2018.- № 3.- (45).- С. 45-48.
15. Умаров Б.Б. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с бис-5-оксипиразолинами.- Дис. ... докт. хим. наук.- Ташкент.- ИУ АН РУз.- 1996.- 351 с.
16. Турсунов М.А., Умаров Б.Б. Таутомерия в ряду ацилгидразонов этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановых кислот // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.- 2018.- №3 (45).- С. 45-48.
17. Umarov B.B., Avezov K.G., Tursunov M.A., Sevinchov N.G., Parpiev N.A., Aleksandrov G.G. Synthesis and crystal structure of nickel (II) complex based on 2-trifluoroacetyl cycloalkanone benzoylhydrazones. Russian Journal of Coordination Chemistry. 2014.- 7 (40).- С. 473-476.

НЕФТЕХИМИЯ

АНАЛИЗ ПРОИЗВОДСТВА ПРОПАН-БУТАНОВОЙ СМЕСИ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА
И ВОЗМОЖНОСТЬ СИНТЕЗА ОЛЕФИНОВ**Курбонов Абдужамил Абдуллаевич**

канд. тех. наук, доцент
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: abduzhamil.kurbanov@ent-en.com

Шапатов Феруз Утаганович

ст. преподаватель.
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: fshapatov@gmail.com

Бобоев Дилшод Сайфулло угли

магистр
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Тохинова Зилолахон Бахтиёр кизи

магистр
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

ANALYSIS OF THE PRODUCTION OF PROPANE-BUTANE MIXTURE FROM NATURAL GAS
AND THE POSSIBILITY OF OLEFIN SYNTHESIS**Abduzhamil Kurbonov**

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor
of the Tashkent Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Feruz Shapatov

Senior lecturer,
Tashkent Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Boboev Dilshod Sayfullo ugli

Master of the Tashkent Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Tokhirova Zilolakhon Bakhtiyor kizi

Master of the Tashkent Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Проведен анализ производства пропан-бутановой смеси на предприятиях Республики Узбекистан, указаны пути увеличения их производства и рассмотрены возможности использования пропана и бутана для производства низших олефинов и других продуктов, рекомендованы наиболее экономичные технологии переработки пропан-бутановой смеси.

ABSTRACT

The analysis of the production of propane-butane mixture at the enterprises of the Republic of Uzbekistan is carried out, the ways of increasing their production are indicated and the possibilities of using propane and butane for the production of lower olefins and other products are considered, the most economical technologies for processing propane-butane mixture are recommended.

Ключевые слова: пропан, бутан, пропан-бутановая смесь, этилен, пропилен, полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид.

Keywords: propane, butane, propane-butane mixture, ethylene, propylene, polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride.

Развитие нефтегазой и химической отрасли в Республике Узбекистан направлено на увеличение глубины переработки природного газа, производства продуктов газохимии, повышению степени извлечения ценных компонентов из природного газа и расширению номенклатуры производства продуктов, путем реализации новых современных проектов, направленных на обеспечение потребностей внутри республики и выработки экспортоориентированной продукции с высокой добавленной стоимостью.

Перспективным направлением является увеличение производства низших олефинов (этилена и пропилена), которые являются важнейшим сырьем нефтегазохимии и используются, в основном, для производства полиэтилена, полипропилена и другой полимерной продукции. Основными источниками сырья для получения низших олефинов являются

нафта, бензиновая фракция, компоненты природного газа, в том числе метан, этан, пропан, бутан и газовый конденсат [1-3].

Одним из наиболее подходящим сырьем для производства является пропан и бутан в отдельности или пропан-бутановая смесь (ПБС). В республике пропан-бутановая смесь производится на установках производства пропан-бутановой смеси (УППБС) из природного газа, а также на газохимических комплексах при разделении природного газа на компоненты, установках стабилизации конденсата и установках газодифракционирования [4,5].

В 1997 году на предприятии ООО «Шуртаннефтегаз» введена в опытно-промышленную эксплуатацию первая установка получения пропан-бутановой смеси с турбодетандерным агрегатом. Разработчик технологии – ОАО «ЛенНИИХиммаш» (Санкт-Петербург).

На рис.1 приведена технологическая схема УППБС-3.

F1₁, F1₂, F2₁, F2₂, F3₁, F3₂ – фильтры природного газа; T1, T2, T3, T4 – теплообменники; S1 – входной сепаратор; S2 – выходной сепаратор; C1 – стабилизационная колонна; C2 – колонна ПБС; E1 – дренажная емкость; AC1, AC2, AC3 – воздушные холодильники; P1 – насос; EC – компрессор; E2 – емкость пароконденсата; ДКС – дожимная компрессорная станция.

Рисунок 1. Технологическая схема УППБС мощностью 3 млрд.м³/год

Проектная мощность установки составляет 3 млрд.м³ в год по природному газу, 60 тыс. тонн в год по пропан-бутановой смеси и 20 тыс. тонн по газовому конденсату. Исходным сырьем для УППБС является очищенный от сернистых соединений и глубоко осушенный природный газ после цеолитовых блоков. На установке природный газ с давлением 48-50 бар и температурой 40 °С проходит через фильтры для улавливания пыли цеолита, в теплообменниках предварительно охлаждается обратным холодным потоком природного газа после турбодетандерного агрегата и поступает на турбодетандер, где давление природного газа снижается до 30-32 бар и за счет энтропийного расширения газа охлаждается до температуры -70°С. Далее газ компримируется на ДКС до давления 46-48 бар и направляется к потребителям, а уловленная жидкость после теплообменников в сепараторе S1 и после турбодетандера в сепараторе S2 объединяются и поступают в стабилизационную колонну С1, где легкие фракции отгоняются и с верха колонны поступает на вход теплообменника Т2, а стабильная жидкость, состоящая из ПБС и газового конденсата, поступает в колонну С2. В колонне С2 разделяются ПБС и газовый конденсат, которые после охлаждения направляется в товарный парк.

Исходя из положительного опыта эксплуатации головной УППБС и в целях увеличения производства ПБС в период 2007-2012 г.г. на ООО «Шуртаннефтегаз» введены в эксплуатацию ещё четыре аналогичные УППБС, и на Мубарекском ГПЗ в 2014-2015 гг. введены в эксплуатацию три установки глубокой осушки и извлечения пропан-бутановой смеси мощностью 80 тыс. тонн в год из 4 млрд. куб. м в год каждый. В настоящее время ведутся работы по строительству четвертой установки на Мубарекском ГПЗ. Таким образом, на газоперерабатывающих заводах производится более чем 600 тыс. тонн в год ПБС. Накопленный опыт эксплуатации позволил усовершенствовать технологическую схему УППБС.

Например, в некоторых установках была дополнительно установлена ещё одна колонна для раздельного получения пропана и бутана. Производимое в республике ПБС, в основном, используются в качестве автомобильного топлива и частично экспортируется.

Дальнейшее увеличение глубины извлечения ценных компонентов связано с развитием газохимии как потребителя фракций легких углеводородов. Это в Республике воплотилось с вводом в 2001 году в эксплуатацию Шуртанского газохимического комплекса (ШГХК).

На Шуртанском газохимическом комплексе впервые применена криогенная технология переработки природного газа, обеспечивающая разделение этана, пропана, бутана и газового конденсата. На базе выделяемого этана отлажено производство полиэтилена. На комплексе будет производиться порядка 137 тыс.т ПБС, 130 тыс.т легкого газового конденсата и 125 тыс.т полиэтилена.

Получение этилена производится по технологии ABB LUMMUS GLOBAL (США), получение линейного полиэтилена низкой плотности – по технологии NOVLCOR (Канада). Полимеризация осуществляется по технологии Sclairtech (этилен+бутен-1 в циклогексановом растворе) в присутствии катализаторов, содержащих тетрачлоридтитан.

Следующий этап развития газохимии связан с вводом в эксплуатацию Устьюртского ГХК, где выделенные из природного газа все компоненты вместе с газовым конденсатом из установок подготовки газа на месторождениях подвергаются высокотемпературному пиролизу и производится полиэтилен и полипропилен. При этом из 4,5 млрд. м³ в год природного газа и 160 тыс. тонн нестабильного газового конденсата производится 3,5 млрд. м³ в год товарного газа, 400 тыс. тонн полиэтилена, 100 тыс. тонн полипропилена и около 50 тыс. тонн пиролизного масла. Технологическая схема Устьюртского газохимического комплекса приведена на рис.2.

Рисунок 2. Технологическая схема Устьюртского газохимического комплекса

Еще одним перспективным направлением использования ПБС и производства продукции с высокой добавленной стоимостью является переработка ПБС на пропан-пропиленовые и бутан-бутиленовые фракции. Эти продукты могут служить сырьем для получения новых продуктов: полиэтилена, полипропилена, полиуретана, бутандиола и т.п.

Пиролиз ПБС проводится при температурах 750-850°C. Отдельное производство пропана и бутана позволяет более эффективно управлять процессом пиролиза и повысить степень конверсии ПБС на олефины [6-8].

В работах [9,10] проведены исследования по применению ПБС. При добавлении к метану высших углеводородов этана и пропана значительно увеличивается производительность по этилену. Увеличение производительности по этилену от вводимых в систему углеводородов C2-C3 не пропорционален их концентрации, а значительно больше. Например, использование метан – этан – пропановой смеси с концентрацией высших углеводородов 3,6 об. % при одинаковых условиях увеличивает производительность по этилену на порядок по сравнению с чистым метаном. Использование в качестве

углеводородного сырья пропан – бутановой смеси (пропан – 70 мол. %, остальное бутаны) позволяет достичь значительно большего выхода олефинов при использовании массивного катализатора 6 мол. % $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{MnOx}$.

В компании Corea PTG co.Ltd.(Южная Корея) существует технология получения бутандиола из н-бутана с получением малеинового ангидрида. 40000 тонн бутандиола можно получить, используя 2700 т метанола и 58000 тонн н-бутана, который можно выделить из сжиженного углеводородного газа.

Имеются технологии производства бутандиола также из пропана (пиролиз). В настоящее время проводится проработка вопроса с пропаном (пиролиз) для производства бутандиола. Здесь может сыграть роль ацетиленовая схема.

В целом полагают, что производство бутандиола обеспечено сырьевой базой.

Применение перспективных технологий позволяет организовать новых производств на базе ПБС и увеличение выпуска полимерных продуктов, указанных в перспективных планах развития отрасли в республике [11].

Список литературы.

1. Chen J.O., Vora B.V., Pujado P.R., Gronvold E., Fuglerud T., Kvisle S. Most recent developments in ethylene and propylene production from natural gas using the UOP/Hydro MTO process. 7 th Natural gas conversion Symposium, Dailan, China, June 6-10, 2004, abs. 1-01-071.
2. Hertog C., Scholz J. MTO – Methanol to olefins. <http://www.cvt.uni-karlsruhe.de/download/mto.pdf>
3. Thinnies B. «On-purpose» propylene production. Hydrocarbon Processing, March, 2010, p. 19
4. Мажитов Ш.Х., Курбонов А.А., Вагапов Э.Х., Досумова Э.Я. Состояние и перспективы углубленной переработки газа с применением холодильных процессов // Сб. трудов республиканской научно-технической конференции «Искусственный холод. Проблемы и перспектива». Ташкент, 2002, с. 47-51.
5. Mazhitov Sh., Kurbonov A.A. Vagapov I., Hudoyberdiev Zh. Improvement of Technology of Valuable Gas Components Splitting by Use of Cooling Process. 21st IIR International Congress of Refrigeration, Washington D.C., USA, August 17-22, 2003, ICR0474.
6. Яруллин Р.С. Газохимия - будущее России. Доклад на X – Московской международном химическом саммите, М., 7-8 октября 2014 г.
7. Свейти Т. Тенденции в развитии нефтеперерабатывающей промышленности мира: состояние и перспективы. // Нефтегазовые технологии, 2006. - № 1. - С. 59.
8. Simchenko V.P., Shcherbakov P.M., Vedenev V.I., Arutyunov V.S. Oxidation of natural gas to methanol in a cyclic mode // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2001. – V. 35. – № 2. – P. 209–211.
9. Галанов С.И., Сидорова О.И., Литвак Е.А., Косырева К.А. Марганецсодержащие катализаторы переработки попутных нефтяных газов.// Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 124 – 128.
10. Хасанов Р.Г., Муртазин Ф.З., Ахметов С.А., Жирнов Б.С. Термоконтактный пиролиз пропана и бутана // Башкирский химический журнал. – 2009. – том 16. – С. 51 – 54.
11. Постановление Президента Республики Узбекистан №ПП-4295 от 03.04.2019 г. «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности».

