

## UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

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

Выпуск: 12(78)

Декабрь 2020

Часть 1

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. – № 12(78). Часть 1. М., Изд. «МЦНО», 2020. – 104 с. – Электрон. версия печ. публ. – http://7universum.com/ru/nature/archive/category/1278

ISSN: 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2020.78.12-1

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

Содержание	
Биологические науки	6
Общая биология	6
Микробиология	6
БИОРАЗВЕДКА БАКТЕРИЙ-ПРОДУЦЕНТОВ ЭКЗОПОЛИСАХАРИДОВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ПРИРОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ ДЛЯ СИНТЕЗА БИОПОЛИМЕРОВ ИЗ БАРДЫ Мадалиев Таваккал Аъзамжонович Қосимов Махаммаджон Гоппиржонович Абролов Анваржон Адхамжонович	6
ПРОТИВОМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТА ДИКОРАСТУЩЕГО ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТЕНИЯ <i>PORTULACA OLERACEA</i> L Каюмов Хасан Юсуф угли Файзуллаева Замира Рахматовна Сафарова Угилой Сироч кизи Ахмедова Гулсара Баходир кизи Асатуллаев Жахонгир Нигматович	10
Почвоведение	14
ВЛИЯНИЕ ПИТАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИСКУССТВЕННОГО И ЕСТЕСТВЕННОГО ЭКРАНОВ В ПЕСКЕ НА РОСТ, РАЗВИТИЕ ХЛОПЧАТНИКА Зокирова Саноат Хамдамовна Халматова Шохиста Мадаминовна Абдуллаева Махсуда Тулановна Ахмедова Дилфуза Махмудова	14
Энтомология	19
РОЛЬ СОИ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ И БОРЬБА С ЕЕ СОСУЩИМИ ВРЕДИТЕЛЯМИ Саидганиева Шаходат Талатбек кизи Абдуллаева Гулзода Дилшод кизи Якубова Зулфия Абдувахитовна	19
Физико-химическая биология	22
Биохимия	22
ВЛИЯНИЕ ПРЕПАРАТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НА КАЛЬЦИЕВЫЙ ГОМЕОСТАЗ МИТОХОНДРИЙ ГОЛОВНОГО МОЗГА КРЫС РАЗЛИЧНОГО ВОЗРАСТА Далимова Сурайё Нугмановна Кузиев Шерали Насруллоевич Умарова Гулбахор Базарбаневна Мухамаджонова Гузал Мухаммаджановна Юнусова Муслима Холматовна Хамдамова Нигора Азамжон кизи Мансурхонова Сайёрахон Рустамхон кизи	22
Физиология	27
ВЛИЯНИЕ ФИТОЭКДИСТЕРОИДОВ НА РАЗВИТИЕ АКТИВНОСТИ КОМПЛЕКС ПРОТЕАЗ Кимсанова Гулнора Абдурашидовна Атамирзаева Рухангиз Алишер кизи	27
Химические науки	30
Аналитическая химия	30
АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОССИПОЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ Абдурахманова Угилай Коххоровна Аскарова Марал Рахметовна	30
СЕЛЕКТИВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СЕНСОРА ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА Муминова Наргиза Исатуллаевна Абдурахманов Эргашбой Юнусова Зеби	36
СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА Рахимов Самариддин Боходирович Сманова Зулайхо Асаналиевна	39

АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ КОБАЛЬТ-30 И ФЕРАСКА, И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Мухамедова Бусора Ибрагимовна Усманова Закира Усмановна Туракулов Жахонгир Улугбекович	46
Биоорганическая химия	51
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЛИПИДОВ И КИСЛОТ В МАСЛЕ ЯДЕР КОСТОЧЕК ДВУХ ОБРАЗЦОВ <i>PRUNUS PERSICA VAR. NECTARINA</i> Карабаева Рано Ботировна Ибрагимов Алиджан Аминович Назаров Отабек Мамадалиевич	51
Высокомолекулярные соединения	56
ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОЛИМЕРОВ Шукуров Дилмурод Хурсанович Тураев Хайит Худайназарович Каримов Маъсуд Убайдулла угли Джалилов Абдулахат Турапович	56
ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ОТВЕРЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТИОКОЛОВЫХ ГЕРМЕТИКОВ Нормуродов Бахтиёр Абдуллаевич Тураев Хайит Худайназарович Тожиев Панжи Жовлиевич Джалилов Абдулахат Турапович	60
АНАЛИЗ ЭЛЮЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ В ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ БОЙМИРЗАЕВ Азамат Солиевич Аскарова Ойдинхон Каримхон кизи Сотиболдиев Бекзод Сулаймон угли	65
СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ХИМИЧЕСКИМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ ПОЛИАКРИЛАМИДА Хазраткулова Севара Мусиновна Мухамедиев Мухторжан Ганиевич Чулпонов Комилжан Зокирова Нодира Турсуновна	68
Коллоидная химия	75
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАРАФШАН И ТАВАКСАЙСКОГО КАОЛИН МИНЕРАЛА ПУТЕМ АКТИВАЦИИ В ХЛОПКОВОМ МАСЛЕ Собиров Собитхон Муродулло углы Нишонов Акбаржон Мухаматжонович Собиров Абдулхай Содикович	75
Медицинская химия	80
ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНЫХ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ Абдулладжанова Нодира Гуломжановна Абдугафурова Дилноза Гулямовна Якубова Рана Абдримовна Назирова Эльмира Рахимбердиевна Рахмонова Гулнора Гуломовна	80
Неорганическая химия	85
ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАВЛИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ДОБАВОК ДЛЯ ЦЕМЕНТА ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ Турсунова Гулсанам Рузимуродовна Атабаев Фаррух Бахтийарович Какурина Людмила Михайловна Турсунов Зариф Рузимурадович	85

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ ГАЗА РЕГЕНЕРАЦИИ НА УСТАНОВКАХ АМИНОВОЙ СЕРООЧИСТКИ Панжиев Олимжон Холлиевич Кенжаев Бахтиёр Норкуватович Завкиев Муродали Завки угли	89
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОБРАЗЦАХ МЁДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА Ибрагимов Алиджан Аминович Холматова Мархабо Ахмадалиевна Назаров Отабек Мамадалиевич	95
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МАЛОНОИЛГИДРАЗОН САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ Абдурахмонов Сайфиддин Файзуллаевич Умаров Бако Бафоевич Ганиев Бахтиёр Шукуруллаевич Худоярова Эътибор Ахатовна Салимов Фуркат Гайрат угли	99

## БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

## ОБЩАЯ БИОЛОГИЯ

#### **МИКРОБИОЛОГИЯ**

## БИОРАЗВЕДКА БАКТЕРИЙ-ПРОДУЦЕНТОВ ЭКЗОПОЛИСАХАРИДОВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ПРИРОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ ДЛЯ СИНТЕЗА БИОПОЛИМЕРОВ ИЗ БАРДЫ

## Мадалиев Таваккал Аъзамжонович

ассистент,

Ферганский политехнический институт, Pecnyблика Узбекистан, г. Фергана E-mail: gosimova.jumagul@mail.ru

#### Косимов Махаммаджон Гоппиржонович

ассистент,

Ферганский политехнический институт, Республика Узбекистан, г. Фергана E-mail: qosimova.jumagul@mail.ru

## Абролов Анваржон Адхамжонович

ассистент,

Ферганский политехнический институт, Республика Узбекистан, г. Фергана E-mail: qosimova.jumagul@mail.ru

## BIOLOGICAL RESEARCH OF BACTERIA PRODUCERS OF EXOPOLYSACCHARIDES FROM VARIOUS NATURAL ECOSYSTEMS FOR THE SYNTHESIS OF BIOPOLYMERS FROM BARDA

## Madaliyev Tavvakkal

assistant, Ferghana polytechnic institute, Republic of Uzbekistan, Fergana

## Qosimov Mahammadjon

assistant, Ferghana polytechnic institute, Republic of Uzbekistan, Fergana

## Abrolov Anvar

assistant, Ferghana polytechnic institute, Republic of Uzbekistan, Fergana

## **АННОТАЦИЯ**

Экзополисахариды (ЭПС) принадлежат к семейству органических загустителей или альтернативных гидроколлоидов микробного происхождения. Поскольку химическая структура обеспечивает полезные биоактивные функции, биосовместимость и способность к биоразложению, EPS используются в химической, пищевой, фармацевтической, косметической и упаковочной промышленности, а также в сельском хозяйстве и медицине. В этом исследовании были отобраны новые бактериальные штаммы на основе их способности синтезировать EPS из субстрата, содержащего барду в качестве источника питательных веществ, для определения лучшего кандидата для производства полимеров на биологической основе.



#### **ABSTRACT**

Exopolysaccharides (EPS) belong to the family of organic thickeners or alternative hydrocolloids of microbial origin. Because its chemical structure provides beneficial bioactive functions, biocompatibility, and biodegradability, EPS is used in the chemical, food, pharmaceutical, cosmetic and packaging industries, as well as in agriculture and medicine. In this study, new bacterial strains were selected based on their ability to synthesize EPS from a substrate containing vinasse as a nutrient source to determine the best candidate for the production of bio-based polymers.

**Ключевые слова:** среда, штамм, Azotobacter, Экзополисахариды, альгината, инокулирование, углеводы, Leuconostoc и Lactobacillus.

**Keyword:** among, strain, Azotobacter, exopolysaccharides, alginate, inoculated, carbohydrates, Leuconostoc and Lactobacillus.

#### Полученные результаты

Среди 99 недавно идентифицированных бактериальных штаммов, выделенных из различных природных экосистем, штамм Azotobacter chroococcum 76А был выбран как лучший производитель биополимеров, поскольку он синтезировал самую высокую концентрацию ЭПС во всех средах, содержащих барду. Максимальная концентрация ЭПС (44,6 ± 0,63 мг / 50 мл) наблюдалась через 24 ч, что соответствует его субстационарной фазе роста (7 × 108 ± 0,29 КОЕ / мл). Химическая характеристика полученного EPS показала, что основным компонентом являются углеводы, за которыми следуют уроновые кислоты и белки. Интересно, что сравнение ИКспектра ЭПС с альгинатом методом FTIR-ATR выявило перекрытие пика, идентифицированного как гулуроновая кислота, компонент альгината.

## Выводы

Потенциальная биотехнологическая способность А. chroococcum 76A синтезировать биополимер из барды, недорогих исходных материалов, представляет собой возможную альтернативу дорогостоящей утилизации сельскохозяйственных и пищевых отходов путем их преобразования в продукты с высокой добавленной стоимостью.

Экзополисахариды (ЭПС) полезны для широкого спектра промышленных применений. Они являются возобновляемыми источниками гидроколлоидов, которые используются в пищевой, фармацевтической, сельскохозяйственной, косметической и медицинской промышленности, а также в химической промышленности, где они заменяют полимеры на нефтяной основе [1, 2, 3, 4].

ЭПС производятся бактериями, водорослями и, в меньших количествах, дрожжами и плесенью [5,6,7] для защиты клетки от неблагоприятных, ограничивающих или токсичных условий [8], тем самым улучшая конкуренцию между микробами в различных средах [9]. Известно, что большое количество микробных ЭПС синтезируется различными видами микробов, такими как декстран, вызываемый Leuconostoc и Lactobacillus, геллан, вызываемый Sphingomonas и Aureomonas, ксантан, вызываемый Xanthomonas, альгинаты, вызываемые Pseudomonas и Azotobacter, сукциногликан, вызываемый Alcalonicobaccidium и Rhialonicobacterium., шизофиллан от Schizophylum, леван от Alcaligenes и Zymomonas, пуллулан от Aureobasidium, целлюлоза от Acetobacter, хитозан от

Mucorales, галактоглюкополисахариды и биосурфактант от Achromobacter, Agrobacterium, Zhaizanleigen, Scaudomonasleigen, Scaudomonasleigen, Scaizanleigen, Scaudomonas. В связи с большим разнообразием структур и функциональных свойств растет интерес к ЭПС, синтезируемым микроорганизмами. Фактически, микробный EPS может представлять собой хорошую альтернативу EPS, полученному из растений, животных и морских водорослей, поскольку они могут производиться в контролируемых условиях. Однако бактериальный EPS составляет лишь небольшую часть текущего рынка биополимеров из-за их высокой стоимости производства, которая в основном связана со стоимостью субстрата и восстановлением. Следовательно, использование более дешевых субстратов, таких как побочные продукты сельского хозяйства и отходы, может представлять собой хороший подход к снижению производственных затрат на биосинтез EPS.

В настоящее время управление и утилизация барды, стойких отходов сахарно-этанольной промышленности, стала приоритетом с точки зрения окружающей среды из-за ее загрязняющей нагрузки, особенно биологической потребности в кислороде (БПК). Пищевые сельскохозяйственные отходы являются дополнительным дешевым, устойчивым и привлекательным субстратом для производства биополимеров или других продуктов с высокой добавленной стоимостью. Во многих исследованиях оценивалась переработка и потенциальное использование сельскохозяйственных и пищевых отходов и побочных продуктов или специальных энергетических культур для производства полигидроксиалканоата (РНА), янтарной кислоты, биотоплива и биогаза, а также биологический водород и летучие жирные кислоты. Природная среда представляет собой важный источник микробных штаммов, которые проявляют интересную ферментативную активность для биотехнологических применений.

Целью этого исследования был отбор бактериальных штаммов на основе их способности синтезировать EPS из субстрата, содержащего барду в качестве источника питательных веществ, и определение наилучшего кандидата для производства полимеров на биологической основе.

#### Методы

Состав барды сахарного тростника

Химический состав барды сахарного тростника определяли с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) (детектор показателя



преломления 133; система Gilson; насос 307, колонка Metacarb 67 h, Varian, с потоком 0,4 мл / мин 0,01 н. H2SO4). Химическая потребность в кислороде (ХПК) оценивалась с помощью термореактора ECO08 (Velp Scientifica, Usmate, Monza Brianza, Италия) и фотометра PF-3 (Velp Scientifica) с использованием набора NANOCOLOR®. BOD5 измеряли с помощью BOD Sensor System 6 (Velp Scientifica) в соответствии с инструкциями производителя.

№ 12 (78)

Мониторинг роста микробов и производства EPS Azotobacter chroococcum 76A инокулировали в 50 мл жидкого субстрата, состоящего из барды (1%)

и сахарозы (5%) в качестве источников углерода. Образцы отбирали сразу после инокуляции и через 8, 16, 24, 32 и 48 часов инкубации при 30 ° С для определения роста бактерий и концентрации EPS, как описано выше.

Химическая характеристика EPS

После стандартизации посевного материала A. chroococcum 76A инокулировали в жидкую или твердую среду, содержащую барду (1%) и сахарозу (5%).

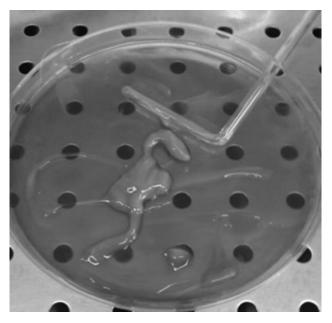


Рисунок 1. Сбор ЭПС, произведенного Azotobacter chroococcum 76A, из твердой среды, содержащей барду (1%) и сахарозу (5%), через 24 часа инкубации при  $30 \, ^{\circ}$  С.

Через 24 ч при 30 ° С EPS извлекали из жидких культур, как описано выше, или брали непосредственно с планшетов путем многократной промывки дистиллированной водой до исчезновения видимого липкого налета, после чего EPS собирали в стерильные соколиные пробирки. EPS, полученные из жидкой или твердой среды, осаждали этанолом, лиофилизировали, а затем растворяли в горячей воде, охлаждали при комнатной температуре и, наконец, подвергали диализу против воды в течение 3 дней (Visking Dialysis Membrane MWCO 12–14 кДа, GmbH, Германия).

Затем образцы EPS снова подвергали сублимационной сушке. Общий химический состав определяли путем анализа содержания общих углеводов, белков и уроновых кислот. Общее содержание углеводов определяли количественно фенол-сернокислотным методом с использованием стандартной кривой с глюкозой. Концентрации белка определяли с использованием набора для анализа белка Bradford (BioRad, Милан, Италия) и бычьего сывороточного альбумина (BSA) в качестве стандарта. Общее содержание уроновых кислот определяли по методу, описанному Блюменкранцем и Ашоу-Хансеном, с использованием галактуроновой кислоты для калибровки.

Таблица 1.

Процент бактериальных штаммов, способных расти и секретировать EPS на твердой среде, содержащей смесь различных концентраций маннита (1%) или сахарозы (5%) в качестве источников углерода

Источник	Количество протестированных штаммов	Штаммы, продуцирующие EPS (%)
Почва	13	38,5
Лигноцеллюлозная биомасса	41	14,6
Хлебобулочные изделия	45	6,7



Моносахаридный состав ЭПС определяли после кислотного гидролиза 2 н. Трифторуксусной кислотой (ТФУ) при 120 ° С в течение 2 ч с использованием ферментативного анализа глюкозы. Спектральную характеристику проводили с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье с ослабленным полным отражением (FTIR-ATR) и с помощью

1H-ЯМР. Инфракрасные спектры EPS регистрировали при комнатной температуре с помощью спектрометра Spectrum 100 FTIR (Perkin-Elmer Inc., Norwalk, CT, USA), снабженного универсальным устройством для отбора проб НПВО с кристаллами алмаза. Для анализа 1H-ЯМР образцы растворяли в D2O (5 мг / мл) и спектры записывали на 1H-ЯМР Bruker AMX-600 МГц при 40 ° С [45].

- Ahmad N.H., Mustafa S, Che Man Y.B. Microbial polysaccharides and their modification approaches: a review. Int J Food Prop. 2015;18:332–47.
- 2. Llamas I, Amjres H, Mata JA, Quesada E, Béjar V. The potential biotechnological applications of the exopolysaccharide produced by the halophilic bacterium *Halomonas almeriensis*. Molecules. 2012; 17:7103–20.
- 3. Mata JA, Béjar V, Llamas I, Arias S, Bressollier P, Tallon R. Exopolysaccharides produced by the recently described halophilic bacteria Halomonas ventosae and Halomonas anticariensis. Res Microbiol. 2006; 157:827–35.
- 4. Rühmann B, Schmid J, Sieber V. High throughput exopolysaccharide screening platform: from strain cultivation to monosaccharide composition and carbohydrate fingerprinting in one day. Carbohyd Polym. 2015; 122:212–20.
- 5. Crescenzi V. Microbiol polysaccharides of applied interest. Ongoing research activities in Europe. Biotech Prog. 1995; 11:251–9.
- 6. Sutherland IW. Biotechnology of microbial exopolysaccharides. Cambridge: Cambridge University Press; 1990.
- 7. Sutherland IW. Novel and established applications of microbial polysaccharides. Trends Biotechnol. 1998;16:41-6.
- 8. Ventorino V, Sannino F, Piccolo A, Cafaro V, Carotenuto R, Pepe O. Methylobacterium populi VP2: plant growth-promoting bacterium isolated from a highly polluted environment for polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) biodegradation. Sci World J. 2014; 2014; 931793.
- 9. Kumar AS, Mody K. Microbial exopolysaccharides: variety and potential applications. In: Rehm BHA, editor. Microbial production biopolymers and polymer precursors—application and perspectives. Norfolk: Caister Academic Press; 2009. p. 229–53.

## ПРОТИВОМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТА ДИКОРАСТУЩЕГО ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТЕНИЯ *PORTULACA OLERACEA* L

## Каюмов Хасан Юсуф угли

докторант PhD, преподаватель, Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека Республика Узбекистан, г. Ташкент E-mail: <u>qayumovhasan642@gmail.com</u>

## Файзуллаева Замира Рахматовна

канд. мед. наук, доцент, Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, Республика Узбекистан, г. Ташкент E-mail: z.fayzullayeva@nuu.uz

## Сафарова Угилой Сироч кизи

студент, Ташкентский Педиатрический Медицинский институт, Республика Узбекистан, г. Ташкент E-mail: safarova9096@gmail.com

## Ахмедова Гулсара Баходир кизи

докторант Ph.D, преподаватель, Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, Республика Узбекистан, г. Ташкент E-mail: gulsara.akhmedova@inbox.ru

## Асатуллаев Жахонгир Нигматович

студент магистратуры, Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, Республика Узбекистан, г. Ташкент

## ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF EXTRACT OF WILD MEDICINAL PLANT PORTULACA OLERACEA L

## Khasan Yusuf ugli Kayumov

Ph.D. doctoral student, lecturer at the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Republic of Uzbekistan, Tashkent

## Zamira R. Fayzullayeva

Candidate of Medical Sciences, Associate Professor, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Republic of Uzbekistan, Tashkent

## Ugiloy Siroch kizi Safarova

Student, Tashkent Pediatric Medical Institute, Republic of Uzbekistan, Tashkent

## Gulsara Bahodir kizi Akhmedova

Ph.D. doctoral student, lecturer at the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Republic of Uzbekistan, Tashkent

## Jakhongir N. Asatullayev

Master's student at the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Republic of Uzbekistan, Tashkent

Библиографическое описание: Противомикробная активность экстракта дикорастущего лекарственного растения Portulaca oleracea L. // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. Каюмов Х.Ю. [и др.]. 2020. 12(78). URL: <a href="https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10995">https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10995</a>



#### **АННОТАЦИЯ**

Проблема разработки фитопрепаратов, восстанавливающих микрофлору кишечника после приема антибиотиков, является очень актуальной, в связи с чем постоянно проводится поиск новых лекарственных средств. Нами изучено действие фитопрепарата, полученного из местного лекарственного дикорастущего растения *Portulaca oleracea* L., на микробиоту людей, страдающих от применения антибиотиков и нуждающихся в коррекции состояния здоровья.

#### **ABSTRACT**

The problem of developing herbal preparations that can restore the intestinal microflora after taking antibiotics is very topical, therefore, new treatments are constantly being sought. We studied the effect of a phytopreparation obtained from a local medicinal wild plant *Portulaca oleracea* L. on the microbiota of people suffering from the use of antibiotics and in need of their health correction.

**Ключевые слова:** экстракт, *Portulaca oleracea* L., тест-культуры, антимикробная активность, бактериостатическая, бактерицидная.

Keywords: extract, Portulaca oleracea L., test cultures, antimicrobial activity, bacteriostatic, bactericidal.

Сохранение лекарственных растений и применение их экстрактов в фармацевтической промышленности, при производстве лечебных, и профилактических препаратов является одним из важнейших направлений современной биологии [1].

В последние годы проблема восстановления микробиоты после принятия антибиотических препаратов, а также её поддержание, приобрела особую актуальность. Для этого применяют натуральные безопасные препараты на основе экстрактов лекарственных растений. Внимание к лекарственным препаратам вызвано увеличением количества людей, страдающих от использования антибиотиков, и нуждающихся в восстановлении микробиоты с помощью безопасных растительных препаратов [2]. По данным ВОЗ, около 2,55% госпитализированных, составляют пациенты с осложнениями после лечения антибиотиками и нарушением микрофлоры кишечника [3, 4].

Ташкентская область обладает уникальным природно-ландшафтным положением и климатическими особенностями, определяющими особое экологическое состояние окружающей среды. Экологические особенности региона связаны с повышенной инсоляцией, низкой влажностью воздуха и засушливыми глинисто-песчаными почвенными ландшафтами. В силу сложившихся природно-экологических условий здесь успешно уживаются как пустынно-песчаные, так и тропические представители флоры. Все эти природно-экологические особенности региона, могут создавать условия для формирования у дикорастущей флоры, повышенных концентраций биологически активных веществ, обладающих противомикробной

активностью. Поэтому, актуальным является изучение биологического разнообразия растительности Ташкентского региона, особенно дикорастущих видов, обладающих лечебными свойствами и уникальными биологическими характеристиками, а также биотехнология их использования в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности.

Целью исследований было изучение противомикробной активности экстракта дикорастущего лекарственного растения *Portulaca oleracea* L.

#### Объекты и методы исследований

Объектом исследований являлось дикорастущее растение *Portulaca oleracea* L., обладающее, согласно информационным данным, противовоспалительными, восстанавливающими и противомикробными свойствами [5].

Приготовление экстракта

Нами был приготовлен экстракт из надземной части растения, заготовленного в период цветения, с различными концентрациями этилового спирта 40%, 70%, 96% и воды. После экстрагирования, жидкость выпаривалась при комнатной температуре для получения сухого экстракта. Сухой экстракт представлял собой губчатую массу, легко превращаемую в порошок. Влажность сухого экстракта составляла не более 9%.

Изучение антимикробной активности

С целью изучения антимикробной активности сухого экстракта *Portulaca oleracea* L., использовали штаммы тест-культур условно-патогенных микроорганизмов из коллекции клинических штаммов Уз НИИ ЭМИЗ (Табл. 1):

 Таблица 1.

 Штаммы тест-культур условно-патогенных микроорганизмов из коллекции штаммов Уз НИИ ЭМИЗ

№	Тест культуры	Шифр	№ культур
1	Staphylococcus aureus	ATCC-25923	004134
2	Escherichia coli	ATCC-25922	004136
3	Pseudomonas aeruginosa	ATCC-27853	004135
4	Bacillus subtilis	B-1	03581
5	Bacillus cereus	128	003715
6	Candida albicans		Эт больного
7	Aspergillus niger	712	712003584
8	Aspergillus fumigatus		Эт больного
9	Aspergillus flavus	6029	6029003594



Микробиологические и противомикробные исследования проводили с применением метода прямой диффузии в агаровую среду (ДЗЗР) и подавления роста колоний на питательной среде живых колониеобразующих микробных клеток (метод КОЕ) [6].

В стерильные чашки Петри разливается среда, пригодная для выращивания микробных тесткультур: Staphylococcus aureus (ATCC-25923), Escherichia coli (ATCC-25922), Pseudomonas aeruginosa (ATCC-27853), Bacillus subtilis (B1), Bacillus cereus (128), Candida albicans (от больного), Aspergillus niger (712), A. fumigatus (от больного), A. flavus (6029). Для каждого вида микроорганизма применяли соответствующие питательные среды: агар Фогеля-Джонсона, среду Плоскирева, мясопептонный агар и среду Чапека. После застывания агара, в чашки Петри высевали тест-культуру микроорганизмов. Посев проводили газоном во все чашки из предварительно подготовленных суспензий микроорганизмов. В застывшем агаре, открытым концом стерильной пробирки проделывали лунки, после чего в них дозированно закапывали изучаемые растворы сухого экстракта Portulaca oleracea L. Готовые чашки помещали в термостат примерно на сутки при температуре, оптимальной для выращивания тест-организмов. Экспозиция в термостате зависила от скорости роста тест-организма. Далее чашки вынимали из термостата и осматривали. Если испытуемый образец экстракта оказывал влияние на

рост тест-культуры микроорганизма, то вокруг лунок образовывалась зона задержки роста. По площади этой зоны (мм²) судили об интенсивности влияния испытуемого образца на тест-культуры [7].

Бактерицидную активность определяли методом серийных разведений согласно методу, описанному Струковой [8].

## Результаты исследований

Изучение чувствительности микроорганизмов S. aureus, E. coli, P. aeruginosa, B. subtilis, B. cereus, C. albicans, A. niger, A. fumigatus и A. flavus к экстракту Portulaca oleracea L., методом диффузии в агар показало неодинаковую чувствительность (Рис. 1).

Наиболее чувствительными к экстракту *Portulaca oleracea* L. оказались бактерии *E.coli*: зона задержки их роста вокруг лунок составляла 24-28 мм. В меньшей степени были чувствительны *A. niger*, *A. fumigatus*: зона задержки роста на чашке составляла 12-14 мм. К микроорганизмам со средней чувствительностью относились *S. aureus*, *C. Albicans* и *A. flavus*: зона задержки роста вокруг лунок составляла 18-20 мм. *P. aerugenosa* была устойчива к экстракту *Portulaca oleracea* L.: зона ингибирования роста вокруг лунок не превышала 4-5 мм. Во всех случаях на контрольных высевах, не содержащих изучаемого препарата, отмечен бурный рост всех видов микробов.

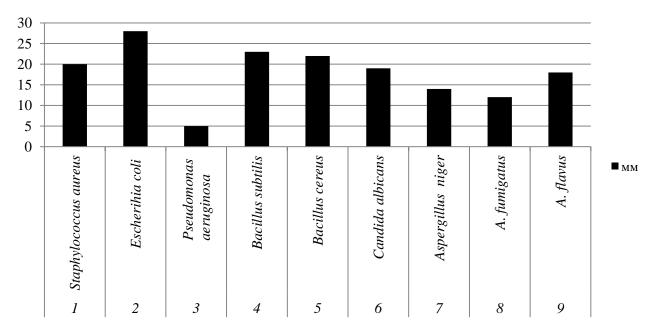


Рисунок 1. Влияние экстракта pacmeния Portulaca oleracea L. на рост микроорганизмов на чашке Петри (образование зон подавления роста)

Результаты постановки метода серийных разведений в питательном агаре подтвердили данные предыдущего опыта. Бактерицидная доза препарата выше, чем бактериостатическая

Микробиологические исследования показали, что экстракт растения *Portulaca oleracea L.* проявляет антимикробную активность в отношении бактериальных культур и дрожжеподобных грибов.

Установлено, что экстракт имеет широкий спектр бактерицидного действия в отношении грамотрицательных, грамположительных, споровых культур, обладает фунгицидной активностью и может быть использован для лечения и профилактики бактериальных и грибковых инфекций. Полученные результаты исследований могут быть использованы в фармацевтической практике.



- Акопов И.Э. Важнейшие отечественные лекарственные растения и их применение /И.Э. Акопов. Ташкент: Медицина, 1990. - 444 с.
- Виноградова Т.А., Гажеев Б.Н. Практическая фитотерапия. М.; СПб.- 1988.
- Баронец Н.Г., Адлова Г.П., Мельникова В.А. Влияние экстрактов лекарственных растений на рост микроорганизмов //Журнал микробиология, 2001.-№5.-С. 71-72.
- 4. Головкин Б.Н. Биологически активные вещества растительного происхождения /Б.Н. Головкин, Р.Н. Руденская, И.А. Трофимова, А.И.Шретер. -М.: Наука, 2001.-Т. 1.-216 с.
- 5. Zhou Y.-X., Xin H.-L., Rahman K., Wang S.-J., Peng C., Zhang H. Portulaca oleracea L.: A Review of Phytochemistry and Pharmacological Effects. Biomed Res Int. 2015; 2015: 925631.
- Гивенталь Н.И. Определение чувствительности микроорганизмов к антибиотикам методом диффузии в агар / Н.И. Гивенталь, Е.Р. Соболев, Е.А. Ведьмина // Лабораторное дело. — 1982. — № 1. — С. 44-48.
- Справочник по микробиологическим и вирусологическим методам исследования. / Под редакцией Биргера М.О. - М.: Медицина, 1982. - 464 с.
- Струкова Е.Г. Количественное определение микробных сообществ полости рта с использованием хроматомасс-спектрометрии микробных маркеров: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук: спец. 02.00.02 / Е.Г. Струкова; Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ); науч. рук. А.А. Ефремов. — Томск, 2010. — 20 с.

# ПОЧВОВЕДЕНИЕ

## ВЛИЯНИЕ ПИТАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИСКУССТВЕННОГО И ЕСТЕСТВЕННОГО ЭКРАНОВ В ПЕСКЕ НА РОСТ, РАЗВИТИЕ ХЛОПЧАТНИКА

## Зокирова Саноат Хамдамовна

д-р с.-х. наук Ферганский государственный университет, Республика Узбекистан, г. Фергана

#### Халматова Шохиста Мадаминовна

канд. с.-х. наук, Ферганский государственный университет, Республика Узбекистан, г. Фергана E-mail: <u>r\_akbarov77@mail.ru</u>

## Абдуллаева Махсуда Тулановна

канд. с.-х. наук, Ферганский государственный университет, Республика Узбекистан, г. Фергана

#### Ахмедова Дилфуза Махмудова

канд. с.-х. наук, Ферганский государственный университет, Республика Узбекистан, г. Фергана E-mail: nodira7819@mail.ru

## INFLUENCE OF NUTRITIONAL ELEMENTS OF ARTIFICIAL AND NATURAL SCREENS IN SAND ON GROWTH AND DEVELOPMENT OF COTTON

## Sanoat Zokirova

Doctor of Agricultural Sciences, Ferghana State University, Uzbekistan, Ferghana

#### Shahista Halmatova

Ph D. of Agricultural Sciences, Ferghana State University, Uzbekistan, Ferghana

## Mahsuda Abdullayeva

Ph D. of Agricultural Sciences, Ferghana State University, Uzbekistan, Ferghana

## Dilfuza Axmedova

Ph D. of Agricultural Sciences, Ferghana State University, Uzbekistan, Ferghana

#### **АННОТАЦИЯ**

В статье рассматриваются методы по повышению агрофизических, агрохимических свойств искусственного и естественного экранов песков Центральной Ферганы. Потери воды и питательных элементов растениями во время вегетационных периода на рост, развитие хлопчатника зависят от режима орошения.

## **ABSTRACT**

Improving the agrophysical, agrochemical properties of artificial and natural sand screens in Central Fergana. The loss of water and nutrients by plants during the growing season for growth, development of cotton depends on the irrigation regime.

Библиографическое описание: Влияние питательных элементов искусственного и естественного экранов в песке на рост, развитие хлопчатника // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. Зокирова С.Х. [и др.]. 2020. 12(78). URL: <a href="https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10997">https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10997</a>



**Ключевые слова:** песок, почва, питательные элементы, хлопчатник, воды. **Keywords:** sand, soil, nutrients, cotton, water.

Net words. sand, son, numerics, conton, water.

Вымыв питательных элементов в зависимости от созданного в лабораторных условиях искусственного экрана. Известно, что в результате поливов изменяется влажность почвы, интенсивнее становится движение грунтовых вод, изменяется передвижение солей в почве. При поливах в верхних слоях уменьшается содержание основных элементов питания - углерода, азота, фосфора, калия, а также микроэлементов. С почвенной влагой, передвигающейся в нижние слои, перемещается, и легкорастворимый азот в виде передвижение азота в нитратным форме происходит быстрее в песчаной почве, нежели в глинистой. В песчаной почве перемещение азота происходит на 50% быстрее, чем в легкой глине, при том же количестве проникшей в почву влаги. Максимальная концентрация азота в случае верхнем слое горизонта и проникновении в почву 100 мм осадков наблюдается на глубине 40 см. Очень незначительная часть внесенного азота останется в пахотном слое, остальная часть переместится на глубину 70 см.

Потери воды и элементов питания растениями зависят от режима увлажнения почв. На уровне предельной полевой влагоемкости, приводит к нерациональному использованию поливной воды

и большему вымыванию элементов питания. Влияние интенсивного применения удобрений на миграцию соединений азота в почве было изучено, миграция азота зависит от норм удобрений и количества осадков и возрастает на почвах более легкого механического состава. На основании результатов исследований, проведенных на легкосуглинистой почве нитрат азота быстро вымывается из слоя 0-15 см и незначительно аккумулируется в слое 15-30 см [1].

Результаты наших опытов на песках свидетельствуют о том, что наибольшее количество нитратного азота было вынесено в первый полив. В варианте без экрана этот показатель варьировал в пределах 2,27-2,36 г/л. Наименьший вынос отмечен в варианте с созданием экрана на глубине 70 см (табл.1) — 0,91 г/л. В варианте с запашкой мелкозема на 40 см вынос азота был выше, чем в варианте с запашкой на 70 см, но значительно меньше, чем в контроле. Следует отметить, что содержание нитратного азота в поливной воде после II и III поливов было незначительным. В контроле оно составило в среднем 0,036 г/л, при создании экрана на глубине 70 см уменьшилось до 0,015 г/л. Отсюда видно, что на контроле происходит вымыв питательных элементов.

Вариант опыта	Вымыто в 1-й полив	Вымыто во 2-й полив	Вымыто в 3-й полив	Всего вымыто
Контроль (16 см)	2,20	0,040	0,036	2,27
Контроль (25-30 см)	2,29	0,040	0,036	2,36
Искусственный экран на глубине 40 см (16 см)	1,26	0,032	0,029	1,32
Искусственный экран на глубине 40 см (25-30 см)	1,43	0,023	0,027	1,48
Искусственный экран на глубине 70 см (16 см)	0,93	0,017	0,017	0,96
Искусственный экран на глубине 70 см (25-30 см)	0,89	0,012	0,015	0,91

Примечание. Здесь и далее в скобках указана глубина внесения удобрений.

Аналогичная закономерность наблюдается при выносе аммиачного азота с поливной водой, но по-казатель значительно меньше. Он колеблется в пределах 0.673-0.143 г/л (табл.2).

Таблица 2.

Вариант опыта	Вымыто в 1-й полив	Вымыто во 2-й полив	Вымыто в 3-й полив	Всего вымыто
Контроль (16 см)	0,504	0,140	0,029	0,673
Контроль (25-30 см)	0,460	0,140	0,026	0,626
Искусственный экран на глубине 40 см (16 см)	0,138	0,110	0,018	0,266
Искусственный экран на глубине 40 см (25-30 см)	0,178	0,101	0,015	0,294

Количество аммиачного азота, вымытого после поливов, г/л

Таблица 3.



Искусственный экран на глубине 70 см (16 см)	0,083	0,061	0,013	0,157
Искусственный экран на глубине 70 см (25-30 см)	0,076	0,058	0,011	0,143

Содержание подвижного фосфора было мизерным. Наибольший вынос подвижного фосфора отмечен в контроле -0.0008 г/л, наименьший - в варианте

с запашкой мелкозема на 70 см - 0,00028 г/л (табл. 3). Это свидетельствует о способности фосфора переходить в более сложные соединения в почве.

Количество подвижного фосфора, вымытого после поливов, г/л

Вариант опыта	Вымыто в 1-й полив	Вымыто во 2-й полив	Вымыто в 3-й полив	Всего вымыто
Контроль (16 см)	0,0006	0,0002	Следы	0,0008
Контроль (25-30 см)	0,0005	0,0002	Следы	0,0007
Искусственный экран на глубине 40 см (16 см)	0,0003	0,0001	Следы	0,0004
Искусственный экран на глубине 40 см (25-30 см)	0,0005	0,0001	Следы	0,0006
Искусственный экран на глубине 70 см (16 см)	0,0002	0,0001	Следы	0,0003
Искусственный экран на глубине 70 см (25-30 см)	0,0002	0,00008	Следы	0,00028

Содержание калия в поливных водах варьировало в пределах 0,988-0,789 г/л (табл. 4). Необходимо

отметить, что вынос питательных элементов возрастал с увеличением вытекшей воды.

Таблица 4.

## Количество калия, вымытого после поливов, г/л

Вариант опыта	Вымыто в 1-й полив	Вымыто во 2-й полив	Вымыто в 3-й полив	Всего вымыто
Контроль (16 см)	0,90	0,054	0,034	0,988
Контроль (25-30 см)	0,90	0,054	0,033	0,987
Искусственный экран на глубине 40 см (16 см)	0,80	0,059	0,031	0,890
Искусственный экран на глубине 40 см (25-30 см)	0,80	0,059	0,028	0,887
Искусственный экран на глубине 70 см (16 см)	0,70	0,061	0,028	0,789
Искусственный экран на глубине 70 см (25-30 см)	0,70	0,062	0,027	0,789

## Таблица 5.

## Содержание питательных элементов в песке

Вариант опыта	Слой, см	Нитратный азот, мг/100	Аммиачный азот, мг/100	Калий мг/100 г
Контроль (16 см)	0-20	0,45	133,0	60
	20-40	0,36	111,5	60
	40-60	0,28	104,0	60
	60-80	0,26	84,7	60
	80-100	0,36	77,8	100
Контроль	0-20	0,54	136,3	60
(25-30 см)	20-40	0,45	145,5	60
	40-60	0,32	149,5	60
	60-80	0,31	125,5	60
	80-100	0,34	116,0	100



Вариант опыта	Слой, см	Нитратный азот, мг/100	Аммиачный азот, мг/100	Калий мг/100 г
Запашка на 40 см	0-15	0,56	133,0	80
(16 см)	15-30	0,42	142,0	100
	30-40	1,0	169,5	80
	40-60	0,63	134,5	100
	60-100	0,53	121,0	100
Запашка на 40 см	0-15	0,53	124,0	80
(25-30 см)	15-30	0,45	157,5	120
	30-40	1,0	165,5	80
	40-60	0,48	133,0	100
	60-100	0,42	116,0	100
Запашка на 70 см	0-20	0,56	99,3	80
(16 см)	20-40	0,48	124,0	80
	40-60	0,80	134,5	100
	60-70	1,13	164,0	140
	70-100	0,50	130,0	140
Запашка на 70 см	0-20	0,53	99,5	80
(25-30 см)	20-40	0,45	134,5	100
,	40-60	0,69	130,0	80
	60-70	1,18	165,5	140
	70-100	0,29	124,0	140

Динамика питательных элементов в зависимости от искусственного и естественного экранов на песке. Большое влияние на закрепление, передвижение, удержание и доступность питательных элементов в почве оказывают ее водно-физические свойства потери в среднем могут составлять 30,2-77,4 кг/га в год азота и калия. По нашему мнению вертикальная миграция питательных элементов достигает 2-3 м а высокие нормы полива с большими интервалами приводят к вымыванию значительного количества нитратов за пределы корнеобитаемого слоя. При более частых и уменьшенных поливах миграция NO<sub>3</sub> замедляется, они дольше остаются в пределах достигаемости корней, что приводит к сокращению их потерь. При с балансированном применении удобрений и поливов корни растений более эффективно поглощают питательные элементы, в почве их остается немного для вымывания. На делянках без растительности 82,7-91,3% азота теряется в результате вымывания, денитрификации и, возможно, улетучивания NH<sub>3</sub>. На засеянных делянках миграция азота менее выражена [2].

Результаты исследований показывают, что потери азота в форме нитратов особенно велики на орошаемых полях и в значительной степени зависят от механического состава почвы и нормы, время полива. Содержание азота, фосфора и калия в почве за период вегетации подвергается изменению. Как правило, наибольшее количество их приходится на начало и середину вегетации, к концу ее оно уменьшается вследствие интенсивного использования растениями. На нашем опытном участке с искусственным экраном наименьшее количество питательных элементов выявлено в контроле. С внесением мелкозема значительно увеличивается содержание питательных элементов по всему профилю. Увеличение — это прямо пропорционально норме мелкозема. Наибольшее количество питательных элементов отмечено в варианте с внесением 1000 т/га мелкозема [3].

Следует отметить, что созданный экран явился как бы пленкой, способствующей задержанию питательных элементов. Наибольшее количество питательных элементов было сосредоточено в слое, где был создан искусственный экран. Было выявлено, что в варианте с внесением 400 т/га мелкозема с запашкой на 70 см на 3 день после полива содержание нитратного азота в слое 60-70 см составило 12,2 мг/кг, тогда как с увеличением нормы мелкозема до 1000 т/га этот показатель равнялся 24,4 мг/кг. Миграция питательных элементов на опытном участке с естественным залеганием грунта аналогична. Минимум питательных элементов во все фазы развития хлопчатника выявлено в варианте с внесением N 250, P 150, К 170 кг/га и мощностью песка 0-110 (130) см. [4].

Внесение повышенных норм минеральных удобрений приводит к увеличению питательных элементов по всему профилю. Показатель возрастает и с уменьшением мощности песка. Максимум питательных элементов выявлен в варианте с внесением N 350, P 250 и К 170 кг/га и мощностью песка 0-50 (75) см. Содержание нитратного азота в этом варианте на 3 день после полива в фазу цветения в слоях 0-30, 30-40, 40-60, 60-70, 70-100 см составило 9,2; 7,9; 6,3; 7,7; 8,2 мг/кг. Минимум N – NO<sub>3</sub> наблюдается в контроле, т.е. там, где отсутствует экран. Такая закономерность сохраняется до конца вегетации хлопчатника и в последующие годы исследования [5].

Оптимальные нормы минеральных удобрений, положительно влияющих на урожайность хлопка, на спланированных песках с естественным экраном, наблюдаются на фоне — N-200, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-140, K<sub>2</sub>O-100 кг/га + 60 т/га лигнина и 40 т/га навоза. В этом варианте средняя урожайность по сравнению с контролем составляет соответственно 2,9-5,2 ц/га. Оптимальные количества внесенных минеральных удобрений и лигнина, а также навоза вместе с увеличением урожайности, оказывают положительное воздействие на технологические свойства волокна.



Увеличение или уменьшение этих норм отрицательно влияют на урожайность хлопка и качество волокна. По данным опытов в почвах с толщиной в 50-75 см с искусственным экраном влажность достигает 18,3%, урожайность пшеницы и хлопка повышается. Для получения высоких урожаев пшеницы с песков данной толщины целесообразно внесение азота - 160, фосфора - 160, калия - 80 кг/га. Для занятия земледелием на спланированных песках с естественным экраном, в этих условиях поверхность песков можно защитить от ветровой эрозии при помощи 12-14 см слоя остатков ржи (корни, стерня), при этом густота насаждения составляет 170-200 шт. /м². Для получения высоких и качественных урожаев

хлопка с песчаных территорий с толщиной 50-75 см с естественным экраном рекомендуется применение азотных удобрений в количестве 250 кг, фосфора 200 кг и калия 170 на гектар. Для повышения урожая хлопка на спланированных песках с фоном естественного экрана рекомендуется внесение N-200 кг/га,  $P_2O_5$ -140 кг/га,  $K_2O$ -100 кг/га и 40 т/га навоза или 60 т/га лигнина под зябь. При этом целесообразно вносить под зябь  $P_2O_5$ -100 кг/га,  $K_2O$ -50 кг/га, при посеве N-30 кг/га,  $P_2O_5$ -20 кг/га, в фазу 2-3 листов симподии 50 кг/га азота, в фазу бутонизации 60 кг/га, в фазу цветения 60 кг/га азота, 20 кг/га фосфора и 50 кг/га калия.

- 1. Закирова С., Юлдашев Г. Влияние экрана на свойства почв и растений. Монография. Т. Фан, 2008. 5-130 с.
- 2. Мирзажанов К.М. Лик центральной Ферганы в прежнее и настоящее время. Т. 2014. 159-173 стр.
- 3. Зокирова С.Х. [и др.]. Характеристика галечниковых почвы Ферганской области и пути её улучшения // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2020. № 2 (68). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/8665 (дата обращения: 26.09.2020).
- 4. Зокирова С.Х., Кадирова Н.Б., Хамракулов Ж.Б. Полевая влагоемкость влажность почв и песков центральный Ферганы // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2020. № 5 (71). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/9327 (дата обращения: 26.09.2020).

## **ЭНТОМОЛОГИЯ**

## РОЛЬ СОИ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ И БОРЬБА С ЕЕ СОСУЩИМИ ВРЕДИТЕЛЯМИ

#### Саидганиева Шаходат Талатбек қизи

ассистент,

Андижанский институт сельского хозяйства и агротехнологий, Республика Узбекистан, г. Андижан E-mail: <u>ssaidganiyeva@mail.ru</u>

### Абдуллаева Гулзода Дилшод қизи

ассистент,

Андижанский институт сельского хозяйства и агротехнологий, Республика Узбекистан, г. Андижан

#### Якубова Зулфия Абдувахитовна

ассистент,

Андижанский институт сельского хозяйства и агротехнологий, Республика Узбекистан, г. Андижан

## THE ROLE OF SOYBEANS IN THE NATIONAL ECONOMY AND THE FIGHT AGAINST ITS SUCKING PESTS

#### Shahodatkhan Saidganiyeva

assistant,

Andijan Institute of agriculture and agritechnologies, Republic of Uzbekistan, Andijan

## Gulzoda Abdullayeva

assistant,

Andijan Institute of agriculture and agritechnologies, Republic of Uzbekistan, Andijan

## Zulfiya Yaqubova

assistant,

Andijan Institute of agriculture and agritechnologies, Republic of Uzbekistan, Andijan

## **АННОТАЦИЯ**

В данной статье представлены сведения о природе растения сои, вреде его сосущих вредителей и мерах борьбы с ними.

#### **ABSTRACT**

This article provides information about the nature of the soybean plant, the harm of its sucking pests and measures to control them.

**Ключевые слова:** соя, ее роль, вредитель, витамины, тля, паутинный клещ, меры борьбы. **Keywords:** soy, his role, the pest, vitamins, aphids, spider mites, control measures.

На сегодняшний день 40% всего растительного масла, производимого в мире, приходится на долю сои. Среди зерновых культур бобовые занимают первое место в мире по урожайности соевых бобов и по площади посевов. В нашей стране правительством уделяется большое внимание выращиванию соевых

бобов и более полному удовлетворению потребности населения в соевом масле. В частности, принято постановление Президента Республики Узбекистан от 14 марта 2017 года № ПП-2832 «О мерах по увеличению соевого сева и выращиванию соевого зерна в

Библиографическое описание: Саидганиева III.Т., Абдуллаева Г.Д., Якубова З.А. Роль сои в народном хозяйстве и борьба с ее сосущими вредителями // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2020. 12(78). URL: <a href="https://Tuniversum.com/ru/nature/archive/item/10982">https://Tuniversum.com/ru/nature/archive/item/10982</a>



республике в 2017-2021 годах». Разработана утвержденная постановлением программа мероприятий на 2017-2021 годы по стимулированию соевого сева, созданию высокопродуктивных сортов сои и расширению посевных площадей, системной организации соевого селекционного и первичного семеноводства. Основная причина открытия таких широких возможностей для выращивания соевых культур в нашей республике заключается в том, что соевая продукция имеет важное значение в народном хозяйстве. Следовательно, в составе одного зерна сои содержится 38-42 %, а в некоторых сортах до 55 % необходимых человеку белковых веществ. В составе сои содержится полноценный редкий белок, который по питательной ценности не уступает белку животного происхождения. в его состав входят уникальные биологически активные вещества, лизитин, холин, витамины А, В и Е, а также макро- и микроэлементы и другие ценные вещества. Сегодня, когда во всем мире царит дефицит белка, важно, чтобы соевое зерно было богато белком, чтобы в нем содержались все незаменимые для человека аминокислоты, а соевое зерно еще больше удовлетворяло потребителей.

Кроме того, когда скот кормят соевым кормом, его ежедневный прирост веса удваивается. Для кормовых целей используют соевую шелуху, сорго, муку и зелень. Кунджара содержит 38,7 % белка и 5,5 % масла. Соевая мука и молоко заменяют молоко в рационе телят. 1 тонна соевых бобов содержит 40 % белка и 1,4 % масла. Соевый корм также является ценным кормом. Его наибольшая питательная ценность наблюдается при сборе урожая в период цветения и налива зерна. 145-301 г белка - на единицу питательных веществ сои. Количество каротина, белка и кальция в его зелени значительно выше, чем в злаках. Соевый шрот также ценен: он содержит 0,47-0,54 пищевой единицы на 1 кг, 110-150 г белка. Соевую солому можно использовать в качестве кормового сена. Она содержит 24,8 % белка и 1,5-2,9 % масла.

Отходы сои, которые не используются в пищевой промышленности и животноводстве, могут быть использованы для изготовления различных изделий –

строительных плит, тканей, искусственных удобрений. Остатки соевого масла используются в красках, мыле, лаках, текстиле, химии и промышленности. Соевые бобы используются для производства пластмасс, пленок, линолеума, технических масел и многих других продуктов.

Бобовые, которые являются бобовыми культурами, считаются хорошим прошлым урожаем для всех сельскохозяйственных культур — озимой пшеницы, хлопка, кукурузы, овощей и других культур.

Соя повреждается вредителями, болезнями и несколькими видами сорняков. В результате в большинстве случаев теряется 30–40 % урожая. В отдельные годы, в частности, отсутствие мер контроля приводит к полному уничтожению урожая.

Урожай сои повреждается паутинным клещом, тлей, трипсами, хлопковой совкой, люцерновой совкой и другими.

Паутинные клещи (лат. Tetranychidae) — семейство паукообразных членистоногих отряда тромбидиформных, представители которого встречаются по всему миру. В природе существуют 95 родов и более 1270 видов паутинных клещей. Самым известным представителем семейства является обыкновенный.

Длина самок обыкновенного паутинного клеща может быть от 0,4 до 0,6 мм, самцы обычно короче – от 0,3 до 0,45 мм. На личиночной стадии развития клещи прозрачные, окрашенные в разные цвета – от бледно-зеленого до зеленовато-коричневого. По бокам отчетливо видны большие темные пятна - слепые мешки средней кишки. У личинок клеща 6 ног, а у взрослых особей 8 полупрозрачных ножек с цепкими коготками. Обитают паутинные клещи повсюду, кроме Антарктики. Жизненный цикл клеща обыкновенного состоит из нескольких стадий: яйцо, личинка, нимфа и взрослая особь, окрашенная в краснокоричневый и оранжевый (самки), а также в зеленоватый или желтоватый (самцы) оттенок. Обыкновенный паутинный клещ – полифаг, то есть многоядное членистоногое.





Рисунок 1. Паутинный клещ

Паутинные клещи сильно повреждают сою и являются самыми опасными вредителями из всех. В начале июня цвет листьев растения начинает меняться, на листьях начинают появляться пятна. Пятна начинают желтеть на листьях растения, размножаясь. Это указывает на то, что на растение упал паук. Насекомые питаются с поглощением растительного сока и очень быстро размножаются и распространяются, это едва заметно при обычном взгляде.

Тли (лат. Aphidoidea) — надсемейство насекомых из отряда полужесткокрылых (Hemiptera). Ранее рассматривались в отряде равнокрылых (Homoptera). Тли — маленькие насекомые, величина которых не превышает нескольких миллиметров. Лишь отдельные виды достигают длины от 5 до 7 мм. Будучи фитофагами, тли оснащены специальным хоботком, способным прокалывать поверхность побегов или листьев. Все виды содержат бескрылые и крылатые формы. Первые обеспечивают массовое размножение

посредством партеногенеза, а вторые способствуют распространению и перемене растения-хозяина. Вредят личинки и имаго. С развитием всходов вследствие сосания тлей на нижней стороне листьев появляются небольшие ярко-желтые пятна. При значительной численности тли листья желтеют и погибают. У взрослых растений при массовом размножении тли наблюдаются скручивание листьев и задержка в росте. Тля, как и клопы, может переносить вирусные заболевания. В течение сезона бывает несколько поколений.

Комбинированный подход методов борьбы против них дает хороший результат. В биологической борьбе против сосущих насекомых личинка золотаглазки эффективна. В химической борьбе против паутинных клещей, тли, цикад должны применяться инсекто-акрициды Ортус 5 % сус. к 0,75 на л, Омайт эм. к 1,3 на л, Данадим эм. к 0,5–1,0 на л, Каратэ сус. к 0,2 на л.

- 1. Мирзаитова М.К., Абдуллаева Г.Д.К., Дехканова Д.К. Биоэкологические особенности живущих в сое вредителей // Наука, техника и образование. -2019. -№ 11 (64).
- 2. Петибская В.С. Соя: химический состав и использование / под ред. акад. РАСХН, д-ра с.-х. наук В.М. Лукомца. Майкоп : Полиграф-ЮГ, 2012.-432 с.
- 3. Саидганиева Ш.Т. Меры по противодействию болезни фузариоз в томате // Международный академический вестник. -2019. -№ 2. C. 43–45.
- 4. Kizi A.G.D. Bioecology and measures to combat cherry mucus // Archive of Conferences. 2020. Vol. 2. № 2. P. 80–82.
- 5. Qizi A.O.N., Qiz S.S.T., Qizi Y.S.N.M. Factors for forming a convenient agrobusiness environment and creating a value chain // Archive of Conferences. 2020. Vol. 3. № 3. P. 4–8.
- 6. Saidganieva S.T.Q., Yuldasheva S.N.Q. Measures against the damage of the insects of the nightshades family in the Soybean plant // Asian Journal of Multidimensional Research (AJMR). 2020. № 9 (8). P. 28–30.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

## БИОХИМИЯ

## ВЛИЯНИЕ ПРЕПАРАТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НА КАЛЬЦИЕВЫЙ ГОМЕОСТАЗ МИТОХОНДРИЙ ГОЛОВНОГО МОЗГА КРЫС РАЗЛИЧНОГО ВОЗРАСТА

## Далимова Сурайё Нугмановна

д-р биол. наук, профессор кафедры биохимии Национального Университета, Республика Узбекистан, г. Ташкент E-mail: <u>s dalimova@mail.ru</u>

## Кузиев Шерали Насруллоевич

ст. преподаватель, PhD кафедры биохимии Национального Университета, Республика Узбекистан, г. Ташкент E-mail: <u>kuziev.sherali@gmail.com</u>

## Умарова Гулбахор Базарбаневна

канд. биол. наук, доц. кафедры биохимии Национального Университета, Республика Узбекистан, г. Ташкент E-mail: gulbakhorumarova@gmail.com

## Мухамаджонова Гузал Мухаммаджановна

канд. биол. наук, доц. кафедры биохимии Национального Университета, Республика Узбекистан, г. Ташкент E-mail: muhammadjonovagozal@gmail.com

## Юнусова Муслима Холматовна

преподаватель, кафедры биохимии Национального Университета, Республика Узбекистан, г. Ташкент E-mail: <u>muslima8390@gmail.com</u>

## Хамдамова Нигора Азамжон кизи

преподаватель, кафедры биохимии Национального Университета, Республика Узбекистан, г. Ташкент E-mail: nigorahamdamova@gmail.com

## Мансурхонова Сайёрахон Рустамхон кизи

магистр, кафедры биохимии Национального Университета, Республика Узбекистан, г. Ташкент E-mail: sayyora\_xon1992@mail.ru



## INFLUENCE OF HERBAL DRUGS ON CALCIUM HOMEOSTASIS OF BRAIN MITOCHONDRIA IN RATS OF VARIOUS AGES

#### Surayo Dalimova

Doctor of Biological Sciences, Professor of Biochemistry Chair, National University, Uzbekistan, Tashkent

## Sherali Kuziyev

Senior Lecturer, PhD, Biochemistry Chair, National University, Uzbekistan, Tashkent

#### Gulbahor Umarova

Candidate of Biological Sciences, Associate Professor of Biochemistry Chair, National University, Uzbekistan, Tashkent

## Guzal Muhamadjonova

Candidate of Biological Sciences, Associate Professor of Biochemistry Chair, National University, Uzbekistan, Tashkent

#### Muslima Yunusova

Lecturer, Biochemistry Chair, National University, Uzbekistan, Tashkent

## Nigora Hamdamova

Lecturer, Biochemistry Chair, National University, Uzbekistan, Tashkent

## Sayorahon Mansurhonova

Master, Biochemistry Chair, National University, Uzbekistan, Tashkent

#### **АННОТАЦИЯ**

В статье исследовано влияние супрамолекулярного комплекса, состоящего из глицирризиновой кислоты и кверцитина (ГК+Кв) на процесс скачка митохондриальной проницаемости (СМП) и кальциевый гомеостаз митохондрий головного мозга 9,12, и 15 месячных крыс. Установлено, что ГК+Кв увеличивает порог чувствительности митохондрий к  $Ca^{2+}$  индуцированному скачку митохондриальной проницаемости 15 месячных крыс, не оказывая влияния на трансмембранный потенциал митохондрий.

## **ABSTRACT**

In the article influence of a supramolecular complex consisting of glycyrrhizic acid and quercetin (GA+Qu) on the process of jump in mitochondrial permeability (JMP) and calcium homeostasis of brain mitochondria in 9,12 and 15 month-old rats is investigated. It has been found that GA+Qu increases the threshold of mitochondrial sensitivity to Ca<sup>2+</sup> induced jump in mitochondrial permeability in 15-month-old rats, without affecting the transmembrane potential of mitochondria.

**Ключевые слова:** митохондрии, крысы различного возраста, пора скачка митохондриальной проницаемости, флавоноиды, глицирризиновая кислота.

**Keywords:** mitochondria; rats of various ages; time of the jump of mitochondrial permeability; flavonoids; glycyrrhizic acid.

Важным звеном нарушения митохондриальных функций при старении является снижение способности митохондрий регулировать гомеостаз кальция в клетке и устойчивость к процессу скачка митохондриальной проницаемости (СМП) [1]. Процесс СМП обусловлен открытием комплекса пор, что является

ключевым этапом каскадов гибели клеток. Именно поэтому митохондрии, и особенно процесс СМП, являются крайне перспективной мишенью для поиска нейропротекторных препаратов. Существуют различные способы увеличения устойчивости митохондрий к СМП, одним из перспективных подходов



является регуляция кальциевого гомеостаза митохондрий - модуляция процессов входа и выхода кальция, а также действие на кальциевую емкость митохондрий. Открытие поры для проницаемости митохондрий (mPTP) на внутренней мембране митохондрий приводит к набуханию этих органелл, разобщению окислительного фосфорилирования, снижению синтеза молекул АТФ, что крайне пагубно может сказаться на состоянии как отдельных клеток, так и целых тканей и органов, и в конечном итоге, организма в целом. Известно, что данная пора представляет собой мега-канал, состоящий из адениловой транслоказы, подвергшейся выраженным конформационным изменениям, которая взаимодействует с другими белками внутренней мембраны. Изучение механизмов открытия и регулирование открытия этих пор может иметь большое значение для поиска путей коррекции многих митохондриальных дисфункций, в том числе и связанных с возрастными изменениями [2].

Ранее нами было показано, что с увеличением возраста у крыс в митохондриях головного мозга наблюдается повышение перекисного окисления липидов (ПОЛ), снижение процессов окислительного фосфорилирования, активности ферментов дыхательной цепи, биосинтеза митохондриальных белков. Введение таким животным супрамолекулярного комплекса, состоящего из флавоноида кверцитин и глицирризиновой кислоты вызывало восстановление изученных показателей [3,4].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния супрамолекулярного комплекса, состоящего из глицерризиновой кислоты и кверцитина на процесс СМП и кальциевый гомеостаз митохондрий головного мозга крыс различного возраста.

## Материал и методы исследования

В работе использованы самцы 9, 12, 15 месячных крыс белых беспородных крыс. Митохондрии выделяли методом дифференциального центрифугирования [5] в среде, содержащей 320 мМ сахарозы, 10 мМ трис-HCl и 0,5 мМ ЭДТА или 0.5 мМ ЭГТА, 0,2% БСА, рН 7,4. Количественное определение содержания белка проводили биуретовым методом [6]. Набухание митохондрий головного мозга крысы определяли по изменению светорассеяния суспензии митохондрий при длине волны 540 нм. Набухание измеряли с использованием спектрофотометра Сагу 60 (Agilent Technologies) при 25°С с интенсивным перемешиванием [2] в среде инкубации, содержащей 10 мМ трис-HCl, 120 мМ КСl, 5 мМ глутамат, 1 мМ малат и 2,5 мМ КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>. Инициаторами

скачка митохондриальной проницаемости служили хлористый кальций или синтетический пептид  $\beta$ -амилоид 25-35 (А $\beta$ ).

Супрамолекулярный комплекс, состоящий из флаваноида кверцетина и глицирризиновой кислоты (ГК+Кв) синтезировали в Институте Биоорганической химии АНРУз. Опытным животным различного возраста комплекс вводили в дозе 30 мг/кг веса тела животного в течении 3х лней.

## Результаты и их обсуждение

В результате проведенных исследований было обнаружено, что чувствительность митохондриальных мембран к нагрузке Са<sup>2+</sup> зависит от возраста животного: у 9- и 12-месячных крыс контролируемое набухание вызывается добавкой Ca<sup>2+</sup> в концентрации 40 мкМ, тогда как у 15 месячных животных набухание вызывается добавкой 20 мкМ Са<sup>2+</sup>, что свидетельствует, что с возрастом митохондрии становятся более чувствительными к воздействию ионов кальция. Ca<sup>2+</sup>-стимулированное набухание на 95-98% блокировалось специфическим ингибитором mPTP циклосопорином А, что подтверждает существующее мнение о главной роли этой поры в процессе набухания митохондрий. Вполне вероятно, что изменение с возрастом чувствительности mPTP к нагрузке кальцием во многом определяет изменения чувствительности тканей, лежащие в основе клеточных повреждений во время старения (табл.1). Полученные результаты совпадают с данными других исследователей, показавших, что при старении повышается чувствительность митохондрий к активации mPTP, выражающаяся в снижении пороговой концентрации Са<sup>2+</sup>, которая инициирует открытие mPTP [2]. Нагрузка митохондрий кальцием, количество которого соответствовало пороговым концентрациям, вызывала ускорение в 4-5 раз набухания митохондрий у 12 месячных животных по сравнению с митохондриями взрослых крыс. При сравнении полупериодов максимального набухания митохондрий 9 и 12 месячных крыс, было обнаружено, что у зрелых крыс данный показатель снижен в 4-5,7 раза. Увеличение скорости Ca<sup>2+</sup>-индуцированного набухания у более взрослых 15 месячных животных приводило к уменьшению времени полного набухания митохондрий – в 2 и 4 раза соответственно по сравнению с 9-месячными животными.

При введении экспериментальным животным супрамолекулярного комплекса ГК+Кв были получены следующие результаты (рис.1).

Таблица 1. Изменения Са2+-индуцированного набухания энергизованных митохондрий (М±m;n=6)

Возраст, мес		Добавка Са <sup>2+</sup> , мкМ	Vнабух, оп.ед/мин	t полн, мин	t 1/2, мин
9	Контроль	40	$0,18\pm0,02$	$6,17\pm0,06$	4,3±0,07
	Опыт	20	$0,48\pm0,05$	1,57±0,01	$0,68\pm0,02$
12	Контроль	30	0,32±0,01	3,02±0,03	1,14±0,02
	Опыт	20	$0,34\pm0,08$	1,93±0,04	$0,96\pm0,03$
15	Контроль	20	$0,88\pm0,03$	1,56±0,01	$0,76\pm0,01$
	Опыт	20	$0,24\pm0,05$	4,50±0,04	1,70±0,05



Так, у 9-месячных крыс введение препарата приводило к сокращению времени полного набухания практически в 4 раза, при этом значительно менялась кинетика, о чем свидетельствует резкое, более чем в 6 раз, сокращение времени полумаксимального набухания. В группе контрольных 9 месячных животных набухание вызывалось в ответ на добавление 40мкМ Ca<sup>2+</sup>, в то время как в группе животных, получавших ГК+Кв, добавление уже 20мкМ Ca<sup>2+</sup> вызывало набухание митохондрий. Таким образом, в данной возрастной группе введение комплекса ГК+Кв приводит к снижению резистентности митохондрий.

В группе 12-месячных контрольных животных минимальной концентрацией, вызывающей набухание, являлась 30 мкМ Са<sup>2+</sup>. При этом набухание происходило в 2 этапа. В контроле в ответ на добавку

30 мкМ Са<sup>2+</sup> митохондрии полностью набухали в среднем за 3 минуты, в то время как в группе животных, получавших комплекс ГК+Кв, набухание начиналось в ответ уже на 20 мкМ Ca<sup>2+</sup> и значение этого показателя составляло 1,93 мин, т.е. в 2,4 раза меньше). Время полумаксимального набухания показатель, позволяющий оценить кинетику процесса, в группе контрольных животных (в ответ на 30 мкM  $Ca^{2+}$ ) равнялось в среднем 3,4 минутам, а в группе животных, получавших комплекс этот показатель (в ответ на 20 мкМ Са<sup>2+</sup>) был меньше минуты и равнялся в среднем 0,96 - то есть полумаксимальное набухание под действием ГК+Кв происходило в 3,5 раза быстрее. Таким образом, исследуемый комплекс для животных возрастной группы 9 и 12 месяцев оказывал явное негативное воздействие.

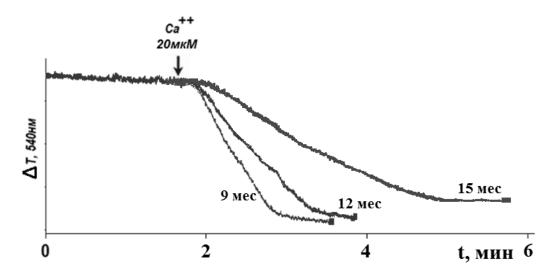


Рисунок 1. Влияние супрамолекулярного комплекса на  $Ca^{2+}$ -индуцированное набухание энергизованных митохондрий в зависимости от возраста животных (n=6;  $M\pm n$ )

Иная картина наблюдалась в группе 15-месячных животных - в этом случае комплекс оказывал ярко выраженное стабилизирующее воздействие. В данной возрастной группе контролируемое набухание как в контрольной, так и в опытной группе, вызывалось добавлением 20 мкМ  $Ca^{2+}$ . Однако в группе животных, получавших комплекс ГК+Кв митохондрии набухали значительно медленнее и более продолжительное время: у опытных животных по сравнению с интактными, скорость набухания митохондрий была снижена практически в 4 раза, при этом как время полумаксимального, так и полного набухания было увеличено в 2,2 раза по сравнению с контрольными значениями, что указывает на то, что комплекс ГК+Кв проявляет свою активность не на начальных этапах возрастных изменений в митохондриях, а у более старых крыс. В случае использования 40 мкМ Са<sup>2+</sup>, комплекс вызывал резкое сокращение как времени полного набухания, так и времени полумаксимального набухания, что свидетельствует о критическом изменении кинетики данного процесса.

Из литературных данных известно, что причинами образования mPTP является рост концентрации катионов кальция в матриксе митохондрий. Такие факторы как окислительный стресс, старение, недостаток адениновых нуклеотидов, деполяризация митохондрий и рост концентрации фосфата снижают пороговую концентрацию Ca<sup>2+</sup>, достаточную для индукции СМП. Открытие mPTP приводит к быстрому переносу протонов внутрь митохондрий, что способствует деполяризации внутренней митохондриальной мембраны и разобщению окислительного фосфорилирования. При этом вода с растворенными в ней низкомолекулярными соединениями устремляется внутрь митохондрий, что вызывает их набухание и повреждение внешней митохондриальной мембраны [7]. Предотвращение образования mPTP является перспективным подходом при поиске новых лекарственных препаратов для лечения нейродегенеративных заболеваний, болезней сердца и метаболических заболеваний [8].



Ранее нами было показано, что супрамолекулярный комплекс ГК+Кв способен модулировать функции митохондрий. На изолированных митохондриях печени крыс было показано, что комплекс в концентрации снижает перекисное окисление липидов митохондрий печени и головного мозга старых крыс [3,4]. Митохондриально-направленное действие этого комплекса было подтверждено и в работах,

проведенных в условиях *in vivo*. В настоящем исследовании установлено, что ГК+Кв увеличивает порог чувствительности митохондрий к Ca<sup>2+-</sup> индуцированному скачку митохондриальной проницаемости 15 месячных крыс, не оказывая влияния на трансмембранный потенциал митохондрий, что служит основанием рекомендовать это соединение в качестве эффективного митопротектора.

- 1. Kowaltowski A.J., Castilho R.F., Vercesi A.E. Mitochondrial permeability transition and oxidative stress // FEBS Lett. 2001. Vol. 495, № 1-2. P. 12–15. 124.
- 2. Крестинина О.В., Круглов А.Г., Грачев Д.Е., Бабурина Ю.Л., Евтодиенко Ю.В., Мошков Д.А., Санталова И.М., Азарашвили Т.С. Возраст-зависимые изменения функций митохондрий при Са2+-индуцируемом открытии поры // Биологические мембраны, 2010. Т. 27. № 2. С. 178-183.
- 3. S. Dalimova, Sh.Kuziev, G.Umarova, G.Mukhammadjonova, M.Yunusova, N.Khamdamova, F.Eshboev. Influence of the supramolecular complex of glycyrrhizic acid with quercetin on age-related functional changes in rat brain mitochondria. Plant Cell Biotechnology and Molecular Biology 21(45&46):63-73; Y. 2020
- Далимова С.Н., Далимов Д.Н., Умарова Г.Б., Мухамаджанова Г.М., Абдуллаева У.А. Скрининг антиоксидантной активности супромолекулярных комплексов, созданных на основе природных соединений. Теоретической и клинической медицины №3. Г. 2017 ISSN 2091-5853 Индекс 921. С 14-17
- 5. Gornal A.G. Bardawill C.J., David M. Determination of serum protein by means of biuret reaction.// J.Biol. Chem., 1949. V. 177. P. 751-766.
- 6. Sims NR. Rapid isolation of metabolically active mitochondria from rat brain and subregions using Percoll density gradient centrifugation. J Neurochem.// 1990.-V.55(2).-P.698-707
- 7. Halestrap A.P., McStay G.P., Clarke S.J. The permeability transition pore complex: another view // Biochimie. 2002. Vol. 84, № 2-3. P. 153–166. 114. Elrod J.W., Molkentin J.D.
- 8. Davis R., Williams M. Mitochondrial function and dysfunction: an update // J. Pharmacol. Exp.2012. Vol. 342, № 3. P. 598–607.

## ФИЗИОЛОГИЯ

#### **ФИЗИОЛОГИЯ**

## ВЛИЯНИЕ ФИТОЭКДИСТЕРОИДОВ НА РАЗВИТИЕ АКТИВНОСТИ КОМПЛЕКС ПРОТЕАЗ

## Кимсанова Гулнора Абдурашидовна

Ph.D. биологические науки, Андижанский государственный университет, Республика Узбекистан, г. Андижан E-mail: mirzaalimov90@mail.ru

## Атамирзаева Рухангиз Алишер кизи

магистрант биологии, Андижанский государственный университет, Республика Узбекистан, г. Андижан E-mail: sciencehub@mail.ru

## INFLUENCE OF FITOECDISTEROIDS ON THE DEVELOPMENT OF PROTEASE ACTIVITY

#### Gulnora Kimsanova

Ph.D. of Biological Sciences Andijan State University, Republic of Uzbekistan, Andijan

## Rukhangiz Atamirzayeva

Master student of Andijan State University, Republic of Uzbekistan, Andijan

## **АННОТАЦИЯ**

Несмотря на то, что в естественных условиях существования фитоэкдистероиды поступают с пищей, а также в составе лекарственных препаратов в полость желудочно-кишечного тракта, влияние последних на функциональное состояние гидролитических систем пищеварения тракта в норме и при стрессовых состояниях в раннем постнатальном онтогенезе не исследовано. Изучение формирования пищеварения в тонкой кишке в ответ на действие фитоэкдистероидов, полученных из локальных растений продиктовано стремлением раскрыть характер действия фитопрепаратов на переваривание нутриентов и с потребностью более широкого использования препарата с мультифункциональными позитивным спектром влияния.

## **ABSTRACT**

Despite the fact that under natural conditions of existence, phytoecdysteroids are supplied with food, as well as in the composition of drugs into the cavity of the gastrointestinal tract, the effect of the latter on the functional state of the hydrolytic systems of the digestive tract in normal conditions and under stress conditions in early postnatal ontogenesis has not been studied. The study of the formation of digestion in the small intestine in response to the action of phytoecdysteroids obtained from local plants is dictated by the desire to reveal the nature of the action of phytopreparations on the digestion of nutrients and with the need for wider use of the drug with a multifunctional positive spectrum of influence.

**Ключевые слова.** туркестерон, экдистерон, поджелудочная железа, комплекс протеаз. **Keyword:** turkesterone, ecdysterone, pancreas, protease complex.

Фитоэкдистероиды, все больше и больше привлекающие внимание исследователей, являются одним из самых многочисленных и широко распространенных соединений в органическом мире.

Кроме гормональных функций, хорошо исследованных у насекомых, они принимают участие в реализации функций практически всех организмов: от простейших до млекопитающих. Считают, что

Библиографическое описание: Кимсанова Г.А., Атамирзаева Р.А. Влияние фитоэкдистероидов на развитие активности комплекс протеаз // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2020. 12(78). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10960

фитоэкдисткероиды проявляют регулирующее воздействие на человека подобно витаминам и витаминоподобным веществам [1,2]. Интерес к фитоэкдистероидам возрос в связи с широким спектром их воздействия на организм человека и экспериментальных млекопитающих [3]. Поступая в организм человека и млекопитающих, экдистероиды с потоком крови взаимодействуют с тканямимишенями. Эффект фитоэкдистероидов может быть и быстро действующим, который проявляется через несколько минут, a также длительным, продолжающимся несколько суток и даже месяцев. После инъекции фитоэкдистероидов элиминация имеет место через 4-10 мин, однако через 2 часа изотопная метка фитоэкдистероидов в крови не регистрируется. После перорального введения процессы усвоения фитоэкдистероидов, по сравнению с внутривенным введением, являются более продолжительным [4]. Считают, что в организме человека и других млекопитающих, при сочетании определенных условий экдистероиды могут обладать гормоно

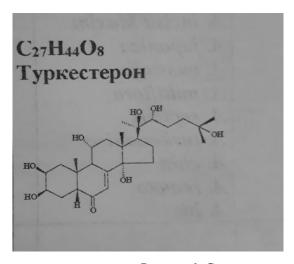
или витаминоподобными действиями, но не проявлять при этом свойства, характерные для эндогенных гормонов [5]. В большинстве случаев фитоэкдистероиды передаются от растений, в которых они синтезируются, через последовательные звенья трофической цепи.

Цель настоящей работы — изучить влияние фи-

**Цель** настоящей работы — изучить влияние фитоэкдистероидов на развитие активности панкреатической комплекс протеазы у растущего организма.

## Материалы и методы исследований

Используемые для обработки животных фитоэкдистероиды туркестерон и экдистерон (рис. 1) были получены из лаборатории Фармакологии Института химии растительных веществ АН РУз, где они впервые были выделены из *Ajuga turkestanica* и где их анаболические свойства, например, в синтезе белков были экспериментально доказаны [Сыров, 1996].



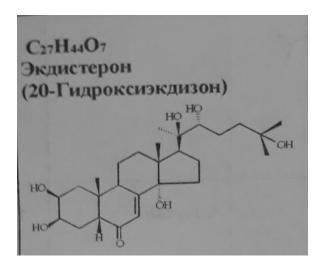


Рисунок 1. Структурные формулы, фитоэкдистероидов

Опыты были выполнены на растущих беспородных белых крысах. После рождения крысят из различных пометов перемешивали оставили по 8 особей на каждую кормящую самку. Животных делили на 1 контрольную и 2 опытные группы. В первой (опыт 1) и во второй (опыт 2) опытных группах крысят инъецировали внутрибрющинно раствором экдистерона и туркестерона в дозе 2 мг/кг с 10-го по 20-й день постнатальной жизни. Выбор этого периода связан с тем что реакция на любые внешние воздействия, в том числе и на фитогормоны особе отчетливо проявляется именно в среднее периода лактотрофного питания крыс (4). В контрольных группах крысят инъецировали идентичным объемом растворителя. Фитоэкдистероиды были любезно предоставлены содержали на стандартном рационе вивария и обычной питьевой воде.

Активность панкреатической комплекс протеаз определяли в ткани поджелудочной железы до введения препаратов у 10-дневных крыс, а также на 15-й и 20-й и 30-й дни постнатальной жизни животных. Крысят забивали декапитацией под легким эфирным

наркозом. После забоя вскрывали брющную полость и отделив в условиях холода поджелудочную железы. Просушивали ее фильтрованной бумагой. Поджелудочную железу взвешивали, нарезали на мелкие кусочки, заливали холодном раствором Рингера (рН 7,3) и гомогенизировали тефлоновым пестиком при 300 об/мин в течение минуты. [6].

В полученных гомогенатах определяли содержание белка по Lowry и др (8), а также активность комплекс протеаз по Уголеву (6).

Активность ферментов выражали в расчете на 1 г белка и выражали в в мкмоль/мин образовавшегося глицина для комплекса протеаз Статистическую обработку результатов проводили с использованиям критерия Стьюдента-Фишера.

**Результаты и обсуждение.** Результаты показали что как экдистерон также туркестерон приводят к увеличению активности панкреатической комплекс протеаз у развивающегося организма. Изменения активности панкреатической комплекс протеаз у растущих крыс после введения фитоэкдистероидов представлены на *таблице* 1.



Таблица 1. Влияние перорального введения фитоэкдистероидов на активность комплекс протеаз поджелудочной железы у растущих крыс (М±m; при п=6-7)

Группы		Возраст животных (днях)				
животных	10	15	20	25	30	
Специфическая активность (мг/г) ткани						
Контроль	74,6±11,1	97,9±7,9	158,3±7,3	204,6±5,6	250,9±10,8	
Туркестерон		159,5±6,8	207,5±4,5	236,7±9,6	270,2±14,4	
P		<0,001	< 0,001	< 0,02	>0,5	
Экдистерон		135,5±7,1	178,4±2,7	215,0±6,3	283,3±20,4	
P		<0,01	>0,05	>0,25	>0,25	
Интегративная активность. (мг/массу органа)						
Контроль	$0,40\pm0,03$	$0,69\pm0,09$	1,68±0,11	2,54±0,14	3,76±0,11	
Туркестерон		1,32±0,13	2,53±0,13	3,43±0,12	3,66±0,12	
P		<0,001	< 0,001	>0,5	>0,05	
Экдистерон		1,04±0,1	1,93±0,12	2,71±0,23	4,03±0,13	
P		<0,05	>0,1	>0,5	< 0,05	

Специфическая активность. Активность комплекса протеаз, у перорально получавших туркестерон животных, возрастала на 62,8%; 31,1% и 15,6 % у 15-дневных, 20- дневных и 25-дневных крыс, а у опытной группы животных более старших возрастных групп сдвигов в активности фермента не наблюдалось. Экдистерон вызывал увеличение активности протеолитических ферментов на 38,4% только у 15-дневных крыс. У опытных животных старшего возраста активность фермента проявлялась на уровне контрольных величин.

Интегративная активность. Более заметные сдвиги после обработки крыс фитоэкдистероидами, сдвиги проявлялись в интегративной активности. Пероральная обработка животных туркестероном приводила и к возрастанию интегративной активности комплекса протеаз в 1,9; 1,5 и 1,4 раза на 15-й, 20-й и 25-й дни после рождения крыс. Экдистерон, вводимый в той же дозе, также вызывал достоверное увеличение интегративной активности фермента

(в 1,5 раза), однако такое увеличение было достоверным только на 15-й день постнатальной жизни крыс.

Таким образом, введение фитоэкдистероидов приводит к индукции активности ферментов поджелудочной железы, участвующих в переваривании белков. Такая индукция имеет возрастную зависимость. Увеличение активности ферментов при введении экзогенных фитоэкдистероидов хорошо проявляется у 15-дневных крыс, сохраняется в 20-дневном возрасте (комплекс протеаз), либо вовсе исчезает. Индуцибельность практически исследуемых ферментов была более выраженной при обработке крыс туркестероном, чем при обработке животных экдистероном.

**Выводы:** 1. Экзогенный туркестерон и экдистерон приводят возрастзависимой индукции активности панкреатической комплекс протеаз у растущих крыс.

2. Туркестерон оказывает более выраженной индуцирующей эффект активности поджелудочной железы по сравнению с экдистероном.