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДИЭТАНОЛАМИНА

Суюнов Жаббор Рўзиевич

докторант,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: jabbor.suyunov@bk.ru

Тураев Хайит Худайназарович

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

Касимов Шерзод Абдузаирович

д-р философии (PhD) по химическим наукам, доцент,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: sh_kasimov@rambler.ru

Джалилов Абдулахат Турапович

академик АН РУз, директор
Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии»,
Республика Узбекистан, Ташкентская обл., Зангиотинский р-н, п/о Ибрат.
E-mail: gup_tniixt@mail.ru

SYNTHESIS OF SORBENTS BASED ON DIETHANOLAMINE

Jabbor Suyunov

Doctoral student,
Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Hayit Turaev

Doctor of chemical sciences, professor,
Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Sherzod Kasimov

Doctor of Philosophy (PhD), Associate Professor,
Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Abdulahat Jalilov

Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Director
of the Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent Region, Zangiotinsky District, Ibraht

АННОТАЦИЯ

В данной работе исследуется процесс синтеза сорбента на основе формальдегида, тиомочевина и цинк(II)О,О ди-(2-аминоэтил) комплекса. Определены оптимальные условия синтеза сорбентов и проведены исследования влияния мольных соотношений исходных реагентов на состав и физико-химические свойства сорбента. Исследованы температурно-зависимые свойства, удельные объемы, значения статической обменной емкости синтезированного сорбента и предложен механизм реакции образования сорбента по результатам ТГА, ДТА, ИК-спектроскопии и химического анализа.

ABSTRACT

In this work, we study the synthesis of a sorbent based on formaldehyde, thiourea and zinc (II) O, O di- (2-aminoethyl) complex. The optimal conditions for the synthesis of sorbents have been determined and studies have been carried out on the influence of the molar ratios of the initial reagents on the composition and physicochemical properties of the sorbent. The temperature-dependent properties, specific volumes, values of the static exchange capacity of the synthesized sorbent were investigated, and a mechanism for the reaction of sorbent formation was proposed based on the results of TGA, DTA, IR spectroscopy, and chemical analysis.

Ключевые слова: формальдегид, тиомочевина, комплекс Zn(II)O, O ди-(2-аминоэтил), диэтаноламин, соли Zn (II), полимеризация, статическая обменная емкость.

Keywords: formaldehyde, thiourea, Zn (II) O complex, O di- (2-aminoethyl), diethanolamine, Zn (II) salts, polymerization, static exchange capacity.

Введение. Дитиофосфаты обладают свойством образовывать комплексные соединения со многими металлами из-за высокого содержания серы и фосфора, которые имеют тенденцию образовывать комплексы [1]. В данной работе группа авторов предложила метод синтеза ионообразующих комплексов, содержащих азот и фосфор [2]. Сополимеры хлорметилстирола и дивинилбензола, обогащенные амином диэтаноломином или диметаноламином, фосфорилировали хлоридом фосфора (V) при 20-25°C в течение 24 часов для синтеза комплексобразующего ионита [3]. В данной статье представлено производство и исследование сорбентов на основе пропитанных тиофосфорных кислот. В этом случае в качестве полимерной матрицы использовались зерна сополимера стирола с дивинилбензолом [4]. Изучены сорбционные свойства полученных сорбентов по отношению к ионам Cu^{2+} [5]. Установлено, что емкость сорбента, полученного введением тиофосфорных кислот в полимерную матрицу, в 2,5 раза больше, чем у исходного полимера [6]. В статье

представлен метод обнаружения малых количеств металлов в природных и сточных водах [7]. В данной работе исследуется метод выделения комплексов ионов Cu(II) , Zn(II) , Cd(II) и Pb(II) с иминодиуксусной кислотой и двухатомными кислотами этилендиамина из водных растворов с использованием хитозана [8].

Экспериментальная часть. Синтез O, O ди-(2-аминоэтил) эфира. 10,5 г (0,05 моль) раствора диэтанолamina налили в плоскодонную колбу, нагревали с помощью электрической плиты, и медленно добавляли 4,44 г (0,02 моль) порошкообразного сульфида фосфора (V). Во время реакции выделяется газообразный сероводород. Смесь нагревали до 40-50°C до завершения выделения газа. Полученный O, O ди-(2-аминоэтил) эфир нейтрализовали 5% -ным раствором серной кислоты. Смесь фильтровали на воронке Бюхнера и сушили в сушильном шкафу при 50-60 °C в течение 12 часов. Масса полученного продукта составила 6,85 грамма. Выход продукта - 86%. Механизм реакции:

Синтез Zn (II) O, O ди-(2-аминоэтил) комплекса. К 7 г (0,05 моль) полученному O, O ди-(2-аминоэтил) эфиру добавляли 8 г (0,05 моль) раствора соли ZnSO_4 . В результате получили белое комплексное соединение $\text{Zn(II)O, O-ди-(2-аминоэтил)}$ и

нейтрализовали его дистиллированной водой. Полученный осадок отфильтровывали и сушили в сушильном шкафу при 50-60°C в течение 24 ч. Масса продукта составила 7,1 г, выход реакции 84,0%. Механизм реакции:

Синтез сорбента на основе комплексного соединения $Zn(II)O,O$ -ди-(2-аминоэтил). 7 г комплекса $Zn(II)O,O$ -ди-(2-аминоэтил) поместили в плоскодонную колбу снабженную обратным холодильником, механической мешалкой и термометром. Затем в нее медленно каплями добавляли 17 г смеси формальдегида и тиомочевины. Смесь непрерывно перемешивали и нагревали при 80–90°C в течение 5–5,5 ч. В конце реакции образуется твердое белое смолянистое вещество. Полученное вещество поместили в

фарфоровую посуду и сушили при температуре 50–60°C в течение 24 часов. Для удаления вторичных продуктов высушенное вещество измельчали и промывали сперва 5% -ным раствором H_2SO_4 , затем дистиллированной водой и вновь сушили при комнатной температуре. В результате получили твердый сорбент белого цвета. Масса высушенного сорбента составила 13,1 г, выход реакции - 82%. Уравнение реакции:

В ходе исследований было изучено влияние молярных соотношений исходных материалов на со-

став и физико-химические свойства сорбента, синтезированного на основе реакций, представленных в ходе исследования.

Таблица 1.

Влияние соотношения первичных компонентов на физико-химические свойства синтезированного полимерного сорбента

Молярное соотношение формальдегида, тиомочевины и $Zn(II)O,O$ -ди (2-аминоэтил) комплекса	Выход реакции, %	Статическая обменная емкость в 0,1 н растворе, мг-экв/г		
		$CoCl_2$	$CuSO_4$	$AgNO_3$
1:1:1	78	3,3	3,5	4,1
1:2:2	77	3,2	3,4	3,7
1:2:1	70	3,0	3,3	3,6
2:2:1	66	2,8	3,1	3,3
2:1:1	85	3,5	3,9	4,9
2:1:2	69	2,9	3,2	3,4

Данные **таблицы 1** показывают, что сорбент, синтезированный при соотношении формальдегида, тиомочевина и комплекса $Zn(II)O$, O -ди-(2-аминоэтил) в соотношении 2:1:1 моль, имеет наибольшую статическую обменную емкость по отношению к ионам металлов.

При синтезе сорбента на основе формальдегида, тиомочевина и комплекса $Zn(II)O$, O -ди-(2-аминоэтил) процесс поликонденсации проводили при 70, 80, 90 и 100°C. Были определены следующие показатели: время реакции, удельный объем сорбента, статическая обменная емкость. (**Таблица 2**)

Таблица 2.

Влияние температуры на процесс поликонденсации при синтезе сорбентов

№	Температура, t, °C	Время реакции, час.	Удельный объем ионита в H^+ форме, растворенного в воде, мл / г	СОЕ в 0,1 н растворе HCl, мг-экв/г
1	70-75	6,5-7	1,8-1,9	3,9-4,1
2	80-85	6-6,5	1,6-1,7	4,2-4,4
3	85-90	5-5,5	1,6-1,65	4,6-4,9
4	90-100	4,5-5	1,4-1,5	4,3-4,6

Данные **табл. 2** показывают, что продолжительность реакции поликонденсации при 70°C составляла 6,5–7 ч, а статическая обменная емкость сорбента – 3,9–4,1 мг-экв/г. Если температуру повысить до 100°C, процесс поликонденсации ускоряется. Видно, что структура сорбента, полученного при данной температуре, намного плотнее, в результате чего подвижность ионных групп в полимерном сорбенте замедляется. Оптимальной температурой процесса поликонденсации выбрана 85–90°C, при продолжительность реакции 5–5,5 часов.

При этой температуре протекание реакции поликонденсации несколько уравнивается, статическая обменная емкость полученного сорбента в растворе 0,1 н. HCl достигает 4,6–4,9 мг-экв / г. т.е. самый высокий показатель из вышеуказанных.

Физико-химический анализ синтезированного полимерного сорбента. Состав и структура полученного полимерного сорбента исследованы на приборе ИК-спектроскопии (IR-Fourier, SHIMADZU, Япония). (**Рисунок 1**).

Рисунок 1. ИК-спектр синтезированного полимерного сорбента

На **рис. 1** показаны колебания группы $O-H$ в области 3369 см^{-1} , в области $3300-3280\text{ см}^{-1}$ находятся колебания группы $C-H$, колебания группы CH_2 расположены в области 2900 см^{-1} , колебания группы $P-O$ в области 2684 см^{-1} , в области $2341-2360\text{ см}^{-1}$ находятся колебания группы $P-N$, колебания группы $C-N$ расположены в области 1525 см^{-1} , колебания группы

$P-S$ расположены в области 1141 см^{-1} , колебания группы $C=S$ находятся в области 1276 см^{-1} , колебания группы $P=S$ расположены в области $713-729\text{ см}^{-1}$, в области 680 см^{-1} наблюдались колебания, соответствующие группе $Zn-S$.

Рисунок 2. Дифференциально-термический анализ сорбента, синтезированного на основе комплекса Zn (II) O,O ди-(2-аминоэтил)

На ДТ анализе синтезированного сорбента наблюдались три эндотермических эффекта при температурах 41, 187, 352°C. Первый эндо-эффект начался при 41°C и длился 2,29 минуты, при этом снижение массы составило 6,1%. Второй эндо-эффект начался при 187°C и длился 17,18 минут, при этом произошло снижение массы на 59,5%. Третий эндо-эффект начинается при 352°C и длится 33,72 минуты, при этом происходит снижение массы на 4,5%.

Заключение. В результате проведенных нами исследований был синтезирован сорбент для сорбции ионов меди, кобальта и серебра. Состав продуктов и функциональных групп синтезированного сорбента определен методами ДТГ, ДТА, ИК-спектроскопии. Описаны влияние температуры на свойства и статическую обменную емкость сорбента и на продолжительность реакции.

Список литературы:

1. Долуда В.Ю., Сульман М.Г., Матвеева В.Г., Лакина Н.В., Сульман Э.М., Синтез Zn/Cu сорбентов очистки синтез-газа от сероводорода Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. Вып. 3 С 61-66
2. Козлов А.П., Зыков И.Ю., Дудинкова Ю.Н., Федорова Н.И., Исмагилов З.Р., Синтез углеродных сорбентов из природноокисленного барзасского угля, импрегнированного гидроксидом калия. Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2017. № 4, С.170-175
3. Пахнута Е.А., Слизов Ю.Г., Синтез и свойства хроматографических сорбентов с привитыми слоями ацетилацетоната никеля. Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 322. № 3 С. 58-61
4. Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Эшкурбонов Ф.Б. Синтез и исследование азот, кислород, фосфорсодержащего сорбента // Научный вестник СамГУ., 2017 г. №1. с. 120-124.
5. Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Касимов Ш.А. Синтез сорбента на основе ди-(2-аминоэтила)-дитифосфата калия и эпихлоргидрина // Universum: химия и биология электронный научный журнал, -Россия, -№9 (39), -сентябрь, -2017.
6. Kasimov Sh.A., Turaev Kh. Kh., Djalilov A.T. Synthesis and research of nitrogen and oxygen containing polycondensation sorbent // Proceedings of the III tashkent International innovation forum, 10-12 may, 2017, V. 2. P.133-139.
7. Бобылев А.Е. Синтез, структура и функциональные свойства композиционных сорбентов «катионит КУ-2х8 – MeS (Me-Cu(II), Zn, Pb)»: дисс... канд. хим. наук. – Екатеринбург, 2016. – 160 с.
8. Ергожин Е.Е. Полиэлектролиты и комплексоны. – Алматы: Print-S, 2010. – 164 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТИОНИТА КУ-2-8

Назирова Зулхайнар Шаропович

ст. преподаватель,

Каршинский государственный университет,

Республика Узбекистан, г. Карши

E-mail: nazirovzsh@mail.ru

RESEARCH OF THE POSSIBILITY OF CATIONIT KU-2-8 REGENERATION

Zulkaynar Nazirov

Senior teacher of Karshi

state university,

Republic of Uzbekistan, Karshi

АННОТАЦИЯ

В данной работе исследована регенерация сильнокислотного катионита КУ-2-8 растворами сильных кислот и поваренной соли. Исследовано влияние концентрации регенерирующего раствора с целью подбора оптимального регенерата способного полного удаления из функциональных групп катионита ионов кальция, магния, железа и марганца. Результаты показали, что для полной регенерации с сильными кислотами достаточно 10%-ного раствора с поваренной солью 5%-ной по содержанию ионов металлов.