- 1. Тимофеев Н.П. Фитоэкдистероиды: фармакологическое использование и активность (обзор) // журн. мед. наук. -2005. Том 4. № 10. С. 26-66.
- 2. Хушбактова З.А., Сыров В.Н., Шахмурова Г.А.. Иммуномодулирующая и стресс-протектива активность фитоэкдистероидов экдистерона и туркестерона при иммобилизационном стрессе у мышей // Хим.фарм. журн. 2010. № 1. С. 9-12.
- 3. Шахмурова Г.А., Хушбактова З.А., Сыров В.Н. Сравнительное изучение регулирующего влияния экдистерона и ретаболила на белок синтезирующие процессы в организме высших животных // Теор. и приклад. экология. 2012. № 1. С. 13-17.
- 4. Lafont R., Dinan L. Practical uses for ecdysteroids in mammals including humans: an update // J. Insect Science. -2003. V. 3. N. 7. P. 30.
- 5. Сыров В.Н., Хушбактова З.А. Фармакотерапевтический эффект фитоэкдистероидов и неробола при токсическом поражении почек в эксперименте // Эксп. и клинич. фармакол. -2001 -№ 4 С. 56-58.
- 6. Уголев А.М. Определение протеолитической активности // Исследование пищеварительного аппарата у человека Л.: Наука, 1969. С. 187–192.
- 7. Drozdowski L.A., Clandinin N., Thomson A.B.R. Ontogeny, growth and development of the small intestine: Understanding pediatric gastroenterology. // World J Gastroenterol. 2010. V. 21:- P 787–799.
- 8. Lowry O.H., Rosenbrough NJ, Farr AL., et al Protein measumert with the fenol reagent. // J. Biol. Chem. 1951. V. 193. P. 263-275.
- 9. Henning S.J., Rubin R.C., Shulman R.J. Ontogeny of the intestinal mucosa. In: Physiology of the Gastrointestinal Tract, LR Johnson (ed), Raven Press. 1994. P. 571-610.

## ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОССИПОЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

## Абдурахманова Угилай Коххоровна

канд. хим. наук, доц., зав. кафедрой, Гулистанский государственный университет, Республика Узбекистан, г. Гулистан E-mail: ugi\_lay.912@ mail.ru

#### Аскарова Марал Рахметовна

преподаватель кафедры «Химия и экология», Нукусский государственный педагогический институт, Республика Узбекистан, г. Нукус

#### ANALYTICAL PROPERTIES OF GOSSYPOL ACETIC ACID

## Ugilay Abdurahmanova

Head of Department, candidate of chemical sciences, docent, Gulistan state university Republic of Uzbekistan, Gulistan

## Maral Askarova

teacher of the department "Chemistry and Ecology", Nukus State Pedagogical Institute, Republic of Uzbekistan, Nukus

#### **АННОТАШИЯ**

В статье раскрыты преимущества применения госсипола и его производных в качестве реагента ионов железа (+3). Разработан новый спектрофотометрический метод определения железа III с помощью производных госсипола в присутствии универсального буферного раствора. Найдены оптимальные условия, определены состав и константы устойчивости комплекса железа III с госсиполуксусной кислотой.

## ABSTRACT

The article reveals advantages of using gossypol and its derivatives as a reagent of ions of iron III. The new spectrographic method of identifying iron III with the help of derivatives of gossypol with the presence of buffer solution has been worked out. Optimum conditions and contents and constants of iron III complex with gossypol acetic acid are specified.

**Ключевые слова:** госсипол, госсиполуксусная кислота (ГУК), аналитический реагент, ионы железа (+3), спектрофотометрический метод, изомолярная серия, градуировочный график.

**Keywords:** gossypol, gossypol acetic acid (GAA), analytic reagent, iron, Spectrophotometric method, isomolecular series, graduation table.

Известно, что ряд металлов, таких как Fe, Co, Zn, Cu, Ca, Mg, являются наиболее важными элементами для растений и организма человека. Многие биохимические процессы происходят в организме с их участием. Многие биологически активные вещества, выделенные из растения, практически не активируются без ионов металлов, и большинство белков и ферментов активны с определенными ионами металлов.

Наиболее ценными в аналитическом отношении, как правило, оказываются такие органические вещества, которые содержат в своем составе комплексообразующие группировки атомов, что обеспечивает возможность образования с ионами металла клешневидных соединений, обладающих зачастую яркой окраской, трудной растворимостью в воде и способностью легко экстрагироваться неводными растворителями [1].

Библиографическое описание: Абдурахманова У.К., Аскарова М.Р. Аналитические свойства госсиполуксусной кислоты // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2020. 12(78). URL: <a href="https://Tuniversum.com/ru/nature/archive/item/11005">https://Tuniversum.com/ru/nature/archive/item/11005</a>

К подобного рода органическим веществам можно отнести госсипол.

Госсипол — желтый ядовитый пигмент семян хлопчатника, представляющий собой 2,2'-ди-(1,6,7-триокси-3-метил-5-изопропил-8-нафтальдегид) [2].

Молекула госсипола содержит нафталиновые (димерные) кольца, которые связаны двумя атомами

углерода в положении 2,2'- и шестью гидроксильными группами, связанными с атомами углерода 1,1'-, 6,6'- и 7,7'- соответственно, и функциональные альдегидные группы в положениях 8,8'- атома углерода вызывают определенные физические и химические свойства [10].

Поэтому он в зависимости от природы металлакомплексообразователя и от условий проведения реакций мог образовать комплексные соединения различного состава и строения.

Несмотря на значительное число работ, посвященных исследованию строения и свойств госсипола и их производных, комплексные соединения, состав и устойчивость комплексов госсипола с металлами в водном растворе практически мало изучены.

Актуальной проблемой является выбор селективных (в частности, к металлам платиновой группы) лигандов на основе физико-химического анализа закономерностей влияния различных факторов на избирательность комплексообразования: тип координирующей группы и природа донорного атома госсипола, кислотность и ионный состав растворов [8].

Госсипол представляет собой сложный пигмент семян хлопка, вызывающий проблемы с цветом в экстрагированном масле, и, что наиболее важно, он увеличивает его токсичность. Следовательно, добавление растворимых солей железа для снижения токсичности постжирных продуктов в животноводстве будет влиять на кормление скота. Снижение токсичности и питательности питательного вещества связано с координацией ионов железа с госсиполом в семенах [15; 16].

Целью настоящей работы является изучение комплексообразования железа с госсиполуксусной кислотой (ГУК) и практическое применение этой реакции для спектрофотометрического определения железа в природных объектах.

## Экспериментальная часть

**Методы исследования.** рН-метрия, спектроскопия (ИК, УФ), спектрофотометрия, методы прямого количественного определения с помощью спектрофотометрических измерений (метод градуировочного графика).

**Химические реактивы, материалы и оборудование.** В работе использовали реагенты квалификации х.ч. и ч.д.а. **Приготовление раствора.** Рабочие растворы железа готовили растворением точных навесок солью  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (квалификации х.ч.) в дистиллированной воде, затем переносили в мерную колбу емкостью 250 мл и разбавляли до метки. Исходный раствор ГУК готовили растворением в этиловым спирте точной навески реагента, предварительно очищенного двойной перекристаллизацией на водноэтанольном растворе. Чистоту реагента проверяли методом восходящей хроматографии на бумаге.

Использовали органические растворители квалификации х.ч. или предварительно очищали перегонкой, чистоту контролировали по температуре кипения

Спектры поглощения растворов комплекса Me-R регистрировали на спектрофотометре UV/Vis spectrophotometr Optizen-III. Кислотность растворов контролировали стеклянным электродом на PH-метре KSL-1100-1.

## Результаты и их обсуждение

Госсипол имеет сложную, лабильную молекулу, для которой возможны два различных таутомерные и конформационные превращения. Одним из проявлений полифункциональности госсипола является возможность его существования в альдегидо-лактольном и бензоидно-хиноидном равновесии, что может сыграть существенную роль при взаимодействии молекулы госсипола с компонентами клетки. Так, если альдегидная форма легко взаимодействует с ферментами, содержащими свободные аминогруппы, прежде всего с образованием основания Шиффа, то лактольная форма может реагировать за счет водородных связей, гидрофобного взаимодействия, и дальнейшее участие ее в реакции определяется условиями сдвига равновесия в сторону образования альдегидной и хиноидной формы [8]. Для исследования таутомерных форм госсипола и его производных была использована спектроскопия ЯМР на ядрах <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С [3; 7; 11; 5; 4; 17; 18].

Наличие сигналов альдегидного протона и трех гидроксильных групп, одна из которых участвует в



образовании прочной внутримолекулярной водородной связи (ВВС) (15 м.д.), свидетельствует о существовании молекулы госсипола в слабополярных растворителях преимущественно в диальдегидной форме [10].

Исследования проводили по схеме, описанной в работе [1]. Природа заместителей в молекуле производных госсипола в значительной степени зависит от протонизации реагентов. Наибольшую склонность к протонизации проявляет госсиполуксусная кислота.

Госсиполуксусная кислота (ГУК) — микрокристаллический порошок светло-желтого цвета с слабо-зеленоватым оттенком, нерастворим в воде, хорошо растворимый в эфире, хлороформе, спирте, бензоле, четыреххлористом углероде. ГУК -2,2-бис-(1,6,7-триокси-3-метил-5-изопропил-8-альдегидонафтил) уксусная кислота.

Молекулярная масса 578,6.

Брутто формула:  $C_{30}H_{30}O_8$  \*  $C_2H_4O_2$ .

Цвет меняется под воздействием света. Температура ликвидуса — от 1770 до 1800 °С (с разложением). 0,002 %-ный раствор в хлороформе имеет УФ-спектр в диапазоне 310—430 нм с максимальным поглощением при 366 нм [2].

Наиболее изученными производными госсипола являются основания Шиффа на его основе, часть из которых применяется при количественных методах анализа и выделении госсипола [2]. В работах [9; 6] для аминов госсипола предложена бензоидная структура, хотя для этого класса соединений характерны явления таутомерии, при которой сигматропный перенос протона ведет к более или менее сдвинутому в ту или иную сторону бензоидно-хиноидному равновесию.

При действии солей двух и многовалентных металлов на водно-ацетоновые или водно-спиртовые растворы госсипола образуются госсиполаты этих металлов, в большинстве случаев очень трудно растворимые в воде. Напротив, в некоторых органических растворителях (например спирты, эфиры, кетоны, бензол, толуол, хлороформ и  $CCl_4$ ) эти госсиполаты, как правило, в той или иной степени растворимы.

Реакции образования госсиполатов тяжелых металлов до сих пор недостаточно изучены. В большинство случаев точно не установлен даже состав образующихся продуктов. Исключением в этом отношении являются реакции образования азосоединения госсиполатов моновалентного металла серебра. Было установлено, что ионы серебра и азосоединения госсипола взаимодействуют друг с другом в молярном отношении 1:1, 1:2, 2:1 и 3:2. Исследованы физико-химические свойства и строение комплексов методами потенциометрии, масс-спектроскопии (а также ESI FT-IR as Well as PM5 Semi-empirical) [12–14] [16–19].

Исследования показывают, что большая часть госсиполатов окрашена в желтый цвет различных оттенков. Иные окраски имеют следующие госсиполаты: госсиполат ртути II окрашен в зеленый цвет, железа III – в темно-зеленый (почти черный цвет), хрома, молибдена, сурьмы III, олова и железа II – в темно-коричневый с красным оттенком. Растворы госсиполатов сурьмы, молибдена и олова в некоторых органических растворителях окрашены в яркие красные цвета различных оттенков; раствор госсиполата железа III – в оливково-зеленый цвет. Госсиполат никеля, окрашенный в желтый цвет, при растворении в некоторых органических растворителях дает раствор фиолетового цвета.

При подкислении или встряхивании растворов госсиполатов двух- и многовалентных катионов в органических растворителях с растворами минеральных кислот многие из них легко разрушаются с образованием соответствующей соли катиона и свободного госсипола. Госсиполаты некоторых тяжелых металлов, например олова, молибдена и железа III, в большей или меньшей степени устойчивы по отношению к растворам кислот. Для изучения спектрофотометрической реакции комплексообразования кобальта с госсиполуксусной кислотой, прежде всего, были подобраны оптимальные условия. Оптическую плотность спиртового раствора реагента и с кобальтом ионного ассоциата реагента (  $Co-R_{\it peacehm}$  ) измеряли соответственно при  $\lambda_{\it peacehm}$  = 430 нм и  $\lambda_{\text{комп}} = 460$  нм  $(l = 1c_M)$  на спектрофотометре относительно холостого раствора. Молярный коэффициент погашения при 460 нм  $\, \varepsilon_{460}^{\mathrm{max}} = 54000 \, . \,$ 

Одним из основных условий реакции комплексообразования является кислотность среды. Поэтому для получения воспроизводимых результатов применяют буферные растворы с различными значениями рН.

Для оптимального значения pH были приготовлены pH с различными значениями и различными составами буферных смесей. Оптическая плотность комплекса увеличивается с увеличением pH растворов.

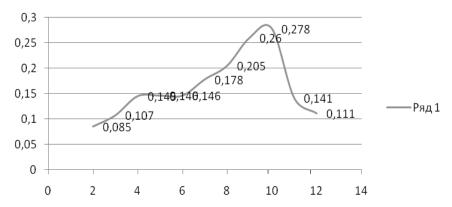


Рисунок 1. График зависимости оптической плотности комплексного соединения ( $Fe-R_{peazenm}$ ) от среды раствора

Максимальная оптическая плотность комплекса наблюдается в узком интервале pH раствора (pH = 10,0-10,25). Исходя из этого, оптимальным был выбран pH = 10,11, и из экспериментальных данных видно, что максимальный выход комплекса наблюдается при использовании универсального буферного раствора, который применяли в дальнейших исследованиях (puc. 1).

Рассчитан молярный коэффициент поглощения, и определена чувствительность по Сенделу (табл. 1). При оптимальных условиях составлен градуировочный график, который линеен в диапазоне концентраций 1,5—38,0 мкг/25мл металла (рис. 2).

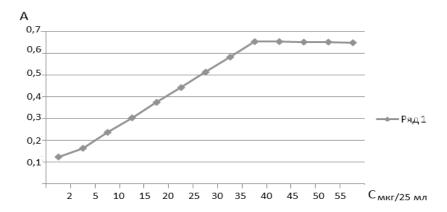


Рисунок 2. Подчинение комплекса железа с ГУК закону Бера

Отложением полученных значений на осях координат получается ряд точек, лежащих на одной прямой, угловой коэффициент которой, согласно теории, должен равняться числу координируемых центральным ионом частиц.

Растворы комплексов железа (  $Fe-R_{peacenm}$  ) подчиняются закону Бера в интервале 1,5—38,0 мкг/25 мл с точностью 3–4 %. На этой основе мы разработали новые спектрофотометрические определения железа с реагентом госсиполуксусной кислотой.

	Аналитические характеристики	$Fe-R_{pearenm}$
1	Оптимальный объем 0,05 %-ного раствора реагента, мл	4
2	Оптимальная среда раствора, рН	10,11
3	Устойчивость комплекса во времени, мин	180
4	Чувствительность по Сенделу, мкг/см <sup>2</sup> в 25 мл	0,0058 мкг/см <sup>2</sup>
5	Максимальный коэффициент поглощения цвета растворов, λ, нм	460
6	Молярный коэффициент поглощения, $\mathcal{E}_{460}^{\max}$	5,4 · 10 <sup>4</sup>

Молярные отношения установлены методом молярных отношений и методом насыщения с переменной концентрацией одного из компонентов (металл-реагент).

Точность и воспроизводимость метода определения ионов железа (+3) с реагентом госсиполуксусной

кислоты проверяли методом «введено – найдено» на основе уравнения градуировочного графика:

$$(Yi = a + bXi = 0.0159 + 0.01441Xi)$$

Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Результаты проверки методики определения железа (+3) в модельных растворах (n = 3, P = 0,95)

Введено железа, мг/л	Найдено железа, мг/л	S	$\mathbf{S}_{\mathbf{r}}$
	5,09		
5,00	5,08	0.105	0.026
	5,04	0,185	0,036

Примечание: n — число параллельных определений; P — доверительная вероятность; s — стандартное отклонение;  $s_r$  — относительное стандартное отклонение.

Таким образом, предложенный метод определения ионов железа (+3), высокая селективность, быстрая производительность и простота анализа позволяют использовать их в практике химического анализа при обнаружении ионов железа (+3) в различных объектах.

#### Выводы

Таким образом, можно прийти к заключению, что разработан новый спектрофотометрический метод

определения железа с помощью производных госсипола. Найдены оптимальные условия определения железа (III), определены состав, константы устойчивости комплекса железа с госсиполуксусной кислотой.

Разработанная методика применена для определения железа в модельных растворах. Величина s во всех случаях не превышала 0,185.

- 1. Абдурахманова У.К. Применение госсипола в аналитической химии // Материалы VIII Международной научно-практической конференции «Молодежь и наука: реальность и будущее». Россия, 2015. Т. 1. С. 32–35.
- 2. Маркман А.Л., Ржехин В.П. Госсипол и его производные. М.: Пищ. пром-ть, 1965. 250 с.
- 3. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR Spectra of Transformation Products of Gossypol in Solutions / N.D. Abdullaev, A.A. Tyshchenko, I.P. Nazarova, N.T. Ul'chenko [et al.] // Chem. Nat. Compd. 1990. Vol. 26. P. 129–138.
- 4. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR Studies of Tetrabutylammonium Salts of Gossypol in Chloroform Solution / B. Brycki, B. Brzezinski, B. Marciniak, S. Paszyc // Spectrosc. Lett. 1991. E. 24. P. 509–518.
- 5. <sup>1</sup>H NMR Studies of Gossypol and Its Complexes with Some Organic Compounds / B. Brzezinski, J. Olejnik, S. Paszyc, T.F. Aripov // J. Mol. Struct. 1990. E. 220. P. 261–268.
- 6. Alley P.W, Shirley D.A. Some new anil derivate of gossypol // J.Org. chem. 1959. Vol. 24 (10). P. 1534–1536.
- 7. Brzezinski B., Olejnik J., Paszyc S. Fourier Transform Infrared Study on the Identification of Gossypol Tautomers // J. Mol. Struct. − 1990. − № 239. − P. 23–31.
- 8. Complexes of Schiff base of gossypol with 5-hydroxy-3-oxapentylamine and some monovalent cations studied by ESI MS as well as PM5 semiempirical methods / P. Przybylski, G. Bejcar, G. Schroeder, B. Brzezinski // Journal of Molecular Structure. − 2003. − № 654 (1). − P. 245–252.
- 9. Dechary J.M., Brown L.E. Subetituted arylimune derivaties of gossypol // J. Amer. Oil Chem. Soc. 1956. Vol. 33. P. 76–78.
- 10. James A. Kenar Reaction Chemistry of Gossypol and Its Derivatives // JAOCS. 2006. Vol. 83 (4). P. 269–302.
- 11. PMR Spectroscopic Investigation of Various Samples of Gossypol / N.I. Baram, A.I. Ismailov, F.G. Kamaev, V.B. Leontev // Khim. Prir. Soedin. − 1976. − № 2. − P. 249–252.
- 12. Przybylski P., Brzezinski B. The Complexes Between Schiff Base of Gossypol with L-Phenylalanine Methyl Ester and Some Monovalent Cations Studied by <sup>1</sup>H NMR, ESI MS, FT-IR as Well as PM5 Semi-empirical Methods // J. Mol. Struct. 2003. Vol. 654. P. 167–176.
- 13. Przybylski P., Schroeder G., Brzezinski B. The Schiff Base of Gossypol with 2-(Aminomethyl)-18-crown-6 Complexes and H+, Li+, Na+, K+, Rb+, Cs+ Cations Studied by ESI MS, 1 H NMR, FT-IR and PM5 Semiempirical Methods // J. Mol. Struct. 2004. Vol. 699. P. 65–77.
- 14. Przybylski, P., Schroeder G., Brzezinski B. Complexes of Schiff Base of Gossypol with 5-Hydroxy-3-oxapentylamine and Ca2<sup>+</sup>, Ba2<sup>+</sup> or Pb2<sup>+</sup> Cations Studied by NMR, FT-IR, ESI MS as Well as PM5 Semiempirical Methods // J. Mol. Struct. 2003. Vol. 658. P. 115–124.



- 15. Ramasvamy H.N., O'Konnor R.T. Metal complexes of gossypol // J. Agr. Food Chem. 1969. Vol. 17 (1). P. 1406–1408.
- 16. Ramasvamy H.N., O'Konnor R.T. Physical and chemical properties of selected metal complexes of gossypol // J. Amer. Oil Chem. Soc. 1968. E. 45. P. 841.
- 17. Spectroscopic and Kinetic Studies of the Aldehyde-Lactol Tautomerization of Gossypol in Solution / M. Bronislaw, G. Schroeder, H. Kozubek, B. Brzezinski // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1991. E. 29. P. 1359–1362.
- 18. Wood A.B., Robinson F.V., Araujo Lago R.C. Conformation and Hydrogen Bonding of Gossypol. London : Chem. Ind., 1969. P. 1738–1739.
- 19. Przybylski P., Schroeder G., Pankiewicz R., Brzezinski B., Bartl F. Complexes of Schiff Base of Gossypol with nButylamine and Some Monovalent or Bivalent Cations Studied by ESI MS, NMR, FT-IR as Well as PM5 Semiempirical Methods // Ibid. 2003. Vol. 658. P. 193–205.

## СЕЛЕКТИВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СЕНСОРА ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА

## Муминова Наргиза Исатуллаевна

канд. хим. наук, доцент Джизакского государственного педагогического институа, Республика Узбекистан, г. Джизак

## Абдурахманов Эргашбой

д-р хим. наук, проф. Самаркандского государственного Университета, Республика Узбекистан, г. Самарканд

## Юнусова Зеби

канд. хим. наук, доцент Джизакского государственного педагогического институа, Республика Узбекистан, г. Джизак E-mail: tunikom57@mail.ru

## SEMICONDUCTOR SELECTIVITY HYDROGEN FLUORIDE SENSORS

#### Muminova Nargiza Isatullaevna

Associate Professor of Jizzakh State Pedagogical Institute, Uzbekistan, Jizzakh

## Abdurakhmanov Ergashboy

Doctor of Chemical Sciences, prof Samarkand State University, Uzbekistan, Samarkand

#### Yunusova Zebi

Associate Professor of Jizzakh State Pedagogical Institute, Uzbekistan, Jizzakh

DOI: 10.32743/UniChem.2020.78.12-1.36-38

#### **АННОТАШИЯ**

Разработан высокоэффективный, селективный полупроводниковый сенсор для мониторинга фтористого водорода. Установлены основные метрологические характеристики разработанного селективного полупроводникового сенсора при определении фтористого водорода в присутствии других компонентов. Разработанный сенсор вполне пригоден для непрерывного автоматического контроля содержания фтористого водорода в газовых средах, а также непрерывном режиме в комплекте с автоматическим газоанализатором.

## **ABSTRACT**

A highly efficient, selective semiconductor sensor for monitoring hydrogen fluoride has been developed. The main metrological characteristics of the developed selective semiconductor sensor for the determination of hydrogen fluoride in the presence of other components have been established. The developed sensor is quite suitable for continuous automatic control of the content of hydrogen fluoride in gaseous media, as well as for continuous mode in combination with an automatic gas analyzer.

**Ключевые слова:** полупроводниковый сенсор, катализатор, фтористый водород, экоаналитический мониторинг, сенсор, контроль.

Keywords: semiconductor sensor, catalyst, hydrogen fluoride, eco-analytical monitoring, sensor, control.

В охране окружающей среды и экологическом управлении важная роль отводится формированию системы экологического мониторинга. В настоящее время интерес к сенсорам, предназначенных для экологического мониторинга токсичных газов, весьма

велик, что связано с обеспечением безопасности различных производств и необходимостью располагать приборами, контролирующими выбросы в атмосферу [1]. Кроме того, необходимо и важно констатировать,

Библиографическое описание: Муминова Н.И., Абдурахманов Э., Юнусова 3. Селективные характеристики полупроводникового сенсора фтористого водорода // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2020. 12(78). URL: <a href="https://7universum.com/ru/nature/archive/item/11010">https://7universum.com/ru/nature/archive/item/11010</a>



что в Центрально-азиатском регионе подобные источники экотоксикантов не единичны.

№ 12 (78)

В силу поднятой актуальной проблемы не меньший интерес представляет создание сенсоров, предназначенных для детектирования и последующего количественного определения фтористого водорода, связанное с обострившейся в последние десятилетия проблемой «озоновой дыры» [2]. Известно, что уменьшение толщины слоя озона в верхних частях атмосферы связано с антропогенной деятельностью. Не последнюю роль в её образовании играют также фтор-углероды и их производные, попадающие в верхние слои атмосферы и принимающие активное участие в разложении озона и его слоев [2,3].

Фтористый водород, как известно, довольно широко используется в промышленности и сбрасывается в окружающую среду в гораздо больших количествах. В условиях хронической интоксикации фтористый водород оказывает токсичное действие, поражая ряд органов человека, животных и растений. Решение задачи контроля содержания фтористого водорода в воздухе возможно при создании надежных сенсоров и газоанализаторов, отвечающих всем аналитическим параметрам и метрологическим характеристикам. Полупроводниковые сенсоры и газоанализаторы относятся к наиболее перспективным приборам и установкам для мониторинга токсичных газов, в частности фтористого водорода [4;5].

В представленном обзоре ставится задача оптимизация условий, разработка, создание, испытание и внедрение высокоселективных полупроводниковых сенсоров для определения фтористого водорода в присутствии других компонентов. Селективность работы сенсора определяли в газовом смеси в присутствии компонентов: (диоксида углерода, метана, водорода и др.), присутствующих с НF в отходящих выхлопных газах. Эксперименты проводили с применением стандартных смесей.

Используемые нами в работе газо-воздушные смеси были приготовлены манометрическим методом, заключающимся в постепенном дозировании в баллон отдельных компонентов газа, содержание которых в газовой смеси прямопропорционально отношению изменения давления после дозировки соответствующего компонента смесей к общему давлению полученной системы. Для приготовления калибровочных смесей использовали смесительную установку, повышающую давление, состоящую из баллона с воздухом, манометра, баллона для калибровочной смеси и исходного фтористого водорода, вакуумного насоса и медных трубок.

Содержание фтористого водорода в газовой смеси ( $C_{HF}$ , %) вычисляют по уравнению:

$$X_i = (P_i / \sum_{i=1}^{n} P_i) \cdot 100 = (P_i / P) \cdot 100$$

где  $P_{i^-}$  парциальное давление HF, кПа, P-общее давление смеси, кПа.

Приведенный метод расчета содержания компонентов в газовой смеси не учитывает поправку на неидеальное поведение компонентов, поэтому в работе стандартные поверочные газовые смеси фтористого водорода с воздухом, в интервале концентраций 0,2-12 об.%, были приготовлены манометрическим методом [4].

Опыты проводились на ПГС при температуре  $20~^{\circ}$ С и давлении  $730\pm10~$  мм рт.ст., где на вход сенсора подавали смесь в течение 5~ мин. с фиксированием показаний прибора самописцем. Испытания прибора проводили по 3~ параллельным определениям для каждой смеси. Результаты, полученные при установлении селективности разработанных сенсоров углеводородов, представлены в нижеследующей таблице.

Таблица 1. Селективность полупроводникового сенсора ППСМ- HF при определении фтористого водорода  $(\mathbf{n}=5,\,\mathbf{P}=0.95)$ 

	Найдено фтористого водорода, С <sub>нғ</sub> ·10 <sup>2</sup> об.%							
Стандартная газовая смесь, Снғ·10 <sup>2</sup> об.%	ппс н	ППС НГ-1		ппс нғ-2		IF-3		
CHF 10 00.70	$\overline{X} \pm \Delta \mathbf{x}$	Sr ·10 <sup>2</sup>	$\overline{X} \pm \Delta X$	Sr ·10 <sup>2</sup>	$\overline{X} \pm \Delta X$	Sr ·10 <sup>2</sup>		
HF 0,52+ CO 0,97+воздух	0,51±0,01	1,6	0,52±0,01	1,5	$0,50\pm0,01$	1,8		
HF 0,52+ CO 1,55+воздух	0,50±0,01	1,6	0,52±0,01	1,2	0,51±0,01	1,3		
HF 0,52+ CO 0,97+воздух	0,51±0,02	3,0	0,50±0,01	3,1	0,51±0,02	2,8		
HF 0,52+CH <sub>4</sub> 0,21+воздух	0,51±0,01	1,5	0,52±0,01	2,5	0,53±0,01	1,8		
HF 0,52+CH <sub>4</sub> 1,12+воздух	0,53±0,02	3,0	0,51±0,02	2,0	0,52±0,01	1,0		
HF 0,52+CH <sub>4</sub> 1,54+воздух	0,51±0,01	1,6	0,51±0,01	1,4	0,51±0,01	1,7		
HF 0,52+ H <sub>2</sub> 0,54 +воздух	0,52±0,01	1,5	0,51±0,01	1,0	0,53±0,01	1,4		
HF 0,52+ H <sub>2</sub> 0,54 +воздух	0,52±0,01	1,5	0,52±0,01	1,2	0,52±0,01	1,6		
HF 0,52+ H <sub>2</sub> 0,54 +воздух	0,52±0,02	3,0	0,53±0,01	1,1	0,51±0,01	2,0		
HF 1,04+ CO 0,97 +воздух	1,05±0,02	1,5	1,05±0,01	1,0	1,05±0,02	0,9		



	Hai	ідено фто	ристого водо	рода, Сн	F·10² oб.%	
Стандартная газовая смесь, С <sub>НГ</sub> ·10 <sup>2</sup> об.%	ППС НЕ	·-1	ппс н	F-2	ппс нғ-3	
Chr 10 00.70	$\overline{X} \pm \Delta \mathbf{x}$	Sr ·10 <sup>2</sup>	$\overline{X} \pm \Delta \mathbf{x}$	Sr ·10 <sup>2</sup>	$\overline{X} \pm \Delta X$	Sr ·10 <sup>2</sup>
HF 1,04+ CO 1,55 +воздух	1,05±0,02	1,1	1,06±0,02	1,2	1,05±0,01	1,4
HF 1,04+ CH <sub>4</sub> 0,97+воздух	$1,06\pm0,01$	0,7	1,03±0,01	0,9	$1,01\pm0,01$	0,6
HF 1,04+ CH <sub>4</sub> 0,21+воздух	$1,04\pm0,02$	2,1	1,02±0,02	1,3	1,04±0,03	2,3
HF 1,04+ CH <sub>4</sub> 1,12+воздух	$1,04\pm0,03$	1,5	1,02±0,02	1,4	1,04±0,01	0,5
HF 1,04+ CH <sub>4</sub> 1,54+воздух	1,06±0,02	1,9	1,02±0,02	2,1	1,05±0,01	0,9
HF 1,04 + H <sub>2</sub> 0,54+воздух	1,07±0,02	1,1	1,05±0,01	0,5	1,03±0,02	1,3
HF 1,04 + H <sub>2</sub> 0,54+воздух	1,02±0,01	1,5	1,03±0,02	1,0	1,06±0,02	1,5
HF 1,04 + H <sub>2</sub> 0,54+воздух	$1,04\pm0,01$	2,0	1,04±0,02	2,1	1,04±0,03	2,3
HF 1,68+ CO 0,97+воздух	1,64±0,02	3,0	1,65±0,01	3,1	1,68±0,02	2,8
HF 1,68+ CO 1,55+воздух	1,66±0,01	1,5	1,65±0,01	2,5	1,67±0,01	1,8
HF 1,68+ CO 0,97+воздух	1,67±0,02	1,1	1,66±0,02	1,2	1,66±0,01	1,4
HF 1,68+ CH <sub>4</sub> 0,21+воздух	1,68±0,01	0,7	1,67±0,01	0,9	1,66±0,01	0,6

Разработанный сенсор позволяет селективно определять фтористый водород в многокомпонентных газовоздушных смесях, где одновременно вместе с ним также содержатся диоксид углерода, водород и метан (природный метановый газ). К таким смесям относятся газообразные выбросы, выхлопные газы различных предприятий по производству алюминия, эмалей, стекла, керамики, стали, фосфорных удобрений и др. [5].

Проведенные эксперименты подтверждают высокую чувствительность и селективность ППС при определении фтористого водорода. В ходе проведенных экспериментов исследованы динамические, градуировочные характеристики, селективность и стабильность работы созданного сенсора.

Таким образом, в результате проведенных исследований, изготовлены полупроводниковые сенсоры, обеспечивающий определение фтористого водорода в присутствии других компонентов. Разработанные сенсоры по точности и воспроизводимости нисколько

не уступают своим аналогам, сохранив при этом, следующие важные для аналитической химии характеристики: экспрессность, селективность, простоту в эксплуатации и изготовлении. В результате проведенных экспериментов, изучены метрологические характеристики разработанных сенсоров ППС1М- НГ и ППС2М- НГ в процессе определения микро- и макроконцентраций НГ.

На основе проведенного исследования можно заключить, что разработанный сенсор вполне пригоден для мониторинга содержания фтористого водорода в присутствии других компонентов. Сенсор также может работать в непрерывном режиме в комплекте с автоматическим газоанализатором которые могли быть рекомендованы для внедрения и последующей эксплуатации в лабораториях различных производств и учреждений при контроле фтористого водорода в атмосферном воздухе и сложных технологических газовоздушных смесях.

- 1. Кальвода Р., Зыкова Я., Штулок К. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды.-М.: Химия,1990.-240 с.
- 2. Карпов Е.В., Басовский Е.М. Расширение функциональных возможностей и улучшение характеристик датчиков метана. //Тез. докл. Всесоюз. конференции. «Сов. методы и средства автом. контроля атмос. воздуха и перспективы их развития» Киев: 1987.- С.71.
- 3. Анисимов О.В., Давыдова Д.А., Максимова Н.К., Черников Е.В., Щеголь С.С. Способ изготовления чувствительного элемента полупроводникового газового сенсора // Патент РФ: RU~2319953~ от 20.03.2008,  $M\Pi K^7~G01N~27/12$ .
- 4. Муминова Н.И., Рахимова М.А., Сидикова Х.Г., Рашидова К.Х. Селективные полупроводниковые сенсоры для определения содержания фтористого водорода // Молодой ученый. 2016. № 11 (115). С. 126-128.
- 5. Муминова Н.И., Абдурахманов Э., Мурадова Д.К., Юнусова 3. Экоаналитический мониторинг фтористого водорода в газовой среде. European research- Innovation in science, education and technology XI- international scientific and practical conference № 10 (11), 2015 Moscow 23-24.

# СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА

### Рахимов Самариддин Боходирович

докторант кафедры аналитической химии, химический факультет,
Национальный университет Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
Е-mail: <u>raximov\_s87@mail.ru</u>

## Сманова Зулайхо Асаналиевна

д-р хим. наук, проф. зав. кафедрой аналитической химии, химический факультет, Национальный университет Узбекистана, Республика Узбекистан, г. Ташкент E-mail: <u>z.smanova@mail.ru</u>

## SORPTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF MOLYBDENUM

#### Samariddin B. Rakhimov

Doctoral student, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, National University of Uzbekistan, Uzbekistan, Tashkent

## Zulayho As. Smanova

Doctor of Chemistry Prof. Head of the Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, National University of Uzbekistan, Uzbekistan, Tashkent

## **АННОТАЦИЯ**

В качестве спектрофотометрического реагента на молибден предложен органический реагент - пирокатехиновый фиолетовый, иммобилизованный на полиакрилонитрильное волокно, модифицированное гексаметилендиамином. Подобраны оптимальные условия иммобилизации и комплексообразования реагента с молибдат ионами. Исследовано влияние посторонних мешающих ионов. Предложена методика сорбционно-спектрофотометрического определения молибдат ионами, которая применена к анализу искусственных смесей.

#### **ABSTRACT**

An organic reagent pyrocatechol violet immobilized on polyacrylonitrile fiber modified with hexamethylenediamine is proposed as a spectrophotometric reagent for molybdenum. The optimal conditions for immobilization and complexation of the reagent with molybdenum ions were selected. The influence of foreign interfering ions was investigated. A technique for the sorption-spectrophotometric determination of molybdenum ions is proposed, which is applied to the analysis of artificial mixtures.

**Ключевые слова:** спектрофотометрия, молибден, пирокатехин фиолетовый, иммобилизация, полиакрилонитриловые волокно, сорбция, гексаметилендиамин.

**Keywords:** Spectrophotometry, molybdenum, pyrocatechol violet, immobilization, polyacrylonitrile fiber, sorption, hexamethylenediamine.

Контроль за содержанием микроэлементов в природных объектах и промышленных материалах, играющих большую роль в различных процессах, является важной задачей аналитической химии. Современные задачи охраны окружающей среды, выявление источников её загрязнения, а также проблемы экологической аналитической химии малых концентраций токсичных элементов стимулируют развитие и совершенствование высокочувствительных методов их определения.

По действующим в настоящее время ГОСТам на методы контроля, определение микроколичеств токсичных металлов (V, Mo, W) осуществляют

объемными методами, которые не удовлетворяют, в ряде случаев, современным требованиям экспрессности, точности и чувствительности (Sr=0,17-0,29 при  $C = n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-4}$ %) [1-3].

В связи с возрастающим применением V, Mo, W в разных областях народного хозяйства современная аналитическая химия этих элементов требует чувствительных, селективных и быстрых методов анализа (in sity). собое место при определении микроколичеств Mo, V, W занимают спектрофотометрические и сорбционно-спектрофотометрические методы, ввиду их широкой распространенности, достаточной точности и чувствительности [4-6].

В качестве спектрофотометрических реагентов на молибден широко используются (Е)-3-гидрокси-4-((2-гидроксинафталин-1-ил)диазенил) нафталин-1-сульфонат натрия. Несмотря на известные преимущества данных красителей, они имеют серьезный недостаток - неустойчивость во времени окраски красителя в кислых растворах, где, в большинстве случаев, происходит определение металлов [7,8]. Поэтому наряду с дальнейшим изучением (Е)-3-гидрокси-4-((2-гидроксинафталин-1-ил)диазенил) нафталин-1-сульфонат натрия как фотометрического реагента на ионы Мо, V, W нами предлагается иммобилизация данных красителей на полимерных полложках.

В работе [9] методом спектроскопии диффузного отражения изучены цветные реакции молибдена и вольфрама с пирокатехиновым фиолетовым (ПФ) и фенилфлуороном (ФФ). В качестве твердой фазы предложено полиакрилонитрильное волокно, наполненное анионообменниками АН-31 (ПАНВ-АН-31) или АВ-17 (ПАНВ-АВ-17). Найдены зависимости аналитических сигналов комплексов от условий сорбции в статическом режиме: кислотности растворов, присутствия маскирующих веществ, концентрации ионов металлов. Выбрана система для сорбционно-спектроскопического определения 0,02-0,12 мкг/мл молибдена в присутствии 5-кратных количеств вольфрама сорбцией на ПАНВ-АВ-17 из раствора борной кислоты с рН 5 и реакцией с ФФ. Сорбция на ПАНВ-АН-31 из раствора борной кислоты с рН 3 позволяет определять суммарное  $(0.8-4.2) \cdot 10^{-6}$  М содержание молибдена и вольфрама реакцией с ПФ [9].

Авторами [10] разработана методика фотометрического определения молибдена (V) в насыщенных водных растворах уранованадатов щелочных, щелочно-земельных и 3d-переходных элементов. Предел обнаружения составляет  $4 \cdot 10^{-7}$  моль/л. При отделении от 3d-переходных элементов проводили стадию соосаждения.

Большинство работ по определению молибдена в литературе посвящено экстракционно-фотометрическим методам [11,12]. В настоящее время из-за токсичности органических растворителей данные методы не перспективны. Работы, показывающие улучшение и поиск новых реагентов с применением приема иммобилизации на твердые носители актуальны. Все чаще для иммобилизации используют известные органические реагенты, выпускаемые промышленностью и применяемые на практике [13-15].

Целью данной работы является поиск нового аналитического реагента для определения молибдена, разработка высокочувствительного и избирательного его определения и условий улучшения метрологических характеристик.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы молибдата натрия 0,01 M готовили растворением навесок  $Na_2MoO_4\cdot 2H_2O$  в воде. Рабочие  $n\cdot 10^{-4}$  M растворы готовили разбавлением исходных растворов [16].

Исходный 0.05 % раствор пирокатехинового фиолетового (ПФ) был приготовлен растворением 50 мг препарата в 80 мл этанола, содержащего 1 мл 6 М ПФ, при нагревании на водяной бане; после охлаждения раствор разбавляли до 100 мл этанолом. Рабочий раствор 0.005%-ный по ПФ, 30% по этанолу и 0.5% по HCl готовили смешением 4 мл исходного раствора ПФ, 8 мл этанола и 3.3 мл 6 М HCl и разбавлением до 40 мл водой. Для создания нужного значения рН использовали 0.1 М растворы HCl и NaOH [17].

В качестве твердой фазы использовали полиакрилонитрильное волокно, модифицированное гексаметилендиамином (ППД-1) [18, 19]. Из этого материала-носителя брали навески 0,2-0,3 мг. Носители промывали 0,1 М раствором НС1 и затем водой до нейтральной реакции. Образцы хранили в чашках Петри во влажном состоянии.

Методика определения молибдена: в мерную колбу на 25 мл вносили по 0,5 мл молибденсодержащих растворов ( $C_{\text{Мо}}$ =50 мкг/мл), 0,5 мл 0,2 М раствора соляной кислоты и разбавляли до метки дистиллированной водой. Содержимое колбы тщательно перемешивали и раствор пропускали через носитель ППД-1, предварительно иммобилизованный в 4 мл 10-% го раствора ПФ.