ABSTRACT

In this work, we investigated the regeneration of a strongly acidic cation exchanger KU-2 · 8 with solutions of strong acids and sodium chloride. The influence of the concentration of the regenerating solution was investigated in order to select the optimal regenerate capable of completely removing calcium, magnesium, iron and manganese ions from the functional groups of the cation exchanger. The results showed that for complete regeneration with strong acids, a 10% solution is sufficient, with sodium chloride 5% in terms of the content of metal ions.

Ключевые слова: сильнокислотный катионит, регенерация, фильтрат, поваренная соль, сильные кислоты.

Keywords: strongly acidic cation exchanger, regeneration, filtrate, sodium chloride, strong acids.

В настоящее время сильнокислотный катионит КУ-2-8 благодаря своим ценным показателям широко применяется при очистке и обессоливании технических вод на предприятиях. Универсальный рабочий диапазон в интервале pH 1–14 катионита КУ-2-8 позволяет не только очищать воду от загрязнителей до предельной допустимой концентрации, но и утилизировать ценные компоненты, содержащиеся в сточных водах. Катионит можно представлять как фильтр, который после «срока службы» необходимо восстановить к работоспособности с использованием легкодоступных, дешевых регенерирующих реагентов. Изучена возможность использования термальных вод для регенерации отработанного натрий-катионита в производственных целях. Выявлено, что жесткость водопроводной воды после обработки ионита в зависимости от термальной воды снижается от 5,4 исходной до 0,09 мг-экв/л остаточной [10]. Предлагается способ регенерации слабокислотных карбоксильных катионитов с переводом их в H-Na форму путем пропускания через их слой последовательно кислоты в стехиометрическом соотношении до достижения на выходе pH 3,9–4,2 и 1,0–1,5 %-ного раствора хлористого натрия [4].

Предлагается применение инновационного решения для повышения экологической и экономической эффективности регенерации после процесса умягчения воды теплоэнергетических установок, которое обеспечивает интенсификацию производства тепловой энергии [1; 9]. Исследованы процесс регенерации катионообменной смолы КУ-2-8 при очистке сточных вод, содержащих хлориды натрия и цинка [7], а также промышленные стоки с содержанием хлористого натрия 24–25 %-ного и сульфата натрия 1,5–3,0 %-ного [6], которые описаны в технологии регенерации катионита Н-фильтра и методике выполнения технологии процесса регенерации с хлоридом натрия [3]. В работах [8; 2; 11] был подбор оптимальных условий регенерации катионита КУ-2-8 серной кислотой для извлечения ионов тяжелых металлов, таких как медь, кадмий, железо и др.

Целью данной работы является использование катионита КУ-2-8 после регенерации с сильными кислотами и поваренной солью для обессоливания технических вод предприятий.

Для эксперимента был использован катионит КУ-2-8 после насыщения емкости катионита ионами кальция и магния. Содержание ионов кальция и

магния из фильтрата определяли трилометрическим [12], а ионов железа и марганца определяли экстракционно-спектрофотометрическими методами [5]. В качестве регенерирующего раствора использовали водный раствор серной, соляной, азотной кислот и

поваренную соль с концентрацией 5, 10, 20 % соответственно.

Результаты исследования показали, что для полной регенерации с серной кислотой достаточно 10%-ного раствора с азотной кислотой и соляной кислотой достаточно 20%-ного раствора (табл. 1).

Таблица 1.

Результаты регенерации сульфокатионита КУ-2-8 с сильными кислотами

Наименование регенерирующего раствора	Концентрация и объем регенерирующего раствора		Наименование катионов и содержание его в катионите, мг/г				Воспроизводимость регенерации, %
	%	мл	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
H ₂ SO ₄	5	1	2,0	0,1	17,0	2,0	2,0–5,0
	10	1	4,0	0,22	34,0	4,0	
	20	1	4,0	0,22	34,0	4,0	
HNO ₃	5	1	1,5	0,05	9,0	1,0	
	10	1	3,0	0,1	17,0	2,0	
	20	1	4,0	0,2	34,0	4,0	
HCl	5	1	1,5	0,05	8,0	0,8	
	10	1	1,8	0,1	16,0	1,8	
	20	1	3,2	0,2	28,0	3,0	
NaCl	5	10	–	–	34,0	4,0	
	10	10	–	–	17,8	2,0	
	15	10	–	–	34,0	4,0	
	20	10	–	–	34,0	4,0	

Из данной таблицы 1 видно, что для полной регенерации ионов кальция и магния эффективным регенерирующим раствором является поваренная соль с концентрацией 5%-ного раствора. Однако с поваренной солью регенерируются ионы кальция и магния, а ионы железа и марганца не регенерируются.

Таким образом, регенерация промышленного катионита КУ-2-8 с использованием сильных кислот и поваренной соли проста в исполнении, обладает отличной воспроизводимостью и стабильностью, что играет немаловажную роль при регенерации ионитов.

Список литературы:

- Беликова С.Е., Хохрякова Е.А., Резник Я.А. Водоподготовка. – 2007.
- Варламова С.И. Исследование процесса регенерации кадмия из катионита КУ-2-8 // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2005. – № 48 (1). – С. 130–131.
- Гумбатов М.О., Ахмедова А.Г., Кафаров Э.К. Химические реакции, протекающие при обессоливании воды и регенерации ионитов сернокислотных производств // European research: innovation in science, education and technology. – 2018. – Р. 16–18.
- Добрин Б.И., Петров С.В., Бородин А.Б. Способ регенерации слабокислотных карбоксильных катионитов. – 2005.
- Избирательное экстракционное извлечение сурьмы (V) и фотометрическое определение ее с 2-(2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом (ПААФ) непосредственно в органической фазе / Н.Т. Рахматуллаева [и др.]. // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. – 2021. – № 4 (82) / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/11481>.
- Исследование возможности использования промышленных стоков для регенерации натрий катионитовых фильтров в процессе водоподготовки / С.Е. Працкова, А.В. Колесников, А.О. Куваева, О.Ю. Кузнецова // Бутлеровские сообщения. – 2020. – № 61 (2). – С. 139–144.
- Камалов К.О., Ахмаров Ф.И. Регенерация катионита в процессе ионообменной очистки сточных вод // Advanced Science. – 2017. – № 3. – С. 71–77.
- Медведева А.Н., Третьякова Н.А. Подбор оптимальных условий регенерации катионита КУ-2-8 серной кислотой с целью сокращения экономических затрат. Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. – Екатеринбург, 2015. – С. 316–318.
- Метлицкая С.В., Караман М.С., Семичева Н.Е. Снижение ресурсозатрат и повышение экологичности процесса регенерации катионита при водоподготовке теплоэнергетических установок // Перспективное развитие науки, техники и технологий. – 2020. – С. 156–158.

10. Регенерация отработанного натрий-катионита термальной водой / М.М. Гусейнов, Б.И. Шапиев, З.М. Алиев, Р.К. Муташев // Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естественные и точные науки. – 2009. – № 1.
11. Способ отмывки катионитовых фильтров от продуктов регенерации и соединений железа / А.В. Нехороших, Р.В. Мягкая, С.П. Финадеев, А.А. Федий. – 2008.
12. Purification of polluted water at the Mubarek Gaz Processing Plant LTD using by ion exchangers / Z.Sh. Nazirov, J.A. Ibragimov, S.M. Turabdzhanov, M.A. Khashimova [et al.] // Technical science and innovation journal. – 2020. – № 3. – P. 32–36.

СИНТЕЗ ИЗО-БУТИЛОВОГО СПИРТА НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Абдуллаев Джахонгир Урозалиевич

базовый докторант химического факультета
Национального университета Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Нурмонов Сувонкул Ерханович

д-р техн. наук, профессор химического факультета
Национального университета Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Мирхамитова Дилором Худайбердиевна

д-р хим. наук, доцент химического факультета
Национального университета Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Парманов Аскар Басимович

PhD по химическим наукам, химический факультет
Национального университета Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: jahongir.urazaliyevich@mail.ru

SYNTHESIS OF ISO-BUTYL ALCOHOL BASED ON THE PRODUCT NATURAL GAS PROCESSING

Jakhongir Abdullaev

Basic doctoral student Department of chemistry of
the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Suvankul Nurmanov

Doctor of technical Sciences, Professor Department of chemistry of
the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Dilorom Mirkhamitova

Doctor of chemical Sciences, associate Professor
Department of chemistry of the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Askar Parmonov

Doctor of philosophy sciences (PhD), Faculty
of Chemistry of National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Исследован синтез изо-бутилового спирта из этилена и этанола при высоком давлении. Определены параметры процесса, изучено влияние температуры и продолжительности реакции на выход продукта.

ABSTRACT

Synthesis of iso-butyl alcohol from ethylene and ethanol at high pressure was investigated. The process parameters were determined and the effect of temperature and reaction time on the product yield was studied.

Ключевые слова: этилен, этанол, синтез на основе этилена, теломеризация, реакция при высоких давлениях, каталитические реакции.

Keyword: ethylene, ethanol, synthesis on the base of ethylene, telomerization, high - pressure and catalytic reactions.

Насыщенные одноатомные спирты имеют большое практическое значение в промышленном масштабе. Например, изопропиловый спирт используется в качестве сырья в медицине, химической промышленности и при производстве ацетона; изоамиловый спирт - в производстве валидола, растворителей, углекислот и парфюмерной промышленности; изомеры октилового спирта, в основном, являются пластификаторами, поверхностно - активными веществами и основой парфюмерных композиций и др. [1-4].

Необходимо отметить, что в Республике из алифатических спиртов производятся только метиловый и этиловый спирты, а другие спирты, необходимые для различных отраслей промышленности, не производятся. Следует подчеркнуть, что высшие алифатические спирты и композиции на их основе, в том числе изопропиловый, актиловый, лауриловый используются как поверхностно-активные вещества, пластификаторы и флотореагенты и они импортируются из-за границы. В республике имеются возможности для производства этих спиртов на основе местного сырья [5,6].

Проведен синтез насыщенных спиртов из этанола, в качестве катализатора использовали ацетон, соединения титана и алюминия [1].

Одним из нетрадиционных способов получения спиртов, необходимых для промышленности, является теломеризация, при которой

синтезируются более высокомолекулярные спирты. Этилен использован в качестве исходного сырья как телоген при получении пропанола и бутанола. В качестве катализатора используется органический пероксид. Процесс протекает при температурах до 100° С, давлении 6,0 МПа, продолжительности 1-6 часов и при этом образуются различные теломеры соответствующего исходного спирта [2]. Тип продукта зависит от температуры процесса, давления этилена, особенно от продолжительности реакции. Выбирая технологические параметры можно контролировать вид и объем выпускаемой продукции.

Процесс может быть выражен в общем виде следующей схемой реакций:

где: Р, Т, К – давление, температура и наличие катализаторов соответственно.

Реакция теломеризации включает следующие стадии:

Синтез 2-метилпропанола-1 с использованием данного метода имеет важное значение, так как он применяется в различных отраслях промышленности и он может заменить бутанол-1 благодаря своей низкой стоимости. Помимо как растворитель нитроцеллюлозы, каучука и печатных красок [3] он используется как компонент лаков, гелеобразной жидкости, средств удаления красок, а также в парфюмерии [7].

Синтез проводился в различных условиях: при температуре 30-100 °С, давлении 10-40 атм., продолжительности реакции со 2-6 часов в герметичном реакторе. В качестве исходных веществ использовали этиловый спирт и газообразный этилен [8]. Изучено влияние продолжительности реакции на выход 2-метилпропанола-1 (Рис. 1).

Рисунок 1. Влияние продолжительности реакции на выход 2-метилпропанола-1

С повышением продолжительности реакции от 2 до 5 часов выход 2-метилпропанола-1 увеличивается от 17 до 53%. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции приводит к снижению его выхода, например, за 6 часов он составляет до 45%.

Также было исследовано влияние температуры на выход продукта. Эксперименты проводились в диапазоне 30-80 °С (рис.2).

Рисунок 2. Влияние температуры на выход 2-метилпропанола-1

В ходе экспериментов показало что оптимальными условиями синтеза является температура 60 °С, давление 10 атм., продолжительность реакции 5 часов.

Структура синтезированного 2-метилпропанола-1 доказана ИК-спектроскопически (Рис. 3).

Рисунок 3. ИК-спектр 2-метилпропанола-1

Анализ спектра показал, что интенсивный сигнал связи гидроксильной группы наблюдается в области 3321 см^{-1} , интенсивный валентный вибрационный сигнал гидроксильной группы (C-OH), связанной с углеродом, наблюдался в области 1044 см^{-1} . Сигналы ассиметрических валентных колебаний метиленовой группы (CH_2) находятся в области 2927 см^{-1} с высокой интенсивностью, сигналы веретенообразных колебаний наблюдаются в области 1328 см^{-1} , валентные колебания метиновой группы (CH) в области 2885 см^{-1} ; ассиметрические

валентные колебания метильной группы (CH_3) наблюдались при 2973 см^{-1} с высокой интенсивностью, сигналы ассиметрических деформационных колебаний наблюдались в области 1448 см^{-1} .

Таким образом, исследован синтез 2-метилпропанола-1 на основе этилена и этанола. Определено влияние продолжительности реакции и температуры на его выход, оптимизирован ход процесса и доказана структура продукта ИК-спектроскопическим методом.

Список литературы:

1. Beata Kolesinska, Justyna Fraczyk, Michal Binczarski, Magdalena Modelska, Joanna Berlowska, Piotr Dziugan, Hubert Antolak, Zbigniew J. Kaminski, Izabela A. Witonska, Dorota Kregiel. // Butanol Synthesis Routes for Biofuel Production: Trends and Perspectives. 23 January 2019
2. Лисицкий В.В., Расулев З.Г., Лапонов А.С., Борисов И.М., Вахитов Х.С. // Способ получения алифатических спиртов, содержащих три и более атомов углерода. 10.01.2004
3. Hahn H.-D., Dämbkes G., Rupprich N., Bahl H., Frey G.D. Butanols // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. — Wiley. — 2013.
4. Нурмонов С.Э., Мавлоний М.Э., Парманов А.Б. Ингибиторы биокоррозии нефтепромыслового оборудования // Ўзбекистон Республикаси Фанлар академиясининг марузалари. - 2014, №4 –С.63-65.
5. Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Атамуродова С.И., Ибрагимов Т. Гомогенно-каталитическое винилирование 2-гидрокси-2-фенилэтановой кислоты. // Золь-гель 2018. Меж. конф. Санкт-Петербург, Россия-2018. 26-29 август. С. 244-246.
6. Зиядуллаев А.Э., Нурмонов С.Э., Жумартова У.У., Парманов А.Б., Солиев М. Теоретические основы реакции гомогенного каталитического винилирования циануровой кислоты // Евразийский союз ученых. Россия.- 2019. - №9(66). – С. 37-41..
7. Энциклопедия по охране и безопасности труда. Институт промышленной безопасности, охраны труда и социального партнерства. Дата обращения 20 апреля 2020.
8. Бубнов Ю.Н. Аллилбораны. Принципы реагирования и применения в органическом синтезе // Вестник Московского университета : Серия 2. Химия. - 2005. -Т. 46, № 3. - С. 140-144.

СИНТЕЗ И ВЕРОЯТНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ N,N¹ – ГЕКСАМЕТИЛЕН БИС-[(4,4¹-ДИМЕТИЛДИФЕНИЛ)-АЗО-2,2¹-ДИАМИНО]МОЧЕВИНЫ

Холбоев Юсубжон Хакимович

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

Абдурахманов Улугбек Курганбаевич

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

Махсумов Абдухамид Гофурович

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

Ўрмонов Асилдин Абдусаматович

ассистент кафедры медицинской химии
Андижанский Государственный медицинский институт,
Республика Узбекистан, г. Андижан

Убайдуллаев Комилжон Турсунович

ассистент кафедры медицинской химии
Андижанский Государственный медицинский институт,
Республика Узбекистан, г. Андижан

SYNTHESIS AND PROBABLE MECHANISM OF FORMATION OF N, N¹ - HEXAMETHYLENE BIS - [(4,4¹-DIMETHYLDIPHENYL) -AZO-2,2¹-DIAMINO] UREAS

Yusubzhon Kholboev

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

Ulugbek Abduraxmanov

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

Abdukhamid Makhsumov

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

Asildin O'rmonov

Assistant of the Department of Medicinal Chemistry
Andijan State Medical Institute,
Republic of Uzbekistan, Andijan

Komiljon Ubaydullaev

Assistant of the Department of Medicinal Chemistry
Andijan State Medical Institute,
Republic of Uzbekistan, Andijan

АННОТАЦИЯ

Взаимодействием [(4,4¹-диметилдифенил)-азо-2,2¹-диамино) - мочевины] с гексаметилендиизоцианатом были получены новые производные N,N¹ – гексаметилен бис-[(4,4¹-диметилдифенил)-азо-2,2¹-диамино)мочевин].

ABSTRACT

The reaction of [(4,4¹-dimethyldiphenyl) -azo-2,2¹-diamino) - urea] with hexamethylenediisocyanate gave new derivatives N, N¹ - hexamethylenebis - [(4,4¹-dimethyldiphenyl) -azo-2,2¹-diamino) urea].

Ключевые слова: диметилформамид, гексаметилендиизоцианат, (4,4¹-диметилдифенил)-азо-2,2¹-диамино) – мочевины, N,N¹ – гексаметиленбис-(4,4¹-диметилдифенил)-азо-2,2¹-диамино)мочевина.

Keywords: dimethylformamide, hexamethylenediisocyanate, (4,4¹-dimethyldiphenyl) -azo-2,2¹-diamino) - urea, N, N¹ - hexamethylenebis- (4,4¹-dimethyldiphenyl) -azo-2,2¹-diamino) urea.

В настоящее время наблюдается интенсификация поиска новых бис-азомочевинных соединений, что обусловлено исключительными возможностями азо-, фенильных, мочевиных, полиуглеводородных группировок, входящих в состав макромолекул этих соединений, а также с ценными для практического использования свойствами последних, благодаря возможности образования мостиковых связей [1,2]. Фактов подтверждения этому довольно много, например введение азо- и фениловой мостиковой связи приводит к проявлению различного рода биологической, фармакологической, физиологической активности, а также способности ингибировать коррозию металлов и металлических покрытий [3, 4]. На основе таких соединений созданы стабилизаторы для галогеносодержащих полимеров, пропиток и реагенты для противостарения вулканизации каучуков [4-6].

Эти исследования обогатились рядом теоретических описаний сольватации в процессе крашения и печатания тканей из природных и синтетических волокон в среде жидкого аммиака и прочих органических растворителей. Помимо этого, изучение закономерностей твердофазной фиксации красителей на текстильных материалах привело к созданию теоретических основ применения биокаталитических

систем для процессов облагораживания текстильных материалов с использованием плазмохимической активации волокнообразующих полимеров и применением ВЧ – полей и СВЧ- излучений в химико-текстильном и химическом производстве [7-15].

Все эти достижения обусловлены большой реакционной способностью к комплексообразования высоко разнообразной функциональной группы.

На основе наших исследований появилась новая, ранее мало изученная и представленная лишь простейшими примерами, область химии N-H мочевиных соединений, каковой является производные два -азо - содержащих бис-мочевин.

Цель настоящего исследования заключается в синтез и изучению вероятного механизма образования N1 – гексаметилен- бис-[(4,4¹-диметилдифенил)-азо-2,2¹-диамино]мочевины.

Материалы и методы

Новые производные N,N¹ – гексаметилен бис-[(4,4¹-диметилдифенил)-азо-2,2¹-диамино)мочевин] были получены взаимодействием [(4,4¹-диметилдифенил)-азо-2,2¹-диамино) - мочевины] с гексаметилендиизоцианатом.

Рентабельный синтез проводили по схеме:

N,N¹ – гексаметилен бис-[(4,4¹-диметилдифенил)-азо-2,2¹-диамино)мочевина].

Реакция проводится в среде диметилформамида и триэтиламина при комнатной температуре в течение 4,0-4,5 часов. Следует отметить, что производные N,N'-гексаметилен-[(4,4'-диметилдифенил)-азо-2,2'-диамино] мочевины получен с довольно высоким выходом.

Результаты и обсуждение

Физико-химические параметры препарата (1) приведены в табл.1.

Таблица 1.

Физико-химические параметры препарата (1)

Структурная формула	Выход, %	Т.пл., °C	R _f	Брутто формула	Элемент. анализ, %						M _м
					Вычис.			Найд.			
					C	H	N	C	H	N	
<div> </div> <div>(1)</div>	92,6	194-195	0,76	C ₃₆ H ₄₀ N ₈ O ₂	69,90	6,79	18,18	69,79	6,74	18,06	616,76

Высокая плотность, селективность и легкая подвижность электронного облака группы $\text{-N}=\text{C}=\text{O}^{\oplus}$ обуславливают её высокую реакционную способность. Выход продукта (1) составляет 92,6%. Как и ожидалось, были получены продукты с хорошими выходами по механизму A_N реакции. Физико-химические характеристики производных бис-мочевины обусловлены, по-видимому, высокой плотностью и легкой подвижностью электронного облака сопряженной ($\text{-N}=\text{C}=\text{O}^{\oplus}$) группы, что приводит к увеличению положительного заряда на атоме углерода изоцианатной группы, облегчая атаку этого атома

нуклеофильным агентом. Относительно этого вопроса можно также отметить, что это происходит также за счет увеличения положительного заряда на атоме углерода или за счет стабилизации переходного состояния. Однако в нашем случае аминная -NH-группа, имея свободную пару атакует электрофильный центр в молекуле изоцианата с образованием промежуточного продукта (В), который затем перегруппировывается в конечный продукт реакции.

На основе наших предложений и имеющихся литературных данных, наиболее вероятный механизм взаимодействия бис [(4,4'-диметилдифенил)-азо-2,2'-диамино]]с гексаметилендиизоцианатом можно представить схемой:

Очистку, одного из исходного реагента проводили с помощью препаративной тонкослойной хроматографии на Al_2O_3 в системе ($\text{HCOOH}:\text{CH}_3\text{COCH}_3:\text{CHCl}_3=0,5:4,5:1,0$).

Для доказательства строения N,N^1 -гексаметилен-бис-[(4,4'-диметилдифенил)-азо-2,2'-диамино)] мочевины применен методы ИК - и УФ-спектроскопии (табл.2).

Таблица 2.

ИК- и УФ- спектроскопии соединение 1

№ соединений	ИК спектры, γ , cm^{-1}								УФ-спектры, нм		
	$-\text{N}=\text{N}-$	$-\text{N}-\text{H}$			$-\text{N}-\text{C}-\text{N}-$ $\text{H} \quad \text{O} \quad \text{H}$	$-\text{C}-$ O	$-(\text{CH}_2)_6-$	$-\text{CH}_2-$		$-\text{N}=\text{N}-$
I	1551	3413	865-810	860-800	1294-1308	1690-1720	758-724	2480-2860	211	262	213

УФ-спектр N,N^1 -гексаметилен-бис [(4,4'-диметилдифенил)-азо-(амино)-мочевины имеет характеристические полосы поглощения в области 203-213, 260-264 нм, что соответствует его структуре и названию. В спектре появляется полоса в области 211 нм, обусловленная дизамещенному бензольному кольцу, а также в области 262 нм появляется полоса поглощения азо - группы. Данное соединение смешает характерный для ароматических соединений

максимум поглощения в длинноволновую область и повышает его интенсивность. В длинноволновой части спектра, наблюдается пик, обусловленный π -, π^* - переходом, что указывает на отсутствие в его молекуле двойной связи. Полоса поглощения в области 211 нм обусловлена возбуждением электронов трехзамещенного, а в области 213 нм двухзамещенного бензольного кольца.

Выводы

Взаимодействием [(4,4'-диметилдифенил)-азо-2,2'-диамино]-мочевины с гексаметилендиизоцианатом были получены новые производные N,N'-гексаметилен бис-[(4,4'-диметилдифенил)-азо-2,2'-диамино]мочевины].

С помощью УФ- и ИК-спектроскопии изучены структура полученного соединения.

Установлено, что с увеличением нуклеофильности H-N< групп, скорость присоединения стерических факторов в зависимости от структуры ароматических вторичных аминов, выход конечных продуктов несколько падает. Однако, для окончательного решения вопроса о механизме присоединения гетероциклических аминов к ГМДИ необходимо дополнительное изучение кинетики реакции.

Список литературы:

1. Махсумов А.Г., Набиев У.А., Валеева Н.Г. и др. Development of Synthesis, properties of derivative 1-aminoanthraquinone and its bio-stimulating activity // Международный научный журнал, Austria Science, Австрия, 1 часть. – 2018. - №16. 2018. -Р.65-70.
2. Махсумов А.Г., Сулаймонов Б.И., Бурхонов И.Б. Синтез и свойства производных полиметилена бис-[N,N'-замещенных фенил]-мочевины // Вестник Ошского государственного университета, Киргизистан, г.Ош, 2006, №7, р.130-134.
3. Холбоев Ю.Х. и др. Гексаметилен бис-[(гексаноил) карбамат] в качестве стимулятора роста // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. 2019. № 10(67). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/7968>
4. Негеля И.В. Гербициды на основе фенилмочевины // Вестник АН КазССР, Алматы, 1981, -№5, -р.44-50.
5. Холбоев Ю.Х., Абдурахманов У.К., Юсупов М.М., и др. Технология получения стимулятора роста для технических культур // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. 2019. № 11(65). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/8098>
6. Абдурахманов У.К. и др. 4-метиленипирозолникотинат и способ его получения // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2020. № 8 (74). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10578>
7. Абдурахманов У.К. и др. Синтез биостимулятора на основе производных бискарбамата // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. - 2019. - № 12(66). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/8306>
8. Холбоев Ю.Х. и др. N^I – триптофанило - N^{IV} – глицинило - N^{II}, N^{III} – гексано – бис - (мочевина), обладающий активностью ростостимулятора растений // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2020. № 9(75). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10676>
9. Махсумов А.Г., Абсалямова Г.М., Исмаилов Б.М., Машаев Э.Э. Синтез и свойства производного N,N'-гексаметилен бис-[(орто-аминоацетилфеноксид)]-карбамата и его применение // Universum: Химия и биология, элект.научн.ж., Москва.- 2019. - №3,(57) - С.65-72
10. Махсумова Н.А., Бобоев И.Д., Джуроев А.Дж., и др. Синтез производных гексаметилен бис-(N,N'-замещенные) мочевины и их свойства// Химия и химическая технология, -Ташкент. - 2003. -№2. -С.18-21.
11. Valeeva N.G. and etc. Synthesis of new bromine acetylene dithiocarbamates derivatives and their growth-stimulating activity // J. Critical Reviews, ISSN-2394-5125, DOI: <http://dx.doi.org/10.31838/jcr.07.04.20>, Vol 7, Issue 4, 2020. - P.113-119.
12. Бобоев И.Д. и др. Селективное N,N'-динитрозированиегексаметилен бис [(гетероило) мочевины] // Термез, 2005, -С.241-243.
13. Махсумова Н.А. и др. N,N'-динитрозирование производных бис-уреидов // Химический журнал Казахстана, спец. вып.16. –Алматы, 2007. –С.144-149.
14. 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.- P. 45-50.
15. Li Jing, Wang Yu-Lu, Sun-Ting. Твердофазный синтез арил-2-нитрофенил-мочевины // J.Chem. Res Synop.- 2003. - № 4. – С. 220-221.