Анализируемые растворы объемом 10-100 мл пропускали через носители, которые иммобилизованные органическим реагентом, со скоростью 10мл/мин. Спектры отражения снимали на приборе X-Rite«Eye-OnePromini-spectrophotometer», спектры поглощения - на спектрофотометре «EMC-30PC-UV» и фотоэлектроколориметре КФК-3. рН растворов определяли с помощью иономера И-130.

Аналитическим сигналом является разность коэффициентов диффузного отражения носителей до и после пропускания контрольного и анализируемого растворов. Контрольный раствор («холостая» проба) содержит все компоненты реакции, кроме ионов молибдена и проходит через все операции, что и исследуемый раствор.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения оптимальных условий комплексообразования молибдена было изучено влияние различных факторов на течение реакции комплексообразования: подбор носителя, время, рН среды, устойчивость во времени, порядок добавления реагентов, концентрация реагентов и др.

Чтобы выяснить какой из исследуемых носителей лучше и полнее извлекает молибдат-ионы из раствора проводились эксперименты с рядом носителей. В колбу на 50 мл вводили 50 мкг молибдена, 2 мл раствора уксусно-ацетатного буферного раствора и объем доводили до метки водой. Пропускали полученный раствор через носитель со скоростью 1мл/мин., оптическую плотность раствора снимали на КФК-3, при длине волны соответствующей максимуму реагента (440 нм) и комплекса (540 нм). Полимерный сорбент предварительно был выдержан в 4 мл 10% раствора реагента ПФ. Полученные данные приведены в таблице 1.

0,003

7



Таблица 1. Зависимость оптической плотности комплекса от природы носителя

0,023

No Тип носителя  $A_{\underline{x_{0,1}}}$  $\Delta \mathbf{A}$ 0,039 0,024 0,015 Нитрон 2 CMA-1 0,075 0,042 0,033 3 CMA-2 0,068 0,033 0,035 4 CMA-3 0,019 0,030 0,011 0,329 5 ППД-1 0,085 0,244 6 ППА-1 0,120 0,286 0,166

0,020

Из полученных данных видно, что лучшим носителем для комплекса молибдена с  $\Pi\Phi$  является  $\Pi\Pi J$ -1.

ППМ-1

Таблица 2. Оптимизация условий определения молибдена в виде комплекса с иммобилизованным пирокатехиновым фиолетовым

Параметры оптимизации	Условия определения
pН	2,10
$C_{Mo}$ , $M$	5,2.10 <sup>-5</sup>
$C_{\Pi\Phi}$ M	3,64.10-1
Т, мин	1
$V_{{\scriptscriptstyle B},\varphi,}$ мл	10
λ, HM	540
$Q_{Mo}$	90,60. ΔA
Мо:ИМПФ	1:1

Методами Асмуса и насыщения определен состав образующегося комплекса молибдена с иммобилизованным ПФ, а также рассчитаны эффективные значения молярного коэффициента светопоглощения и константы образования. Расчет производили по методикам, изложенным в [20, 21]. Расчетные данные показывают, что значения, полученные разными методами, хорошо согласуются между со-

бой. Большая величина эффективного молярного коэффициента светопоглощения комплекса, которая согласуется с литературными данными, позволяет прогнозировать высокую чувствительность определения молибдена (VI) с помощью данного красителя. Кроме того, комплекс Мо (VI) с ПФ обладает высокой устойчивостью, что также способствует повышению чувствительности определения. Состав комплекса отвечает соотношению Мо и ПФ = 1:1.

Таблица 3. Зависимость аналитического сигнала от кислотности среды (СМо =  $2 \cdot 10$ –5 моль/л, СПФ= 3,64·10-1,  $\lambda$ =540нм, l=1см, t=1мин.)

№	Концентрация НСІ, рН буфера	Объем НСІ, мл	рН водного раствора	$\mathbf{A}_{\kappa}$	Ахол	$\Delta \mathbf{A}$
1.	2M HC1	2,0	0,965	0,220	0,115	0,105
2	2M HC1	1,0	1,122	0,314	0,109	0,206
3	2M HC1	0,5	1,450	0,366	0,128	0,238
4	0,2M HC1	2,0	1,765	0,428	0,156	0,272
5	0,2M HC1	1,0	2,02	0,406	0,132	0,274
6	0,2M HC1	0,5	2,10	0,372	0,074	0,298
7	Ац.б. рН 3,00	2,0	2,54	0,342	0,68	0,274
8	Ац.б. рН 3,11	2,0	3,04	0,308	0,036	0,272
9	Ац.б. рН 3,30	2,0	3,25	0,369	0,144	0,225
10	Ац.б. рН 3,52	2,0	3,50	0,312	0,130	0,182
11	Ац.б. рН 3,80	2,0	3,78	0,212	0,060	0,152

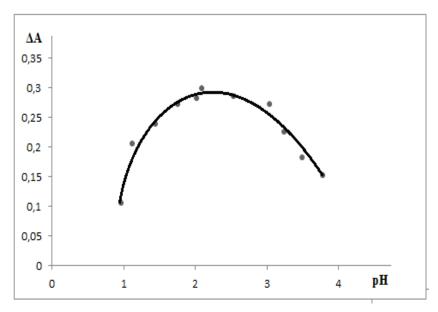


Рисунок 1. Зависимость оптической плотности раствора комплекса молибдена (VI) с  $\Pi\Phi$  от кислотности среды (CMo =  $2\cdot10-5$  моль/л, СП $\Phi$ =  $3,64\cdot10-1$ ,  $\lambda$ =440нм, l=1см, t=1мин)

При разработке сорбционно-спектрофотометрической методики определения молибдена необходимым условием является выполнение закона Бугена-Ламберта-Бера в определенном интервале концентраций определяемого вещества.

Была изучена зависимость аналитического сигнала от концентрации ионов молибдат. Аналитический сигнал измерен на спектрофотометре при

длине волны 540 нм и толщине кюветы 1 см. Параллельно проводили холостой опыт без молибдена. По полученным данным построен градуировочный график (рис.2), проведена обработка результатов методом математической статистики [22, 23] и выведено уравнение линейной регрессии, по которой в дальнейшем рассчитывали содержание молибдена.

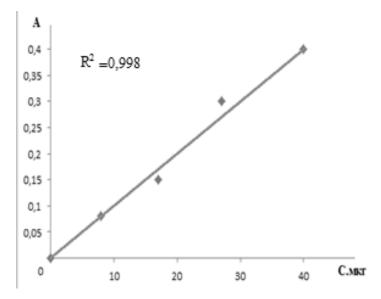


Рисунок 2. Градуировочный график для определения молибдена иммобилизованным  $\Pi\Phi$  (CR=3,64·10-1,  $\lambda$ =540нм, pH=2,1)

В составе руд и пород с молибденом могут встречаться такие элементы, как железо, сера, углерод, хром, никель, медь титан, фосфор и некоторые другие.

Поэтому необходимо было выяснить влияние посторонних ионов на сорбционно-спектрофотометрическое определение молибдена (табл.4, 5).

Таблица 4.

декабрь, 2020 г.

# Влияние посторонних веществ на определение молибдена $(C_{Mo}=50 \text{ мкг}, n=3, P=0,95)$

N₂	Вещество	Сп.в.:Смо	A	Найдено Мо, мкг	%
1	Лимонная кислота	30	0,533	48,29±1,71	3,42
2	Лимонная кислота	60	0,479	43,40±6,6	13,20
3	Аскорбиновая кислота	1	0,540	48,92±1,08	2,16
4	Аскорбиновая кислота	торбиновая кислота 10 0,536 48,65±1,44		48,65±1,44	2,70
5	Аскорбиновая кислота	100	0,626	56,72±6,72	13,44
6	Фторид ионы	10	0,536	48,56±1,44	2,88
7	Фторид ионы	50	0,479	43,40±6,6	13,20
8	Комплексон Ш	10	0,540	48,92±1,08	2,16
9	Комплексон Ш	100	0,514	46,86±3,43	6,28
10	тиомочевина	10	0,556	50,34±0,37	0,68
11	тиомочевина	100	0,561	50,82±0,82	1,64

где  $C_{n.в.}$ -концентрация постороннего вещества

Определение проводят по той же методике, что и при построении градуировочного графика с той лишь разницей, что к раствору молибдена прибавляют различные количества посторонних ионов. Была изучена устойчивость комплекса в присутствии различных комплексообразующих веществ.

Из данных таблицы 4 видно, что определению молибдена не мешают аскорбиновая кислота, лимонная кислота, тиомочевина, комплексон III, фторид ионы и др.

Таблица 5.

# Влияние посторонних веществ на определение молибдена $(C_{Mo}=50 \text{ мкг}, n=3,P=0,95)$

N.	Посторонние	C /C	A A	Ha × Ma	ошибка		
№	ионы	$C_{Me}/C_{Mo}$	$\Delta \mathbf{A}$	Найдено Мо мкг	мкг	%	
1	Железо	1	0,460	41,68	8,32	16,6	
2	2 Марганец	1	0,540	48,92	1,08	2,16	
2		10	0,504	45,66	4,34	8,68	
3	Vacar	1	0,569	51,55	1,55	3,10	
3	Хром	10	0,535	48,47	1,53	3,06	
4	Пинати	1	0,545	49,38	0,62	1,24	
4	Никель	10	0,599	54,27	4,27	8,54	
5	Ванадий	1	0,510	46,21	3,79	7,58	
6	Медь	1	0,507	45,93	4,07	8,14	

Из данных таблицы 5 видно, что определению молибдена в виде комплекса не мешают ионы марганца (1:1), хрома(1:10), никеля (1:1), сильно мешают

ионы железа (III), ванадия, меди. Мешающее влияние посторонних ионов устраняют маскировкой фторидом натрия (табл.6).

Таблица 6. Определение молибдена в присутствии посторонних веществ с использованием маскирующих веществ ( $C_{Mo}$ =50 мкг, n=3, P=0,95)

Посторонние	Сме/Смо	$\Delta \mathbf{A}$	Маскирующие	Найдено	Ошибка	
ионы	CMe/CMo		агенты	Мо ,мкг	МКГ	%
Железо(II)	1	0,567	0,5мл 0,1% NaF	51,37	1,37	2,7
Медь	1	0,540	0,5 мл 0,1% NaF	48,92	-1,08	-2,2

Из полученных данных следует, что разработанная методика может быть применена для определения молибдена в присутствии таких ионов, как марганец, хром, никель и др., а с применением маскирующих агентов может быть также применена к анализу объектов, содержащих медь, железо и ванадий.

Предлагаемая методика сорбционно-спектрофотометрического определения ионов молибдена применена к анализу искусственных смесей, имитирующих молибденовые руды. Определение молибдена проводилось по разработанной методике.



Измеряли аналитический сигнал на спектрофотометре при длине волны 540 нм и толщине кюветы 1 см. Параллельно проводили холостой опыт без молибдена. Содержание молибдена рассчитывали по

№ 12 (78)

уравнению градуировочного графика. Результаты измерений и их статистическая обработка представлены в таблице 5.

Таблица 7.

# Определение молибдена в искусственных смесях ( $n=3,P=0,95,t_{\alpha}=4,303$ )

Состав смесей	Количество компонен- тов, мкг	$\Delta \mathbf{A}$	Найдено мо- либдена, мкг	Xcp	$\sum S^2 = \sum (x_i - x_{cp})^2$	S	$\Delta \mathbf{X} = \mathbf{t}_{\alpha} \cdot \mathbf{S} / \mathbf{n}^{0,5}$	ΔX·100%/xcp	Sr·10 <sup>-3</sup>
Молибден	50	0,529	47,93						
Железо	50	0,530	48,02	48,02	0,0162	0,09	0,22	0,46	1,87
Медь	50	0,531	48,11						
Молибден	50	0,547	49,56						
Железо	50	0,546	49,47	40.53	0.0054	0,052	0,13	0,26	1.04
Хром Марганец	50	0,547	49,56	49,53	0,0054	0,032	0,13	0,26	1,04
M 6	50	0,532	48,20						
Молибден Никель	50	0,531	48,11	48,17	0,0054	0,052 0,13	0,13	0,27	1,05
	50	0,532	48,20						

zде  $S^2$ - дисперсия, S - квадратичное стандартное отклонение, Sr-относительное стандартное отклонение,  $\Delta X$  -доверительный интервал.

Из таблицы 5 видно, что относительное стандартное отклонение для 1 смеси составляет 1,87·10<sup>-3</sup>, для второй  $1,04\cdot10^{-3}$  и для третьей не превышает  $1,05\cdot10^{-3}$ .

Результаты проведенного исследования позволили предложить иммобилизованный на полимерный носитель реагент ПФ для использования в качестве чувствительного слоя на ионы молибдена, которая была применена для определения в образцах искусственных смесей, иммитирующих сточные воды промышленных зон.

- Давыдова С.Л. О токсичности ионов металлов // Серия «Химия» -№3, -1991г, -243 с.
- Мур Дж. В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. Ғ М.: Мир, -1987. -С. 297.
- 3. Мудрый И.В. Тяжёлые металлы в системе почва растение человек. // Гигиена и санитария. Москва, 1997. -№ 1. - C.14-16.;
- 4. Амелин В.Г., Николаев Ю.Н., Ломоносов И.А., Алешин Н.С. Твердофазно-спектрофотометрический анализ природных вод с одновременной пробоподготовкой и динамическим концентрированием определяемых компонентов на реагентных целлюлозных матрицах // Журн.аналит.химии.-2010- Т.65- № 5- С. 460-469.
- Амелин В.Г., Абраменкова О.И. Тест-определение молибдена(VI) с использованием фенилфлуорона, иммобилизованного на целлюлозной ткани // Журн. аналит. химии. -2007. -№12. -Т. 62. -С. 1316-1318.
- Амелин В.Г., Абраменкова О.И. Тест-определение титана (IV) и германия(IV) в сточных и природных водах при их совместном присутствии // Журн. аналит. химии. -2008. -№7. -Т. 63. -С. 768-773.
- Амелин В.Г., Абраменкова О.И. 2,3,7-триоксифлуороны, иммобилизованные на целлюлозных матрицах в тест-методах определения редких элементов // Журн. аналит. химии. -2008. -№ 11. -Т. 63. -С. 1217-1226.
- Абраменкова О.И. Тест-метод определения молибдена в сточных водах с использованием 2,3,7-триоксифлуоронов, иммобилизированных на целлюлозной ткани // Материалы VI Регион, студенческой научной конф. с международным участием «Фундаментальные науки - специалисту нового века». ИГХТУ. И.: -2006. -С.
- Швоева О.П., Дедкова В.П., Саввин С.Б. Комплексообразование молибдена (VI) и вольфрама (VI) с пирокатехиновым фиолетовым и фенилфлуороном на твердой фазе // Журн.аналит. химии. -2014. -Том 69. -№ 2. -С.
- 10. Калугин А.А., Нипрук О.В., Егорова О.А. Определение микроколичеств ванадия (V) в водных растворах труднорастворимых уранованадатов различных металлов. Нижегородский ГУ им. Н.И. Лобачевского, -1999.
- 11. Макарова А.Н., Вергейчик Е.Н. Комплексообразование ванадия(IV) с производными бензолсульфонилмочевины // Фармация. - 2011.- № 6. - С. 6-8.
- 12. Пограничная Р.М., Нерубащенко В.В., Цевина А.В. Экстракция ванадия в виде комплекса с 4-(2-пиридилазо)резорцином. // Ж. аналит. химии, -1972. - Т.24. -Вып.9, -С. 1845 – 1847.
- 13. Monien H., Stangel R. Exfamrungenzur Bestimmung von Vanadium mittlesatomabsorptoins spectrometric in Kohleofenwichger Extraction aus Meerwasser // Fresenias Z. Anal. Chem. -1982. - Bd.311. - № 3. - S. 209 – 213.



- 14. Кузнецова О.В., Савельева Т.Е., Иванов В.М., Железнова А.А. Сорбционное концентрирование кадмия, ртути и свинца на силохроме, модифицированном 4-(2-тиазолилазо)-резорцином, и их определение в фазе сорбента // Вести. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. -1995. -Т. 36. -№ 6. -С. 544-550.
- 15. Кузнецова О.В., Иванов В.М., Казенков Н.В. Сорбционно спектроскопическое определение железа в фазесорбента в форме пирокатехин-3,5-дисульфоната. // Вести. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. -1997. -Т. 38. № 1. -С. 53-56.
- 16. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. // М.:Альянс, -2007. 480 с.
- 17. Коростылев П.П. Приготовление растворов. -1962.- С. 203-206.
- 18. Гафурова Д.А. Химические превращения полиакрилонитрильных волокон с азотсодержащими основаниями. Автореф. дис. канд. хим. наук. Ташкент, -2002. -22 с.
- 19. Мадусманова Н.К., Сманова З.А. Жураев И.И. Свойства нового аналитического реагента 2-гидрокси-3-нит-розонафтальдегида// Журн. аналит. химии, -2020. -том 75. -№ 1. -С. 92–96.
- 20. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Г Л.: Химия, 1986. -С. 317.
- 21. Марченко 3., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. –711 с.
- 22. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия, -1984. -168 с.
- 23. Аронбаев Д.М., Аронбаев С.Д., Рузиев Э.А., Нармаева Г.З. Статистическая обработка результатов химического эксперимента. Просто о серьезных вещах.-Самарканд, СамГУ. 2019. 76 с.

# АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ КОБАЛЬТ-30 И ФЕРАСКА, И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

## Мухамедова Бусора Ибрагимовна

канд. фарм. наук, доцент Ташкентского фармацевтического института, Республика Узбекистан, г. Ташкент E-mail: <u>busora.muhammedova@gmail.com</u>

## Усманова Закира Усмановна

док. фил. по хим. наук. (PhD), доцент Ташкентского фармацевтического института, Республика Узбекистан, г. Ташкент E-mail: mail@7universum.com

# Туракулов Жахонгир Улугбекович

док. фил. по хим. наук.(PhD), старший преподаватель Ташкентского фармацевтического института, Республика Узбекистан, г. Ташкент E-mail: joxa86@mail.ru

# QUANTITATIVE ANALYSIS OF MEDICINAL PREPARATIONS COBALT-30 AND FERASCA, AND STUDY THEIR PHARMACOLOGICAL PROPERTIES

## Busora Mukhamedova

Candidate of Science, Associate Professor, Tashkent pharmaceutical institute, Uzbekistan, Tashkent

#### Zakira Usmanova

Doctor Philosophy in biology (PhD), Associate Professor, Tashkent Pharmaceutical Institute, Uzbekistan, Tashkent

# Jakhongir Turakulov

Doctor Philosophy in chemistry (PhD), Senior Lecturer, Tashkent Pharmaceutical Institute, Uzbekistan, Tashkent

## **АННОТАЦИЯ**

С целью установления количественного состава фармпрепаратов разработана методика определения кобальта -30 и ферамида в капсулах фераски – противоанемических средств – с использованием масспектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Статистическая обработка результатов количественного определения кобальта-30 в таблетках и ферамида в капсулах ФЕРАСК® показала, что вычисленные значения контрольного критерия для идентификации грубых ошибок  $Q_i$  не превышают табличное значение  $Q_{(0.95;\;3)}$ =0,94, поэтому выборка малого объема (n<10) однородна, не отягощена грубой ошибкой и значения X,  $S^2$  и  $S_{\overline{X}}$  достоверны. Относительная стандартная ошибка масс-спектрометрического метода не превышает 2,5% для анализа таблеток кобальта-30 и 2,55% для анализа капсул ФЕРАСК®.

Проведена оценка острой токсичности исследуемых препаратов при их пероральном введении мышам. В ходе эксперимента установлено, что исследуемые препараты малотоксичны и не вызывают побочных действий, эффективно стимулирует лейкопоэз.

# **ABSTRACT**

In order to establish the quantitative composition of pharmaceuticals, a method was developed for the determination of cobalt-30 and feramide in FERASK® capsules - anti-anemic agents - using inductively coupled plasma mass spectroscopy.

Statistical processing of the results of the quantitative determination of cobalt-30 in tablets and feramide in FERASK® capsules showed that the calculated values of the control criterion for identifying gross errors  $Q_i$  do not exceed the tabular value  $Q_{(0.95;3)}$ =0.94, therefore the sample is small (n <10) is homogeneous, not burdened with a gross error, and the values

Библиографическое описание: Мухамедова Б.И., Усманова З.У., Туракулов Ж.У. Анализ лекарственных препаратов кобальт-30 и ФЕРАСКА, и изучение их фармакологических свойств // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2020. 12(78). URL: <a href="https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10987">https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10987</a>

продукции [1, 2].



of X,  $S_2$ , and S are reliable. The relative standard error of the mass spectrometric method does not exceed 2.5% for the analysis of cobalt-30 tablets and 2.55% for the analysis of ferask capsules.

The assessment of the acute toxicity of the investigated drugs when administered orally to mice. During the experiment, it was found that the studied drugs are low-toxic and do not cause side effects, effectively stimulates leukopoiesis.

**Ключевые слова:** количественный анализ, кобальт-30, ферамид, ФЕРАСК<sup>®</sup>, масспектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), определение, исследование токсичности.

**Keywords:** quantitative analysis, cobalt-30, feramide, FERASK®, inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS), determination, toxicity study.

Анализ ценовой и ассортиментной политики на рынке противоанемических средств лекарственных препаратов показал, что необходимо принятие мер по разработке и внедрению в производство отечественных субстанций и лекарственных форм, а также диверсификации регионального местного производства, путем разработки ассортиментных разновидностей и внедрения импортозамещающей

Актуальной задачей стандартизации и контроля качества лекарственных препаратов на основе координационных соединений является разработка и внедрение тех методов, которые наиболее полно отражали бы химическую сущность комплекса, а именно его химическую структуру, валентное состояние металла-комплексообразователя и идентичность препарата.

Одним из значимых показателей при разработке новых лекарственных форм препаратов является количественное определение действующих веществ.

Целью данного исследования являлась разработка методики количественного определения кобальта-30 в таблетках и ферамида в капсулах  $\Phi EPACK^{\otimes}$  методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

### Условия проведения анализа

Масс-спектрометрическое определение, в частности, подготовка исследуемых образцов, выполнено по методике, аналогичной таковой для определения

массовых долей в породах и почвах атомно-абсорбционным методом (МВИ №290:2006) с использованием ИСП-масс-спектрометра ELAN-6000 фирмы Perkin Elmer (США) [3-6].

## Экспериментальная часть

Уникальные возможности масс-спектрометрии позволяют использовать ее для исследования фундаментальных основ химии, фармации и создания научных основ прогнозирования, поисков и комплексного использования новых лекарственных препаратов для практической медицины. Пределы обнаружения для большинства элементов составляют менее 1·10-9 грамма, а динамический диапазон позволяет одновременно определять концентрации примесных элементов и основных компонентов проб.

Методика определения кобальта-30 в таблетках: около  $0.3000\pm0.0002$  г порошка растертых таблеток кобальта-30 озоляли в платиновом тигле в муфельной печи при  $450\text{-}500^{\circ}\text{C}$ . Остаток обрабатывали 10 мл концентрированной соляной кислоты, выпаривали досуха, приливали 10 мл 2 М HCl, фильтровали в мерную колбу на 25 мл, тигель промывали водой, промывные воды объединяли с фильтратом и доводили объем до метки водой. Количество кобальта определили масс-спектрометрическим методом. Характеристическая концентрация  $C_x = 0.15$  мкг/мл; предел обнаружения  $C_{\text{обн}} = 0.01$  мкг/мл (таблица 1).

Таблица 1. Результаты количественного определения кобальта-30 в таблетках масс-спектрометрическим методом  $(Q_{0.95;3}=0.94)$ 

№ серии	Навеска порошка таблеток	Найдено кобальта, мг	Найдено кобальта- 30, г, х	<del>X</del> , Γ	R	Qi	Метрологические характеристики
			Табл	етки по 0,01:	5 г		
010505	0,3008 0,3027 0,3018	2,5035 2,5383 2,5201	0,01510 0,01531 0,01520	0,015203	0,00021	0,523 0,476	$S^{2} = 1,10 \cdot 10^{-8}$ $S_{\overline{X}} = 0,61 \cdot 10^{-4}$ $\Delta \overline{X} = 2,61 \cdot 10^{-4}$ $\overline{E} = 1,72\%$
020505	0,2995 0,2975 0,3016	2,4695 2,4870 2,5076	0,01489 0,01500 0,01512	0,015003	0,00023	0,521 0,478	$S^{2} = 1,32 \cdot 10^{-8}$ $S_{\overline{X}} = 0,66 \cdot 10^{-4}$ $\Delta \overline{X} = 2,86 \cdot 10^{-4}$ $\overline{E} = 1,90\%$
030505	0,3101 0,3088 0,3033	2,6577 2,6329 2,6047	0,01603 0,01588 0,01571	0,015873	0,00032	0,468 0,531	$S^{2} = 2,56 \cdot 10^{-8}$ $S_{\overline{X}} = 0,99 \cdot 10^{-4}$ $\Delta \overline{X} = 3,97 \cdot 10^{-4}$ $\overline{E} = 2,50\%$



№ серии	Навеска порошка таблеток	Найдено кобальта, мг	Найдено кобальта- 30, г, х	$\overline{X}$ , $\Gamma$	R	Qi	Метрологические характеристики			
040505	0,2988 0,3036 0,3005	2,4678 2,4877 2,4472	0,01488 0,01500 0,01476	0,014880	0,00048	0,500 0,500	$S^{2} = 1,02 \cdot 10^{-8}$ $S_{\overline{X}} = 0,63 \cdot 10^{-4}$ $\Delta \overline{X} = 2,72 \cdot 10^{-4}$ $\overline{E} = 1,82\%$			
050505	0,3015 0,3024 0,3012	2,5334 2,5400 2,5035	0,01528 0,01532 0,01516	0,015253	0,00016	0,250 0,750	$S^{2} = 0,694 \cdot 10^{-8}$ $S_{\overline{X}} = 0,48 \cdot 10^{-4}$ $\Delta \overline{X} = 2,07 \cdot 10^{-4}$ $\overline{E} = 1,36\%$			
Таблетки по 0,020г										
060505	0,3549 0,3510 0,3490	3,2141 3,2480 3,2811	0,01938 0,01959 0,01979	0,019587	0,00041	0,487 0,512	$S^{2} = 4,86 \cdot 10^{-8}$ $S_{\overline{x}} = 1,27 \cdot 10^{-4}$ $\Delta \overline{X} = 2,31 \cdot 10^{-4}$ $\overline{E} = 1,14\%$			
070505	0,3613 0,3587 0,3608	3,5166 3,5425 3,5077	0,02121 0,02136 0,02115	0,021240	0,00065	0,714 0,286	$S^{2} = 1,17 \cdot 10^{-8}$ $S_{\overline{X}} = 0,62 \cdot 10^{-4}$ $\Delta \overline{X} = 2,68 \cdot 10^{-4}$ $\overline{E} = 1,26\%$ $S^{2} = 1,77 \cdot 10^{-8}$			
080505	0,3628 0,3608 0,3600	3,5381 3,5812 3,5680	0,02134 0,02160 0,02152	0,021487	0,00026	0,307 0,692	$S_{\overline{X}} = 1.01 \cdot 10^{-4}$ $\Delta \overline{X} = 4.34 \cdot 10^{-4}$ $\overline{E} = 2.02\%$			
090505	0,3485 0,3498 0,3472	3,0424 3,0623 3,0540	0,01835 0,01847 0,01842	0,018413	0,00012	0,416 0,583	$S^{2} = 0.364 \cdot 10^{-8}$ $S_{\overline{x}} = 1.04 \cdot 10^{-4}$ $\Delta \overline{X} = 4.49 \cdot 10^{-4}$ $\overline{E} = 2.44\%$			
100505	0,3509 0,3533 0,3527	3,3491 3,3707 3,3408	0,02020 0,02038 0,02015	0,020227	0,00018	0,722 0,277	$S^{2} = 0.864 \cdot 10^{-8}$ $S_{\overline{X}} = 0.54 \cdot 10^{-4}$ $\Delta \overline{X} = 2.31 \cdot 10^{-4}$ $\overline{E} = 1.14\%$			

Методика определения ферамида в капсулах ФЕРАСК®: около 0,1 г (точная навеска) содержимого капсулы ФЕРАСК® озоляли в платиновом тигле в муфельной печи при  $450\text{-}500^{0}$ С. Остаток обрабатывали 5 М HCl, выпаривали досуха, приливали 10 мл 2 М HCl, фильтровали в мерную колбу на 100 мл,

тигель промывали водой, промывные воды объединяли с фильтратом и доводили объем до метки водой. Количество железа определили по масс-спектрометрическом методом. ( $C_x = 0,12 \text{ мкг/мл}$ ;  $C_{\text{обн}} = 0,005 \text{ мкг/мл}$ ) (таблица 2).

Таблица 2. Результаты количественного определения ферамида в капсулах ФЕРАСК® масс-спектрометрически  $(\mathbf{Q}_{(0,95;\,5)}=\mathbf{0,94}\;)$ 

№ серии	Навеска сдер- жимого кап- сулы, г	Найдено железа, мг	Найдено ферамида, г, х	<del>X</del> , Γ	R	Qi	Метрологические характеристики
011106	0,1008 0,1015 0,1005	1,410 1,409 1,407	0,09377 0,09365 0,09350	0,093640	0,00027	0,444 0,555	$S^{2} = 1,0 \cdot 10^{-8}$ $S_{\overline{X}} = 0,58 \cdot 10^{-4}$ $\Delta \overline{X} = 0,25 \cdot 10^{-3}$ $\overline{E} = 0,27\%$
021106	0,1022 0,1016 0,1010	1,431 1,422 1,414	0,09507 0,09451 0,09395	0,094510	0,00112	0,500 0,500	$S^{2} = 31,36 \cdot 10^{-8}$ $S_{\overline{X}} = 3,23 \cdot 10^{-4}$ $\Delta \overline{X} = 1,39 \cdot 10^{-3}$ $\overline{E} = 1,47\%$
031106	0,1025 0,1017 0,1010	1,435 1,424 1,415	0,09535 0,09460 0,09405	0,094667	0,00130	0,577 0,423	$S^{2} = 45,46 \cdot 10^{-8}$ $S_{\overline{X}} = 3,92 \cdot 10^{-4}$ $\Delta \overline{X} = 1,69 \cdot 10^{-3}$ $\overline{E} = 1,78\%$



№ серии	Навеска сдер- жимого кап- сулы, г	Найдено железа, мг	Найдено ферамида, г, х	<del>X</del> , Γ	R	Qi	Метрологические характеристики
041106	0,1018 0,1002 0,0999	1,425 1,403 1,398	0,09470 0,09321 0,09291	0,093607	0,00179	0,832 0,168	$S^{2} = 90,82 \cdot 10^{-8}$ $S_{\overline{X}} = 5,50 \cdot 10^{-4}$ $\Delta \overline{X} = 2,36 \cdot 10^{-3}$ $\overline{E} = 2,52\%$
051106	0,1034 0,1020 0,1014	1,448 1,428 1,420	0,09618 0,09488 0,09432	0,095127	0,00186	0,699 0,301	$S^{2} = 91,05 \cdot 10^{-8}$ $S_{\overline{x}} = 5,51 \cdot 10^{-4}$ $\Delta \overline{X} = 2,37 \cdot 10^{-3}$ $\overline{E} = 2,49\%$

Статистическая обработка результатов количественного определения кобальта-30 в таблетках и ферамида в капсулах ФЕРАСК®, проведенная в соответствии с требованиями ГФ XI, вып. 1, с. 199, показала, что вычисленные значения контрольного критерия для идентификации грубых ошибок  $Q_i$  не превышают табличное значение  $Q_{(0,95;\ 3)}$ =0,94, поэтому выборка малого объема (n<10) однородна, не отягощена грубой ошибкой и значения  $X,\ S^2$  и  $S_{\overline{X}}$  достоверны. Относительная стандартная ошибка масс-спектрометрического метода не превышает 2,5% для анализа таблеток кобальта-30 и 2,55% для анализа капсул ФЕРАСК® [7-11].

Оценка относительной безопасности для человека, потенциальной активности и характера действия нового лекарственного средства определяются в результате фармакологических испытаний и токсикологических тестов на животных.

Острая токсичность препарата кобальт-30 определялась при пероральном введении из-за малой растворимости препарата ( $\sim$ 0,1%) не было возможности установить ЛД<sub>50</sub> при подкожном и внутрибрющинном введении. Установлено, что при пероральном введении препарата ЛД<sub>50</sub>=1017 мг/кг, тогда как для хлористого кобальта ЛД<sub>50</sub>=473 мг/кг.

Под влиянием препарата в дозе 6,0 мг/кг и 12 мг/кг в периферической крови повышается содержание гемоглобина на 12,5-13,5%. Увеличение эритроцитов под действием тех же доз препарата Со-30 составило 1,1-1,2 млн в 1 мм³ крови. Отмечено, что препарат весьма эффективно действует на лейкопоэз, число лейкоцитов повышается на 5-7 тыс. по сравнению с контролем. Таким образом, установлено, что препарат кобальт-30 обладает выраженным кровестимулирующим действием, особенно эффективно стимулирует лейкопоэз и способствует

ускоренному восстановлению количества лейкоцитов в периферической крови.

Острая токсичность капсул ФЕРАСК® изучены на 56 мышах массой 18-22 г обоего пола. Препарат вводили орально в дозе мышам в дозе 500-1000 мг/кг. Наблюдение за состоянием животных вели в течение  $2^{-x}$  дней в лаборатории и в течение 14 дней в условиях вивария.

Установлено, что общее поведение опытных мышей, получавших фераск, не отличалось от контрольных животных. За период наблюдения все животные остались живыми, поэтому не удалось установить  $\Pi Д_{50}$ . В конце опыта производили макроскопические осмотры желудка, кишечника и других жизненноважных внутренних органов.

Выявлено, что внутренние органы животных, получавших капсулы ФЕРАСК®, не имели признаков отличия, которые могли быть вызваны воздействием препарата. Серозные покровы гладкие, прозрачные, кишечный аппарат тонкий и блестящий, на слизистой оболочке желудка хорошо различимы ямки и складки. Таким образом, капсулы ФЕРАСК® при оральном введении относительно малотоксичны.

Выводы. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что разработанные методики масс-спектрометрического определения кобальта-30 в таблетках и ферамида в капсулах ФЕРАСК® обладают довольно высокой чувствительностью и точностью и могут быть использованы для оценки препаратов по показателям: "Растворение", "Однородность дозирования" и "Количественное определение"

На основании проведенных экспериментальных исследованиях установлено, что препараты кобальт-30 и  $\Phi$ EPACK<sup>®</sup> безопасен, хорошо переносится больными, удобен в применении, эффективно стимулирует лейкопоэз.

- 1. Саипова Д.Т. Ретроспективный анализ в стационарных условиях// Материалы научно-практической конференции: "Актуальные вопросы образования, науки и производства в фармации". Ташкент, 2008. С. 228-229.
- 2. Саипова Д.Т., Пайзиев Д.И. Анализ ценовой политики на рынке противоанемических лекарственных препаратов Узбекистана в условиях мирового финансово-экономического кризиса// Фармацевтический журнал. – Ташкент, 2009. – №2. – С. 13-18.
- 3. Методика определения микроэлементов в диагностируемых биосубстратах методом масс- спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Методические рекомендации. М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России. 2003. с. 22. https://meganorm.ru/Data2/1/4293739/4293739079.pdf



- 4. Козлов В.В., Мухамеджанова Д.В. Аналитическая база Института геологии и геофизики им. Х.М.Абдуллаева АН РУз // Современные аналитические методы и приборы в геологии и охране окружающей среды: Тез. докл. научного Семинара 12-14-октября, 1998. Ташкент, 1998. С. 10.
- 5. Музгин В.Н., Емельянова Н.Н., Пупышев А.А. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой новый метод в аналитической химии // Аналитика и контроль. №3-4. 1998. С.3-25.
- 6. Мухамедова Б.И. Количественного анализа лекарственных препаратов кобальт-30 и ФЕРАСК // Материалы республиканской научно-практической конференции с участием международных ученых «Современное состояние фармацевтической отрасли: проблемы и перспективы» Ташкент, 2019. С.213-214.
- 7. Смаглюк Н.Г. Разработка лечебного питания для профилактики и лечения железодефицитной анемии // Матер. 3-го Российского научного форума "Гастро-2001". Санкт-Петербург. 2001. С.79.
- 8. Смаглюк Н.Г., Садриддинов А.Ф., Туйджанова Х.Х., Мухамедова Б.И. Опыт применения препарата Кобальт-30 в качестве стимулятора лейкопоэза. //Санкт-Петербургская ассамблея-2004 «Врач-Провизор-Пациент»: Тез. докл. СПб; 2004. 75с.
- 9. Садриддинов А.Ф, Смаглюк Н.Г., Исамухамедова М.А., Мухамедова Б.И. Клиническая эффективность кобальта-30 при лечении больных вторичной лейкопенией / XII-Российский национальный конгресс «Человек и лекарство»: Тез. докл. М; 2005. 231с.
- 10. Смаглюк Н.Г., Шайхова Г.И., Толиббаев Н., Абдуллабекова Д.К. Новые методы анализа препарата ферамид// Кимё ва фармация, Ташкент, 1995, № 1-2, С. 7-10.
- 11. Смаглюк Н.Г. Сравнительная оценка различных методов стандар-тизации и контроля качества лекарственного препарата "Ферамид"// Материалы Межреспубликанской научной конференции "Проблемы стандартизации и контроля качества лекарств". М., 1991, Т. 1. С. 90-91.

# БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЛИПИДОВ И КИСЛОТ В МАСЛЕ ЯДЕР КОСТОЧЕК ДВУХ ОБРАЗЦОВ *PRUNUS PERSICA VAR. NECTARINA*

#### Карабаева Рано Ботировна

докторант кафедры химии Ферганского государственного университета, Республика Узбекистан, г. Фергана E-mail: <u>imronka@mail.ru</u>

## Ибрагимов Алиджан Аминович

д-р хим. наук, профессор кафедры химии Ферганского государственного университета, Республика Узбекистан, г. Фергана E-mail: alijon.ibragimov.48@mail.ru

# Назаров Отабек Мамадалиевич

доктор философии по химическим наукам(PhD), ст. преподаватель кафедры химии Ферганского государственного университета, Республика Узбекистан, г. Фергана E-mail: fulluren777@mail.ru

# DETERMINATION OF LIPID AND ACID CONTENT IN STONE NUCLEI OIL OF TWO SAMPLES PRUNUS PERSICA VAR.NECTARINA

## Rano Karabayeva

Doctoral student, Department of chemistry, Fergana State University, Uzbekistan, Fergana

# Alijan Ibragimov

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

# Otabek Nazarov

PhD, the senior lecturer, Department of chemistry, Fergana State University, Uzbekistan, Fergana

# **АННОТАЦИЯ**

Исследовано масло ядер косточек двух образцов *Prunus persica* var.*nectarina*, произрастающего в Узбекистане. Химическими методами определено содержание нейтральных липидов, гликолипидов и фосфолипидов, а также их жирнокислотный состав методом газовой хроматографии( $\Gamma X$ ).

#### **ABSTRACT**

Studied kernel oils of two samples of Prunus persica var.nectarina growing in Uzbekistan. The contents of neutral lipids, glycolipids and phospholipids, as well as their fatty acid composition, were determined by chemical methods by gas chromatography(GC).

**Ключевые слова:** насыщенные, ненасыщенные, жирные кислоты, нейтральные липиды, гликолипиды, фосфолипиды, *Prunus persica* var.*nectarina*, газовая хроматография.

**Keywords:** saturated and unsaturated fatty acids, neutral lipids, glycolipids, phospholipids, *Prunus persica* var.*nectarina*, gas chromatography.

Нектари́н (лат. Prunus persica var. nucipersica) — подвид персика обыкновенного, широко распространён во всём мире. Нектарины возникли ещё 2000 лет назад в Китае естественной мутацией из персика. На самом деле нектарины идентичны персикам, за исключением одного гена. Различие генов делает персики пушистыми, а нектарины гладкими. Нектарины более нежные, чем персики, их легко повредить.

Химические компоненты различных видов нектарина (Prunus persica var. nucipersica) широко изучаются во всём мире. Наряду с химическим составом различных частей нектарина, также изучают качественный и количественный состав масла ядер косточек. Состав масла ядер косточек различных видов нектарина произрастающих в разных географических условиях недостаточно изучены. Изучение качественного и количественного состава масла ядер косточек Prunus persica var. nucipersica в зависимости от эколого-географических условий и связанный с этим поиск новых источников ценных для организма веществ является актуальной задачей.

Изучение состава масла ядер косточек *Prunus* persica var. nectarine (Aiton)Махіт., произрастающего в Канаде [1], показало, что в масле обнаружены

олеиновая кислота (66.3 мол%), линолевая кислота (26.8 мол%), палмитиновая кислота (6.1 мол%), палмитолеиновая кислота (0.5 мол%) и арахиновая кислота (0.3 мол%, 1-таблица)

Исследование состава масла ядер косточек *Prunus persica* var. *nectarine*, произрастающего в России[2], показало, что в масле обнаружены олеиновая кислота (38.6 мол %), линолевая кислота (50.6 мол%), палмитиновая кислота (6.1 мол%) и стеариновая кислота (4.5 мол%, 1-таблица).