DOI - 10.32743/UniChem.2021.85.7.12042

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОЛЕОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ИЗОБУТИЛОВОГО КАУЧУКА**Хусанова Мамлакат Фуркатовна***мл. науч. сотр.,**ООО «Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии»,
Республика Узбекистан, Ташкент. обл., Ташкентский р-н, п/о Ибрат***Киёмов Шарифжон Нозимович***ст. науч. сотр.,**ООО «Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии»,
Республика Узбекистан, Ташкент. обл., Ташкентский р-н, п/о Ибрат
E-mail: qiyomovsh@mail.ru***Ширинов Шавкат Давлатович***ст. науч. сотр.,**ООО «Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии»,
Республика Узбекистан, Ташкент. обл., Ташкентский р-н, п/о Ибрат***Бекназаров Хасан Сойибназарович***вед. науч. сотр.**ООО «Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии»,
Республика Узбекистан, Ташкент. обл., Ташкентский р-н, п/о Ибрат***Джалилов Абдулахат Турапович***директор, академик АНРУз, д-р хим. наук, профессор,**ООО «Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии»,
Республика Узбекистан, Ташкент. обл., Ташкентский р-н, п/о Ибрат***THERMAL ANALYSIS OF OLEOGELS MADE ON THE BASIS OF ISOBUTYL RUBBER****Mamlakat Khusanova***Junior Researcher,**Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent region, Tashkent area, Ibrat district***Sharifjon Kiyomov***senior researcher LLC**Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent region, Tashkent area, Ibrat district***Shirinov Shovkat Davlatovich***senior researcher LLC**Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent region, Tashkent area, Ibrat district***Beknazarov Khasan Soyibnazarovich***leading researcher LLC**Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent region, Tashkent area, Ibrat district***Abdulakhlat Djalilov***Director LLC Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
Academician of the Academy of Sciences of Uzbekistan, doctor of chemical sciences, professor,
Republic of Uzbekistan. Tashkent region, Tashkent area, Ibrat district*

АННОТАЦИЯ

Синтезирован олеогель на основе каучука для очистки воды от нефтяных остатков. Проведено литературное исследование широкого спектра применения олеогеля. Определены показатели анализа дифференциальной термогравиметрии (ДТА, ТГА) синтезированного олеогеля. Изучена кинетика маслопоглощения олеогелем.

ABSTRACT

Oleogels based on rubber for water purification from oil residues have been synthesized. A literary study of a wide range of applications of oleogels has been carried out. The parameters of the analysis of differential thermogravimetry (DTA, TGA) of the synthesized oleogels were determined. The kinetics of oil absorption of oleogels has been studied.

Ключевые слова: каучук, олеогель, глутаральдегид, метиленбисакриламид, малеиновый ангидрид, толуол, масло.

Keywords: rubber, oleogel, glutaraldehyde, methylene bisacrylamide, maleic anhydride, toluene, oil.

Олеогели широко используются во всем мире как жиросжигающие и нефтеудерживающие полимерные материалы. Благодаря высоким сорбционным свойствам олеогели используются в различных сферах жизнедеятельности человека. Например, он используется в медицине, продуктах питания, экологии, фармакологии, косметологии и т. д. [1,2,3] Синтезированные из полимеров олеогели нашли применение на промышленных предприятиях при очистке воды от остатков нефти. Полимерные олеогели широко используются во всем мире для обеспечения чистоты океанов и водоемов [4, 5]. С бурным развитием мировой экономики и ускорением процесса индустриализации нефтедобыча в промышленности становится причиной многих трудностей и тяжелых проблем. Для традиционных методов разделения нефти и воды трудно удовлетворить требования по переработке большого количества масляных сточных вод [6, 7]. Исследователи пришли к выводу, что для сохранения биоразнообразия в природе, жизни флоры и фауны следует использовать сорбционные материалы на основе супергидрофобных олеогелей, предназначенных для очистки сточных вод от маслянистых загрязнений [8, 9, 10].

Целью данной работы является синтез олеогеля, обладающего олеофильными гидрофобными свойствами, на основе изобутиловых каучуков, а также исследование температурных характеристик с использованием дифференциальной термогравиметрии.

Экспериментальная часть

Для синтеза олеогеля, каучуки предварительно переводили в растворенное состояние, а затем нагревали в присутствии сшивающего агента и инициатора при постоянном перемешивании. На следующем этапе осуществляли процесс осаждения в состоянии медленного смешивания [11, 12]. В качестве связующего вещества добавляли малеиновый ангидрид. Эксперимент протекал в течение трех часов. После завершения процесса содержимое охлаждали до комнатной температуры. На конечном этапе эксперимента проводили сушку олеогеля с целью удаления органических растворителей и гранулирование до порошкового состояния. Испытания набухания олеогеля показали, что он способен поглощать нефть из воды. По итогам эксперимента по синтезу и применению полученного олеогеля составлена таблица 1, отражающая условия синтеза и кинетику набухания олеогеля.

Таблица 1.

Условия синтеза и кинетика набухания олеогеля

№ эксперимента	Кол-во сшивающего агента, %	Кол-во 15 % ного раствора изобутилового каучука, мл	3-х% раствор инициатора, мл	Длительность реакции, час	Степень набухания одного грамма олеогеля, г
1	2	10	1	3	68
2	2	10	0.5	4	56
3	1	10	1	3	72
4	1	10	0.5	4	75
5	0.5	10	1	3	86
6	0.5	10	0.5	4	73

Данные приведенные в таблице 1, свидетельствуют о том, что олеогель, синтезированный по условиям химической реакции эксперимента №5, показывает самую высокую степень набухания нефтью по сравнению с другими шестью, полученных при иных условиях. В процессе синтеза олеогеля при добавлении 0,5% сшивающего агента и 1% Трехпроцентного раствора инициатора от массы изобутилового каучука реакция сшивания протекает

в течении 3 часов. Полученный, по итогам реакции каждый грамм олеогель собирает 86 грамм нефть из воды.

Для проведения термогравиметрического анализа использовали 6,26 мг полученного вещества и наблюдали потерю его массы и экзо- и эндо-процессы при температуре 5000С.

Термогравиметрическая производная олеогеля показана на рисунке 1.

Рисунок 1. Термогравиметрическая производная и дифференциальный термогравиметрический анализ изобутилового каучука

Анализ термогравиметрической кривой изобутилового каучука показывает, что кривая TGA, в основном реализуется, в 3 интенсивных температурных диапазонах потери массы.

1-интервал потери массы соответствует при температурном интервале 20 - 338 °C, 2 – интервал потери массы соответствует при температурном интервале 338 – 428 °C, 3-интервал потери массы соответствует при температурном интервале 428 – 500 °C. Анализ показывает, что если в первом интервале потери массы наблюдается потеря массы 0,098 мг, то есть 1,569%, то в интервале потери массы 2 происходит интенсивный процесс распада. Основное количество потери массы в этом диапазоне составляет 6,157 мг, то есть 98,6%. третьем интервале потери массы потеря массы составляет 0,009 мг, то есть 0,144%.

Термогравиметрия полученного олеогеля показывает, что у олеогеля из изобутилового каучука начинается термическая деструкция при температуре выше 338 °C. Это свидетельствует о том, что полученный продукт вполне применим в системах с высокими температурными режимами.

Таким образом, по полученным результатам исследования, установлены оптимальные условия синтеза олеогеля, на основе изобутиловых каучуков, обладающего олеофильными гидрофобными свойствами. Исследование температурных характеристик с применением дифференциальной термогравиметрии показало, что полученный олеогель достаточно сшитый, то есть, приобрел термореактивный характер, благодаря реакции сшивания изобутилового каучука малеиновым ангидридом.

Список литературы:

1. Singh A., Auzanneau F.I., Rogers M.A. Advances in edible oleogel technologies—A decade in review //Food Research International. – 2017. – Т. 97. – С. 307-317.
2. Patel A.R., Dewettinck K. Comparative evaluation of structured oil systems: Shellac oleogel, HPMC oleogel, and HIPE gel //European journal of lipid science and technology. – 2015. – Т. 117. – №. 11. – С. 1772-1781.
3. Киёмов Ш.Н., Джалилов А.Т. Адгезия эпоксиуретанового полимера по металлу //Universum: технические науки. – 2020. – №. 9-2 (78).
4. Almeida I.F. et al. Moisturizing effect of oleogel/hydrogel mixtures //Pharmaceutical development and technology. – 2008. – Т. 13. – №. 6. – С. 487-494.
5. Киёмов Ш.Н., Джалилов А.Т. Трибология эпоксиуретанового полимера //Universum: технические науки. – 2019. – №. 6 (63).
6. da Silva S.L. et al. Fat replacement by oleogel rich in oleic acid and its impact on the technological, nutritional, oxidative, and sensory properties of Bologna-type sausages //Meat science. – 2019. – Т. 149. – С. 141-148.

7. Хусанова М.Ф., Киёмов Ш.Н., Джалилов А.Т. Свойства новых олеогелей на основе каучуков //Universum: технические науки. – 2020. – №. 9-2 (78).
8. Yang S. et al. Functional characteristics of oleogel prepared from sunflower oil with β -sitosterol and stearic acid // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2017. – Т. 94. – №. 9. – С. 1153-1164.
9. Джалилов А.Т., Киёмов Ш.Н. Уретан-эпоксидные термореактивные полимерные системы в качестве анти-фрикционного материала //Булатовские чтения. – 2020. – Т. 5. – С. 76-78.
10. Киёмов Ш.Н., Джалилов А.Т. Уретановый олигомер оу-400 //Universum: технические науки. – 2020. – №. 7-2 (76).
11. Bascuas S., Hernando I., Moraga G., and Quiles A. (2020). Structure and stability of edible oleogels prepared with different unsaturated oils and hydrocolloids. Int. J. Food Sci. Technol. 55, 1458–1467.
12. Хусанова М.Ф., Киёмов Ш.Н., Джалилов А.Т., Бекназаров Х.С. Синтез и исследование олеогеля с целью очистки сточных вод нефтеперерабатывающих заводов //Universum: технические науки. – 2021. – №. 1-2 (82).

СИНТЕЗ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ**Соди́ков Мансур Каххарович**

ст. преп. кафедры Технология пищевых продуктов,
Шахрисабзский филиал Ташкентского химико-технологического института,
соискатель Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, Кашкадарьинская область, г. Шахрисабз
E-mail: somansur78@gmail.com

Хужаназарова Сарви́гул Рустам кизи

преп. кафедры Технология пищевых продуктов,
Шахрисабзский филиал Ташкентского химико-технологического института,
соискатель Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, Кашкадарьинская область, г. Шахрисабз
E-mail: sarvigulx@gmail.com

Тургунов Эрхан

д-р хим. наук, доцент кафедры Общая и нефтегазовая химия,
Национальный университет Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: erxon1955@yandex.ru

THE SYNTHESIS OF SIMPLE AND COMPOUND ETHERS OF ACETYLENIC ALCOHOLS**Mansur Sodikov**

Senior Lecturer of Food Technology Chair,
Shahrisabz Branch, Tashkent Chemical-Engineering Institute,
Degree-Seeking Student, the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Qashqadaryo Region, Shahrisabz

Sarvigul Huzhanazarova

Lecturer of Food Technology Chair,
Shahrisabz Branch, Tashkent Chemical-Engineering Institute,
Degree-Seeking Student, the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Qashqadaryo Region, Shahrisabz

Erkhan Turgunov

Doctor of Chemistry,
Associate Professor of General and Oil and Gas Chemistry Chair,
the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В данной работе изучен синтез различных эфиров ацетиленовых спиртов. Изучено влияние температуры, молярного соотношения активных веществ и присутствия катализаторов на выход и реакцию образования этих сложных эфиров. Изучено влияние природы ацетиленового спирта и бензоилхлорида на выход сложных эфиров. На основании полученных результатов было обнаружено, что гексен-4-ин-1-ол-3 более активен, чем 3-метилпентин-1-ол-3 в реакции образования эфиров ацетиленовых спиртов. Выходы эфиров ацетиленовых спиртов, полученных реакцией с акрилонитрилом, хлористым бензилом и бензоилом- β -цианэтилового, бензилового и бензоилового эфиров, были несколько выше. Изучены физико-химические константы синтезированных эфиров ацетиленовых спиртов. Структура и состав полученных соединений подтверждены методами ИК-, ПМР-спектроскопии.