Изучен состав масла *Prunus persica* var. *nectarine* произрастающего в двух провинциях Туниса. Масло полученноное из нектарина, произрастающего в провинции *Morneg*, содержит олеиновую кислоту (75.0 мол%), линолевую кислоту (15.7 мол%), палмитиновую кислоту(5.7 мол%), стеариновую кислоту (2.0 мол%), цис-вакценовую кислоту (1.2 мол%) и палмитолеиновую кислоту (0.4 мол%, 1-таблица) [3]. Масло, полученноное из нектарина, произрастающего в провинции *Gabes* содержало олеиновую кислоту (67.7 мол%), линолевую кислоту(22.1 мол%), палмитиновую кислоту (6.3 мол%), стеариновую кислоту (2.0 мол%), цис-вакценовую кислоту (1.4 мол%) и палмитолеиновую кислоту (1-таблица) [3].

Таблица 1. Содержание жирных кислот в *Prunus persica* var.*nectarina*, произрастающей в различных странах

№	Жирная кислота	Канада	Россия	Тунис	
				Morneg	Gabes
1	Пальмитиновая, 16:0	6.1	6.1	5.7	6.3
2	Пальмитолеиновая, 16:1	0.5	-	0.4	0.4
3	Стеариновая, 18:0	-	4.5	2.0	2.0
4	Олеиновая 18:1ω9	66.3	38.3	75.0	67.7
5	цис-Вакценовая кислота18:1ω7	-	-	1.2	1.4
6	Линолевая, 18:206	26.8	50.6	15.7	22.1
7	Арахиновая, 20:0	0.3	_	_	_

Материалы и методы. Два образца сорта "Жёлтый нектарин" (Prunus persica var.nectarina) были собраны в Кувинском и в Алтарыкском районах Ферганской области Республики Узбекистан в августе 2019 г. Объектами исследования служили высушенные ядра косточек Prunus persica var.nectarina. Образцы пронумерованы в следующим порядке: 1-образец - ядра косточек (Кувинский район Ферганской области); 2-образец - ядра косточек (Алтарыкский район Ферганской области). Из воздушно-сухих измельченных ядер косточек в аппарате Сокслета с использованием экстракционного бензина (т. кип. 72-80°C) выделили нейтральные липиды (НЛ, масло) [4]. Из масла гидролизом 10%ным раствором КОН в метаноле извлекли неомыляемые вещества (НВ) и определили их содержание [5]. Для установления состава неомыляемых веществ их разделили препаративной тонкослойной хроматографией (ПТСХ) на силикагеле в системе растворителей гексан - эфир (6:4, об/об) на несколько фракций. Идентификацию соединений проводили на основании качественных реакций, хроматографической подвижности пятен в тонком слое сорбента в системе растворителей гексан - эфир (7:3); (6:4) и в сравнении с литературными данными по липидным веществам, выделенными из других природных источников[6]. Шрот после извлечения НЛ высушивали на воздухе, а затем смесью хлороформа с метанолом (2:1) по методу Фолча [7] из него извлекли концентрат полярных липидов (ПЛ), состоящий из остатков НЛ, гликолипидов (ГЛ) и фосфолипидов (ФЛ). Сырой экстракт ПЛ обработали 0.04%-ным водным раствором CaCl<sub>2</sub> для удаления нелипидных компонентов. Далее ПЛ фракционировали колоночной хроматографией (КХ) на силикагеле на отдельные группы липидов, при этом НЛ элюировали хлороформом, ГЛ – ацетоном, ФЛ – метанолом. Выход групп липидов установили гравиметрически(2-таблица).

Качественный состав компонентов НЛ, ГЛ и ФЛ установили методом аналитической ТСХ на силикагеле и пластинках Silufol. Для разделения НЛ использовали системы растворителей гексан - эфир 1) 8:2; 2) 6:4. Состав ГЛ установили в системе растворителей хлороформ: ацетон — метанол - уксусная кислота - вода (65:20:10:10:3, об/об). Для анализа ФЛ использовали систему растворителей хлороформ - метанол: 25% аммиак (65:35:5, об/об). Пятна



компонентов ФЛ проявляли реактивами Васьковского и Драгендорфа [8]. Состав ГЛ устанавливали ТСХ на силикагеле, используя систему растворителей хлороформ - ацетон - метанол - уксусная кислота - вода 65:20:10:10:3, компоненты проявляли раствором α - нафтола и 50%-ным водным раствором Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Для анализа ФЛ использовали систему растворителей хлороформ – метанол – концентрированный аммиак 13:7:1, компоненты сумм ФЛ проявляли реактивами Васьковского и Драгендорфа. Для установления состава жирных кислот (ЖК) НЛ, ГЛ и ФЛ исследуемых образцов гидролизовали спиртовым раствором щелочи [9] и выделенные жирные кислоты метилировали свежеприготовленным диазометаном [10]. Анализировали ЖК в виде метиловых эфиров методом ГХ на приборе Agilent 6890 N с пламенно ионизационным детектором, используя капиллярную колонку 30 м х 0.32 мм с неподвижной фазой НР - 5, газ-носитель - гелий, температура программирования 150 – 270°С. Идентификацию

метиловых эфиров ЖК проводили согласно [11]. Результаты анализа представлены в табл.4.

#### Обсуждение результатов

Выходы масла ядра косточек нектарина составили соответственно для первого образца 42% и второго 45% от массы сырья. По литературным данным [1], выход масла для образца, произрастающего в Канаде составляет 43.8 %. Для образцов нектарина произрастающих в двух провинциях Туниса Morneg и Gabes выход масла соответственно составляет 51.4% и 49.4%. Определены важнейшие характерилипидов ядер косточек Prunus persica var.nucipersica. В таблице 2 приведены полученные результаты. Преобладающими компонентами гликолипидов (ГЛ) были стерилгликозиды, а в качестве минорных - моногалактозил- и дигалактозилдиацилглицериды. В составе ФЛ доминировали фосфатидилхолины (ФХ), фосфатидилэтаноламины и фосфатидилинозиты обнаружены в следовых количествах.

Таблица 2. Характеристики липидов ядер косточек Prunus persica var.nucipersica

Показатель	Содержание		
показатель	«1»	«2»	
Влага и летучие вещества, % от массы ядер косточек	6,3	6,0	
Выход нейтральных липидов (масличность) при фактической влажности, % от массы ядер косточек	42,0	45,0	
Выход НЛ на абсолютно сухое вещество, % от массы ядер косточек	44,82	47,87	
Содержание неомыляемых веществ, % от массы НЛ	1,70	1,56	
Показатель преломления, $n_D^{20}$	1,474	1,476	
Кислотное число, мг КОН/г	1,67	1,70	
Полярные липиды (ПЛ), % от массы ядер, в том числе:	0,61	0,70	
Нейтральные липиды из связанных	0,06	0,08	
гликолипиды	0,20	0,23	
фосфолипиды	0,35	0,39	

Среди неомыляемых веществ (таблица 3) найдены биологически активные компоненты, такие как углеводороды, алифатические спирты, тритерпенолы и стеролы. Основным компонентом неомыляемых веществ были стеролы. По результатам анализа

ТСХ, НЛ ядер косточек обоих образцов состояли в основном из триацилглицеридов и свободных ЖК, которым сопутствовали углеводороды, свободные тритерпенолы и фитостеролы(3-таблица).

Таблица 3.

Компоненты	Содержание, %				
Компоненты	«1»	«2»			
Углеводороды	21,2	20,9			
Алифатические спирты	27,5	28,2			
Тритерпенолы	11,7	12,0			
Стеролы	35,2	34,9			
Неидентифицированные компоненты	4,4	4,0			

Состав неомыляемых веществ ядер косточек

В наших экспериментах в образце, произрастающем в Кувинском районе, определено содержание следующих ненасыщенных кислот: пальмитолеино-

вая, олеиновая и линоленовая, линолевая и эйкозеновая. В используемых условиях ГХ олеиновая кислота не отделяется от линоленовой. Поэтому приведено суммарное процентное содержание. Содержание



линолевой кислоты, которая является омега-6 жирной кислотой, в наших образцах меньше чем в образцах, произрастающих в Канаде [1] и России [2] и почти одинаково с образцом из провинции *Morneg*, но больше чем в образце из провинции *Gabes* Туниса [3]. Кроме этого, определено содержание следующих насыщенных кислот: каприновая, лауриновая, миристиновая, пальмитиновая, стеариновая и арахиновая. В отличие от жирнокислотного состава вышеуказанных образцов из литературы в масле наших образцов впервые определено содержание следующих кислот: миристиновая, маргариновая и эйкозеновая. В следовых количествах обнаружены лауриновая и каприновые кислоты. Также

определён жирнокислотный состав гликолипидов и фосфолипидов масла косточек ядра нектарина. В гликолипидах обнаружено 14, а в фосфолипидах 13 жирных кислот. Гликолипиды и фосфолипиды характеризуются высоким содержанием насышенных жирных кислот и пальмитиновой кислоты. Гликолипиды отличаются высоким содержанием линолевой кислоты и меньшим содержанием смеси олеиновой и линоленовых кислот. В составе неомыляемых веществ ядер косточек обнаружены углеводороды, алифатические спирты, тритерпенолы и стеролы.

Таблица 4.

Состав жирных кислот нейтральных липидов, гликолипидов и фосфолипидов ядер косточек

Prunus persica var.nucipersica, ГХ, % от массы кислот

717	F	НЛ		ГЛ		ФЛ	
Жирная кислота	1	2	1	2	1	2	
Каприновая, 10:0	Сл.	Сл.	0,11	0,10	0,05	0,04	
Лауриновая, 12:0	Сл.	Сл.	0,70	0,51	0,11	0,05	
Миристиновая, 14:0	0,04	0,02	0,95	0,79	0,37	0,22	
Пентадекановая, 15:0	-	-	0,37	0,33	0,07	0,08	
Пальмитиновая, 16:0	6,48	6,17	31,82	29,86	25,46	23,82	
Пальмитолеиновая, 16:1	0,51	0,45	0,20	0,18	0,40	0,35	
Маргариновая, 17:0	0,07	0,07	0,56	0,56	0,27	0,24	
Стеариновая, 18:0	2,11	2,04	5,75	5,72	5,82	5,73	
Олеиновая 18:1ω9 + Линоленовая 18:3ω3	68,84	69,05	33,68	34,45	51,38	56,16	
Линолевая, 18:2ω6	21,71	21,98	22,89	24,28	14,47	11,69	
Арахиновая, 20:0	0,17	0,15	0,73	0,81	0,88	0,95	
Эйкозеновая, 20:1ω11	0,07	0,07	1,25	1,26	0,42	0,40	
Бегеновая, 22:0	-	-	0,60	0,72	0,30	0,27	
Лигноцериновая, 24:0	-	-	0,39	0,43	-	-	
∑насыщенных ЖК	8,87	8,45	41,98	39,83	33,33	31,40	
∑ненасыщенных ЖК	91,13	91,55	58,02	60,17	66,67	68,60	

Выводы: Определён выход масла для двух образцов нектарина, произрастающих в Ферганской области. Также установлены основные физико-химические характеристики нейтральных липидов и состав неомыляемых веществ ядер косточек. Экспериментально определены жирнокислотный состав нейтральных липидов, гликолипидов и фосфолипидов. Для нейтральных липидов характерно 9, для

гликолипидов 14 и для фосфолипидов 13 компонентов. Нейтральные липиды характеризуются высоким содержанием ненасыщенных и малым содержанием насыщенных жирных кислот. Результаты анализа показывают, что масло ядер косточек нектарина как источник некоторых ненасышенных кислот можно рекомендовать для приготовления различных композиций.

- 1. Kamel B.S., Kakuda Y. Characterization of the seed oil and meal from apricot, cherry, nectarine, peach and plum. J.Am.Oil Chem.Soc.1992.Vol.69. №5.P.492–494.
- 2. Deineka V.I, Gabruk N.G, Deineka L.A, Manokhina L.A.Triglyceride composition of oil from stones of nine Rosaceae plants. Chem. Nat. Comp.2002.Vol. 38. №5. P.410–412.
- 3. Chamli D., Bootello M.A., Bouali I., Jouhri S., Boukhchina S., Martínez-Force E. Chemical characterization and thermal properties of kernel oils from Tunisian peach and nectarine varieties of Prunus persica. Grasas Y Aceites. 2017.Vol.68. №3.P.1-9.



- 4. Руководство по методам исследования, технохимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности, т.2, Ленинград, 1965, с.117.
- 5. Руководство по методам исследования технохимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности, том II, Ленинград 1967 г. с. 815.
- 6. M. Kates, Techniques of Lipidology: Isolation, Analysis and Identification of Lipids, Elsevier, New York, 1972.
- 7. I. Folch, M. Less, H.S. Stanley, J. Biol. Chem., 226, 447 (1957).
- 8. N.T. Ul'chenko, Chem. Nat. Compd., 48,1067 (2012).
- 9. N.T. Ul'chenko, N.P. Bekker, A.I. Glushenkova, Chem. Nat. Compd., 36, 572 (2000).
- 10. Л. Физер, М. Физер, Реагенты для органического синтеза, т.1, Мир, Москва, 1970, с. 242.
- 11. N.T. Ul'chenko, Chem. Nat. Compd., 48, 1067 (2013).

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

# ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

# Шукуров Дилмурод Хурсанович

ст. науч. сотрудник-исследователь, Термезский государственный университет, Республика Узбекистан, г. Термез E-mail: <u>dkhursanovich@mail.ru</u>

# Тураев Хайит Худайназарович

д-р хим. наук, профессор, Термезский государственный университет, Республика Узбекистан, г. Термез

# Каримов Маъсуд Убайдулла ўгли

д-р тех. наук, ст. науч. сотр. Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии, Республика Узбекистан, Ташкентская обл., Зангиотинский р-н, п/о Ибрат

# Джалилов Абдулахат Турапович

академик АН РУз, профессор, д-р хим. наук, директор Ташкентского научно- исследовательского института химической технологии, Республика Узбекистан, Ташкентская обл., Зангиотинский р-н, п/о Ибрат

## STUDY OF SYNTHESIZED SEMICONDUCTOR POLYMERS

# Dilmurod Shukurov

Senior researcher, Termez State University, Uzbekistan, Termez

# Hayit Turaev

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Termez State University, Uzbekistan, Termez

#### Ma'sud Karimov

doctor of technical sciences, Senior Researcher at the Tashkent Scientific and Research Institute of Chemical Technology, Uzbekistan, Tashkent Region, Zangiota district, Ibrat

#### Abdulakhat Djalilov

Doctor of chemical sciences, Professor, academician, Director of the Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology, Uzbekistan, Tashkent Region, Zangiota district, Ibrat

#### **АННОТАЦИЯ**

В статье рассмотрены физико-химические свойства полупроводникового полимера, синтезированного методом окислительной полимеризации. Состав, структура, химическая связь и функциональные группы синтезированного полупроводникового полимера были проанализированы с помощью ИК-спектроскопического и элементного анализов.

# **ABSTRACT**

The article discusses the physicochemical properties of a semiconductor polymer synthesized by the method of oxidative polymerization. The composition, structure, chemical bonding and functional groups of the synthesized semiconducting polymer were analyzed using IR spectroscopic and elemental analysis.



**Ключевые слова:** анилин, пероксидисульфат аммония, полимер, ИК-спектроскопия, элементный анализ, полианилин, полупроводниковый полимер.

**Keywords:** aniline, ammonium peroxydisulfate, polymer, infrared spectroscopy, elemental analysis, polyaniline, semiconducting polymer.

#### Введение

Полупроводниковые полимеры будут использоваться для открытия новых производственных линий, а также для производства фотоэлектрических устройств, обеспечивающих высокую эффективность преобразования при невысокой стоимости с учетом их электрических и физических свойств. В настоящее время полупроводниковые полимеры используются во многих областях электротехники и электроники, используются органические полупроводниковые полимеры [1].

Те, кто осознают, что наш современный образ жизни в значительной степени зависит от использования органических полимеров в качестве тепло- и электрических изоляторов, могут быть удивлены, узнав, что определенные пластмассы также могут использоваться в качестве проводников электричества. Помимо демонстрации универсальности полимеров, такое использование в качестве проводников приведет к развитию, которое было невозможно с другими доступными материалами конструкции [2]. За последние 20 лет было разработано множество различных проводящих полимеров [3]. Ажиотаж по поводу этих полимерных материалов подтверждается тем фактом, что область проводящих полимеров привлекала ученых из таких различных областей интересов, как синтетическая химия, электрохимия, физика твердого тела, материаловедение, наука о полимерах, электроника и электротехника [5].

Среди проводящих полимеров полианилин становится предпочтительным материалом для многих приложений. Интерес к этому проводящему полимеру происходит из того факта, что можно легко синтезировать множество различных кольцевых и азотзамещенных производных, и, что каждое из производных может существовать в нескольких различных степенях окисления, которые, в принципе, могут быть «допированы» множеством различных присадок, либо не окислительно-восстановительными процессами, либо частичным химическим или электрохимическим окислением [4]. Эти свойства в сочетании с довольно высокой проводимостью после легирования, простотой их синтеза и обработки, удовлетворительной экологической стабильностью и относительно низкой стоимостью исходных материалов убедительно указывают на их значительную потенциальную технологическую применимость.

**Цель работы.** Анализ физико-химическими методами синтезированного полианилина.

**Методы и инструменты исследования.** Свойства синтезированного полимера исследовали с помощью сканирующего электронного

микроскопа (СЭМ) JEOL JSM-5800LV и ИКспектроскопией.

Экспериментальная часть. Подготовка материалов. Сырье: анилин, пероксидисульфат аммония, 1М-ная соляная кислота и раствор аммиака были использованы этом исследовании. В Пероксидисульфат аммония  $(NH_4)_2S_2O_8$  (14,82 г, ~0,065 моль) растворяли в 70 мл 1M HCl в химическом стакане объёмом 400 мл и выдерживали при 25°C. Анилин (6 г, 0,065 моль) растворяли в 75 мл 1 M HCl в другом стакане на 400 мл и также хранили при 25°C. Затем к раствору анилина медленно добавляли раствор пероксидисульфата аммония в течение ~ 1 минуты. Пробку оставляли на 30 минут, в течение которых температура оставалась постоянной на уровне 25°C. Реакция показана на рисунке 1.

Через одну-три минуты раствор начал приобретать сине-зеленый оттенок, затем стал интенсивносине-зеленым с медным отблеском. Через 30 минут осадок собирали на воронке Бюхнера и промывали с помощью аспиратора для воды. Осадок промывали порциями (80 мл/порция) деионизированной водой до тех пор, пока фильтрат не стал бесцветным. Уровень жидкости в фильтре следует постоянно регулировать, чтобы он был выше верхней части осадка. Это предотвратило растрескивание осадка и, следовательно, предотвратило неэффективную промывку осадка. Использовали минимум 500 мл дистиллированной воды. После промывки осадок оставался под секцией в течение ~ 10 минут, пока не произошло значительное растрескивание влажной лепешки на фильтре. После этого частично высушенный осадок суспендировали при постоянном перемешивании в 100 мл раствора NH4OH, чтобы преобразовать гидрохлорид полианилина (соль основание эмеральдина) В полианилина (эмеральдина), как показано ниже на рисунке 2. Суспендированный раствор перемешивали течение одного часа. Порошок собирали на воронке Бюхнера, промывали с помощью аспиратора для воды и частично сушили под вакуумом в течение ~ 10 минут. Затем осадок промывали 1 литром (100 мл на порцию) деионизированной воды. Черный осадок частично сушили на воронке под отсасыванием в течение ~ 30 минут после завершения последней промывки, после чего сушили в вакууме при 60°C в течение 24 часов с получением 4,32 г пурпурного порошка, что соответствует выходу ~ 89,4% в расчете на исходный материал анилина.

Рисунок 1. Окисление гидрохлорида анилина пероксидисульфатом аммония дает гидрохлорид полианилина (эмеральдина)

Рисунок 2. Соль полианилина (эмеральдина) депротонируется в щелочной среде до основания полианилина (эмеральдина)

Результаты и их обсуждение. Полученный полианилин был измерен и проанализирован с помощью ИК- спектроскопии для получения информации о присутствии функциональных групп в полимере (Рис 3). На ИК-спектрах полученного полимера было обнаружено, что частоты поглощения 3483 см<sup>-1</sup>, принадлежащие N-H-группе, находятся в диапазоне высокой интенсивности в соответствии с типом валентных колебаний. Частоты поглощения (Ar)=C-H группы наблюдались в области 2927–3000 см<sup>-1</sup>, и в слабой области 1655см<sup>-1</sup> -C=N- группы с интенсивной валентностью. Полоса, близкая к 1256 см<sup>-1</sup>, описывается как характеристика проводящего полимера из-за делокализации электрических зарядов, вызван-

ных депротонированием, и ее можно отнести к характеристикам полос B-NH-Q или B-NH-B, где B относится к кольцам бензольного типа, а Q – к хинонному типу кольца [6].Полосы около 1497-1654 см<sup>-1</sup> связаны с растяжением связей С-N бензольных и хинонических колен соответственно. Интенсивность этих полос дает представление о степени окисления полианилина, когда они имеют схожую интенсивность, полианилин находится в форме эмеральдина. Появление более широкой полосы, вместо пика, связано с наличием высокой концентрацией этих групп в примере. Имеется свидетельство пика низкой интенсивности в области, связанной с протяженностью связи О-Н, около 3400 см<sup>-1</sup> из-за присутствия влаги в образце.

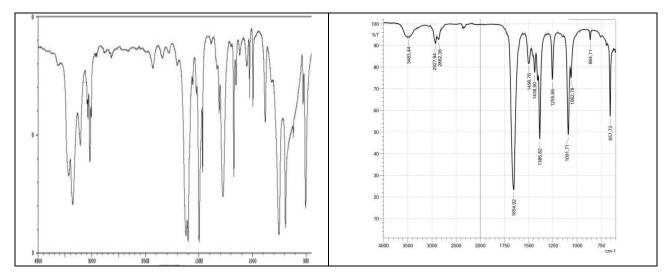


Рисунок 3. ИК-спектры анилина (а) и полианилина (б)



Элементный состав основной формы полианилина-эмеральдина, полученной в стандартных условиях в кислой среде 1 М HCl, показан на рисунке 4. Результаты элементного анализа однозначно указывают на присутствие кислорода в полианилине. Это

может быть связано со связанными молекулами воды или, что более вероятно, с частичным окислением полианилиновых цепей.

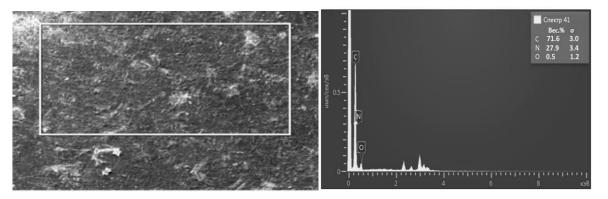


Рисунок 4. Элементный анализ полианилина с помощью сканирующего электронного микроскопа

Таблица 1.

## Элементный анализ полупроводникового полимера

Элемент	С	N	0
Macc. %	71,6	27,9	0,5
Сигма масс. %	3,0	3,4	1,2

Вывод. Таким образом, на основании проведенных исследований разработаны методы синтеза и синтезирован полимер многоцелевого назначения на основе анилина пероксидисульфата аммония, с высоким выходом целевого продукта. Состав полученных продуктов и функциональные группы под-

тверждены методом ИК-спектроскопии. Синтезированный полупроводниковый полимер может быть использован в качестве пигмента для проводящих полимеров и чувствительных к красителям солнечных элементов при производстве солнечных элементов на основе сверхпроводящих полимеров.

- 1. Шукуров Д.Х., Тураев Х.Х., Каримов М.У., Джалилов А.Т., // Исследование синтезированных полупроводниковых полимеров // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. − 2020. № 11 (80).
- 2. Е. Тун Наинг, Цейтлин Г.М., Гроздов А.Г., Элетропроводящий полимер-полианилин // Химическая промышленность сегодня 2007 №8 Шукуров Д.Х., Тураев Х.Х., Каримов М.У., Джалилов А.Т., // Солнечные батареи на основе электропроводящих полимерных веществ// Х международная научно-практическая конференция «global science and innovations 2020: centralasia» 17 августа 2020 года в городе Нур-Султан (Астана), Казахстан. С.29-32.
- 3. Abdiryim T.,Xiao-Gang Z., Jamal R.Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids // Mater.Chem.Phys.2005.№ 2.
- 4. Шукуров Д.Х., Тураев Х.Х., Каримов М.У., Джалилов А.Т., // Изготовление и анализ сенсибилизированных солнечных элементов с использованием пигмента на основе фталоцианина меди // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. 2020. № 11 (80).
- V. MilindKulkarni and AnnamrajuKasiViswanath, Journal of Macromolecular Science, Part A-Pure and Applied Chemistry, p.1173 (2004).

# ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ОТВЕРЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТИОКОЛОВЫХ ГЕРМЕТИКОВ

# Нормуродов Бахтиёр Абдуллаевич

ст. науч. сотрудник-исследователь, Термезский государственный университет, Республика Узбекистан, г. Термез E-mail: <u>sh\_kasimov@rambler.ru</u>

## Тураев Хайит Худайназарович

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

#### Тожиев Панжи Жовлиевич

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

# Джалилов Абдулахат Турапович

академик АН РУз, директор Ташкентского научно- исследовательского института химической технологии, Республика Узбекистан, п/о Ибрат E-mail: gup\_tniixt@mail.ru

# INFLUENCE OF FILLERS ON CURING AND PROPERTIES OF MODIFIED THIOCOL SEALANTS

# Baxtiyor Normurodov

Senior researcher, Termez State University, Republic of Uzbekistan, Termez

# Hayit Turaev

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Termez State University, Republic of Uzbekistan, Termez

#### Panji Tojiyev

Senior researcher, 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, Zangiotinsky District

# **АННОТАЦИЯ**

Показано, что введение в модифицированный тиокол золошлаков ТЭС приводит к существенному увеличению вязкости, причем если наполненные золошлаком составы на основе жидкого тиокола во всем диапазоне скоростей сдвига ведут себя как ньютоновские жидкости, то для составов на основе модифицированного тиоколового герметика кротоновым альдегидом при малых скоростях сдвига наблюдается отклонение от закона вязкости Ньютона.

## **ABSTRACT**

It is shown that the introduction of ash and slag from TPPs into the modified thiokol leads to a significant increase in viscosity, and if the compositions filled with ash and slag behave like Newtonian liquids in the entire range of shear rates, then for compositions based on the modified thiokol sealant with crotonaldehyde at low shear rates there is a deviation from Newton's law of viscosity.

Библиографическое описание: Влияние наполнителей на отверждение и свойства модифицированных тиоколовых герметиков // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. Нормуродов Б.А. [и др.]. 2020. 12(78). URL: <a href="https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10910">https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10910</a>



**Ключевые слова:** полимер, золошлак, тиокол, герметик, ньютоновские жидкости, диоксид марганца. **Keywords:** polymer, ash and slag, thiokol, sealant, Newtonian liquids, manganese dioxide.

\_\_\_\_\_

#### Введение

Введение наполнителей в модифицированных тиоколов несомненно оказывает значительное воздействие на подвижность кинетических единиц структурных, физико-химических и механических характеристиках наполненных тиоколовых полимеров, процессы формирования структур, в первую очередь в граничном слое наполнитель-полимер и влияет на кинетику и полноту отверждения полученных герметиков. Это справедливо и для тиоколовых герметиков на основе полисульфидных олигомеров, применяемых исключительно в наполненном виде, в результате чего улучшаются комплексные свойства, особенно деформационно-прочностные свойства [5; 7].

При улучшении физико-механических свойств тиоколов и при введении наполнителей неизбежно происходит увеличение вязкости, что может привести к ухудшению технологических свойств полученных композиций. Следует отметить, что изменение комплекса физико-механических свойств композиций проходит, как правило, через максимум с последующим ухудшением показателей [6; 1].

**Целями исследования** являются синтез и применение модифицированных тиоколовых олигомеров на основе местного сырья и получение герметизирующих материалов на их основе.

#### Методы исследований

Для измерения вязкости растворов используется капиллярный вискозиметр Уббелоде. Измерение вязкости начинают с самого разбавленного раствора исследуемой жидкости. В правое колено вискозиметра вводят 15 мл (Д = 0,86 мм) исследуемой жидкости. При помощи резиновой трубки и груши жидкость засасывают в колено вискозиметра настолько, чтобы ее верхний мениск в левом колене был несколько выше верхней метки. Дают жидкости стечь из расширения через капилляр и секундомером измеряют время прохождения жидкости от верхней до нижней метки. Перед началом опыта необходимо определить вязкость растворителя (вода или бензол). Измеряют время протекания растворов, начиная с самого разбавленного.

Для характеристики вязкости раствора пользуются величинами:

1) относительной вязкости, 2) удельной вязкости, 3) приведенной вязкости, 4) характеристической вязкости.

Определение плотности. Настоящий стандарт распространяется на жидкие химические продукты и устанавливает методы определения плотности с помощью ареометра и пикнометра. ГОСТ 18995.1-73. Испытуемую жидкость помещают в чистый сухой цилиндр так, чтобы уровень жидкости не доходил до верхнего его края на 3-4 см. Цилиндр с жидкостью помещают в термостат с температурой  $(20 \pm 0,1)$  °C.

Измеряют температуру испытуемой жидкости, осторожно перемешивая ее термометром. Когда температура жидкости установится  $(20\pm0,1)$  °C, цилиндр вынимают из термостата и устанавливают на ровной поверхности. В цилиндр осторожно опускают чистый сухой ареометр, шкала которого соответствует ожидаемому значению плотности. Расстояние от нижнего конца ареометра, погруженного в жидкость, до дна цилиндра должно быть не менее 3 см.

# Результаты и их обсуждение

Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют исследования по изучению влияния золошлаков ТЭС как наполнителя на технологические, физико-механические и эксплуатационные свойства модифицированных тиоколовых герметиков. Не изучено влияние золошлаков как наполнителя в герметиках на основе тиолсодержащих полиэфиров и в герметиках на основе жидкого тиокола на протекающие процессы отверждения. В связи с этим проводились исследования по изучению влияния золошлаков Ангренской ТЭС на технологические, физико-механические и эксплуатационные свойства модифицированных тиоколовых герметиков. Также проводились исследования по изучению влияния природных зола-уносов ТЭС на процессы отверждения. Исследования проводились с использованием золошлаков и зола-уносов Ангренской ТЭС [6; 1].

Как видно из рисунков 1 и 2, введение в модифицированный тиокол золошлаков ТЭС приводит к существенному увеличению вязкости, причем если наполненные золошлаком составы на основе жидкого тиокола во всем диапазоне скоростей сдвига ведут себя как ньютоновские жидкости, то для составов на основе модифицированного тиоколового герметика кротоновым альдегидом при малых скоростях сдвига наблюдается отклонение от закона вязкости Ньютона, что, по-видимому, связано с образованием связей за счет адсорбционных взаимодействий концевых гидроксильных групп и координационных соединений с функционально-активными группами, имеющихся в составе модифицированных тиоколов с активными группировками на поверхности золошлаков [6; 3].

Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы:

- вязкость наполненных композиций зависит от дозировки золошлаковых отходов и мало зависит от его природы;
- для композиций на основе модифицированного тиокола при малых скоростях сдвига заметен тиксотропный эффект, проявляющийся в увеличении вязкости, что связано со структурой самого тиоколового полимера;
- композиции на основе модифицированного тиокола при одинаковом наполнении обладают более низкой вязкостью, чем на основе жидкого тиокола. Основной причиной этого является разница в вязкости самих ПСО [6; 1].

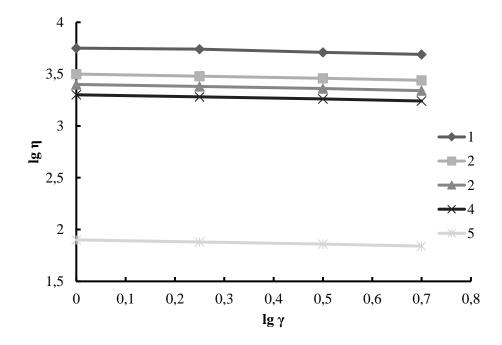


Рисунок 1. Реологические кривые тиоколовых составов, наполненных различным содержанием золошлака: 1-120 масс.ч.; 2-100 масс.ч.; 3-80 масс.ч.; 4-60 масс.ч.; 5-0 масс.ч.

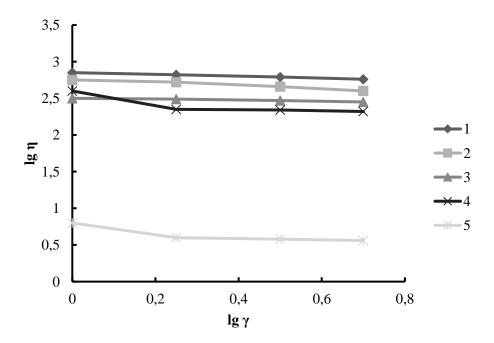


Рисунок 2. Реологические кривые составов на основе модифицированного тиокола, наполненных различным содержанием золошлака: 1-120 масс.ч.; 2-100 масс.ч.; 3-80 масс.ч.; 4-60 масс.ч.; 5-0 масс.ч.

Сравнение полученных нами данных по жизнеспособности герметиков показало, что природа используемого золошлака оказывает влияние на скорость отверждения (рис. 3). Наиболее сильно снижается жизнеспособность в присутствии золошлака Ангренской ТЭС. По-видимому, на повышение скорости отверждения (уменьшение жизнеспособности) в первую очередь оказывает влияние уменьшение размера частиц золошлака и увеличение в связи с этим площади контакта между модифицированным тиоколом и наполнителем [6; 4].

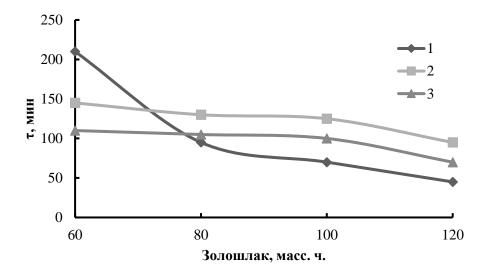


Рисунок 3. Зависимости жизнеспособности тиоколовых герметиков от природы и содержания золошлака и зола-уноса: 1 – золошлак; 2 – зола-унос; 3 – гидрофобный мел

Действительно, удельная поверхность золошлака зависит от способа получения. Минимальная активность (замедляющий эффект) природного мела связана с кислым характером поверхности его частиц, покрытых тонким слоем синтетических жирных кислот (СЖК) (ТУ 5743-006-05346453-96), так как известно, что СЖК могут служить эффективными замедлителями отверждения жидких тиоколов диоксидом марганца [6; 1]. Учитывая, что содержание СЖК в гидрофобном меле может достигать 2 % по массе, а также то, что содержание мела в герметике достигает 100–150 масс. ч., то влияние СЖК как замедлителя процессов отверждения жидких тиоколов диоксидом марганца должно быть достаточно сильным, что и наблюдается на самом деле [6; 7].

Следует также отметить, что уменьшение жизнеспособности (увеличение скорости отверждения) при увеличении в системе золошлака и зола-уноса независимо от его природы носит одинаковый характер. Это можно объяснить двумя причинами:

- увеличением содержания золоотходов на границе раздела в результате протекающих адсорбционных процессов, более реакционноспособных форм модифицированных тиоколов, что может быть обусловлено ориентирующим эффектом поверхности наполнителя, создающим благоприятные условия взаимодействия концевых SH-групп модифицированных тиоколов с диоксидом марганца;
- с увеличением в композиции содержания золоотходов увеличивается вязкость композиции и в связи с этим гелеобразование, приводящее к резкому увеличению вязкости и, как правило, коррелирующее с потерей жизнеспособности, наступает, особенно в случае использования тиоколовых олигомеров с функциональностью, равной 3, на более ранних стадиях отверждения [1; 4].

Из приведенных данных можно заключить: модифицированный тиокол менее активен в реакциях

окисления диоксидом марганца, чем жидкий тиокол. Это связано, по-видимому, с разницей в структуре модифицированного тиокола, его вязкостью и с наличием всегда присутствующих в составе жидкого тиокола примесей катализирующего характера (соли металлов) и серы, способной, как известно, участвовать в реакциях отверждения по реакции:

$$2RSH + S \rightarrow -R - S - S - R - + H_2S \uparrow$$

и с высокой эффективностью их активировать. Для получения герметиков на основе модифицированного тиокола, сравнимых по жизнеспособности с герметиками на основе жидкого тиокола, требуется использование более активной отверждающей системы, что и используется на практике с учетом проведенных нами исследований, в частности, при производстве мастики СГ-1 М (ТУ-5772-042-05766764-01) [6; 1].

Выводы. Таким образом, по результатам проведенных исследований установлено, что на вязкость композиций на основе ПСО определяющее влияние оказывает количество золоотхода, а не его природа. Вместе с тем количество и природа золоотхода существенно влияют на жизнеспособность (скорость отверждения) и физико-механические свойства герметиков, что в первую очередь можно связать с активирующим влиянием поверхности наполнителя на процессы отверждения и созданием условий, позволяющих увеличить полноту взаимодействия концевых SH-групп ПСО с диоксидом марганца. В связи с этим введение золоотходов в отверждающиеся композиции на основе ПСО приводит к увеличению прочностных свойств.

Это свидетельствует о том, что золоотходы являются не просто разбавителем, но и проявляют свойства слабоусиливающего наполнителя [6; 1; 3].



- 1. Валеев Р.Р. Высоконаполненные герметизирующие композиции на основе полисульфидных олигомеров : дис. ... канд. хим. наук: 05.17.06. Казань, 2004. 153 с.
- Изучение физико-механических свойств базальтосодержащих полиэтиленовых композиций / Б.А. Нормуродов, П.Ж. Тожиев, Х.Х. Тураев, А.Т. Джалилов [и др.] // Композиционные материалы. – Ташкент, 2017. – № 4. – С. 10–12.
- 3. Изучение физико-химических свойств серо-, азот- и фосфорсодержащих олигомеров / Б.А. Нормуродов, П.Ж. Тожиев, Х.Х. Тураев, Ф.Н. Нуркулов [и др.] // Композиционные материалы. Ташкент, 2017. № 4. С. 8–10.
- 4. Синтез и ИК спектроскопическое исследование серосодержащего олигомера / Б.А. Нормуродов, П.Ж. Тожиев, Х.Х. Тураев, А.Т. Джалилов // Universum: Химия и биология: электронный научный журнал. 2018. № 2 (44).
- 5. Тиоуретановые композиции, их получение и свойства / А.П. Поликарпов, Г.М. Шахбазов, Г.И. Андреева, Л.А. Аверко-Антонович // Синтез и свойства полиэфируретановых эластомеров: сб. науч. трудов ВНИИСК. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. С. 128–134.
- 6. Хакимуллин Ю.Н. Высоконаполненные композиционные материалы строительного назначения на основе насыщенных эластомеров : дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.06. Казань, 2003.
- 7. Umbarov I., Turaev K., Samadiy M. Research chemical composition of samples of underground salt waters of sur-khandarya and urtabulok of bukhara-karshi depression // Journal of Critikal Reviews. 2020. Vol. 7. Issue 19. P. 8559–8562.

# АНАЛИЗ ЭЛЮЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ В ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

# Боймирзаев Азамат Солиевич

д-р. хим. наук, проф., Наманганский инженерно-технологический институт, Республика Узбекистан, г. Наманган E-mail: <u>azamat58@mail.ru</u>

## Аскарова Ойдинхон Каримхон кизи

ассистент,

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

## Сотиболдиев Бекзод Сулаймон угли

ассистент,

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

# ANALYSIS OF THE ELUTION PROPERTIES OF NATURAL POLYSACCHARIDES IN EXCLUSION CHROMATOGRAPHY

# Azamat Boymirzaev

Doctor of Chemical Sciences, Prof., Namangan Institute of Engineering and Technology, Republic of Uzbekistan, Namangan

## Oydinhon Askarova

assistant,

Namangan Institute of Engineering and Technology, Republic of Uzbekistan, Namangan

# Bekzod Sotiboldiev

assistant,

Namangan Institute of Engineering and Technology, Republic of Uzbekistan, Namangan

DOI: 10.32743/UniChem.2020.78.12-1.65-67

Авторы выражают глубокую благодарность д-ру хим. наук, проф. А. Пранович и проф. С. Виллфор (Университет Або Академии, Турку, Финляндия) за предоставленную возможность проведения ЭЖХ анализов полисахаридов.

## **АННОТАЦИЯ**

В данной работе рассматривается элюционное поведение некоторых природных полисахаридов в эксклюзионной хроматографии в водных и водно-солевых элюентах. Исследован эффект полиэлектролитного набухания в зависимости от концентрации вводимого образца полисахарида.

#### **ABSTRACT**

In this work, elution properties of some polysaccharides in exclusion chromatography in aqueous and aqueous-salt eluents are analyzed. Polyelectrolyte expansion effect depending on concentration of injected probe of polysaccharide was investigated.

**Ключевые слова:** полиэлектролитное набухание, арабиногалактан, пектин, эксклюзионная хроматография, концентрационная зависимость.

**Keywords:** polyelectrolyte expansion, arabinogalactan, pectin, exclusion chromatography, concentration dependence.

\_\_\_\_\_



### І. Введение

Эксклюзионная жидкостная хроматография (ЭЖХ) является экспрессным методом определения средних молекулярных масс и молекулярно-массового распределения полимеров [1]. Анализ и определение молекулярно-массовых характеристик гидрофильных полимеров в большинстве случаев требует подавления электростатических эффектов, которые нарушают молекулярно-ситовой механизм разделения ЭЖХ. При анализе в водной среде анионных полиэлектролитов, в том числе и природных полисахаридов [5], наиболее часто проявляются эффекты полиэлектролитного набухания и ионной эксклюзии. В ранних работах [6; 3] нами было исследовано в водном бессолевом растворителе элюционное поведение ксиланов, галактоглюкоманнанов и арабиногалактанов (АГ), у которых в гель-хроматограммах обнаружены асимметричные профили, указывающие на электростатические эффекты. В частности, молекулярно-ситовой механизм разделения ЭЖХ в анализе АГ с нанобиокомпозитами был реализован после подавления вышеуказанных эффектов при использовании в качестве элюента водного раствора нитрата натрия с концентрацией 0,1 моль/л [2-4]. В данной работе мы исследовали элюционные свойства пектинов, гуара и АГ фирмы Sigma Aldrich.

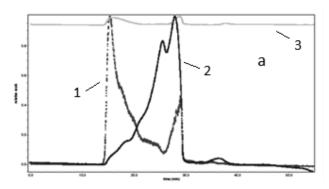
#### II. Методы исследования

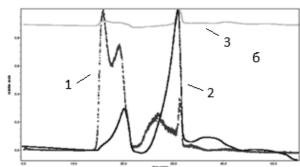
ЭЖХ проводили на жидкостном хроматографе Agilent 1100/1260 с использованием системы хроматографических колонок Ultrahydrogel Linear (Waters,

США). Элюентом служила вода, объемная скорость потока элюента составляла 0,5 мл/мин. Детектирование осуществляли в комплексном режиме, применяя многоугловой светорассеивающий детектор (MALS, DAWN Tristar, USA), дифференциальный рефрактометр (RID10A, Shimadzu) и спектрофотометрический детектор с диапазоном длин волн 200–600 нм. Для калибровки в качестве полимерных стандартов были использованы узкодисперсные пуллуланы фирмы PSS (г. Майнц, Германия). Обработка результатов анализа проведена с помощью компьютерной программы Astra версии 5.3.4.20.

# III. Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены совмещенные гель-хроматограммы трехдетекторного ЭЖХ анализа цитрусового пектина, полученные в водном элюенте. Из рисунка видны асимметричные мультимодальные хроматограммы, зафиксированные рефрактометрическим (2) и светорассеивающим (1) детекторами изза присутствия эффекта полиэлектролитного набухания макромолекул. Светорассеивающий детектор реагирует на геометрические размеры макромолекул, агрегаты или ассоциаты в растворах полимеров и, следовательно, выдает сильный отклик (пик) в разбавленной области концентрации раствора пектина, соответствующей в передней части хроматограммы, т.е. вблизи исключенного объема хроматографической колонки.





Детекторы в хроматограммах: 1 — светорассеивающий (MALLS); 2 — рефрактометрический (RI); 3 — спектрофотометрический (СФД)

Рисунок 1. Копии гель-хроматограмм цитрусового пектина, полученные при концентрации вводимой пробы 2 г/л (а) и 1 г/л (б)

Рефрактометрический детектор (рис. 1а, 2-я линия) реагирует на концентрацию макромолекул в растворе, и поэтому передний фронт хроматограммы сильно растянут и задний фронт резко обрывается до базовой линии элюционной кривой. При двукратном разбавлении вводимого раствора на рефрактометрическом детекторе отчетливо видно разделение образца на две фракции, что характерно еще при более сильном проявлении эффекта полиэлектролитного набухания (рис. 16, 2-я линия). Пектин состоит в основном из D-галактуроновых кислот, соединенных посредством  $\alpha 1 \rightarrow 4$ -гликозидных связей (рис. 2)

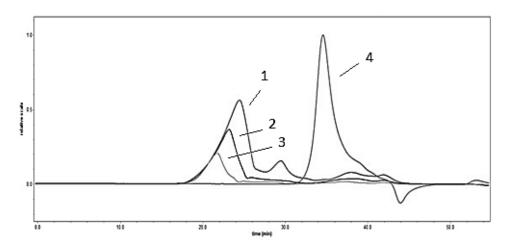
Рисунок 2. Структурная формула элементарного звена пектина



В водной среде диссоциация карбоксильных групп приводит к разворачиванию цепей макромолекул пектина и тем самым к увеличению размеров макромолекул.

Схожий эффект наблюдали при хроматографировании образца АГ из лиственницы с концентрацией вводимой пробы 4, 2, 1 г/л (рис. 3, кривые 1, 2, 3), что говорит о наличии также в данной системе эффекта полиэлектролитного набухания. Макромолекула АГ из древесины лиственницы имеет высоко разветвленное строение; главная цепь ее состоит из

звеньев галактозы, соединенных гликозидными связями  $\beta$ - $(1\rightarrow 3)$ , а боковые цепи со связями  $\beta$ - $(1\rightarrow 6)$  – из звеньев галактозы и арабинозы, из единичных звеньев арабинозы, а также уроновых кислот, в основном глюкуроновой. За счет диссоциации карбоксильных групп у глюкуроновой кислоты в воде происходит набухание клубков в цепи молекул  $A\Gamma$ , и, следовательно, с уменьшением концентрации вводимой пробы уменьшаются удерживаемые объемы, соответствующие максимуму хроматографических пиков (рис. 3, кривые 1, 2, 3).



1) 4 г/л; 2) 2 г/л; 3) 1 г/л и в водном растворе нитрата натрия с концентрацией 0,1 моль/л (кривая 4). Детектор — дифференциальный рефрактометр

Рисунок 3. Совмещенные гель-хроматограммы образца  $A\Gamma$  из древесины лиственницы, полученные в воде (кривые 1, 2, 3), при концентрациях вводимых проб

В водно-солевом растворе удерживаемый объем образца АГ смещается в сторону уменьшения, профиль хроматограммы становится симметричным, что свидетельствует о подавлении электростатических эффектов и наступлении молекулярно-ситового разделения ЭЖХ.

# IV.Выводы

В заключение отметим, что в цепях макромолекул у большинства природных полисахаридов присутствуют ионизируемые группы, приводящие к внутримолекулярным электростатическим взаимодействиям в ЭЖХ, проявляющиеся в аномальных асимметричных элюционных кривых или состящих из нескольких пиков в гель-хроматограммах. Указанные взаимодействия энтальпийной природы подавляются добавлением в элюент (в воду) нейтральной одновалентной низкомолекулярной соли.

- 1. Беленький Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978. 344 с.
- 2. Металлополимерные нанобиокомпозиты с галактосодержащими стабилизирующими матрицами: размерный эффект в изменении молекулярно-массовых характеристик / Г.П. Александрова, А.С. Боймирзаев, Б.Г. Лесничая, Б.Г. Сухов [и др.] // Журнал общей химии. 2015. Т. 85. Вып. 2. С. 317–326.
- 3. Модификация матрицы арабиногалактана в процессе формирования металлополимерных нанобиокомпозитов / Г.П. Александрова, А.С. Боймирзаев, И.В. Клименков, Б.Г. Сухов [и др.] // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 1–2. С. 39–46.
- 4. Нанобиокомпозиты фармакофорных оксидов железа и висмута с участием матрицы арабиногалактана / Г.П. Александрова, А.Н. Сапожников, А.С. Боймирзаев, Б.Г. Сухов [и др.] // Журнал общей химии. 2020. Т. 90. № 4. С. 619–629.
- 5. Применение природных полисахаридов в фармацевтике / М.В. Хвостов, Т.Г. Толстикова, С.А. Борисов, А.В. Душкин // Биорганическая химия. -2019. T. 45. № 6. C. 563–575.
- Boymirzaev A.S., Pranovich A., Willför S. Evaluation of charged molecules content of plant polysaccharides by aqueous size exclusion chromatography // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т. 17. – № 4. – С. 689–694.

# СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ХИМИЧЕСКИМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ ПОЛИАКРИЛАМИДА

## Хазраткулова Севара Мусиновна

ст. преп., канд. хим. наук, Ташкентский фармацевтический институт Республика Узбекистан, г. Ташкент E-mail: <u>sevara.hazratqulova.83@mail.ru</u>

## Мухамедиев Мухторжан Ганиевич

д-р хим. наук, профессор химического факультета Национального университета Узбекистана, Республика Узбекистан, г. Ташкент E-mail: sevara.hazratqulova.83@mail.ru

# Чулпонов Комилжан

канд. хим. наук, доцент фармацевтического факультета
Ташкентского фармацевтического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sevara.hazratqulova.83@mail.ru

# Зокирова Нодира Турсуновна

канд. хим. наук, доцент фармацевтического факультета
Ташкентского фармацевтического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sevara.hazratqulova.83@mail.ru

# SYNTHESIS OF POLYMERIC DERIVATIVES OF LACTIC ACID BY CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF POLYACRYLAMIDE

## Sevara M. Khazratkulova

Senior Lecturer, Candidate of Chemical Sciences, Tashkent Pharmaceutical Institute, Uzbekistan, Tashkent

# Mukhtarjan G. Mukhamediev

Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Chemistry Department of the National University of Uzbekistan, Uzbekistan, Tashkent

#### Komiljan Chulponov

Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences of the Pharmaceutical Faculty of the Tashkent Pharmaceutical Institute,
Uzbekistan, Tashkent

# Nodira T. Zokirova

Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences of the Pharmaceutical Faculty of the Tashkent Pharmaceutical Institute,
Uzbekistan, Tashkent

DOI: 10.32743/UniChem.2020.78.12-1.68-74

# **АННОТАЦИЯ**

Синтезированы новые мономеры: акриламид-N-метиленмолочная кислота и акриламид-N-метилен-лимонная кислота, химическая структура определена физико-химическими методами. На основе этих мономеров получены водорастворимые полимеры.

Библиографическое описание: Синтез полимерных производных молочной кислоты химическими превращениями полиакриламида // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. Хазраткулова С.М. [и др.]. 2020. 12(78). URL: <a href="https://Tuniversum.com/ru/nature/archive/item/10977">https://Tuniversum.com/ru/nature/archive/item/10977</a>



#### **ABSTRACT**

New monomers: acryl amide - N- methylen lactic acid and acrylamide-N-methylene citric acid was synthesized and it's chemical structure was determined by physico-chemical methods. Water-soluble polymers on the base of this monomers were obtained.

**Ключевые слова:** АА-N-МЛК -акриламидо-N-метиленлимонной кислота, АА-N-ММК -акриламидо-N-метиленмолочной кислота, полимер.

**Keywords:** AA-N-MCA-acrylamide-N-methylene citric acid, AA-N-MLA-akrilamid-N-methylenelactic acid, polymer.

#### Ввеление

В последние годы особый интерес представляют водорастворимые и водонабухающие полимеры, поведение которых в водных средах существенно зависит от природы растворителя, рН среды, присутствия различных веществ, температуры и других факторов. Такие полимеры перспективны для применение в медицине, биотехнологии, электронике (для создания датчиков и сенсоров), для решения экологических задач и т.д.[1-3].

Одним из методов получения таких полимеров является радикальная полимеризация мономеров содержащих в боковой цепи различные функциональные группы [4].

В данной работе приведены результаты исследования по синтезу нового мономера на основе молочнойи кислоты - акриламидо- N-молочной кислоты (АА-N-МК). Выбор данного объекта исследования обусловлен тем, что полимеры и сополимеры, полученные поликонденсацией молочной кислот, из-за своей безвредности находят широкое применение в биотехнологии и медицине [5].

К тому же, ранее проведенные исследования, по синтезу мономеров и карбоцепных полимеров на основе другой природной оксикислоты — гликолевой, показали их перспективность. Полимеры, синтезированные на основе ненасыщенных производных гликолевой кислоты проявляли рН — чувствительные свойства и обладали малой токсичностью и были не аллергены [6].

# Экспериментальная часть

Акриламид N – молочной кислота (АА-N-МК). В двухгорлую колбу с мешалкой помещали 7,1 г (0,1 моль) акриламида, 9г (0,1 моль) молочной кислоты и 0,03 гр (0,002 моль) гидрохинона. Смесь перемешивали при температуре 333К 3 часа. Из полученного продукта выпаривали воду с помощью водоструйного насоса при температуре 333К. Целевой продукт очищали от непрореагировавших компонентов последовательной экстракцией четырёххлористым углеродом и хлороформом. Выход продукта составил 77%.

Акриламид N –гликолевая кислота (АА-N ГК). В двухгорлую колбу с мешалкой помещали 7,1 г (0,1 моль) акриламида, 7.6 г (0,1 моль) гликолевой кислоты и 0,03 г (0,002 моль) гидрохинона. Смесь перемешивали при температуре 333К 3 часа. Из полученного продукта выпаривали воду с помощью водоструйного насоса при температуре 333К. Для удаления непрореагировавших исходных веществ продукт промывали сначала четырёххлорисым углеродом затем хлорофомом. Продукт представляет

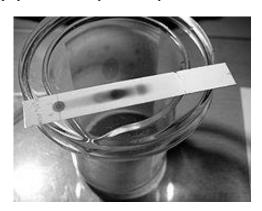
собой светло-желтое маслянистое вещество, без запаха. Выход продукта составил 68%.

д) Модификация ПАА молочнойкислотой

Для получения сополимера к 5 мл. 4% 0,02 молярному раствору полимера добавили 2 мл. 80% 0,02 моль молочной кислоты. Реакцию проводили в течении 5 часов с добавлением 5 мл. воды при температуре  $40^{0}$ С, при постоянном перемешивании. Полученные сополимеры были выделены осаждением в диоксане и подвергались сушке под вакуумом.

## Обсуждение результатов

С целью получения акриламидных производных природных оксикислот были синтезированы мономеры - акриламидо-N-гликолевая и молочная кислоты (АА- N -ГК, АА- N -МК). Синтез мономеров проводили по методике приведённой в работе [7]. Синтез мономера проводили в водной среде взаимодействием акриламида с соответствующими природными оксикислотами. Для исключения взаимодействия акриламида с карбоксильной группой оксикислот среду подшелачивали до рН=8 добавлением карбоната натрия. Реагирующие компоненты смешивали при эквимольном соотношении мономеров. Реакцию проводили в течении 5-10 часов при температуре 40-45°C. Затем реакционную смесь подкисляли соляной кислотой и оставляли охлаждаться в холодильнике. Полученные мономеры выпадали в виде белых кристаллов. Их отфильтровывали, сушили в вакууме. Для получения чистых мономеров использовали метод колоночной хроматографии. Стеклянную колонку заполняли Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



В качестве эльюирующей системы использовали смесь растворителей этилацитат:спирт в соотношении 7:3. Выделившиеся фракции анализировали методом тонкослойной хроматографии на силифоле. Значение  $R_f$ =0,783 для AA-N-MMK;  $R_f$ =0,79 для AA-N-MГК.

Химическое строение синтезированных мономеров идентифицировали с помощью ИК- спектров, определением кислотного числа методом потенциометрического титрования. ИК -спектры AA-N-МК приведены на рис.1. Как видно из рис.1 в ИК -спектре AA-N-МК наблюдаются полосы поглощения в области 1596 см<sup>-1</sup>, соответствующие двойной связи и 1677см<sup>-1</sup> валентным колебаниям –СОNH- группы

мономера. Интенсивная полоса поглощения в области 1354 см<sup>-1</sup> соответствует –ОН карбоксильной группе, а 1717 см<sup>-1</sup> карбонилу карбоксильной группы оксикислоты. При 3753 см<sup>-1</sup> наблюдается полоса поглощения соответствующая гидроксильным группам связанным водородными связями, которая свидетельствует о димеризованном состоянии мономера.

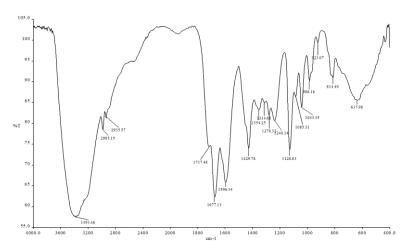


Рисунок 1. ИК-спектр акриламидо-N- молочной кислоты

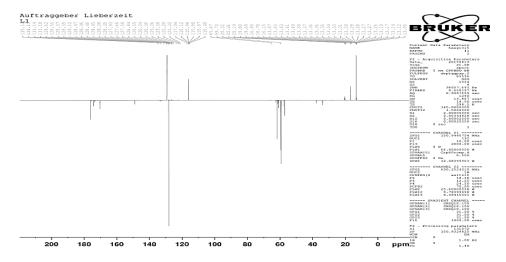


Рисунок 2. ЯМР-спектр акриламидо - N-гликолевой кислоты

Строение полученных мономеров доказывали так же методами ЯМР-спектроскопии. В спектрах ПМР (рис.2 и 3) имеются сигналы протонов двойной связи 6,2-6,5 м.д., сигналы протонов  $\mathrm{CH}_2$  и  $\mathrm{CH}$  групп с различными заместителями (углерод, азот, кислород) в интервале 3,5-4,5 м.д. В ЯМР —спектрах  $^{13}\mathrm{C}$  соединений (рис.4 и 5) 20 м.д. сигналы атома углерода метильной группы, 60 м.д. сигналы атомов углерода гидроксильной группы. 100-110 м.д. сигналы атомов углерода двойной связи. Сигналы атомов углерода

карбоксильной группы при 180 м.д. Наличие карбоксильных групп в мономерах так же подтверждали потенциометрическим титрованием. Исходя из литературных данных, ЯМР - спектроскопии и потенциометрического титрования реакцию взаимодействия акриламида с оксикислотами можно представить следующей схемой: где R=H – для производного гликолевой, R=CH<sub>3</sub> – для производного молочной кислот

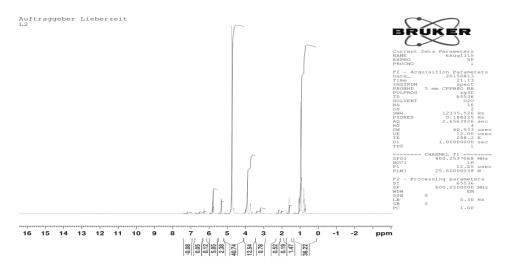


Рисунок 3. ПМР-спектр акриламидо- N-гликолевой кислоты

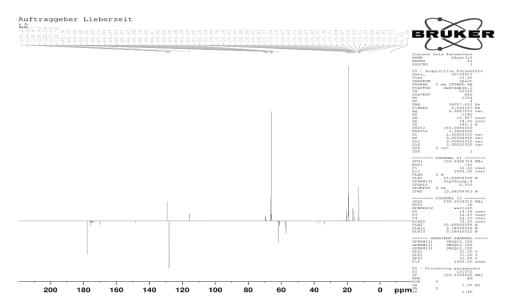


Рисунок 4. ЯМР-спектр акриламидо -N-молочной кислоты

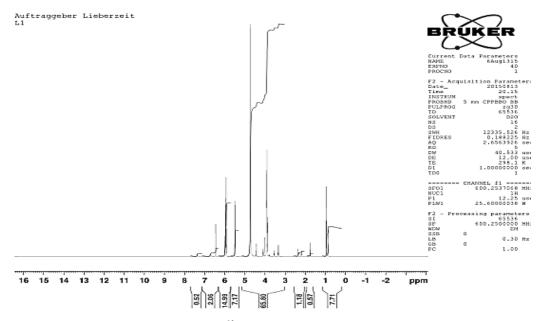


Рисунок 5. ЯМР-спектр <sup>13</sup>С акриламидо- N-молочной кислоты

Строение полученных мономеров и их молекулярную массу определяли так же с помощью хроматомасс-спектроскопии. На рис 6 приведены хроматомасс-спектры на которых наблюдаются сигналы 185,200 соответствующий массе фрагмента СН<sub>2</sub>=СН-СО-NН<sub>2</sub><sup>+</sup>- С(ОН)(СН<sub>3</sub>)-СООNа, 163,200 соответствующий массе вышеуказанного фрагмента без иона Na<sup>+</sup>. При удалении ОН- группы образуется фрагмен с массой 145,200; отрыв СН<sub>2</sub>=СН группы приводит к образованию фрагмента с массой 119,200. В спектре так же наблюдаются сигнали при 72- соответствующие молекулярной массе акриламида

и 91 — соответствующий молекулярной массе молочной кислоты, 18,300- молекуле воды. Таким образом хроматомасс-спектроскопические исследования полностью доказывают структуру полученного мономера.

Для получения полимеров полученные мономеры подвергали радикальной полимеризации в водной среде. В качестве инициатора использовали персульфат калия. Полученные полимеры выделяли осаждением в изопропиловый спирт и сушили в вакууме. Полимеры оксикислот представляют собой белые порошкообразные вещества растворимые в воде.

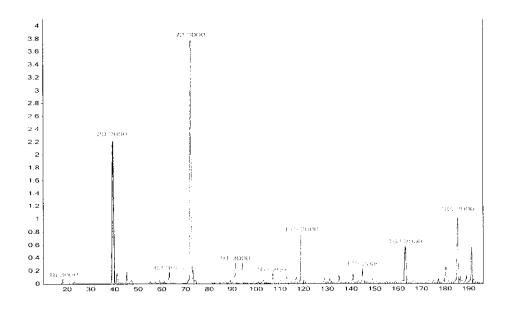


Рисунок 6. Хроматомасс- спектр акриламидо- N-молочной кислоты

Как уже было отмечено в обзоре литературы производные ПАА с карбоксильными группами находят широкое применение в различных отраслях науки ,экономики и социальных сфер.

В связи с этим с целью получения производных ПАА содержащих в боковой цепи карбоксильные группы было изучено взаимодействие ПАА с молочной кислотой. Данную реакцию можно представить следующей схемой:

$$\begin{cases}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{cases}$$

$$\begin{pmatrix}
H \\
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH \\
HO - C - CH_3 \\
COOH
\end{cases}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_2 - CH \\
C = O \\
NH_2
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
CH_$$

Полиакриламид (ПАА) получали радикальной полимеризацией акриламида в водной среде в присутствии персульфата калия (Реакция получения приведена в обзоре литературы с.9). Как видно из схемы в результате реакции образуется полимер, содержащий карбоксильные группы, поэтому степень превращения акриламидных групп в карбоксилсодержащие определяли потенциометрическим методом.

Строение полученного полимера идентифицировали методом ИК спектроскопии (Рис.7). В ИК спектрах продукта модификации наблюдаются 1730 см-1 наблюдается новая полоса поглощения соответствующая карбонилу карбоксильной группы молочной кислоты. При этом наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения при 1660 см-1 соответствующей карбонилу амидной группы полиакриламида.

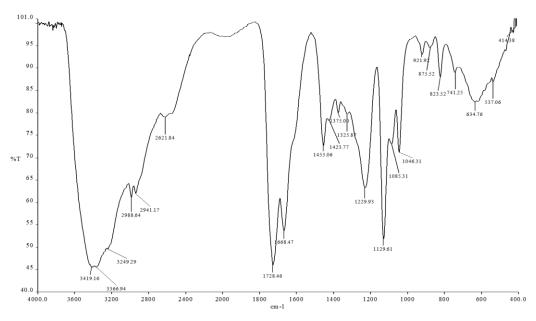


Рисунок 7. ИК спектр продукта взаимодействия ПАА с молочной кислотой

На рис. 8 представлена зависимость превращения амидных групп полимера в акриламидомолочные группы от продолжительности реакции.

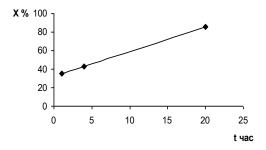


Рисунок 8. Зависимость степени превращения AA групп в AA-N-MK от продолжительности реакции T=333; [ПАА- N-MK]=1,5моль/л; [MK]=3,086 моль/л

Видно, что с увеличением продолжительности реакции степень превращения АА групп полимера в АА-N-МК группы возрастает, и максимальное значение достигается за 22 часа.

С целью определения температурной зависимости и суммарной энергии активации процесса была изучена реакция превращения АА групп полимера в АА-N-МК группы при температурах 323, 333 и 343 К.

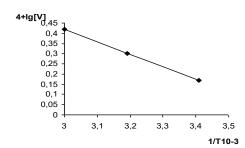


Рисунок 9. Логарифмическая зависимость степени превращения AA групп в AA-N-MK от обратной температуры реакции (продолжительность реакции 10часов). Соотношение [AA]:[MK]=1. [ПAA- N-MK]=1,5моль/л; [MK]=3,086 моль/л

Как видно из рис. 9 скорость изучаемой реакции незначительно возрастает с увеличением температуры.

Таблица 1. Скорость реакции и энергия активации процесса модификации полиакриламида молочной кислотой

Т, К	V×10 <sup>-4</sup> мо	ль/л×c	Е, кДж/моль		
1, K	ПАА-N-МК	ПАА-N-ГК	AA-N-MK	АА-N-ГК	
323	1,48	0,9			
333	1,78	1,2	18,1	19.0	
343	2,6	1,9	10,1	17,0	

Из зависимости логарифма скорости реакции от обратной температуры было вычислено значение суммарной энергии активации процесса. Найденные значения  $E_{\alpha}$  для изученной системы и взятой для

сравнения ПАА - гликолевая кислота приведены в табл. 1. Видно, что значения энергии активации данных реакций очень малы, что свидетельствует о малой зависимости скорости реакции от температуры.

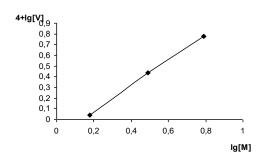


Рисунок 10 Логарифмическая зависимость скорости реакции взаимодействия полиакриламида с молочной кислотой Концентрация оксикислоты [MK]=3.086; 1,543; 0,79 моль/л соответственно. Т=333

Для выявления кинетических закономерностей процесса

На рис. 10 представлена логарифмическая зависимость скорости превращения АА групп в АА-N-МК при различных концентрациях оксикислоты. На рис. 11 представлена логарифмическая зависимость скорости образования ПАА-N-МК от концентрации АА групп полимера.

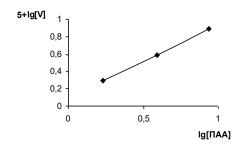


Рисунок 11. Концентрация полимера [ПАА]=0,195; 0,391; 0,782 моль/л соответственно T=333

Из представленных данных видно, что скорость реакции в водном растворе увеличивается с возрастанием концентрации оксикислоты и полимера.

Порядки реакции по оксикислоте и амидным группам полимера, определённых на основании данных рис. 10 и 11 составляют 1,1 и 1,2 соответственно. Таким образом общее уравнение скорости реакции модификации ПАА молочной кислотой имеет следующий вид:

$$V=K[\Pi AA]^{1,2}\times[M]^{1,1}$$

Видно, что данная реакция подчиняется закономерностям, наблюдаемым для гомогенных реакций, т.е. скорость реакции пропорциональна концентрации реагирующих компонентов в первой степени, а общий порядок равен двум.

Таким образом, химическим превращением полиакриламида под воздействием молочной кислоты получены новые водорастворимые полимеры с карбоксильными группами в боковой цепи.

#### Заключение

- 1. Впервые на основе природных оксикислот синтезированы акриламидо-N- гликолевая, акриламидо-N- молочная кислоты. Анализ ИК-, ЯМР-, хроматомасс спектров позволяет доказать структуру полученных мономеров
- 2. Модификацией полиакриламида молочной кислотой получен сополимер акриламидо-N- молочной кислоты с акриламидом. Строение полученного полимера подтверждена методами ИК спектроскопии и потенциометрическим титрованием. Порядки данной реакции по молочной кислоте и амидным группам полимера, энергия активации подтверждают подчинении кинетики реакции закономерностям гомогенных реакциям второго порядка.

- 1. Agular M.R., Roman J.S., editors. Smart polymers and their applications. Oxford: Elsevier Ltd.; 2014. 552 pp.
- 2. Roy D, Cambre JN, Sumerlin BS. Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials. // Prog Polym Sci.- 2010.-35.-P. 278–301.
- 3. Jiang S, Cao Z. Ultralow-fouling, functionalizable, and hydrolysable zwitterionic materials and their derivatives for biological applications. //Adv Mater.- 2010.-22.-9.-P.920–932.
- 4. Huayu Tian, Zhaohui Tang, Xiuli Zhuang, Xuesi Chen, Xiabin Jing Biodegradable synthetic polymers: Preparation, functionalization and Biomedical application //Progress in Polymer Science.- 2012.- 37.- P.237– 280.
- 5. Omidian H, Park K. Introduction to Hydrogels. In: Otternbrite RM, Park K, Okano T, editors. Biomedical applications of hydrogels handbook. New York, Heidelberg, London: Springer; 2010. p. 1–16.
- 6. Lin Chu, Chengbin Liu, Guiyin Zhou, Rui Xu, Yanhong Tang, Zebing Zeng, Shenglian Luo. A double network gel as low cost and easy recycle adsorbent: Highly Efficient removal of Cd(II) and Pb(II) pollutants from wastewater // Journal of Hazardous Materials.- 2015.-300.-P. 153–160.
- 7. Браттер М.А., Белогородская К.В., Рассказов И.И. Синтез флокулянтов на основе высокомолекулярной полиакриловой кислоты // Тез. докл. IV-Всесоюз конф «Водорастворимые полимеры и их применение».- Иркутск, 1991.-С. 17.

### КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАРАФШАН И ТАВАКСАЙСКОГО КАОЛИН МИНЕРАЛА ПУТЕМ АКТИВАЦИИ В ХЛОПКОВОМ МАСЛЕ

#### Собиров Собитхон Муродулло углы

ассистент,

Наманганский инженерно-технологический институт, Республика Узбекистан, г. Наманган E-mail: sobithonsobirov@gmail.com

#### Нишонов Акбаржон Мухаматжонович

ассистент,

Наманганский инженерно-технологический институт, Республика Узбекистан, г. Наманган E-mail: nishonov\_akbarjon@mail.ru

#### Собиров Абдулхай Содикович

ст. преп., Наманганский инженерно-технологический институт, Республика Узбекистан, г. Наманган

# USE OF ZARAFSHAN AND TAVAKSAY KAOLIN MINERAL BY ACTIVATION IN COTTONSEED OIL

#### Sobitkhon Murodullo ogli Sobirov

assistant of Department Chemical Technology of the Namangan Institute of Engineering and Technology, Republic of Uzbekistan, Namangan

#### Akbarjon M. Nishonov

assistant of Department Chemical Technology of the Namangan Institute of Engineering and Technology, Republic of Uzbekistan, Namangan

#### Abdulkhay S. Sobirov

senior lecturer of Department Chemical Technology of the Namangan Institute of Engineering and Technology, Republic of Uzbekistan, Namangan

#### **АННОТАЦИЯ**

Вместо импортных сорбентов для хлопкового масла был использован дешевый местный адсорбент для отбеливания хлопкового масла путем активации минерального каолина, добываемого в Зарафшанский район Навоийской области и Ташкентской области.

#### **ABSTRACT**

Instead of imported sorbents for cottonseed oil, a cheap local adsorbent was used to bleach cottonseed oil by activating mineral kaolin mined in the Zarafshan district of Navoi region and Tashkent region.

**Ключевые слова:** каолин, сорбент, активация, хлопковое масло, рафинированное, местное, качественное, недорогое, отбеливающее, адсорбент, импорт, гасипол.

**Keywords:** kaolin, sorbent, activation, cottonseed oil, refined, local, quality, inexpensive, bleaching, adsorbent, import, gasipol.

Библиографическое описание: Собиров С.М., Нишонов А.М., Собиров А.С. Использование Зарафшан и Таваксайского каолин минерала путем активации в хлопковом масле // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2020. 12(78). URL: <a href="https://Tuniversum.com/ru/nature/archive/item/10965">https://Tuniversum.com/ru/nature/archive/item/10965</a>

Введение. Создание благоприятных условий для развития здоровой конкурентной среды и расширения производства широкой номенклатуры масложировой продукции, устранение существующих системных проблем в этом секторе, наполнение рынка качественными, безопасными, доступными продуктами питания и это важнейшее условие безопасности пищевых продуктов. В целях обеспечения стремительного развития нефтяной отрасли на основе повсеместного внедрения современных рыночных механизмов и совершенствования системы управления нефтяной отраслью, а также действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах Стратегия [1] предусматривает производство качественной продукции.

Основная задача масложировой отрасли страны производить экологически чистую, конкурентоспособную, качественную продукцию для потребления человеком. Растительные масла содержат вещества разной окраски, которые различаются по составу и свойствам, кроме того, основная группа состоит из каротиноидов и хлорофиллов, а в хлопковом масле кроме этого содержится госсипол и его производные. Основная цель технологии масляного отбеливания - удаление пигментов [2].

**Методы и объекты исследования**. Изучить зависимость изменения активности пластинчатого каолина от кислотной обработки. Для приготовления раствора серной кислоты концентрацией 10% (250/0,1) с добавлением 1 кг каолинита потребуется 2500 мл раствора кислоты. 10/98) 268 грамм, объем (268/1.841) 146 мл, а объем воды (2500-146) 2354 мл).

Требуемая 98% -ная серная кислота весит 268 грамм (2500 х 1,049 х 10/98), объем (268 / 1,841) 146 мл, а объем воды (2500 - 146) составляет 2354 мл). Чтобы активировать каолин Зарафшана и Товаксая кислотой, эти образцы каолина сначала измельчали в железных и фарфоровых ступках до тех пор, пока они не превратились в порошок. Затем из него отвешивали образцы по 100 г, помещали в мерную колбу на 500 мл для обработки соляной и серной кислотами и нагревали на лабораторной водяной бане (1000 ° C) в течение 1, 2, 3, 4, 5 и 6 часов с венчиком обрабатывается в смешанном состоянии. Суспензию активированного кислотой каолина выливали в воронку Бюхнера на бумажном фильтре и помещали в колбу Бюнцена. Затем с помощью лабораторного вакуумного насоса добивались уменьшения и несколько раз промывали водой до исчезновения кислой среды в фильтрате (рН = 7). Полученный вязкий ил сначала сушили в лаборатории на открытом воздухе, а затем в сушильном шкафу при приемлемой температуре 190-210 ° С в течение 2 часов. Затем в просеянных образцах изучали влияние степени диспергирования образцов адсорбента на свойства сорбента до тех пор, пока остаток на сите не достигал 0,5-50% № 0056 (10 000 отверстий / см). После этого измеряли адсорбционную способность приготовленных образцов адсорбента и тестировали на аналитических весах. В таблице 1 ниже показаны результаты тестирования адсорбента, полученного кислотной активацией каолина Зарафшан и Товаксай в хлопковом масле с начальной адсорбционной емкостью 9 красных единиц.

 Таблица 1.

 Влияние кислотной активации на адсорбционные свойства каолинов Зарафшан и Таваксай

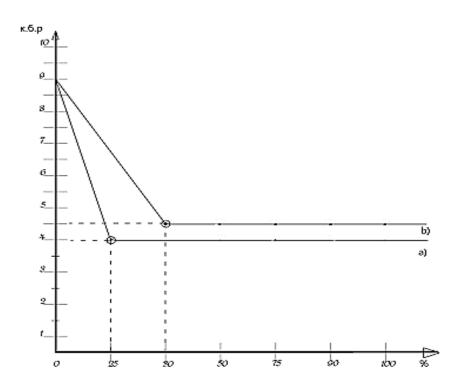
	Концентра	ция соляной ки	слоты, %	Концетрация сульфатной кислоты, %						
Время актива-	5	10	15	10	15	20				
ции (час.)	1% каолино - кислотный активированный каолин Зарафшан и Товаксай, цвет отбе-									
		ливанного	о хлопкового 1	масла, красная	единица					
1	5.0	4.3	5.1	4.3	3.5	4.5				
2	4.5	4.2	5.0	4.0	3.7	4.4				
3	4.2	4.1	5.0	3.9	3.7	4.3				
4	4.2	4.1	4.9	3.9	3.7	4.3				
5	4.2	4.1	4.9	3.9	3.7	4.4				
6	4.2	4.2	5.0	3.9	3.6	4.5				

Таблица 1 выше показывает, что после обработки соляной и серной кислотами степень отбеливания хлопкового масла Зарафшанского и Таваксайского каолина активность резко возросла.

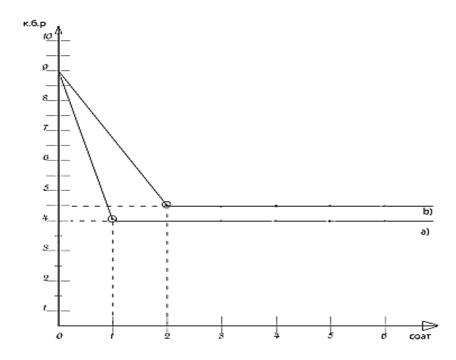
Когда изучалось влияние времени кислотной обработки на адсорбционные свойства каолина, оно оставалось неизменным после 1 ч обработки 10% -ной соляной кислотой и 2 ч после обработки 10% -ной

серной кислотой. Итак, наш эксперимент с 1% обработкой 10% -ной соляной кислотой дал хорошие результаты.

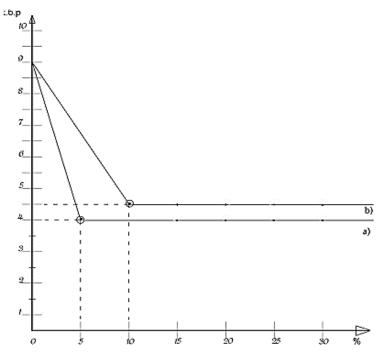
График способности адсорбента, полученного из Зарафшанского и Таваксайского каолина, отбеливать хлопковое масло при параметрах обработки соляной (а) и серной (б) кислотами.



**Рисунок 1. Влияние расхода кислоты на адсорбционные свойства каолинита:** а) Хлорная кислота 10% б) Серная кислота 10%



**Рисунок 2. Влияние продолжительности кислотной обработки на адсорбционные свойства каолина:** а) Хлорная кислота 10% б) Серная кислота 10%



**Рисунок 3. Влияние концентрации кислоты на адсорбционные свойства каолинита:**а) Хлорная кислота 5% б) Серная кислота 10%

На рисунке 6 показано, что потребление 25-30% кислоты при обработке каолинов Зарафшана и Таваксая соляной и серной кислотами является приемлемым то можно заметить, что он почти не меняется. В последние 5 и 6 часов и при высоких концентрациях кислот наблюдается небольшое снижение активности сорбента. Можно объяснить искажение кристаллической структуры минерала.

Результаты и обсуждения. На основании вышеизложенного можно заметить, что активация каолина Зарафшан и Таваксай с помощью соляной кислоты приводит к сильному отбеливающему эффекту при обработке 5% раствором соляной кислоты в течение 2-3 часов или 10% раствором соляной кислоты в течение 1 часа. Также видно, что при активации каолина серной кислотой достигается высокий отбеливающий эффект при обработке 10% раствором серной кислоты в течение 2-3 часов или 15% раствором серной кислоты в течение 1 часа. Какой

из них использовать, определяет компания в зависимости от кислотности продукции и стоимости продукции. Последующие эксперименты были продолжены на образцах, обработанных в оптимальных условиях, перечисленных выше. Образцы этих адсорбентов сушили при желаемой температуре до тех пор, пока остаточный остаток на ситах не достигал 0,5% при 3600 перфорациях / см, 6000 перфорациях / см<sup>3</sup> и 10000 перфораций / см, а затем исследовали влияние уровня их дисперсности на свойства сорбента. Исследования показали, что просеянные образцы демонстрируют относительно высокие отбеливающие свойства до тех пор, пока остаток на сите № 0056 (10 000 отверстий / см) не составит 0,5-25%. В этих образцах было изучено влияние времени смешивания адсорбента и хлопкового масла при заданной температуре 1000 ° С на процесс отбеливания хлопкового масла с исходной окраской 9 красных единиц. Полученные результаты представлены в таблице 2 ниже.

Таблица 2.

# Влияние кислотно-активированного каолина Зарафшан и Товаксай на степень обесцвечивания хлопкового масла

Время перемешивания, минут	15	30	45	60	90
Цвет, красная единица	5.0	4.5	4.6	4.8	5.2

Таблица 2 выше показывает, что оптимальное время перемешивания составляет 30 минут. В следующей таблице представлены результаты наших экспериментов с образцами адсорбента, полученными

кислотной активацией каолина Зарафшан и Товаксай в хлопковом масле с начальной адсорбционной емкостью 28 красных единиц и 3 синих единицы:



 Таблица 3.

 Адсорбция кислоты активации Зарафшан и Таваксай каолин Влияние на характер

	Концентра	ция соляной ки	слоты, %	Концентрация серной кислоты,%							
Время акти-	5	10	15	10	15	20					
вации, (час)	Цвет рафинированного хлопкового масла с использованием образца адсорбента 0,5%, красн										
		(синий) блок									
1	27 (1)	26(1)	27 (1)	27 (1)	26 (1)	25 (1)					
2	26 (1)	25 (1)	26 (1)	27 (1)	25 (1)	24 (1)					
3	25 (1)	25 (1)	26 (1)	26 (1)	26 (1)	25 (1)					
4	26 (1)	26(1)	27 (1)	27 (1)	26 (1)	26 (1)					
5	27 (1)	27 (1)	27 (1)	27 (1)	27 (1)	27 (1)					
6	27 (1)	27 (1)	28 (1)	27 (1)	28 (1)	28 (1)					
	Красная (синяя)	единица цвета р	рафинированног	о хлопкового ма	сла с использова	нием 1% пробы					
			адсор	бента,							
1	18 (1)	18 (1)	18 (1)	18 (1)	17 (1)	18 (1)					
2	17 (1)	18 (1)	17 (1)	18 (1)	17 (1)	18 (0.5)					
3	16(1)	17 (0.5)	17 (1)	18 (0.5)	16(1)	17 (1)					
4	17 (1)	17 (1)	17 (1)	17 (1)	16 (0.5)	17 (1)					
5	17 (1)	17 (1)	17 (1)	17 (1)	17 (1)	17 (1)					
6	17 (1)	17 (1)	16 (1)	17 (1)	17 (1)	18 (1)					

Когда экспериментальное хлопковое масло с исходным цветом 28 красных единиц и 3 синих единиц было отбелено 0,5% и 1% пакистанским адсорбентом GOLDEN, его цвет составил 27 красных единиц и 0,5 синих единиц и 18 красных единиц, соответственно и 0,5 синих единиц. Кроме того, когда вышеупомянутый эксперимент подтвердил параллельность образца хлопкового масла с 0,5% и 1% адсорбентом German Tonsil, было обнаружено, что его цвет упал до 28 красных единиц и 1 синей единицы и 18 красных единиц и 0,5 синих единиц соответственно.