ABSTRACT

In this work, the synthesis of various esters of acetylenic alcohols has been studied. The effect of temperature, molar ratio of active substances and the presence of catalysts on the yield and reaction of the formation of these esters has been studied. The effect of the nature of acetylene alcohol and benzoyl chloride on the yield of esters has been studied. Based on the results obtained, it was found that hexene-4-yn-1-ol-3 is more active than 3-methylpentin-1-ol-3 in the reaction of formation of esters of acetylenic alcohols. The yields of acetylenic alcohol esters obtained by their reaction with acrylonitrile, benzyl and benzoyl chloride— β -cyanoethyl, benzyl, and benzoyl esters — were slightly higher. The physicochemical constants of the synthesized esters of acetylene alcohols have been studied. The structure and composition of the obtained compounds were confirmed by IR and PMR spectroscopy.

Ключевые слова: ацетилен, кротоновый альдегид, акрилонитрил, хлористый бензил, хлористый бензоил, пиридин, ацетиленовый спирт, цианэтилирование, эфиры ацетиленовых спиртов, β-цианэтиловый эфир.

Keywords : acetylene, croton aldehyde, acrylonitrile, benzyl chloride, benzoyl chloride, pyridine, acetylene alcohol, cyanethylation, ethers of acetylenic alcohols β-cyan ethylene ether.

Ацетиленовые спирты (АС) и многие их производные используются как биологически активные вещества в сельском хозяйстве, болеутоляющие и седативные средства в медицине, в органическом синтезе и в химической промышленности, ингибиторы химической и биохимической коррозии, высококачественные растворители в радиотехнике и в других областях [1- 6].

В данной работе изучены реакции ранее синтезированных ацетиленовых спиртов с акрилонитрилом, бензилхлоридом и бензоилхлоридом с получением простых и сложных эфиров. Прежде всего, использованные ацетиленовые спирты - 2-метилбутин-3-ол-2, 3-метилпентин-1-ол-3 и гексен-4-ин-1-

ол-3, необходимые для синтеза сложных эфиров, получены на основе методов [7-11]. Реакции этих спиртов с акрилонитрилом, хлористым бензилом и хлористым бензоилом привели к синтезу β-цианэтиловых эфиров, бензиловых и бензоиловых эфиров соответственно. В этом случае синтез 2-метилбутин-3-ол-2 и 3-метилпентин-1-ол-3 осуществлены реакцией диметилкетона и метилэтилкетона с ацетиленом, гексен-4-ин-1-ол-3 получен на основе промышленного отхода- кротоновой фракции, синтез β-цианэтиловых эфиров этих ацетиленовых спиртов осуществлен с помощью акрилонитрила в водном растворе в присутствии катализатора КОН. Реакции цианэтилирования спиртов протекали согласно схеме:

Также реакцией синтезированных гексен-4-ин-1-ол-3, 2-метилбутин-3-ол-2 и 3-метилпентин-1-ол-3 с хлористым бензилом в растворе бензола в

присутствии пиридина в качестве катализатора были синтезированы их бензиловые эфиры:

Аналогичным образом, действием хлористого бензола на соответствующие ацетиленовые спирты в присутствии катализатора пиридина были

синтезированы бензоиловые эфиры с высокими выходами согласно схеме:

Изучено влияние количества реагентов на реакцию образования эфиров ацетиленовых спиртов. Ацетиленовый спирт и хлористый бензоил использовали в мольных соотношениях 5:1-1:5. Температура процесса выбрана равной 70°C, а продолжительность реакции составляла 5 часов. Полученные результаты представлены в таблице 1. Как показано в таблице, выход продукта увеличивался по мере изменения концентрации реагентов. Например, выход бензоиловых эфиров 3-метилпентин-1-ола-3 и гексен-4-ин-1-ол-3 составляли 75,3 и 81,0% при соотношении исходных веществ 5:1 и 76,5 и 85,0% при 1:5 соответственно. Изучено влияние молярных соотношений и продолжительности реакции на выход бензоилового эфира 3-метилпентин-1-ола-3. Согласно этому, когда мольное содержание 3-метилпентин-1-ол-3 и хлористого бензоила 1:1 и 1:5, выход продукта увеличивался от 32,0 до 58,5% в течение 3 часов реакции, а при продолжительности реакции 5 часов выход продукта изменился от 45,1 до 81,0%.

Изучено влияние природы ацетиленового спирта и хлористого бензоила на выход сложных эфиров ацетиленовых спиртов. Результаты показали, что выход бензоилового эфира 3-метилпентин-1-ола-3 выше, чем в случае эфира гексен-4-ин-1-ола-3.

Выходы β-цианэтиловых, бензиловых и бензоиловых эфиров ацетиленовых спиртов, полученных в результате указанных реакций составляли 70-85%. Некоторые их физико-химические константы (I-IX) представлены в таблице 2.

Структура и состав синтезированных эфиров ацетилена подтверждены физическо-химическими методами исследования, а также ИК- и ПМР-спектрами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры синтезированных простых и сложных эфиров ацетиленовых спиртов сняты на приборе Nicolet-450, IR Tracer-100. Для записи ¹H-ЯМР спектров применены растворители CD₃OD, CDCl₃ при частотах 400 МГц на приборе Unity+400 (Varian). Внутренним стандартом служил ГМДС. Хромато-масс спектры сняты на спектрометре Agilent 6420 Triple Quad LC/MS.

В ИК-спектре синтезированных эфиров ярко проявляются поглощения C≡C и C-O эфирной связи в соответствующих областях и кроме этого отчетливо проявляются сдвиги в ПМР H¹, характерные для сложных и простых эфиров.

Таблица 1.

Влияние соотношения исходных веществ на выход простых эфиров АС
(температура 70°C, продолжительность реакции 5 часов)

АС: C ₆ H ₅ COCl	Выход бензоилового эфира 3-метилпентин-1-ола-3, %	Выход бензоилового эфира гексен-4-ин-1-ола-3, %
5:1	75.3	76.5
4:1	69.5	70.0
3:1	64.4	63.3
2:1	56.7	57.2
1:1	45.1	49.4
1:2	54.5	58.4
1:3	64.3	65.3
1:4	71.8	73.4
1:5	81.0	85.0

Синтез 2-метилбут-3-ин-2-илоксипропан-нитрила. Водный раствор гидроксида калия добавляют в трехгорлую колбу с необходимым оборудованием и смешивают с 8,4 г (0,1 моль) 2-метилпентин-3-ола-2 и 5,3 г (0,1 моль) акрилонитрила. При этом реакционная смесь сильно нагревается,

так что сосуд охлаждается ледяной водой. Через 15-20 минут нагревание прекращается. Для завершения реакции реакционную смесь нагревают на водяной бане при 95–100°C в течение 4 часов при перемешивании.

Таблица 2.

Некоторые физико-химические константы эфиров ацетиленовых спиртов

№	Структурная формула эфиров	Название и брутто-формула	Выход, %	Т.кип./°C мм рт.ст.	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
I	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} \equiv \text{CH} \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN} \end{array} $	2-метилбут-3-ин-2-илокси-пропаннитрил C ₈ H ₁₁ NO	71	144-145/10	1.4420	1.1215

№	Структурная формула эфиров	Название и брутто-формула	Выход, %	Т.кип./°С мм рт.ст.	n_D^{20}	d_4^{20}
II	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN} \end{array}$	3-метилпент-1-ин-3-илокси-пропаннитрил $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}$	73.4	156-157/10	1.4275	1.1290
III	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN} \end{array}$	Гекс-4-ен-1-ин-3-илокси-пропаннитрил $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$	70	141/10	1.5230	1.0875
IV	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	2-метилбут-3-ин-2-илокси-бензил $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$	68	151-153/10	1.3725	1.2750
V	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	3-метилпент-1-ин-3-илокси-бензил $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$	69.5	165-166/10	1.3590	1.1855
VI	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Гекс-4-ен-1-ин-3-илокси-бензил $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$	76	144/10	1.5245	1.0950
VII	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	2-метилбут-3-ин-2-илокси-бензоил $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$	81	145-147/10	1,3650	1,1745
VIII	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	3-метилпент-1-ин-3-илокси-бензоил $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$	83,2	148-150/10	1,4025	1,1795
IX	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	Гекс-4-ен-1-ин-3-илокси-бензоил $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$	85	147/10	1,5285	1,0985

Затем реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на один день. На следующий день органическую часть отделяют, а водную часть трижды экстрагируют бензолом. Органическую часть и экстракт смешивают и сушат хлоридом кальция (CaCl_2).

На следующий день растворитель и непрореагировавший акрилонитрил удаляют, а остаток выделяют фракционированием в вакууме. Полученный β -цианэтиловый эфир перегоняют при давлении 10 мм ртутного столбца. и температуре 144-145°C. Выход продукта 71,0% (97,98 грамм).

Результаты показывают, что показатель преломления и плотность полученного β -цианэтилового

эфира ацетиленового спирта составили $n_D^{20} = 1,4420$ и $d_4^{20} = 1,1215 \text{ г / см}^3$ соответственно.

Используя выше описанный метод, реакцией 9,8 грамма (1 моль) 3-метилпентин-1-ола-3 с 5,3 грамма (0,1 моль) акрилонитрила получают 11,16 грамма (73,4%) 3-метилпент-1-ин-3-илоксипропаннитрила. Некоторые константы полученного ацетиленового эфира: $t_{\text{кип.}} = 156-157^\circ\text{C}$ при давлении 10 мм ртутного столбца, $n_D^{20} = 1,4275$ и $d_4^{20} = 1,1290 \text{ г/см}^3$. Из 9,6 г (1 моль) гексен-4-ин-1-ола-3 и 5,3 г (0,1 моль) акрилонитрила был синтезирован гекс-4-ен-1-ин-3-илоксипропаннитрил в количестве 10,43 г (70%), который был выделен при температуре 141°C

при 10 мм ртутного столбца показатель преломления $n_D^{20} = 1,5230$ и плотность $d_4^{20} = 1,0875$ г/см³.

Синтез 2-метилбут-3-ин-2-илоксибензила. В трехгорлую колбу, оснащенную необходимым оборудованием и объемом 200 мл, вводят 10% водный раствор гидроксида калия, 50 мл бензола, 8,4 г (0,1 моль) 2-метилбутин-3-ола-2. Содержимое перемешивают и нагревают на водяной бане в течение 1 часа и к нему по каплям добавляют 12,15 г (0,1 моль) раствора хлористого бензила в 100 мл бензоле. Затем реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на один день и на следующий день реакционную смесь нейтрализуют 10%-ным раствором серной кислоты, органическую часть отделяют с помощью делительной воронки, а водную часть экстрагируют трижды диэтиловым эфиром. Органическую часть и экстракт смешивают и сушат над карбонатом калия (K₂CO₃). На следующий день растворители эфир и бензол отгоняют, а остаток выделяют перегонкой в вакууме. Полученный эфир ацетиленового спирта выделяли при температуре 151-153°C и давлении 10 мм рт.ст. с выходом 68,0% (11,9 г).

Полученный ацетиленовый эфир имеет показатель преломления $n_D^{20} = 1,3725$ и плотность $d_4^{20} = 1,2750$ г/см³.

С помощью этого метода из 9,8 г (1 моль) 3-метилпентин-1-ола-3 и 12,65 г (0,1 моль) хлористого бензила получают 13,14 г (69,5%) 2-метилпент-3-ин-2-илоксибензила. Полученный бензиловый эфир ацетиленового спирта кипит при 165-166°C при давлении 10 мм рт. ст., $n_D^{20} = 1,3590$, $d_4^{20} = 1,1855$ г/см³. Аналогично вышеописанному из 9,6 г (1 моль) гексен-4-ин-1-ола-3 и 12,15 г (0,1 моль) хлористого бензила синтезирован 14,14 г (76%) гексен-4-ен-1-ин-3-илоксибензил, который выделяют при 144°C и

давлении 10 мм ртутного столбца, $n_D^{20} = 1,5245$ и $d_4^{20} = 1,0950$ г/см³.