Выводы. Следует отметить, что увеличение количества посторонних адсорбентов и экспериментальных адсорбентов (до 2%) при обосновании опытного образца хлопкового масла существенно не повлияло на его качество, т.е. уровень его окраски увеличился более чем на 1— Выяснилось, что он уменьшился на

2 красных единицы. Соответственно, при добавлении 1% адсорбента цвет всех вышеуказанных образцов хлопкового масла был уменьшен до 8 красных единиц путем добавления еще 0,5% активированного угля, т.е. до уровня технических требований для хлопкового масла. Было отмечено, что адсорбционная способность экспериментального адсорбента, полученного из долго хранимых семян, трудно отбеливаемого экспериментального хлопкового масла путем кислотной активации каолина Зарафшан и Таваксай, близка к адсорбентам Пакистана и Германии. Из вышеизложенного можно сделать вывод, что в результате проведенных научных исследований кислотная обработка каолинов Зарафшана и Товаксая с последующей сушкой и насыщением при оптимальных параметрах позволила получить дешевый адсорбент взамен импортных из-за рубежа качественных адсорбентов.

- 1. Мирзиёев Ш.М. Президент Республики Узбекистан. Ташкент, 19 января 2018 г., стр-3484 Постановление Президента Республики Узбекистан «О мерах по ускорению развития масложировой отрасли».
- 2. Собиров С., Розикова Д., Ергашев О., Хошимов Ф. Использование сорбента на основе местного каолина при отбеливании растительного масла (хлопкового масла) / Научно-технический журнал Наманганского инженерно-технологического института 2016-2 № 90 с.
- 3. Стандарт Республики Узбекистан. Технические условия на масло хлопковое рафинированное УзДСт 816: 2012 официальное издание, агентство по метрологии и сертификации Ташкент 2012 18 с.
- 4. Копейковский В.М., Мосянидр А.К. «Лабораторный практикум по технологии растениеводства» М. 1990г-320 гр.

### МЕДИЦИНСКАЯ ХИМИЯ

### ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНЫХ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

#### Абдулладжанова Нодира Гуломжановна

д-р хим. наук, вед. научн. сотр. института Биоорганической химии АН РУз, Республика Узбекистан, г. Ташкент E-mail: <u>anodira73@rambler.ru</u>

### Абдугафурова Дилноза Гулямовна

PhD по биол. наукам, ст. науч. comp. института Биоорганической химии АН РУз, Республика Узбекистан, г. Ташкент E-mail: <a href="mailto:dilnoza.abdugafurova@inbox.ru">dilnoza.abdugafurova@inbox.ru</a>

#### Якубова Рана Абдримовна

канд. биол. наук, ст. науч. сотр. института Биоорганической химии АН РУз, Республика Узбекистан, г. Ташкент E-mail: <u>ranogen@mail.ru</u>

#### Назирова Эльмира Рахимбердиевна

канд. биол. наук, ст. науч. сотр. института Биоорганической химии АН РУз, Республика Узбекистан, г. Ташкент E-mail: nazir el@mail.ru

#### Рахмонова Гулнора Гуломовна

мл. науч. сотр. института Биоорганической химии АН РУз, Республика Узбекистан, г. Ташкент E-mail: raxmonova-1987@mail.ru

# DEVELOPMENT OF RESEARCH METHODS FOR ANTI-INFLAMMATORY PHARMACOLOGICAL PREPARATIONS OF PLANT ORIGIN WITH POTENTIAL GEROPROTECTIVE PROPERTIES

#### Nodira G. Abdullajanova

doctor of chemical Sciences, leading researcher at the Institute of Bioorganic chemistry of the Academy of Sciences of Uzbekistan, Tashkent

#### Dilnoza G. Abdugafurova

PhD of biological Science, senior researcher at the Institute of Bioorganic chemistry of the Academy of Sciences of Uzbekistan, Tashkent

#### Rana Ab. Yakubova

candidate of biological Science, senior researcher at the Institute of Bioorganic chemistry of the Academy of Sciences of Uzbekistan, Tashkent

#### Elmira R. Nazirova

candidate of biological Science, senior researcher at the Institute of Bioorganic chemistry of the Academy of Sciences of Uzbekistan, Tashkent



#### Gulnora G. Rakhmonova

junior researcher at the Institute of Bioorganic chemistry of the Academy of Sciences of Uzbekistan, Tashkent

#### **АННОТАЦИЯ**

Противовоспалительные фармакологические лекарственные вещества, разработанные на основе природных соединений растительного происхождения проявляют широкий спектр действия. Воспалительные процессы в организме могут стать балластом для возраст-ассоциированных заболеваний. Применение противовоспалительных фармакологических веществ, отобранных и направленных на лечение возраст-зависимых заболеваний на основе молекулярных механизмов старения позволят выявить геропротекторный потенциал противовоспалительной терапии по блокированию путей старения.

#### **ABSTRACT**

Anti-inflammatory pharmacological medicinal substances developed on the basis of natural compounds of plant origin exhibit a wide range of actions. Inflammatory processes in the body can become a ballast for age-related diseases. The use of anti-inflammatory pharmacological substances selected and directed to the treatment of age-dependent diseases based on the molecular mechanisms of aging will reveal the geroprotective potential of anti-inflammatory therapy to block the pathways of aging.

Ключевые слова: лекарственный препарат, воспаление, старение, патология.

Keywords: drug, inflammation, aging, pathology.

Введение. С возрастанием продолжительности жизни и увеличением доли людей старшего возраста в нашем обществе понимание того, что старение способствует постепенному развитию хронической патологии, становится приоритетным направлением здравоохранения Узбекистана. В борьбе со старением организма и возраст-зависимыми болезнями фармакологические лекарственные вещества, разработанные на основе природных соединений растительного происхождения проявляют широкий спектр воздействия. Применение противовоспалительных фармакологических препаратов требует проведения исследований по определению основных маркеров старения, механизмов возникновения процесса и его причин, а также разработку эффективных средств улучшения качества жизни человека. В исследованиях по изучению действий фармакологических препаратов, проводится отбор потенциальных препаратов-геропротекторов путем изучения механизмов действия лекарственных средств с большей вероятностью способных остановить или замедлить воспалительный процесс у пожилых людей. Проводимые исследования по изучению ранее разработанных противовоспалительных фармакологических препаратов, отобранных и направленных на лечение хронических возраст-зависимых заболеваний на основе молекулярных механизмов старения позволят выявить эффективность терапии для заболеваний, сформировавшихся на фоне процессов старения, и геропротекторный потенциал терапии по увеличению продолжительности жизни организма и блокированию путей старения.

Поиск молекулярных мишеней лекарственных средств, замедляющих старение организма определяет разработку технологий вмешательств в этот процесс и адресной доставки лекарственных средств к клеткам. Воздействие с помощью фармакологических субстанций на молекулярные мишени приведет

к остановке и блокированию механизмов, запускающих образование и накопление стареющих клеток. Для снижения подобных негативных последствий и увеличения устойчивости к окислительному стрессу, а также увеличения продолжительности жизни будут испытаны оригинальные лекарственные средства, обладающие выраженным противовоспалительным, антиоксидантным и мембраностабилизирующим действием.

На основе изучения фармакологических свойств противовоспалительных препаратов предполагает проведение исследований по соответствию биологических эффектов противовоспалительных фармакологических препаратов критериям геропротекторов. Целью данной статьи является разработка методов исследования противовоспалительных фармакологических препаратов растительного происхождения с потенциальными геропротекторными свойствами.

Анализ литературных источников. Старение это сложный биологический процесс, затрагивающий молекулярный, клеточный, тканевой, органный, системный, организменный уровни организма [1, 2]. Причинно-следственные связи и взаимодействия между процессами старения на всех уровнях накапливаются на платформе Aging (http://agingchart.org/) [3]. Старение вызывает прогрессирование болезни и постепенное снижение физических и умственных функций. Из-за быстрого старения населения возрастает риск экономического коллапса в развитых странах [4]. Поэтому борьба со старением и профилактика заболеваний становятся приоритетной научной задачей.

Существует несколько различных теорий старения, каждая из которых фокусируется на аспекте, связанном со старением. Исторически важную роль сыграли теория самоотравления Мечникова [5], Теория свободных радикалов Хармана [6], теория стимулирующего действия умеренных стрессов (гормезис) [7], теломерная гипотеза старения [8, 9], теория



воспаления [10]. В связи с этими представлениями изучаются геропротекторные свойства энтеросорбентов [11], антиоксидантов [12], хорметинов [13], активаторов теломеразы [14] и противовоспалительных препаратов [15, 16].

Хотя открытие геропротекторов является популярным направлением биомедицины и более 200 соединений могут замедлить старение и увеличить продолжительность жизни животных моделей согласно данным базы данных Geroprotectors.org [17], геропротекторов очень мало. Причины могут быть связаны с отсутствием единой концепции механизмов старения, проблемой перевода результатов исследований геропротекторов с модельных организмов на человека, низким уровнем интереса со стороны крупных фармацевтических компаний, поскольку старение не имеет статуса заболевания [18].

К основным критериям отбора потенциальных геропротекторов относятся: улучшение молекулярных, клеточных и физиологических биомаркеров или замедление прогрессирования возрастных изменений этих маркеров; низкая терапевтическая доза геропротектора, на несколько порядков меньше токсической дозы; улучшение качества жизни; задерживание прогрессирования одного или нескольких возрастных расстройств; повышение устойчивости организма к неблагоприятным факторам внешней

среды. Соответствие вещества, по крайней мере, большинству из этих критериев позволяет утверждать, что мы имеем дело с кандидатом на геропротектор.

Владимир Анисимов выделяет несколько типов геропротекторов, используя в качестве критериев классификации наиболее признанные в то время теории старения: антиоксиданты, ингибиторы перекрестного связывания, нейротропные вещества, гормоны, противодиабетические средства, иммуномодуляторы, миметики ограничения калорий, энтеросорбентов, адаптогены, другие вещества и факторы [19].

Результаты анализа литературных источников. На основе рассмотрения литературных источников нами предусматриваются подходы к исследованию механизмов действия противовоспалительных фармакологических препаратов растительного происхождения с потенциальными геропротекторными свойствами. Ниже мы перечисляем процессы старения, их механизмы, перспективные методы, с помощью которых можно определять биомаркеры старения.

Преимуществом проведение скрининга является осуществление исследования на основе данного распределения механизмов старения и потенциальных мишеней.

Таблица 1.

#### Биомаркеры старения

Процессы старения	Механизмы	Определение	Биомаркеры	
Возрастзависимый воспалительный процесс	Снижение сопротивляемости организма вирусным и бактериальным инфекциям с возрастом		Иммуномодулирующая активность	
Системные механизмы старения	Механизмы возраст-зави- симого изменения работы систем репарации, возник- новения дефектов ядер клеток, влияния соматиче- ского мутагенеза на работу клеток	Слабые уровни дозозави- симого повреждения хро- мосом и увеличение сред- него числа микроядерных клеток	Генотоксичность	
Окислительный стресс	Возраст-зависимая регуляция воспалительных процессов	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -индуцированное повреждение клеток	Антиоксидантная активность	
Апоптоз	Каспазозависимый сиг- нальный путь, формирова- ние стареющих клеток	Регуляция гена	Ген р53	

В организме человека известны специфические пути старения, характерные для отдельных тканей и органов, приводящие к патологии тканей, органов, также организма в целом. Проводимые исследования ранее разработанных противовоспалительных фармакологических веществ, направленных на лечение возраст-зависимых заболеваний на основе молекулярных механизмов старения позволят выявить эффективность терапии для заболеваний, сформировавшихся на фоне процессов старения, и геропротекторного действия по увеличению продолжительности жизни организма и блокированию путей старения.

Все эти перспективные подходы могут быть применены для доказательства активности противоспалительных фармакологических препаратов как потенциальных геропротекторов. Применение эффективных противовоспалительных препаратов в качестве геропротекторов может способствовать увеличению продолжительности жизни и профилактике или улучшению состояния возрастных патологий, в том числе воспалительных процессов.

К данным противовоспалительным фармакологическим можно отнести Гетасан, Эуфорбин, Рутан, Пунитан, Госситан и Провидин, разработанные в

институте Биоорганической химии АН Республики Узбекистан. Данные оригинальные лекарственные средства противовоспалительного, противогриппозного и противоинфекционного действия экстрагированы из различных органов местных представителей растительного мира, таких как герань кровянокрасная – Geranium sanguineum, Euphorbia ferganensis B.Fedtch, произрастающего на предгорьях Ферганской долины, сумах – Rhus coriaria, гранат – Punica granatum, виноград культурный – Vitis vinifera L., повсеместно произрастающих на территории Республики Узбекистан. Эти фармакологические средства стимулируют неспецифическую резистентность организма, гуморальный иммунитет, вызывают увеличение клеток костного мозга, массы и эклектичности лимфоузлов, тимуса и селезенки, не имеют побочного влияния на сердечно-сосудистую, дыхательную и центральную нервную систему. Выявленные свойства запатентованных фармакологических веществ создают возможность использования их в качестве препаратов-геропротекторов для лечения заболеваний, связанных с возрастом с целью предотвращения вирусного воспалительного эффекта даже при нейродегенеративных заболеваниях и улучшения качества жизни пожилых людей. На основе проведения исследований на основе вышеуказанных подходов приведенные противовоспалительные препараты могут быть изучены с целью расширения их спектра действия.

Заключение. Противовоспалительные фармакологические препараты на основе растительных полифенолов ассоциируются с геропротекторными свойствами. Изучение фармакологических свойств противовоспалительных препаратов предполагает проведение исследований по соответствию биологических эффектов противовоспалительных фармакологических препаратов критериям геропротекторов, включая первичные критерии (продляющие продолжительность жизни эффекты в модельных организмах, улучшение биомаркеров старения, низкая токсичность, минимальные побочные эффекты, улучшение качества жизни) и вторичные критерии (механизмы действия, эффектов на различных моделях, профилактика возрастных заболеваний). Кроме того, противовоспалительные фармакологические препараты потенциально могут быть перепрофилированы для борьбы со старением и предотвращения возрастных воспалительных состояний у человека. Все эти перспективные подходы могут быть применены для доказательства активности противовоспалительных фармакологических препаратов как потенциальных геропротекторов. Разработка и внедрение эффективных геропротекторных вмешательств может способствовать увеличению продолжительности жизни и профилактике или улучшению состояния возрастных патологий, в том числе воспалительных процессов.

- 1. Zhavoronkov A., Cantor C.R. Methods for structuring scientific knowledge from many areas related to aging research. //PloS ONE. 2011. № 6(7). e22597.
- 2. Moskalev A., Aliper A., Smit-McBride Z., Buzdin A., Zhavoronkov, A. Genetics and epigenetics of aging and longevity. //Cell Cycle. 2014. № 13(7). P. 1063-1077.
- 3. Moskalev A., Zhikrivetskaya S., Shaposhnikov M., Dobrovolskaya E., Gurinovich R., Kuryan O. Aging Chart: a community resource for rapid exploratory pathway analysis of age-related processes. //Nucleic Acids Research. 2016. № 44. P.894-899.
- 4. Zhavoronkov A., Litovchenko M. Biomedical progress rates as new parameters for models of economic growth in developed countries. International journal of environmental research and public health. 2013. № 10. P. 5936-5952.
- 5. Metchnikoff E., Mitchell P.C. The prolongation of life: optimistic studies. //G.P. Putnam's Sons. New York and London. 1910.
- 6. Harman D. Aging: a theory based on free radical and radiation chemistry. //Journal Gerontology. − 1956. № 11. P. 298-300.
- 7. Neafsey P.J. Longevity hormesis. // Mechanisms of Ageing and Development. 1990. № 51(1). P. 1-31.
- 8. Olovnikov A.M. A theory of marginotomy. The incomplete copying of template margin in enzymic synthesis of polynucleotides and biological significance of the phenomenon. //Journal of theoretical biology. 1973. № 41(1). P. 181-190.
- Harley C.B., Futcher A.B., Greider C.W. Telomeres shorten during ageing of human fibroblasts. // Nature 1990. № 345(6274). P. 458-460.
- 10. Franceschi C., Bonafe M. Centenarians as a model for healthy aging. //Biochem Soc Trans. -2003. N 31 (2). P. 457-461.
- 11. Popovich I.G. The influence of substances revealing geroprotective of spontaneous carcinogenesis in mice. // Advances in gerontology. Uspekhi gerontologii . − 2004. № 14. P. 105-113.
- 12. Sadowska-Bartosz I., Bartosz G. Effect of antioxidants supplementation on aging and longevity. //Hindawi Publishing Corporation BioMed Research International Volume. 2014. Article ID 404680. P. 17.
- 13. Rattan S.I. Aging is not a disease: implications for intervention. //Aging and disease. 2014. № 5. P. 196-202.

- 14. Bernardes de Jesus B., Schneeberger K., Vera E., Tejera A., Harley C.B., Blasco M.A. The telomerase activator TA-65 elongates short telomeres and increases health span of adult/old mice without increasing cancer incidence. // Aging Cell. 2011. № 10. P. 604-621.
- 15. He C., Tsuchiyama S.K., Nguyen Q.T., Plyusnina E.N., Terrill S.R., Sahibzada S. Enhanced longevity by ibuprofen, conserved in multiple species, occurs in yeast through inhibition of tryptophan import. //PLoS Genetics. 2014. № 10 (12). e1004860.
- 16. Moskalev A, Shaposhnikov M. Pharmacological inhibition of NF-κB prolongs lifespan of Drosophila melanogaster. // Aging (Albany NY). 2011. № 3. P. 391-394.
- 17. Moskalev A., Chernyagina E., de Magalhaes J.P., Barardo D., Thoppil H., Shaposhnikov M. Geroprotectors.org: a new, structured and curated database of current therapeutic interventions in aging and age-related disease. // Aging (Albany NY). 2015. № 7. P. 616-628.
- 18. Zhavoronkov A., Moskalev A. Editorial: Should We Treat Aging as a Disease? //Academic, Pharmaceutical, Healthcare Policy, and Pension Fund Perspectives. Front Genet. 2016. № 7. P. 17.
- 19. Anisimov V.N. Life span extension and cancer risk: myths and reality. //Exp Gerontol. 2001. № 36. P. 1101-1136.

#### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАВЛИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ДОБАВОК ДЛЯ ЦЕМЕНТА ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

#### Турсунова Гулсанам Рузимуродовна

докторант,

Институт общей и неорганической химии АН РУз, Республика Узбекистан, г. Ташкент

#### Атабаев Фаррух Бахтийарович

д-р техн. наук, Институт общей и неорганической химии АН РУз, Республика Узбекистан, г. Ташкент

#### Какурина Людмила Михайловна

ст. науч. сотр., Институт общей и неорганической химии АН РУз, Республика Узбекистан, г. Ташкент

#### Турсунов Зариф Рузимурадович

докторант, Институт общей и неорганической химии АН РУз, Республика Узбекистан, г. Ташкент

# ON THE HYDRAULIC ACTIVITY OF ADDITIVES FOR CEMENT OF NATURAL AND MAN-GENERAL ORIGIN

#### Gulsanam R. Tursunova

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

#### Farrukh B. Atabaev

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

#### Lyudmila M. Kakurina

Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Uzbekistan, Tashkent

#### Zarif R. Tursunov

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

#### **АННОТАЦИЯ**

В статье излагаются результаты определения гидравлической активности некоторых природных и техногенных сырьевых материалов с целью определения возможности их использования в качестве активной минеральной добавки для цемента. Установлено, что золошлаковая смесь сухого удаления Ангренской ТЭС характеризуется высокой степенью поглощения Ca(OH)2, чем золошлакгидроудаления, а поглощающая способность апобазальт-ортосланца – ниже, чем у него. На основе полученных результатов рекомендованы к использованию новые виды местных гидравлических добавок, обеспечивающих частичную замену дорогостоящего портландцементного клинкера и улучшающих эксплуатационные свойства портландцементов.



#### **ABSTRACT**

The article presents the results of determining the hydraulic activity of some natural and technogenic raw materials in order to determine the possibility of their use as an active mineral additive for cement. It was found that the ash-and-slag mixture of dry removal of Angren TPP is characterized by a high degree of absorption of Ca (OH) 2 than the ash-and-slag from hydro removal, and the absorbing capacity of apobasalt-orthos-shale is lower than that of it. Based on the results obtained, new types of local hydraulic additives were recommended for use, providing a partial replacement for expensive Portland cement clinker and improving the performance of Portland cements.

**Ключевые слова:** гидравлические добавки, набухание, портландцемент, клинкер, известь, активированный золошлак сухого удаления, золошлак гидроудаления, апобазальт-ортосланец, гидроокись алюминия, гидроокиси железа, гидросиликат кальция.

**Keywords:** hydraulic additive, swelling, Portland cement, clinker, lime, activated dry ash and slag, hydro removal ash, apobasalt-orthosalt, aluminum hydroxide, iron hydroxide, calcium hydrosilicate.

Как известно, из целого ряда опытов наблюдений оценки активности кислых гидравлических добавок по степени набухания и по их способности поглощать известь из ее водного раствора, нередко приводили к некоторым расхождениям: более сильно набухающие добавки оказываются менее активными по поглощению извести и, наоборот. Точно так же для отдельных гидравлических добавок наблюдается различие и в самом характере их набухания. Как известно, продолжение набухания гидравлических добавок в течение 2—2,5 мес. характерно тем, что в эти сроки обнаруживается снижение объема для трепела и более интенсивное набухание для вулканических пород.

Причины же различного поведения гидравлических добавок, как в отношении степени набухания, так и в отношении измерения их характера набухания при более продолжительных сроках поглощения

извести остаются пока недостаточно выясненными. Между тем, знание этих свойств, является необходимым не только для оценки их, но и для объяснения отдельных свойств пуццолановых цементов, таких как, водоустойчивость, коррозионная стойкость, усадка и др., так как эти их свойства зависят не только от активности вводимых гидравлических добавок, но и от их характера и степени набухания.

Исходя из этого были проведены исследования с целью выяснения причины указанных выше расхождений в характере и степени набухания отдельных гидравлических добавок.

В качестве объектов исследования были выбраны золошлаки сухого и гидроудаления Ангренский ТЭС, апобазальт-ортосланец Карманинского Тиллятагского месторождения. Химические составы компонентов определены по ГОСТ 5382 (табл. 1).

Таблица 1.

## Химический состав исходных материалов

Наименование	Содержание массовой доли оксидов, %								
материала	П.п.п	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	$SO_3$	Прочие	
Золошлак сухого удаления	0,93	59,76	26,44	3,2	3,64	1,81	0,68	3,54	
Золошлак гидроудаления	9,25	49,60	16,92	4,78	15,64	1,40	1,70	0,71	
Апобазальт-ортосланец	9,47	46,61	14,91	8,20	8,76	3,79	0,30	5,80	

Методика проведения эксперимента заключается в следующем. 2 г добавки (навеска добавки высушена при  $105\ 110\ ^{\circ}$ С и измельчена в агатовой ступке до прохождения через сито № 008) [1,3].

Активность исследуемых добавок по поглощению извести выражена количеством мг СаО, поглощенной 1 г добавки за 30 суток времени. Для более полной характеристики активности этих добавок одновременно изучали максимальную величину степени набухания, наблюдаемую за время проведения этих опытов (30 суток), для чего приготовлены их пробы массой 2 г [1-4].

Для выяснения характера изменения степени набухания гидравлических добавок в зависимости от времени поглощения извести был использован метод поглощения, описанный в методике по исследованию кислых гидравлических добавок [1-3]. Опыты проводились в градуированных стеклянных

цилиндрах емкостью в 100 см<sup>3</sup> с притертыми пробками. Проведение опытов заключалось в следующем: предварительно в цилиндр помещалась взвешенная на аналитических весах навеска добавки в количестве 0,5 г, после чего навеска в цилиндре заливалась раствором гидрата окиси кальция; содержимое цилиндров подвергалось ручному интенсивному взбалтыванию в течение 1 мин, и затем, полученная суспензия оставлялась в покое до следующего дня, после чего производилось повторное взбалтывание.

Через каждые двое суток от начала опытов в цилиндрах отмечался объем осадка добавки, затем из цилиндров отбиралось пипеткой 50 см<sup>3</sup> раствора и титровалось раствором соляной кислоты в присутствии метилоранжа. После этого цилиндры доливались свежими растворами Ca(OH)<sub>2</sub> в количестве 50 см<sup>3</sup>, взбалтывались и опять оставлялись для отстаивания.



Количество поглощенной извести добавкой вычислялось по разности между первоначальной концентрацией залитого в цилиндр раствора Ca(OH)<sub>2</sub> и определенной через двое суток путем титрования раствором соляной кислоты. Для проведения исследований использовали раствор гидрата оксида кальция, содержащий 1,1 г в пересчете на CaO в 1 л.

По данным табл.2, отдельные добавки, более сильно набухающие, оказываются менее активными

по поглощению извести, что согласуется с ранее известными данными о расхождениях между гидравлической активности и поглощающей способности кислых гидравлических добавок. По показателям как гидравлической активности, так и степени набухания в растворе извести, исследованные добавки располагаются в следующем убывающем ряду: золошлак сухого удаления  $\rightarrow$  золошлак гидроудаления  $\rightarrow$  апобазальт-ортосланец.

Таблица 2.

#### Активность гидравлических добавок

Hamanananan amananan w	Наименование добавки						
Наименование определений	Золошлак сухого удаления	Золошлак гидроудаления	Апобазальт-ортосланец				
Активность по поглощению извести;мг.	242	106.54	41.97				
Набухание 2 г добавки;мл.	52	32	7				

Следовательно, характер и величина набухания гидравлических добавок в растворе гидрата окиси кальция должна зависеть от количества и скорости образования геля гидросиликата кальция, что свою очередь зависит от концентрации раствора Ca(OH)<sub>2</sub> и от степени активности гидравлических добавок, т. е. от содержания в них «активной» кремнекислоты.

Однако, поскольку для отдельных гидравлических добавок наблюдается различная степень набухания, независимая от их активности по поглощению извести, то, следовательно, на степень их набухания оказывают влияние и другие факторы, как, например, присутствующие в добавках отдельные минеральные примеси, связанные с условиями естественного и искусственного образования добавок.

При воздействии на золошлак сухого удаления гидрата оксида кальция, последний фактор, вероятно, оказывает такое же влияние на его степень набухания, как и свободный гидрат оксида алюминия на набухание аморфной кремнекислоты в растворе гидрата оксида кальция, т. е., очевидно, и в этом случае образуются гидроалюминаты кальция, обладающие весьма высокой степенью набухания.

Следовательно, в соответствии с этим, различная степень набухания гидравлических добавок должна оказывать и различное влияние на свойства пуццолановых цементов с их использованием. Действительно, из литературных источников, например, о водоустойчивости и сопротивлении воздействию коррозии пуццолановых портландцементов, известно, что в большинстве случаев большей водоустойчивостью и сопротивлением коррозии обладают пуццолановые цементы, приготовленные с добавкой сиштоффа. Например, отход нефелинового производства сиштоф, вследствие большого содержания в нем аморфного кремнезема с очень развитой удельной поверхностью, обладает высокой химической активностью, он поглощает 350-410 мг

СаО из известкового раствора и может использоваться как эффективная гидравлическая добавка при получении различных строительных материалов [5,6]. Этому способствует не только большая активность сиштофа по поглощению извести, но, несомненно, и то, что сиштоф, обладая большей степенью набухания, создает повышенную плотность цемента по сравнению с другими добавками и этим самым делает цемент (а также и цементный раствор) менее водопроницаемым. Это дает основание предполагать, что путем специального подбора гидравлических добавок или же путем соответствующего изменения степени их набухания можно значительно улучшить свойства пуццолановых цементов.

#### Выводы

На основе проведенных исследований сделаны следующие выводы:

- 1. Степень набухания гидравлических добавок определяется двумя основными факторами: количеством и скоростью образования геля гидросиликата кальция, а также, присутствием в добавках примесей гидроксида алюминия или его образующих солей (возможно, также и гидроксида железа). Преобладающее значение того или иного фактора определяется физико-химическими условиями образования этих добавок.
- 2. Набухание гидравлических добавок, независимо от их активности, протекает с образованием максимума, по достижении которого происходит уменьшение объема осадка добавки, связанного со старением и уплотнением образовавшегося геля гидросиликата кальция. Скорость достижения максимума набухания гидравлической добавки в растворе гидрата оксида кальция зависит от ее активности, а именно, чем активнее добавка, тем быстрее наблюдается снижение ее объема и наоборот.

#### Список литературы:

1. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973. - 268 с.

2. Ботвинкин О.К., Клюковский Г.И., Мануйлов Л.А. Лабораторный практикум. По общей технологии силикатов и техническому анализу строительных материалов. 1966. - 99 с.

№ 12 (78)

- 3. Отакузиев Т.А., Отакузиев Э.Т., Махмаёров И.Н. Боғловчи моддалар кимёвий технологиясига оид лаборатория ишлари. Ўкув-кўлланма. 2011.-113 с.
- 4. Кузнецова И.Н., Ращупкина М.А., Косач А.Ф., Гутарева Н.А. «Гидравлические Вяжущие Вещества». Учебное пособие. Омск: СибАДИ, 2012. 53с.
- 5. Матвеев В.А., Майоров Д.В., Захаров К.В. Об использовании аморфного кремнезема продукта кислотной переработки нефелина в производстве строительных и технических материалов // Материалы Второй международной научной конференции «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов». Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2005. С. 119-121.
- 6. Балбукова А.А., Захаров В.И., Князева А.И., Кондратенко Т.В., Майоров Д.В., Матвеев В.А. Исследование влияния условий кислотной переработки нефелина на структурно-поверхностные свойства образующихся кремнеземных продуктов // Журнал прикладной химии-. 2012.- Т. 85, № 11. С. 1729-1735.

### ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ ГАЗА РЕГЕНЕРАЦИИ НА УСТАНОВКАХ АМИНОВОЙ СЕРООЧИСТКИ

#### Панжиев Олимжон Холлиевич

заведующий кафедрой химической технологии КИЭИ, Республика Узбекистан, Кашкадарьинская область, г. Карши

#### Кенжаев Бахтиёр Норкуватович

заведующий отделом переработки газа и газохимии AO «O'ZLITINEFTGAZ», Республика Узбекистан, г. Ташкент

#### Завкиев Муродали Завки угли

Республика Узбекистан, Кашкадарьинская область, Касанский район

# INCREASING THE EFFICIENCY OF REGENERATION GAS CLEANING AT AMINE DESULFURIZATION UNITS

Olimjon Kh. Panjiyev

Head of the Department of chemical technology KEEI Uzbekistan, Kashkadarya region, Karshi town

Bakhtyor N. Kenjayev

Head of the Gas Processing and Gas Chemistry Department of O'ZLITINEFTGAZ JSC Uzbekistan, Tashkent city

Murodali Zavkiugli Zavkiyev

Uzbekistan, Kashkadarya region, Kasan district

#### **АННОТАЦИЯ**

В работе обсуждаются условия и критерии выбора оптимального абсорбента для очистки кислых газов. Рассмотрены различные методы аминовой очистки с применением моно- и диэтаноламина в качестве поглотителя сероводорода, меркаптанов и углекислого газа. Отмечается, что на эффективность очистки влияют химические реагенты, предотвращающие вспенивание поглотительного раствора и конструкционные особенности абсорбера. Предлагается использовать абсорбер колонного типа. Обсуждаются технико-экономическая целесообразность и факторы, влияющие на эффективность аминовой очистки кислотных газов.

### ABSTRACT

The paper discusses the conditions and criteria for choosing the optimal absorbent for the purification of acid gases. Various methods of amine purification using mono- and diethanolamine as an absorber of hydrogen sulfide, mercaptan sulfur, and carbon dioxide are considered. It is noted that the efficiency of cleaning is influenced by chemical reagents preventing foaming of the absorption solution and by the design features of the absorber. It is proposed to use a column-type absorber. The technical and economic feasibility and factors influencing the efficiency of the amine purification of acid gases are discussed.

**Ключевые слова:** коррозия, деградация, моделирование, ионообменные смолы, термостойкие соли, формиат, оксалат, ацетат, электродиализ.

**Keywords:** corrosion, degradation, modeling, ion exchange resins, heat-resistant salts, formate, oxalate, acetate, electrodialysis.

Основным процессом, происходящим на аминовой сероочистке, является абсорбция сероводорода, меркаптанов и диоксида углерода в колонном аппарате (абсорбере) снабженным массообменными устройствами. От типа примененных массообменных устройств и поглотителей зависят производительность сероочистной установки, качество очистки газа и селективность. Разработано и выпускается большое

количество различного типа поглотителей для конкретного процесса.

В процессе работы будут определятся: компонентный состав экспанзерных и кислых, сырых и очищенных газов, содержание кислых компонентов в регенерированном и насыщенном растворе в зависимости от расхода поглотителя и очищаемого газа, степень очистки в зависимости от

Библиографическое описание: Панжиев О.Х., Кенжаев Б.Н., Завкиев М.З. Повышение эффективности очистки газа регенерации на установках аминовой сероочистки // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2020. 12(78). URL: <a href="https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10975">https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10975</a>

концентрации поглотителя в растворе и от изменения времени контакта газ-раствор, удельный расход поглотителей, поглотительная способность, расход пара и режимные параметры процесса, а также содержание вещества образующейся в растворе в процессе абсорбции и десорбции.

Природные газы наряду с углеводородами могут содержать кислые газы -диоксид углерода (СО2), сероводород (H<sub>2</sub>S), меркаптаны (RSH) другие примеси, которые осложняют при определенных условиях транспортирование и использование газов. Для предотвращения возможного появления осложнений при переработке, транспортировке и использовании необходимо разработать мероприятий, направленных на достижение установленных нормами показателей по содержанию нежелательных компонентов в природном газе. С учетом этого, при выборе процессов очистки газов основным критерием выбора между технологиями и поглотителями рассматривается возможность достижения заданной глубины извлечения «нежелательных» компонентов и использования их для производства соответствующих товарных продуктов.

В промышленности применяют большое число методов и технологии, которые различаются по средствам очистки (поглотитель), степенью извлечения кислых компонентов и объемами перерабатываемого сырья.

Шуртанское НГДУ предназначено для переработки малосернистых природных газов (с содержанием сероводорода 0,08 %) с целью получения товарного газа отвечающим требованиям O'zDSt 948, а также СУГ, стабильный конденсат и элементарную серу. В настоящее время содержание сероводорода в сырьевом природном газе составляет 0,12 - 0,14 %. Процесс извлечения кислых газов осуществляются адсорбционным способом на основе цеолитов. При нормальных режимах работы установки адсорбционной цеолитовой очистки малосернистых природных газов образуются газы регенерации насыщенными кислыми компонентами (H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub>), которые направляются на аминовые сероочистные установки АСО-1,2. Установки АСО-1,2 предназначены для очистки газа регенерации от кислых компонентов (H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub>) диэтаноламиновым абсорбентом. Продукцией АСО-2 является очищенный от кислых компонентов газ регенерации, который направляется в магистральный газопровод. В качестве поглотительного раствора в процессе очистки используется 20-25 % -ный водный раствор ДЭА. В процессе очистки газов регенерации выделяются концентрированный кислый газ, которые направляются на установки получения элементарной серы работающий способом прямого окисления в условиях изменяющейся нагрузки по сероводороду.

Процесс очистки газов регенерации на ACO-2 при применении в качестве аминового абсорбента диэтаноламина характеризовался с недостатками, как высокий степень коррозионной активности, высокий расход растворителя, относительно большие потери растворителя, высокие энергозатраты на его регенерацию и связанные со свойствами ДЭА.

Целью исследования является изучение процесса очистки газа от кислых компонентов с использованием методов аминовой очистки, а также факторов, влияющих на ее эффективность, ухудшение которых может привести к эксплуатационным проблемам, требующих незамедлительного решения.

#### Химизм взаимодействия

Взаимодействие  $H_2S$  и  $CO_2c$  аминами происходит в соответствии с типом амина. От наличия заместителя у атома азота зависит реакционная способность амина

МДЭА (третичный амин) по сравнению с МЭА и ДЭА более селективен в отношении удаления сероводорода, что характеризуется обычно количеством неабсорбированного диоксида углерода.

Различие в скоростях реакции аминов с H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub> приводит к тому, что при поглощении H<sub>2</sub>S аминами сопротивление массопередачи сосредоточено в газовой фазе, а при поглощении СО2 - в жидкой. Разница в скоростях реакций МДЭА с H<sub>2</sub>S (мгновенная реакция) и с СО2 (медленная реакция) гораздо значительнее, чем у вторичных аминов. Этот эффект быстрой реакции с сероводородом и медленной с СО2 используется для селективного извлечения сероводорода из смесей его с СО2 метилдиэтаноламином. При этом абсорбер должен иметь такие размеры, чтобы обеспечить время пребывания в нем газа, достаточное для поглощения практически всего сероводорода, но недостаточное для извлечения существенного количества двуокиси углерода. Селективность процесса по сероводороду возрастает с уменьшением времени контакта газ - жидкость.

#### Применение ДЭА и МДЭА

ДЭА используется для неселективного удаления кислых компонентов. Процесс очистки газов раствором 20-30 % го ДЭА обеспечивает необходимую очистку газа от  $H_2S$  и  $CO_2$ , однако недостатком ДЭА являются повышенные тепловые затраты на регенерацию абсорбента и уменьшение количества  $CO_2$  в товарном газе.

МДЭА обеспечивает возможность селективного извлечения  $H_2S$  в присутствии  $CO_2$ , следовательно, увеличение доли  $H_2S$  в кислом газе. Преимущества МДЭА, как селективного поглотителя, особенно проявляются при очистке малосернистых газов, в которых отношение  $H_2S$  к  $CO_2$  меньше 1. Недостатком селективной технологии является увеличение балластного  $CO_2$  в транспортируемом товарном газе.

Комбинированный поглотитель сочетает положительные свойства ДЭА и МДЭА, но создает трудности в поддержании определенного соотношения аминов.

#### Достоинства МДЭА относительно ДЭА:

- более высокая термическая стабильность и меньшая коррозионная активность раствора по сравнению с ДЭА;
- меньшая теплота реакции с  $H_2S$  и  $CO_2$ , что позволяет снизить количество теплоты на регенерацию абсорбента;



- не образует нерегенерируемых амидов при взаимодействии с карбоновыми кислотами, ингибиторами коррозии, следовательно, не происходит потерь амина, не образуются твердые осадки на внутренних поверхностях теплообменников;
- низкое давление насыщенных паров, что уменьшает потери амина за счет летучести;
- необходимый расход МЭА и ДЭА намного выше чем для МДЭА.

# Влияние смешения поглотителей, параметров процесса и массообменных устройств на абсорбционный процесс

МДЭА обладает большей активностью поглощения по отношению к сероводороду. Медленная скорость реакции МДЭА с  ${\rm CO_2}$ может также быть преодолена до существенной степени, добавляя один или два, более химически активных первичных или вторичных аминов, чтобы образовать смесь аминов в воде.

Кроме того медленная скорость реакции МДЭА с  $\mathrm{CO}_2$ может преодолеваться надлежащими параметрами, конструкцией, видом тарелок (насадки) в абсорбере, чтобы обеспечить соответствующее время пребывания жидкости (контакта). Чтобы эффективно использовать МДЭА для удаления основного количества  $\mathrm{CO}_2$ , время пребывания в жидкой фазе должно быть достаточно большим для протекания реакции с  $\mathrm{CO}_2$ . При более низких давлениях добавление более реактивного амина усиливает способность раствора к удалению  $\mathrm{CO}_2$ .

Таким образом, в областях, где МДЭА не может обеспечить требования к товарному газу, использование смесей амина может улучшить работу установки.

#### Технологический процесс аминовой очистки

Процесс абсорбции проводится в аппарате колонного типа – абсорбере рисунок 1.

Реакции химического взаимодействия протекают в жидкой фазе на контактных поверхностях насадок (тарелок) абсорбера при противоточном непрерывном контакте потоков сырья: природного газа — снизу вверх и аминового раствора — сверху вниз

В процессе контактирования фаз осуществляется хемосорбция  $H_2S$  и  $CO_2$  жидким поглотителем с образованием химических соединений.

Насыщенный кислыми компонентами аминовый раствор регенерируется в колонне отпарки амина — десорбере, где происходит разложение химических соединений до амина и газов при поглощении тепла (эндотермическая реакция). Процесс десорбции протекает за счет снижения давления и повышения температуры. С целью обеспечения устойчивого режима работы в систему вводится антивспениватель. Для удаления загрязняющих веществ предусматривается фильтрация части регенерированного аминового раствора через активированный уголь.



Рисунок 1. Абсорбер колонного типа.

#### Факторы, влияющие на эффективность аминовой очистки

Надежность работы установки сероочистки газа растворами аминов снижается при следующих условиях:

- деструкция аминов из-за побочных реакций и термического разложения;
  - коррозия оборудования и продуктопроводов;
  - осмоление;
  - вспенивание в системе очистки (осушки) газа;
- осаждение твердых примесей на поверхности труб и оборудования.