Синтез 2-метилбут-3-ин-2-илоксибензоила. В трехгорлую колбу, оснащенную необходимым оборудованием и объемом 200 мл, вводят 8,4 г (0,1 моль) 2-метилбутин-3-ола-2 в 100 мл бензола, добавляют (0,1 моль) 13,0 г хлористого бензоила и 9,5 г (0,12 моль) пиридина. Содержимое нагревают на водяной бане до температуры 50°C в течение 2 часа и реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на два дня. Затем реакционную смесь нейтрализуют 10%-ным раствором серной кислоты, органическую часть отделяют с помощью делительной воронки, а водную часть экстрагируют трижды диэтиловым эфиром. Органическую часть и экстракт смешивают и сушат над карбонатом калия (K₂CO₃). На следующий день растворитель, эфир и бензол удаляют, а оставшуюся густую массу перегоняют при температуре 145-147°C при 10 мм ртутного столбца выделяют бензоиловый эфир с выходом 81,0% (15,23 г).

Полученный сложный эфир ацетиленового спирта имеет показатель преломления $n_D^{20} = 1,3650$ и плотность $d_4^{20} = 1,1745$ г/см³.

Этим методом реакцией 9,8 г (1 моль) 3-метилпентин-1-ола-3 и 14,8 г (0,1 моль) хлористого бензоила синтезировано 16,89 г (83,2%) 3-метилпент-1-ин-3-илоксибензоил с температурой кипения 148-150°C при давлении 10 мм ртутного столбца, $n_D^{20} = 1,4025$ и $d_4^{20} = 1,1795$ г/см³. Аналогично синтезирован гексен-4-ен-1-ин-3-илоксибензоил из 9,6 г (0,1 моль) гексен-4-ин-1-ола-3 и 14,0 г (0,1 моль) хлористого бензоила с выходом 17,0 г (85%), который выделяют при 147°C при 10 мм ртутного столбца с показателем преломления $n_D^{20} = 1,5285$ и плотностью $d_4^{20} = 1,0985$ г/см³.

Список литературы:

1. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л., Поткин В.И. Третичные ацетиленовые спирты на основе 1-октадецина // ЖОрХ, 2002, №38. – С. 1144-1149.
2. Поткин В.И., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. Третичные ацетиленовые спирты и диолы на основе фенилацетилена и 2-метил-3-бутин-2-ола // ЖОрХ, 2002, №9. – С. 1320-1322.
3. Ammal S. Ch., Yoshikai N., Inada Y., Nishibayashi Y., Nakamura E. Synergistic Dimetallic Effects in Propargylic Substitution Reaction Catalyzed by Thiolate-Bridged Diruthenium Complex // J. Am. Chem. Soc. - 2005. - V. 127, № 26. - P. 9428-9438.
4. Tyrrell E. Asymmetric Alkynylation. Reactions of Aldehydes Using a Zn(OTf)₂-Chiral Ligand-Base System // Curr. Org. Chem. - 2009. - V. 13, № 15. - P. 1540-1552.
5. Тургунов Э. Синтез сложных эфиров арилацетиленовых спиртов. // УЗб. хим. ж. - 2009. - № 5. - С. 31-33.
6. Содиков М.К., Тургунов Э., Шарипов Ш.Р., Кучкарова С.А., Аминодиены-полифункциональные мономеры. Материалы респ. конф. с международным участием «Зеленая химия в интересах устойчивого развития». Самарканд. – 2012. – С. 287.
7. Тургунов Э., Содиков М.К., Файзуллаева М.Ф., Сирлибаев Т.С., Рахматова С.Р. Новый способ синтеза ениновых соединений. // Хим.присоед. (специальный выпуск)-1997.-С.65-67.

8. С.Э. Нурманов, М.М. Кучкарова, М.К. Содиков, В.Г. Калядин, Т.С. Сирлибаев. Реакция винилирования диметилэтинилкарбинола. // Журн. УзХим. 2004. №4. С.18-23.
9. Тургунов Э., Сирлибаев Т.С., Зиядуллаев О.Э., Садиков М.К., Нурмонов С.Э. Синтез ацетиленовых спиртов методом разложения диазосоединений. // ЎзМУ хабарлари, -2009. -№3. -С.85-87.
10. Тургунов Э., Садиков М.К., Парманов А.Б., Шодиева Г. Синтез винилацетиленового спирта на основе кронового альдегида. Материалы респуб. конф. с международным участием «Зеленая химия в интересах устойчивого развития». Самарканд. – 2012. – С.284.
11. Patent RUz. Нурманов С.Э., Мавлоний М.Э., Зиядуллаев О.Э., Тургунов Э. Способ получения ацетиленовых спиртов. Пат. РУз IAP 20110321. Ташкент. – Официальный бюллетень. -2013. -№ 1(141). С. 20.

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ НОВОГО СЕСКВИТЕРПЕНОВОГО ЛАКТОНА ЭУДЕСМАНОЛИДА ИЗ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ *PHYSOSPERMUM CORNUBIENSE* (L.)DC

Мамедова Хусния Кара

доктор биологических наук (Ph.D),
 Сумгаитский государственный университет,
 Республика Азербайджан, г. Сумгаит
 E-mail: husniyamammadova63@gmail.com

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF A NEW EUDESMANOLIDE SESQUITERPENE LACTONE FROM THE ABOVEGROUND PART OF *PHYSOSPERMUM CORNUBIENSE* (L.)DC

Husniya Mamedova

Doctor of Biological Sciences (Ph.D),
 Sumgayit State University,
 the Republic of Azerbaijan, Sumgayit

АННОТАЦИЯ

Методом колоночной хроматографии на окиси алюминия из суммы экстрактивных веществ, полученных экстракцией ацетоном из надземной части *Physospermum cornubiense* (L.)DC., собранной на территории села Каламан Кедабекского района в период цветения, выделен новый сесквитерпеновый лактон $C_{17}H_{24}O_5$, т.пл. 191-192 °С, названный каркарOLIDом. На основании данных, полученных при интерпретации 1H , ^{13}C ЯМР- ИК -спектров, каркарOLIDу предложено строение 1 α -ацетокси 4-гидрокси, 5 α H, 6 β H-эвдесм-2,3-ен-6,12-олида (I).

ABSTRACT

Column chromatography on alumina, the sum of extractives obtained by extraction with acetone from the aerial part of *Physospermum cornubiense* (L.) DC., collected on the territory of the village of Kalamam, Gadabay region during the flowering period. A new sesquiterpene lactone $C_{17}H_{24}O_5$, mp 191-192 °C, called carcarolide, was isolated. Based on the data obtained during the interpretation of 1H , ^{13}C NMR- IR spectra, the structure of 1 α -acetoxy 4-hydroxy, 5 α H, 6 β H-eudesm-2,3-ene-6,12-olide (I) was proposed for carcarolide.

Ключевые слова: *P. cornubiense* (L.)DC., *Apiaceae*, сесквитерпеновый лактон, эудесманолид.

Keywords: *P. cornubiense* (L.)DC, *Apiaceae*, sesquiterpene lactone, eudesmanolides.

Введение

Полезность растений оценивается по наличию в его составе биологически активных веществ, в частности, сесквитерпеновых лактонов, обладающих широким терапевтическим спектром действия: против грибов (книтцин, арктиопикрин), глистогонное средство (α -сантонин, гафринин, алантактон, изоалантолактон). *Physospermum* (*Apiaceae*) известен как эфиромасличное растение, содержащее эфирное масло, состоящее, в основном, из низкомолекулярных соединений, таких как α -и β -пинен, терпинолен, парацимен, бета-кариофиллен и др. Основными компонентами эфирного масла являются карвон и лимонен, содержание которых, соответственно, доходит до 80, 17% и 47,66%. Кроме того, в эфирном масле обнаружены соединения транс-дигидрокарвон, цис-дигидрокарвон, цис-карвеол, транс-карвеол, дигидрокарвеолы др. [1-8].

Материалы и методы

Растительный материал. Материалом для исследования послужила воздушная часть

Physospermum cornubiense (L.)DC. (= *Danaa nudicaulis* (M.Bieb.) A.Grossh) в окрестностях села Каламан Кедабекского района (средний горный пояс Малого Кавказа) в период цветения, на 3 июня 2019 г. Тонкоизмельченный воздушно-сухой материал 400 г экстрагировали ацетоном трижды, каждый раз в течение 3 дней. Перед использованием ацетон фильтровали и отгоняли на горячей водяной бане. Полученная темно-зеленая смоловидная масса составляла 60,0 г. (выход 15%).

Экстракционные вещества в количестве 60,0 г. растворяют в 50 мл хлороформа и хроматографируют на колонке Al_2O_3 нейтральной III-IV степени активности ($h = 100$, $d = 3$ см), элюировали гексаном: смесью гексан / бензол в соотношении 1: 1, 1: 2, 1: 3; бензол, а смесь бензола и хлороформа 3: 1, 3: 2, 1: 1; хлорофилл со спиртом в соотношении 95: 5.

В ИК - спектре каркарOLIDа обнаружены полосы поглощения 3500 (ОН-группа), 1759 (СО- γ -лактонного цикла), 1721, 1231 cm^{-1} (СО-сложноэфирной группы) (рис 1).

Рисунок 1. ИК - спектр каркаротида

Из данных, полученных при интерпретации ИК-спектра можно предполагать, что исследуемый лактон в составе содержит пять кислородных атомов. Из них два атома образуют лактонный цикл, а два атома находятся в сложноэфирной группе. Пятый, кислородный атом, находится в виде гидроксильной группы.

^{13}C ЯМР - спектр, снятый с полным подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами обнаруживает 17 синглетных сигналов (12,48; 20,03; 21,11; 22,92; 24,54; 35,33; 38,97; 40,68; 49,52; 52,23; 70,01; 72,08; 77,03; 80,72; 123,11; 137,75; 170,53 м.д.), что соответствует числу атомов углерода в элементном составе каркаротида.

^1H ЯМР-спектр, исследуемого лактона обнаруживает синглет метильной группы (3H_1 с 1.065 м.д.) принадлежащий анулярной метильной группе, трехпротонный дублет при 1,27 м.д. ($J=6,90$ Гц, $\text{CH}_3\text{—CH}$) относящийся к вторичной метильной группе при лактоновом цикле. Синглет с площадью трех протонных единиц при 1,41 м.д. по значению химического сдвига характерен сдвигу CH_3 — группы, связанной с кислородной функцией [9-13].

Таким образом, из вышеприведенных данных ^1H ЯМР- спектра можно заключить, что каркаротид относится к группе сесквитерпеновых лактонов с нафталиновым углеродным скелетом.

Обнаружение же одной из трех метильных групп, характерной для углеродного скелета эудесманолида, взамен дублета, в виде синглета в несколько слабом магнитном поле спектра, указывает на нахождение гидроксила при метильной группе (при C-4).

Как показывают сигналы протона гименальными к сложноэфирной группе (1H.д, 4,77 м.д., $J=5,10$ Гц) и метильной группа (3H, C, 2,09 м.д.) сложноэфирная группа в молекуле каркаротида состоит из остатка уксусной кислоты, находится при C-1 и α -ориентирована.

Гидроксильная группа, несомненно третичная, находится при метильной группе (при C-4). Об этом свидетельствует, с одной стороны однопротонный уширенный синглет OH группы при 2,55 м.д. и отсутствие в ^1H ЯМР — спектре соединения сигнала гидроксильной группы с другой, а также обнаружение сигнала $\text{C}_4\text{—CH}_3$ группы в виде синглета в несколько слабом магнитном поле (при 1,41 м.д.).

Единственная двойная связь в молекуле исследуемого лактона, как показывают сигналы (5,82, $q_1J_1=5,10$; $J_2=11,70$ Гц, 1H, H-2; 5,80 м.д., d, $J=11,70$ Гц, 1H, H-3), обнаруживаемые ^1H ЯМР —спектром, находятся при $\text{C}_2\text{—C}_3$ (см.таблицу 1).

Суммируя полученные при интерпретации ^1H ЯМР - спектра данные, каркаротиду предложено строение 1a —ацетокси — 4 гидроокси—5aH, 6βH, 7a H-эвдесм -1,2-ен -6,12- олида (1).

Таблица 1.

Данные ^1H (300 МГц) ЯМР-спектра каркорида, CDCl_3 , м.д., J/Гц

С Атом	δH	С Атом	δH
1	4.77 (1H, d, J=5,10)	13	1.28 (3H, d, J=6,90)
2	5.82 (1H, d, $S_1=5,10$)	14	1.065 (3H, S)
3	$J_2=10,2$	15	1.41 (3H, S)
4	5.80 (1H, d, J=10,2)		2.08 (3H, S)
5	5.82 (1H, d, J=11,70)		2.55 (1H, уш. S)
6	4.07 (1H, t, J_1 $=J_2=11,70$)		

Экспериментальная часть

Инфракрасные спектры поглощения снимали на FTIR Spectrometer Agilent Cary 630. ^1H ЯМР и ^{13}C –на спектрометре Bruker 300 с резонансной частотой 300 МГц для ^1H , для ^{13}C 75 МГц. Растворитель CDCl_3 . Химические сдвиги даны по δ шкале. Внутренний стандарт–ТМС. Индивидуальность вещества определяли на пластинках Silufol UV 254, температуру плавления определяли на приборе “Vika”.

Получение суммы экстрактивных веществ. 400,0 г. мелкоизмельченной воздушно–сухой наземной части *Physospermum cornubiense* (L.) DC. собранного в период цветения на территории села Каламан Кедабекского района трижды (каждый раз в течении 3-х дней) экстрагировали ацетоном. Экстракт отфильтровывали, ацетон отгоняли на водяной бане. Остаток весом 60,0 г., темно-зеленая смола. Выход составил 15%.

Результаты и обсуждение

Хроматографирование суммы экстрактивных веществ.

60,0 г суммы экстрактивных веществ растворяли в 50 мл хлороформа и хроматографировали на колонке, заполненной окисью алюминия (нейтральная, III-IV ст. акт. $h=60$, $d=2,5$ см). Объем каждой фракции составил 100 мл. Элиминацию проводили гексаном (20 фракция), смесью гексана и бензола в соотношении (46 фракция), бензолом (42 фракция), бензола с хлороформом в соотношении (36 фракция), хлороформом (10 фракция) и смесью хлороформа и спирта (95:5, 4 фракция). Из фракций, смесью гексана и бензола (1:3), выделили кристаллическое

вещество $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_5$, т.пл. 191–192 $^{\circ}\text{C}$ (из водного этанола), названный каркорилом. Таким образом, из вышеприведенных данных ^1H ЯМР- спектра можно заключить, что каркориол относится к группе сесквитерпеновых лактонов с нафталиновым углеродным скелетом. (Рис. 2)

Рисунок 2. Структурная формула Каркорила

Physospermum cornubiense (L.) DC, собранный во время фазы цветения, первое индивидуальное кристаллическое вещество $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_5$, т.пл. 191–192 $^{\circ}\text{C}$ было получено из поверхностных частей вида (Ariaceae) методом колоночной хроматографии. Вещество предполагается использовать в медицине.

Список литературы:

- Серкерова С.В., Алескерова А.Н. Инфракрасные спектры и строение сесквитерпеновых лактонов и кумаринов. – Баку, 2006.- 223 с.
- Puschmann, G.; Stephani, V.; Fritz, D. Studies on the variability of Caraway (*Carum carvi* L.). *Gartenbauwissenschaft*. 1992, **57**, 275–277.
- Rahman M.A., Hossain M.A., Pak. J. Sci. Ind. Res. 2003, 451–458
- Sedláková J., Kocourková B., Kubán V. Determination of essential oils content and composition in caraway (*Carum carvi* L.). 2001, *Czech J. Food Sci.*, 19: 31–36.
- Naderi-Kalali B., Allameh A. et al. *Toxicol. in vitro*, 2005, 19, 19: 373–377.
- Najda A., Dyduch J., Brzozowski N., *Vegetable Research Bulletin*, 2008, Vol.68 pp.127–133
- Серкерова С.В., Терпеноиды и фенолпроизводные растений семейств Asteraceae и Ariaceae. Баку, 2005. с. 311.

8. Adio AM (2009) Germacrenes A-E and related compounds: thermal, photochemical and acid induced transannular cyclizations. *Tetrahedron* 2009, 65:1533–1552
9. Мамедова Г.К., Сафаров В.Д., Халилова С.М., Мусаева Г.Г. Изучение биоэкологических особенностей и химического состава обычного тмина, растущего на территории малого Кавказа Азербайджана. 2016, Вып.16, с. 52-55.
10. Ghantous A., Gali-Muhtasib H., Vuorela H., Saliba N.A., Darwiche N. What made sesquiterpene lactones reach cancer clinical trials *Drug Discov. Tod.* 2010; 15:668–678.
11. Zhang S., Won Y.-K., Ong C.-N., Shen H.-M. Anti-cancer potential of sesquiterpene lactones: Bioactivity and molecular mechanisms. *Curr. Med. Chem. Anticancer Agents.* 2005; 5:239–249.
12. Rodriguez E., Towers G.N.H., Mitchell J.C. Biological activities of sesquiterpene lactones. *Phytochemistry.* 2008; Vol.15; p. 1573–1580.
13. Wedge D.E., Galindo J.C.G., Macías F.A. Fungicidal activity of natural and synthetic sesquiterpene lactone analogs. *Phytochemistry.* 2000;53:747–757.

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

DOI - 10.32743/UniChem.2021.85.7.12054

**СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОИЗВОДНЫХ
ПОЛИКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ С МОЧЕВИНОЙ И ФОРМАЛЬДЕГИДОМ****Гелдиев Юсуф Аллаярович**

докторант,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: geldi.88@mail.ru

Тураев Хайит Худайназарович

д-р хим. наук, профессор,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: hhturaev@rambler.ru

Умбаров Ибрагим Амонович

д-р техн. наук, доц.,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: i_umbarov@mail.ru

Джалилов Абдулахат Туропович

академик, АН РУз,
директор ООО Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии,
Республика Узбекистан, Ташкентская обл., Зангиотинский р-н, п/о Ибрат
E-mail: gup_tniixt@mail.ru

**SYNTHESIS AND IR SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF POLYSILICIC ACID DERIVATIVES
WITH UREA AND FORMALDEHYDE****Yusuf Geldiyev**

Postdoctoral Student, Termez State University,
the Republic of Uzbekistan, Termez

Hayit Turayev

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

Ibragim Umbarov

Doctor of technical sciences, associate professor,
Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Jalilov Abdulahat

Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Director of LLC "Tashkent Research Institute of Chemical Technology",
the Republic of Uzbekistan, Tashkent Region, Zangiotinsky District, Ibrat

АННОТАЦИЯ

В статье представлена модификация полихлорной кислоты мочевиной и формальдегидом. Функциональные группы полученного соединения исследованы методом ИК-спектроскопии и дано примерное строение. Рекомендации по практическому применению соединения приведены

ABSTRACT

The article presents the modification of polychloric acid with urea and formaldehyde. The functional groups of the obtained compound were investigated by IR spectroscopy and an approximate structure is given. Recommendations for the practical application of the connection are given.

Ключевые слова: поликремниевая кислота, мочевина, формальдегид, ИК-спектроскопия.

Keywords: polysilicic acid, urea, formaldehyde, IR spectroscopy.

Введение. Силикаты очень распространены и в больших количествах используются в промышленности и сельском хозяйстве. Кремниевая кислота в основном присутствует в форме поликремниевой кислоты. Получение новых соединений и модификаций на основе силикатных органических соединений придает ему новые свойства. Полученные соединения можно эффективно использовать на практике.

Силикаты сейчас являются основой производства строительных материалов. Также расширяется процесс получения различных соединений из соединений кремния в химической промышленности. Хотя синтез специфических соединений из кремниевых органических соединений начался еще в прошлом веке, он не потерял своей актуальности и по сей день.

Обзор литературы. Синтез кремнийорганических соединений основан на соединениях, производных от хлорида кремния. Синтез различных эфиров орто кремниевой кислоты на основе тетраэтоксисилана было проведено [1; с.110].

Широко применяется при производстве огнестойких и водостойких изделий из полисилкатов. Твердые материалы получают за счет самопроизвольного гелеобразования жидкого стекла. Влияние силикатного модуля, pH, концентрации на гелеобразование поликремниевой кислоты и ее солей широко изучено [2; с.276].

Материалы на основе кремнийорганических соединений устойчивы к высоким температурам. Такие составы широко используются при производстве клеев, полимеров, гидрофобных составов, огнеупорных строительных материалов, специального стекла [3; с.351].

Также разработана технология получения азотных физиологически активных удобрений на основе полиакриловой кислоты - силикагеля на основе мочевины и нитрата аммония [4; с.1].

Силикагель - это коллоидная частица, состоящая из плотных слоев оксида кремния и гидратированной

оболочки, внешнюю поверхность которой можно рассматривать как остатки поликристаллической кислоты. Тот факт, что силикагель представляет собой пористую породу, используется в качестве сорбента для газов и жидкостей, при хроматографическом разделении органических веществ, при повышении вязкости различных технических жидкостей, в качестве носителя для катализаторов. Силикагель также широко используется в органическом синтезе в качестве катализатора, повышающего селективность реакций, протекающих в мягких условиях [5; с. 1094].

Органические соединения, хранящиеся в кремнии, теперь получают на основе тетрахлорида кремния. Это очень токсичный и экологически вредный метод. Поэтому методы синтеза кремнийорганических соединений на основе оксида кремния, различных кислот и солей кремния постоянно расширяются. Хотя эти методы отличаются экологичностью и невысокой стоимостью, относительно невысокий выход остается препятствием для их широкого использования в технологических процессах [6; с.78].

Методология и результаты. Соединение синтезировали по следующей методике. Метилломочевина впервые была синтезирована из мочевины и формальдегида. В колбе, снабженной возвратным холодильником на 250 мл, раствор мочевины в формальдегиде в соотношении 1:1 нагревали и интенсивно перемешивали. Через 20 мин реакции к образовавшейся белой массе добавляли 50 мл 0,1 молярного раствора кремниевой кислоты. Реакцию проводили в течение 2 ч. Образовавшийся белый осадок фильтровали и сушили.

В эксперименте изучалась зависимость температуры реакции от выхода продукта. Оптимальная температура реакции составила 80 °С. При более высоких температурах выход продукта существенно не увеличивается. Результаты показаны на рисунке 1.

Рисунок 1. График зависимости температуры выхода продукта

Когда соединение нагревали до 400°C, остаток 10% осталось.

Состав продукта анализировали на спектрофотометре IRTracer-100. (Рисунок 2). Результаты

ИК-спектроскопии проанализированы на основе данных, представленных в литературе [7].

Рисунок 2. ИК-спектр производного поликремниевой кислоты с мочевиной и формальдегидом

ИК-спектроскопия полученного соединения показывает свободные гидроксильные группы с широкой полосой поглощения в области 3323 см⁻¹. Область 2996 см⁻¹ имеет низкую полосу поглощения метильных групп. Полоса интенсивной карбонильной группы 1627 см⁻¹ смещается в сильное поле под действием аминогруппы и водородной связи. Аминогруппы имеют интенсивную полосу поглощения иона аммония в области 1538 см⁻¹ в результате частичного солевого эффекта поликремниевой кислоты. Поскольку валентные колебания аминогрупп находятся в том же месте, что и валентные колебания гидроксильных групп, гидроксильная группа,

которая имеет широкое и интенсивное поглощение, блокирует эти колебания.

Валентные колебания связей Si-O-Si кремния находятся в области 1035 см⁻¹, а связи Si-O-C находятся в области 1135 см⁻¹. 1237 см⁻¹ показывает дополнительные эфирные связи.

На основании приведенных выше результатов ИК-спектроскопии была получена приблизительная структурная формула соединения. Эта формула является приблизительной по своей характеристике, и гидроксильные группы не могут быть полностью заменены метилольными группами.

Примерная формула полученного соединения показана на рисунке 3.

Рисунок 3. Примерная формула полученного соединения

Синтезирована поликремниевая кислота модифицированная с мочевиной и формальдегидом. Его структура изучена методом ИК-спектроскопии.

Выводы и дальнейшие перспективы исследования. Это модификация может быть использован при получении сорбентов для различных металлов из

соединения, так как она сохраняет функциональные группы amino- и карбоксильной в модификации полученного силикагеля. Его также можно использовать при синтезе из него различных новых соединений, так как эти группы увеличивают реакционную способность поликремниевой кислоты.

Список литературы:

1. Эшмуродов Х.Э., Гелдиев Ю.А., Тураев Х.Х., Джалилов Т.А. Синтез и исследование олигомеров на основе эфиров кремниевой кислоты // *Universum: химия и биология : электрон. научн. журн.* 2020. № 7 (73). с.109-111.
2. Нигматуллин Э.Н., Акчурин Х.И., Ленченкова Л.Е. Обоснование механизма гелеобразования в растворах полисиликатов натрия при действии кислот // *Сетевое издание «Нефтегазовое дело»* 2012. №3 с. 375-383.
3. Андрианов К.А., Ханашвили Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия. 1973. 400 с.
4. Авторское свидетельство № 1325038 А1 СССР, МПК C05C 9/00, C05C 1/00. Способ получения карбамида, содержащего физиологически активное вещество : № 3867712 : заявл. 12.03.1985 : опубл. 23.07.1987 / Д.Х. Юнусов, В.А. Ким, М. Ташкузиев и др.; заявитель Ташкентский институт инженеров железнодорожного транспорта.
5. Банерджи А.К., Лайа Мимо М.С. Вера Вегас В.Х., Силикагель в органическом синтезе// *Успехи химии* 2001. №70(11), с.1094-1115.
6. Эшмуродов Х.Э., Гелдиев Ю.А., Тураев Х.Х., Умбаров И.А., Джалилов А.Т., Бабамуратов Б.Э., Получение и исследование модифицированных глифталевых смол с кремнийорганическим соединением. *Химическая технология*, 2020. №81(12).
7. Наканаси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений // М.: Мир. 1965. 216 с.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 7(85)
Июль 2021

Часть 1

Свидетельство о регистрации СМИ: ЭЛ № ФС 77 – 55878 от 07.11.2013

Издательство «МЦНО»
123098, г. Москва, улица Маршала Василевского, дом 5, корпус 1, к. 74
E-mail: mail@7universum.com
www.7universum.com

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета в типографии «Allprint»
630004, г. Новосибирск, Вокзальная магистраль, 3

16+