Наличие в системе интенсивного пенообразования приводит к увеличению потерь абсорбента и ухудшению качества товарного газа. Внешним признаком пенообразования является резкое увеличение перепада давления в колонне.

Скорость коррозии зависит от многих переменных величин. Коррозионная активность применяемых аминов снижается в следующем порядке: МЭА, ДЭА, МДЭА.

На скорость коррозии также влияют относительные количества  $CO_2$  и  $H_2S$  в кислом газе. В целом  $CO_2$  более коррозионно, чем  $H_2S$ . Однако определяющим параметром в этом случае является не абсолютная концентрация  $H_2S$  и  $CO_2$  в кислом газе, а соотношение их концентраций, так как именно оно определяет состав горячего аминового раствора. Кроме того, на коррозию влияют как физические, так и химические параметры, а также от марки стали, из которой изготовлено оборудование.

Скорость коррозии возрастает с повышением температуры и концентрации  $CO_2$  в растворе, поэтому при повышении их содержания следует в растворе необходимо увеличить количество раствора, подаваемого на фильтрацию.

При отсутствии эрозии сульфид железа на поверхности металла создает защитную пленку. Учитывая это, наибольшее насыщение раствора допускается при очистке газов с меньшим содержанием  ${\rm CO_2}$  и большим содержанием  ${\rm H_2S}$ .

#### Очистка рабочих аминов

Одним из основных недостатков технологии аминовой очистки является разложение аминного растворителя из-за высокой температуры регенерации и присутствия кислорода. Кроме того, катион алканоламмония взаимодействует с анионами органических (продукты деградации амина) и неорганических кислот, образуя термостойкие соли (ТСС). ТСС стабильны и не разлагаются в условиях типичных для регенерации растворителя. Накопление ТСС в абсорбционной системе приводит к таким эксплуатационным проблемам, как снижение абсорбирующей способности СО2 и изменение его физико-химических свойств, увеличение коррозионной активности и, как следствие, засорение и эрозия оборудования. ТСС может быть удален из аминного растворителя с помощью дистилляции (ионного обмена)или электродиализ (ЕD). Однако оба подхода позволяют удалить заряженные частицы, включая компоненты ТСС, и для удаления нейтральных продуктов разложения может потребоваться дополнительная обработка, такая как песчаный фильтр и активированный уголь.

TCC образуются из-за присутствия некоторых других кислотных компонентов в технологическом

газе и жидкостях, что приводит к необратимой реакции с амином с образованием ТСС. Эти загрязнители включают хлорид, сульфат, формиат, ацетат, оксалат, тиоцинат и тиосульфат. Образовавшиеся соли имеют относительно прочную химическую связь, которые приводит к постепенному накоплению ТСС в контуре циркуляции амина, и при превышении допустимых пределов ТСС возникает ряд проблем при эксплуатации и техническом обслуживании.

#### Моделирование процесса аминовой сероочистки

После изучения процесс аминовой сероочистки и учитывая проблемы эксплуатации установок разработан моделирования процесса для оптимального варианта раствора. Расчеты проводились с целью определения оптимального фракционного состава аминового раствора, содержащего метилдиэтаноламин (МДЭА) и диэтаноламин (ДЭА).

В расчетах применялись различные соотношения МДЭА и ДЭА, при которых достигаются нормативнокачественные характеристики природного газа.

При моделировании процесса сероочистки с использованием аминов в различных комбинациях и относительно низких входных давлениях по отношению к проектным, с учетом требования стандарта O'zDst 948 видны результаты расчета.

В таблице 1 представлены основные аналитические показатели моделирования. Результаты, показывающие зависимость массового расхода растворов амина для достижения нормативных значений по содержанию кислых компонентов от соотношения аминовых реагентов в конечном растворе, а также экономические аспекты реализации каждого рассматриваемого варианта приведены в рисунках 2,3.

 Таблица 1.

 Сравнительные основные показатели моделирования

	Pacx.	Pacx.	на, расх.,	Тепловая энергия		Очищенный- газ		Кислый газ		
Аминовые растворы	газа, 1·10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /h	амина, m³/h		Gcal/1·10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup>	Gcal/h	H <sub>2</sub> S mg/m <sup>3</sup>	CO <sub>2</sub> ,	H <sub>2</sub> S,	CO <sub>2</sub> ,	Pacx. к.г. m³/h
<b>20</b> % ДЭА+80 % Н <sub>2</sub> О	150	190	1,26	0,146	21,847	2,75	0,24	24,544	67,291	5549,00
<b>15</b> % ДЭА+ <b>15</b> % МДЭА ( <b>30</b> % амин +70 % Н <sub>2</sub> О)	150	170	1,13	0,138	20,709	2,69	0,20	24,482	67,284	5557,79
<b>12</b> % (60 %) ДЭА+ <b>8</b> % (40 %)МДЭА ( <b>20</b> % амин +80 % H <sub>2</sub> O)	120	160	1,33	0,168	20,205	2,56	0,03	24,54	67,22	4442,00
<b>20</b> % МДЭА+80 % H <sub>2</sub> O	150	155	1,03	0,128	19,299	3,6	1,06	32,670	58,876	4174,60
<b>35</b> % МДЭА+65 % Н <sub>2</sub> О	150	140	0,93	0,125	18,705	4,77	0,896	34,855	56,793	3907,78
<b>30</b> % МДЭА+70 % H <sub>2</sub> O	120	115	0,958	0,149	17,924	2,14	0,85	32,10	59,51	3396,00
<b>30</b> % МДЭА+70 % H <sub>2</sub> O	80	75	0,937	0,207	16,604	2,20	0,83	31,90	59,70	2280,00
<b>15-20</b> % (ДЭА+МДЭА)+85-80 % Н <sub>2</sub> О (фактические)	121	230-260	1,8 – 2,7	0,163	24,3 (19,72)	4,6-6,9	0,23- 0,30	-	-	-

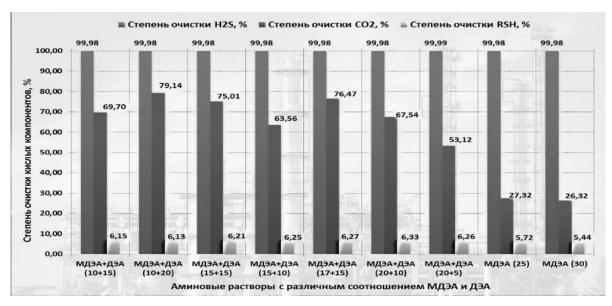


Рисунок 2. Степень очистки газа от кислых компонентов

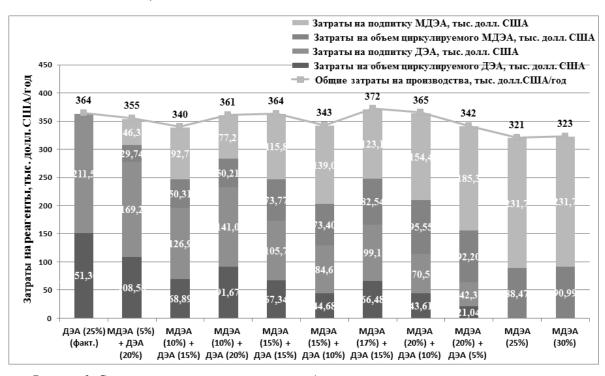


Рисунок 3. Сравнение эксплуатационных расходов на растворы с разными соотношениями аминовых реагентов

Отсюда видим, что 20~% ДЭА потребляет по отношению 35~% МДЭА больше тепловой энергии на 17-20~%.

При использовании 35 % МДЭА количества  $CO_2$  в товарном газе увеличивается по отношению 20 % ДЭА, уменьшается количество кислого газа, при этом увеличивается объем  $H_2S$ . Количество кислого газа при 30 % МДЭА по отношению 35 % МДЭА меньше.

Удельный расход амина при 35 % МДЭА на 30 % меньше чем 20 % ДЭА, а также более 2 раза меньше чем фактический удельный расход установки.

Отсюда следует, что удельный расход аминового раствора ( $1/м^3$ ) по отношению к объему газа регенерации:

- существующий рабочий аминовый раствор 15-20 % ный (ДЭА+МДЭА) расходуются в 2 раза больше, чем 35 % ный МДЭА;
- 20 % ный ДЭА (процесс моделирования) расходуются на 30 % больше, чем 35 % ный МДЭА.

Степень очистки газа (рисунок 2):

- от H2S во всех аминовых растворах одинаковые, которые составляют 99,98 %;
- аминовые растворы очищают от RSH в малом количестве;



• при 30 % МДЭА очищает от CO2 на 26,32 %, это значить, что 74 % CO2 переходит в товарный газ.

На диаграмме рисунка 3 по определению массового расхода аминовых растворов с различными соотношениями при очистке газа, также видим, что расход 30 % МДЭА меньше, чем 25 % ДЭА и по отношению 15 % ДЭА+15 % МДЭА.

Результаты расчетов показали что, для определенных растворов амина существуют свои диапазоны применения, в котором проявляются их технологические и качественные показатели.

На основе полученных данных моделирования и свойств ДЭА, МДЭА и комбинированных поглотителей (ДЭА + МДЭА),а также с экономической точки зрения наиболее целесообразно использовать для процесса сероочистки газа регенерации 30- 35 % ный МДЭА, так как:

- коррозионная активность у МДЭА низкая по отношению МЭА и ДЭА;
- относительное увеличение  $H_2S$  в растворе понижает нагрузку на фильтры, из-за уменьшения количества механических примесей, продуктов деградации, коррозии и т.д.;

- объем товарного газа увеличивается по отношению к 20 % -ному ДЭА;
- уменьшается количество кислого газа, при этом увеличивается  $H_2S$ ;
- уменьшается потребление электрической энергии за счет понижения удельного расхода амина и тепловой энергии в пределах 20-30 %;
  - потери МДЭА ниже относительно ДЭА;
- удельный расход амина на регенерацию при 35 % МДЭА уменьшается по отношению 20 % ДЭА, в два раза по отношению существующего раствора;
- из-за уменьшения потери, затраты на закупку МДЭА относительно низкие.

Идеального поглотителя, максимально удовлетворяющего всем требованиям, не существует, а используемые на практике - не всегда отвечают им.

Выбор значений концентраций того или иного амина зависит от содержания сернистых соединений. Отклонения от этих значений недопустимо, так как эти изменения отрицательно влияют на параметры эксплуатации установки, на дополнительные расходы, качества продукции и другие.

- 1. Бекиров Т.М. Первичная переработка природных газов. М.: Химия, 1987г.
- 2. Антонов В.Г., Корнеев А.Е., Соловьев С.А. и др. Механизм коррозии углеродистой стали в смешанном абсорбенте МДЭА/ДЭА // Газовая промышленность. 2000 -№ 10 С. 58-60.
- 3. Кеннард М.Л., Мейсен А. Борьба с потерями диэтаноламина // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. 1980.
- 4. Стрючков В.М., Афанасьев А.И., Шкляр Р.Л. Интенсификация процессов очистки природного газа от кислых компонентов // Подготовка и переработка газа и газового конденсата: обз. информация М.: ВНИИЭгазпром. 1984.
- 5. Коротаев Ю.П. и др. Подготовка газа к транспорту М.: «Недра» 1973.
- 6. Гриценко А.И., Бекиров Т.М., Стрючков В.М., Акопова Г.С. Опыт эксплуатации установок очистки газа от кислых компонентов на Оренбургском и Мубарекском ГПЗ. -М.: ВНИИЭгазпрром,- 1979.
- 7. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.:Мир, 1979.
- 8. Айвазов Б.В. Практическое Руководство по хроматографии. Высшая школа.- М.: Мир, 1987.
- 9. Алцыбкева А.И., Левин С.З.: Под ред. проф. Антропова Л.И. Ингибиторы коррозии металлов (справочник).- М.: Химия, 1968.
- 10. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов.- М.: Гостоптехиздат, 1962.
- 11. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. -М: Химия, 1975.
- 12. Химия нефти и газа: Учебное пособие для вузов / А.И. Богомолов, А.А. Гайле, В.В. Громова и др. / Под ред. В.А. Проскурякова, А.Е. Драбкина 2-е изд., перераб.- М.: Химия, 1989.
- 13. Шароварников А.Ф., Цап В.М., Корольченко А.Д., Иванов А.В. Исследование структурной устойчивости пен // Коллоид, журн. 1981.
- 14. Шароварников А.Ф., Цап В.Н., Корольченко А.Я. Распределение жидкости в каналах пен.- Коллоид, журн.- 1983.
- 15. Шкляр P.jl, Хейнман Б.И. Интенсификация гидродинамического режима при абсорбции газов водными растворами этаноламинов. Газовая промышленность. 1972.
- 16. Blanc C., Elque J. and Lallemand F. MDEA Processing, 1981.
- 17. Sigmund P.W., et. al. HS process removes H<sub>2</sub>S selectively. Hydrocarbon Processing, 1981.
- 18. Kohl A.L., Riesenfeld F.C. Gas Purification, 4th Ed. -Houston: Gulf Publishing. -1985.
- 19. Manegold E. Scaum. Heidelberg: Strassenban, Chemic and Technic, 1953.
- 20. Thompson D'Arcy W. On Growht and Form. Cambridge: Univ. Press, 1961.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОБРАЗЦАХ МЁДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

#### Ибрагимов Алиджан Аминович

д-р хим. наук, профессор кафедры химии Ферганского государственного университета, Республика Узбекистан, г. Фергана E-mail: alijon.ibragimov.48@mail.ru

#### Холматова Мархабо Ахмадалиевна

преподаватель кафедры химии Ферганского государственного университета, Республика Узбекистан, г. Фергана E-mail: marhabo.87@ mail.ru

#### Назаров Отабек Мамадалиевич

доктор философии по химическим наукам(PhD), ст. преподаватель кафедры химии Ферганского государственного университета, Республика Узбекистан, г. Фергана E-mail: fulluren777@mail.ru

# DETERMINATION OF THE CONTENT OF CHEMICAL ELEMENTS IN HONEY SAMPLES USING NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

#### Alijan Ibragimov

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

#### Marhabo Xolmatova

Lecturer, Department of chemistry, Fergana State University, Uzbekistan, Fergana

#### Otabek Nazarov

PhD, the senior lecturer, Department of chemistry, Fergana State University, Uzbekistan, Fergana

#### **АННОТАШИЯ**

Методом нейтронно-активационного анализа определен элементный состав и количественное содержание 25 макро- и микроэлементов в образцах мёда из разных регионов Узбекистана и Кыргызстана.

#### ABSTRACT

The method of neutron activation analysis determined the elemental composition and quantitative content of 25 macroand microelements in honey samples from different regions of Uzbekistan and Kyrgyzstan.

**Ключевые слова:** макро- и микроэлементы, мёд, нейтронно-активационный анализ. **Keywords:** macro- and microelements, honey, neutron activation analysis.

Мёд — это пищевой продукт, который производят и трансформируют медоносные пчелы (Apis mellifera) из нектара цветов. Вид Apis mellifera относится к семейству Apidae. Медоносные пчёлы разводят для получения различных продуктов пчеловодства: воска, мёда, яда, прополиса, перги и других. Мёд являясь здоровым и легкоусвояемым натуральным продуктом, полон углеводами, витаминами, минералами, аминокислотами, белками и ферментами [1, 2]. Также в составе мёда обнаружены различные летучие компоненты, фенольные соедине-

Библиографическое описание: Ибрагимов А.А., Холматова М.А., Назаров О.М. Определение содержания химических элементов в образцах мёда с использованием нейтронно-активационного анализа // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2020. 12(78). URL: <a href="https:///vniversum.com/ru/nature/archive/item/11003">https://vniversum.com/ru/nature/archive/item/11003</a>

ния и флавоноиды [1]. Виды мёда имеют разнообразную окраску и цвет, от почти бесцветного до темно-коричневого, а его вкус варьирует от восхитительно мягкого до отчётливого жирного, поскольку как вкус, так и цвет формируются под влиянием типа нектара, собранного пчёлами из различных цветов. Обычно светлый цвет указывает на более мягкий вкус, в то время как тёмный мёд имеет более крепкий вкус и содержит больше минералов. Качественный мёд редко состоит на 100 % из одного цветочного нектара, но являются смесью с преобладанием одного типа цветов. Минеральный состав меда во многом зависит от его ботанического происхождения, а также от климатических условий и географического региона, где он был произведен. Мёд уменьшает сердечно-сосудистые факторы риска, а также является мощным ингибитором Helicobacter pylori. Эта спиралевидная грамотрицательная бактерия, которая инфицирует различные области желудка и двенадцатиперстной кишки [3]. Более того, мёд проявляет антимутагенную активность против рака мочевого пузыря и карциномы молочной железы [1]. Исследования также указывают на то, что уникальный состав мёда в дополнение к естественному питательному подсластителю делает его полезным в качестве антимикробного агента и антиоксиданта. Мёд также уменьшает воспаление кожи, отеки и экссудацию, а также способствует заживлению ран, уменьшает размер рубца и стимулирует регенрацию тканей [1]. В зависимости от распространения растительности состав мёда значительно варьирует от региона к региону. Мед поступает из самых разных географических районов и может иметь различные химические и органолептические свойства. Поэтому очень важно иметь методы для характеристики различных сортов меда. Целью данной работы является изучение макро- и микроэлементного состава различных образцов мёда с различных регионов Республик Узбекистана и Кыргызстана.

Материалы и методы исследования. Образцы представляли наиболее распространенные виды меда, которые легко доступны для потребителей в Узбекистане. Проанализированные образцы были классифицированы в соответствии с их географической распространенностью. Образцы пронумерованы в следующим порядке: 1-образц - мёд горный (Узбекистан, Наманганская область); 2-образец мёд лесной (Кыргызстан, Узгенский район Ошской области); 3-образц - мёд псоралейный (Узбекистан, Джизакская область); 4-образц - мёд с верблюжьей колючки (янтак – узб., Alhagi – лат. – род пустынных растений семейства бобовых; Узбекистан, Сырдарьинская область); 5-образц - мёд хлопковый (Узбекистан, Джизакская область); 6-образец мёд цветочный (Узбекистан, Алтарыкский район Ферганской области).

Количественное определение макро- и микроэлементов в образцах мёда осуществляли с использованием инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) в аналитической лаборатории института ядерной физики Академии Наук Республики Узбекистан(ИЯФ АН РУз). В качестве источника нейтронов использовали ядерный реактор ВВР-СМ ИЯФ АН РУз. Поток нейтронов в каналах облучения составляет  $5 \times 10^{13}$  нейтрон/см² сек. Временные режимы облучения  $t_{\text{обл}}$  и «остывания»  $t_{\text{охл}}$  выбирали в зависимости от группы радионуклидов.

- короткоживущие радионуклиды: tобл-15 с, tохл-10 мин; период полураспада ( $T\frac{1}{2}$ ) от нескольких минут до нескольких часов;
- среднеживущие: tобл-15 ч, tохл-10 сут;  $T\frac{1}{2}$  от несколько дней до несколько недель;
- долгоживущие: toбл-15 ч, toхл-30 сут,  $T\frac{1}{2}$  от нескольких недель до нескольких месяцев.

Для регистрации наведенной активности использовали детектор из германия высокой чистоты (V=120 см³) с разрешением 1,8 КэВ по гамма-линии Со-60 и гамма-спектрометр с компьютерным программным обеспечением. Обработку данных проводили по программе GENIE-2000. Максимальная погрешность активационного метода определения элементов не превышала 15%, что вполне отвечает требованиям исследований биологических образцов. Проведенные исследования позволили определить 25 химических элементов.

Определен также pH образцов мёда: 1-образец - pH=5.2; 2-образец - pH=4.8; 3-образец - pH=5.5; 4-образец- pH=4.5; 5-образец- pH=4.7; 6-образец- pH=4.2.

Результаты и обсуждение. Количественные данные по содержанию элементов в проанализированных образцах мёда приведены в таблице 1. Во всех 6 образцах были получены данные по 25 элементам. Обнаруженные элементы относятся ко всем восьми группам периодический системы элементов. Из них Na, K, Mg, Ca, Sr и Ва относятся к s семейству; Al, Ga, Si, Ge, P, Sb, Cl, F, J, Se к *p*-семейству; Cu, Au, Zn, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni k d-семейству периодической системы элементов. Среди элементов I группы обнаружены Na, K, Cu u Ag. Из них K и Na являются макроэлементами, диапазон содержания этих элементов в 1 г образца мёда составляет соответственно 325 - 364 мкг и 81.8 - 96.4 мкг. По литературным данным концентрация К варьирует от 350 до 7030 мкг[2,4,5], а концентрация Na от 16.17 до 261.43 мкг на 1 г мёда[2,6]. Уровень содержания Си в мёде находится в диапазоне 0.23 - 2.41 мкг на 1г мёда[2,7-9]. В наших опытах содержание Си составило 3,05 – 4,44 мкг на 1 г мёда. Содержание Ag coставляет 0.25 - 0.33 мкг на 1 г мёда. Элементы II группы наиболее широко представлены в исследованных образцах мёда. Содержание Мд и Са, относящихся к макроэлементам, равно соответственно 66.8 - 93.6 мкг и 174 - 217 мкг на 1 г мёда. По литературным данным концентрация Mg и Ca составляет соответственно 19.7-65.8[2,4] и 8.04-254 мкг на 1г мёда [4,9]. Содержание Zn варьирует в пределах 7,45 – 8,80 мкг на 1г мёда. Согласно литературе концентрация Zn составляет 0.55 - 6.27 мкг на 1 г мёда[4]. Щелочно-земельные металлы Sr и Ba в указанных образцах мёда имеют соответственно следующие концентрации 0.29 - 0.51 мкг и 0.79 - 0.94 мкг

на 1 г. По данным литературы содержание Sr составляет 0.03 - 1.45 мкг[10], а Ва 0 - 0.900 мкг [11] на 1 г мёда. Из элементов III группы обнаружены Al и Ga. Концентрация А1 лежит в пределах 21.3 - 28.3 мкг, а Ga имеет очень низкие концентрации от 0.016 -0.028 мкг на 1г мёда. По литературным источникам концентрация А1 лежит в пределах 0 - 46.7 мкг на 1г мёда[11]. Элементы IV группы представлены Si и Ge. Концентрация Si составляет 4.68 - 5.25 мкг, а концентрация Ge имеет самую низкую концентрацию из всех обнаруженных 25 элементов от 0.009 до 0.17 мкг на 1 г мёда. Р,V и Sb относятся к V группе. Фосфор относится к макроэлементам, содержание его варьирует от 223 до 275 мкг на 1г мёда. По литературным данным содержание фосфора варьирует в пределах 35.7 – 696 мкг на 1 г мёда[2,12]. Содержание Sb и V составляет соответственно 1.25 - 1.65 мкг и 0.04 - 0.06 мкг на 1 г мёда. Se и Cr представляют элементы VI группы. Содержание Cr в анализируемых образцах варьирует от 0.84 до 0.94 мкг на 1 г. Концентрация Сг в сортах мёда составляет 0.002-6.7 мкг на 1г мёда [12,13]. Концентрация Se

составляет от 0.16 до 0.28 мкг на 1 г. В турецких образцах мёда содержание селена варьирует в диапазоне 0.038-0.159 мкг на 1 г мёда[4,7]. Галогены F, Cl, I и Мп представляют элементы VII группы. Содержание F, Cl и I соответственно составляет 103 - 133 мкг, 169.5 - 185.3 мкг и 3.04 - 3.65 мкг на 1 г. По литературным данным содержание хлора составляет 59 - 460 мкг [11]. В Египетских образцах содержание фтора составляет 4.8-12.5, йода 0.62-0.87 мкг на 1 г мёда (сухой вес) [14]. Концентрация марганца варьирует в пределах 3.25-4.21 мкг на 1 г мёда. Концентрация Мп сопоставима с концентрациями приведёнными в литературе, которая равна 0.125-16.72 мкг на 1 г мёда [11, 15]. Из элементов VIII группы обнаружены Fe, Co и Ni. Содержание Fe составляет 6.64-9.05 мкг на 1г мёда. Наблюдаемые концентрации Fe составляют 1.265-10.2 мкг на 1г мёда [7, 8]. Содержание Ni и Co в анализированных образцах составило 0.26-0.42 мкг и 0.15-0.34 мкг на 1 г мёда. Согласно литературным данным концентрации Ni и Co соответственно составляет 0.010-1.7[11] и 0.0048-0.062 мкг на 1 г мёда [5].

Таблица 1. Содержание макро-и микроэлементов в образцах мёда натурального, мкг/г.

Элемент	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №3	Образец №3	Образец №3
Mg	90.2	74.3	93.6	72.4	66.8	82.5
Cl	169.5	185.3	171.4	183.5	172.2	176.4
Mn	3.93	4.21	3.25	3.50	3.41	3.34
Na	96.4	82.9	90.3	84.5	81.8	88.3
K	361	364	325	360	364	333
Cu	4,44	4,36	3,96	3,48	3,92	3,05
Ca	194	205	217	202	188	174
Fe	8.42	8.20	9.05	7.25	8.50	6.64
Zn	8,60	8,80	7,95	7,86	8,24	7,45
F	133	124	114	131	103	122
P	267	249	254	231	275	223
Co	0.23	0.18	0.21	0.34	0.15	0.18
Al	23.2	25.4	21.3	23.8	24.7	28.5
Ba	0.82	0.91	0.88	0.94	0.85	0.79
V	0.05	0.04	0.05	0.06	0.04	0.05
Ni	0.41	0.37	0.39	0.26	0.39	0.42
Cr	0.94	0.91	0.88	0.84	0.90	0.93
Sb	1.33	1.35	1.25	1.31	1.65	1.42
Sr	0.36	0.34	0.51	0.29	0.42	0.33
I	3.04	3.65	3.32	3.39	3.65	3.26
Se	0.25	0.28	0.21	0.16	0.21	0.25
Si	5.03	4.95	5.02	5.01	5.25	4.68
Ga	0.023	0.026	0.016	0.019	0.025	0.028
Ge	0.011	0.009	0.014	0.012	0.015	0.17
Ag	0.31	0.32	0.29	0.33	0.28	0.30



В составе образцов мёда из макроэлементов определено содержание калия, кальция, магния, натрия, фосфора и хлора, отсутствует только сера. Из эссенциальных или жизненно необходимых микроэлементов определены содержания железа, йода, меди, цинка, кобальта, хрома, никеля, ванадия, селена, марганца, фтора, кремния. Среди них отсутствует молибден, мышьяк, литий, бор и бром. Токсичные элементы ртуть, кадмий, свинец и таллий отсутствуют, а концентрация алюминия находится в пределах допустимого. В целом содержание элементов в составе изученных медов соответствует литературным данным. По содержанию элементы можно отнести к следующим группам: 1) от 100 мкг и выше – K, P, Ca, Cl; F; 2) от 1 мкг до 100 мкг – Na, Mg, Al, Fe, Si, Mn, I, Sb [14]. 3) ниже 1 мкг – Cr, Ba, Ni, Sr, Se, Ag, Co, V, Ga, Ge. Определены pH образцов мёда, которые находятся в пределах от 4.2-5.5.

Выводы: Согласно полученным результатам, узбекские и киргизские сорта мёда являются ценным пищевым продуктом, не только снабжающим организм значительным количеством энергии и витаминами, но также необходимым количеством макро- и микроэлементов таких, как Mg, K, Ca, Zn, Си, Fe и Mn. Относительно большее содержание селена по сравнению с турецкими образцами повышает пищевую ценность узбекского мёда, так как есть данные, что селен связывает свободные радикалы.С учётом дефицита йода в природных объектах Республики можно рекомендовать мёд как средство прфилактики эндокринных заболеваний, поскольку местные сорта содержат относительно большее количество йода по сравнению с другими регионами Токсичные элементы в образцах мёда не обнаружены.

- 1. Alvarez-Suarez J.M, Tulipani S, Romandini S, Bertoli E, Battino M. Contribution of honey innutrition and human health: a review// Mediterranean Journal of Nutrition and Metabolism.—2010.—Vol. 3.—P. 15—23.
- 2. Fernàndez-Torres R,Pérez-Bernal J.L,Bello-López M.Á, Callejón-Mochón M, Jiménez-Sánchez J.C,Guiraúm-Pérez A. Mineral content and botanical origin of Spanish honeys//Talanta.–2005.–Vol.65.–P.686–691.
- 3. Marshall B.J.Unidentified curved bacilli on gastric epithelium in active chronic gastritis(англ.)//The Lancet: journal.Elsevier.—1983.—Vol.1.—№8336.—P.1273—1275.
- 4. Silici S., Uluozlu O.D., Tuzen M., Soylak M. Assessment of trace element levels in rhododendron honeys of Black sea Region, Turkey. // Journal of Hazardous Materials. 2008. Vol. 156. P. 612–618.
- 5. Golob T., Dobersek U., Kump P, Nečemer M. Determination of trace elements and minor elements in Slovenian honey by total reflection X-ray fluorescence spectroscopy// Food Chemistry. –2005. –Vol.91. –P.593–600.
- 6. Silva L.R., Videira R., Monteiro A.P., Valenta O.P., Andrade P.B. Honey from Luso region (Portugal): physicochemical characteristics and mineral contents. //Microchemical Journal. 2009. Vol. 93. P. 73 77.
- 7. Tuzen M, Silici S, Mendil D, Soylak M. Trace element levels in honeys from different regions of Turkey.//Food Chemistry.-2007.-Vol.103.-P.325-330.
- 8. Buldini P.L., Cavalli S., Mevoli A., Sharma J.L. Ion chromatographic and voltametric determination of heavy and transition metals in honey. //Food Chemistry. 2001. Vol. 73. P. 487–495.
- 9. Pisani A, Protano G, Riccobono F.Minor and trace elements in different honey types produced in Siena County (Italy).//Food Chemistry.-2008.-Vol.107.-P.1553-1560.
- 10. Hernandez O.M., Fraga J.M.G., Jimenez A.I., Jimenez F., Arias J.J. Characterization of honey from the Canary Islands: determination of the mineral content by atomic absorption spectrophotometry.//Food Chemistry.-2005.-Vol. 93.-P. 449-458.
- 11. Chudzinska M, Baralkiewicz D. Estimation of honey authenticity by multielements characteristics using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) combined with chemometrics.//Food and Chemical Toxicology.—2010.—Vol.48.—P.284—290.
- 12. Grembecka M., Szefer P. Evaluation of honeys and bee products quality based on their mineral composition using multivariate techniques.//Environ Monit Assess.−2013.−Vol.185.−№ 5.−P.4033–4047
- 13. Aghamirlou M.H, Khadem M., Rahmani A., Sadeghian M, Mahvi A.H, Akbarzadeh A., Nazmara Sh. Heavy metals determination in honey samples using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry.//Journal of Environmental Health Science and Engineering.−2015.−Vol.13.−№ 1.−P. 1-8.
- 14. Rashed M.N., Soltan M.E..Major and trace elements in different types of Egyptian mono-floral and non-floral bee honeys.// Journal of Food Composition and Analysis.–2004.–Vol. 17.– P. 725–735.
- 15. Dżugan M., Zaguła G., Wesołowska M., Sowa P., PuchalskiCz. Levels of toxic and essential metals in varietal honeys from Podkarpacie.//J.Elem.−2017.−Vol. 22.−№3.−P.1039-1048.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МАЛОНОИЛГИДРАЗОН САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

#### Абдурахмонов Сайфиддин Файзуллаевич

базовый докторант, Бухарский государственный университет, Республика Узбекистан, г. Бухара E-mail: <u>abdu\_sayfiddin@mail.ru</u>

#### Умаров Бако Бафоевич

д-р хим. наук, профессор, Бухарский государственный университет, Республика Узбекистан, г. Бухара

#### Ганиев Бахтиёр Шукуруллаевич

преподаватель, Бухарский государственный университет, Республика Узбекистан, г. Бухара E-mail: b.ganiyev1990@gmail.com

#### Худоярова Эътибор Ахатовна

преподаватель, Бухарский государственный университет, Республика Узбекистан, г. Бухара

#### Салимов Фуркат Гайрат угли

студент, Бухарский государственный университет, Республика Узбекистан, г. Бухара

# STUDY OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF MALONOYLHYDRAZONE SALICYL ALDEHYDE USING QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS

#### Sayfiddin Abdurakhmonov

Doctorant of Bukhara State University, Uzbekistan, Bukhara

#### Bako Umarov

Doctor of Chemistry, Professor of Bukhara State University, Uzbekistan, Bukhara

#### Bakhtiyor Ganiyev

Teacher of Bukhara State University, Uzbekistan, Bukhara

#### Etibor Khudoyarova

Teacher of Bukhara State University, Uzbekistan, Bukhara

#### Furgat Salimov

Student of Bukhara State University, Uzbekistan, Bukhara

#### **АННОТАЦИЯ**

В статье представлены квантово-химические расчеты N'1,N'3-бис ((Е)-2-гидроксибензилиден) малоноилгидразона, произведенных в программах ChemCraft 1.8 и Gaussian. Использованы композитные методы семейства Gaussian (G4), а также методы теории функционала плотности (DFT) (BLYP/6-311+G (d,p)).



#### **ABSTRACT**

This article presents quantum-chemical calculations of N'1,N'3-bis ((E) -2-hydroxybenzylidene) malonoylhydrazone produced in the ChemCraft 1.8 and Gaussian programs. Composite methods of the Gaussian family (G4) and density functional theory (DFT) methods (BLYP / 6-311 + G (d, p)) were used.

Ключевые слова: молекула, заряд, структура, квантово-химический расчет.

**Keywords:** molecule, charge, structure, quantum-chemical calculations.

#### Введение

Гидразоны играют важную роль в неорганической, органической, аналитической химии и медицине из-за их способности образовывать большое количество разнообразных стабильных соединений и комплексов при координации с различными ионами переходных металлов. Гидразоны, благодаря своему строению и потенциальной способностии, выполнять функции биядерных гексадентантных лигандов при комплексообразовании, а также высокой биологической активности, обусловливающая противовоспалительные, антиоксидантные, противоопухолевые и противовирусные свойства, привлекают в настоящее время все большее внимание [1,2]. При этом простота синтеза таких лигандов на основе дигидразонов различных карбонильных соединений, их характерное геометрическое строение, практическая универсальность, позволяет получать на их основе многие координационные соединения с переходными металлами, которые обладают многофункциональными, а порой, уникальными свойствами [3,10].

В настоящее время квантово-химические методы расчета являются наиболее важным и удобным способом изучения электронной структуры вещества. На основании квантово-химических расчетов возможно изучение электронной структуры сложных соединений. Это также позволяет прогнозировать конкурирующие донорные центры, в которых координируются полифункциональные лиганды [4-6,9].

Целью настоящего исследования является изучение электронной структуры малоноилгидразона салицилового альдегида с помощью квантово-химических расчетов. В частности, проведены расчеты

зарядов Малликена, распределение потенциальной энергии (PED) в соответствии с теорией функционала плотности (DFT), разницы энергий между высокой занятой орбиталью (HOMO) и низкой незанятой (свободной) молекулярной орбиталью (LUMO). Результаты расчета HOMO-LUMO использовались для интерпретации информации о переносе заряда внутри молекулы.

#### Экспериментальная часть

N'1,N'3-бис ((Е)-2-гидроксибензилиден) малоноилгидразон был синтезирован взаимодействием спиртового раствора дигидразида малоновой кислоты со спиртовыми растворам эквимолярным количеством соответствующего свежеперегнанного салицилового альдегида по [7,8].

Изучение электронной структуры лиганда N'1,N'3-бис ((Е)-2-гидроксибензилиден) малоноилгидразона было выполнено квантово-химическим расчетом с применением программы Gaussian 09 методом теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP и применением псевдопотенциального базиса LanL2DZ [1]. Квантово-химические исследования проводились в несколько этапов: разработка теоретической модели исследуемого вещества, оптимизация и расчет физико-химических параметров, обработка и визуализация полученных результатов [2].

#### Результаты исследования

Результаты квантово-химических расчетов N'1,N'3-бис ((Е)-2-гидроксибензилиден) малоноилгидразона представлены в таблице.

Таблица 1.

#### Результаты квантово-химических расчетов

Вещество	Есис, На	µобщий, дебай	μх, дебай	μу, дебай	µz, дебай	Convg
H <sub>4</sub> L	-1177.22	4.966	4.3809	-2.3385	0.0577	0.658D-08

В ходе исследований было изучено распределение заряда по Малликену молекулы N'1,N'3-бис ((Е)-2-гидроксибензилиден) малоноилгидразона.

Теоретические квантово-химические исследования выявили фронтальные (граничные) молекулярные орбитали в основном и возбужденном состоянии лиганда (рис.1.).

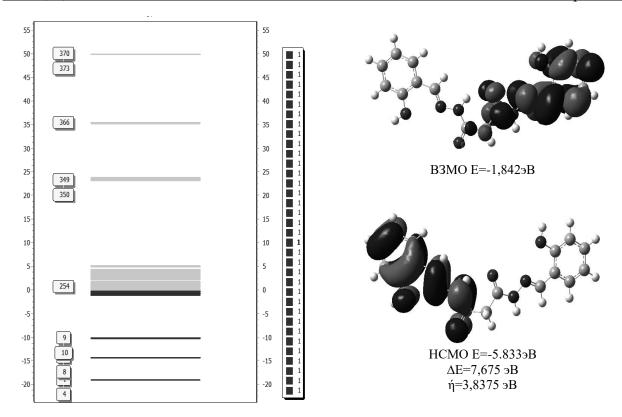


Рисунок 1. Диаграмма энергетических уровней МО (ВЗМО-НСМО) N'1,N'3-бис-((E)-2-гидроксибензилиден) малоноилгидразона

Атом кислорода гидроксильной группы лиганда имеет самый высокий отрицательный заряд (-0,566 эВ) в бензольном кольце. Кроме того, у атомов азота электронная плотность (N35=-0.562 эВ, N37=-0.554 эВ) тоже высока.

Из данных видно, что в N'1,N'3-бис ((Е)-2-гидроксибензилиден) малоноилгидразона наблюдается сопряжение, осуществляемое за счет π-электронов в бензольном кольце и имидных (-NH), иминных (=N), гидроксо (=O) групп в гидразоне, которые имеют неподеленные электронные пары (положительный мезомерный эффект (-M)). В результате сопряжения наблюдается перераспределение электронной плотности.

#### Заключение

Из квантово-химических расчетов можно сделать вывод, что молекула N'1,N'3-бис((E)-2-гидроксибензилиден) малоноилгидразона будет координироваться с атомами азота и кислорода при синтезе комплексных соединений. А также образовывать комплексные соединения с некоторыми 3d-металлами ( $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и др.) в соотношении 2:1, координируясь гетероатомами N–C=O, C=N–NH и C–O $^-$  фенола, завершая координационное число металла-комплексообразователя до четырех молекулами аммиака или пиридина.

- 1. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density //Physical review B. − 1988. − T. 37. − №. 2. − C. 785.
- 2. Ганиев Б.Ш., Холикова Г.К., Салимов Ф.Г. Синтез и исследование методами ИК- спетроскопии и квантовой химии -6-((2,4-динитрофенил) гидразон-1,3,5-триазинан-2,4-диона // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. 2020. № 6(72). С. 68-73.
- 3. Ахмедов В.Н., Олимов Б.Б., Назаров Ш.К. Электронная структура и квантово-химические расчёты виниловых эфиров фенолов // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. 2020. № 4(70). С. 53-56.
- 4. Абдурахмонов С.Ф., Худоярова Э.А., Умаров Б.Б. Гетеробиядерные комплексы меди(II) и никеля(II) на основе бис-5-оксипиразолинов // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. 2019. № 10(64). С. 50-55.
- 5. Prabavathi N, Nilufer A, Krishnakumar V. Quantum mechanical study of the structure and spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, 13C, 1H and UV), NBO and HOMO-LUMO analysis of 2-quinoxaline carboxylic acid. Spectrochimica acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2012 Jun;92:325-335. DOI: 10.1016/j.saa.2012.02.105.
- 6. Ганиев Б.Ш., Умаров Б.Б., Холикова Г.К., Салимов Ф.Г., Аслонова Ф.С. Синтез, строения, таутомрия и исследование некоторых квантово-химических параметров соединения 2-(4,6-диоксо-1,3,5-триазинан-2-илиден)гидразин-карбоксиамида. // Евразийский Союз Ученых (ЕСУ) 2020. №. 7(76). С. 65-68.

№ 12 (78)



- 7. Современные проблемы синтеза и исследования органических соединений. Под ред. Р.Р. Костикова. Л.: Изд-во Ленинградского госуниверситета, 1990.- 156 с.
- 8. Абдурахмонов С.Ф., Умаров Б.Б., Худоярова Э.А. Синтез и исследование методами ИК спектроскопии и квантовой химии малоноилгидразона салицилового альдегида //Universum: химия и биология. − 2020. − № 10-2 (76). С. 5-9.
- 9. Худоярова Э.А., Абдурахмонов С.Ф. Двухядерные комплексы Ni(II) с продуктом конденсации бензоилацетона и дигидразида субериновой кислоты // Ученый XXI века.- 2016.- №. 2-1.- С. 15-19.
- 10. Ganiyev B., Ostonov F., Kholikova G., Salimov F. Calculations of quantum chemical parameters of the compound of isocyanuric acid with semicarbazide // International Independent Scientific Journal. 2020. Vol.2. №. 16. P. 3-9.

# ДЛЯ ЗАМЕТОК

## Научный журнал

# UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

№ 12(78) Декабрь 2020

Часть 1

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

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