



UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

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

Выпуск: 5(95)

Май 2022

Часть 2

Москва
2022

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;

Даминова Шахло Шариповна, канд. хим. наук, проф;

Ердаков Лев Николаевич, д-р биол. наук;

Кадырова Гульчехра Хакимовна, 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;

Судеймен 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. – № 5(95). Часть 2. М.,
Изд. «МЦНО», 2022. – 72 с. – Электрон. версия печ. публ. –
<http://7universum.com/ru/nature/archive/category/595>

ISSN : 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2022.95.5-2

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2022 г.

Содержание

Физиология и биохимия растений	5
ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ХРАНЕНИЯ ПЛОДОВ ГРУШИ НА ОСНОВЕ ПРЕПАРАТОВ ХИТОЗАНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ Абдуллаев Фазилжон Турсунович Холмирзаев Илхомжон Хасанбаевич	5
Физиология	9
ФИТОХИМИЧЕСКИЙ СКРИНИНГ, АНТИОКСИДАНТНАЯ И АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТА СЕМЯН <i>Silybum Mariánum</i> L. Gaertn Турахожаев Муратбек Турахожаевич Маматова Зулайхо Аминжановна Гайибов Улугбек Гаппарджанович Гайибова Сабина Наримановна Абдуллаева Муяссархон Олимжоновна Арипов Тахир Фатихович	9
Химические науки	15
Аналитическая химия	15
ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ В СВИНЦОВО-ВИСМУТОВЫХ ШЛАМАХ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЕЙ Кутлимуротова Нигора Хакимовна Дадоматов Аслиддин Лутфидинович	15
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕРИЯ(III) МЕТОДОМ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ РАСТВОРОМ 2,4-ДИНИТРОЗО-1-ГИДРОКСИ-5-АМИНОНАФТАЛИН-6,8-ДИСУЛЬФОКИСЛОТЫ Махмадолиев Салохиддин Баходир ўгли Кутлимуротова Нигора Хакимовна Сагдуллаева Лайло Бозоркуловна Ражабова Шахноза Рустам кизи	20
Биоорганическая химия	27
ИЗУЧЕНИЕ ИНГИБИРОВАНИЯ СЕРДЕЧНЫМИ ГЛИКОЗИДАМИ СТРОФАНТИДИНОВОГО РЯДА ФЕРМЕНТА Na,K-АТФАЗЫ И ИХ ПОЛОЖИТЕЛЬНО-ИНОТРОПНОЕ ДЕЙСТВИЕ Умарова Фатима Таджибаевна Хасанова Махфират Амонмурадовна Бердиева Хабиба Якубовна Рузибоев Хайдарали Собиржонович Хушбактова Зайнаб Абдурахмановна Гайибова Сабина Наримановна	27
КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА ЛИСТЬЕВ <i>Rubus Idaeus</i> L. Назаров Отабек Мамадалиевич Дусалиева Сафура Шавкатжон кизи	34
ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ ЗАГУСТОК НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА <i>Apis Mellifera</i> ДЛЯ ПЕЧАТАНИЯ ХЛОПКО-ШЕЛКОВЫХ ТКАНЕЙ Нурутдинова Феруза Муидиновна Наимова Дилобар Хакимовна Расулова Юлдуз Зукруллоевна	37
ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ЦИСТАНХЕ СОЛОНЧАКОВОЙ (<i>Cistanche salsa</i>) ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ В РЕСПУБЛИКЕ КАРАКАЛПАКСТАН Бердимбетова Гулсара Есеновна Оразова Шахноза Шарафаддиновна	41
Математическая и квантовая химия	47
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ ЗАРЯДОВ КРЕМНИОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ – КАК ОСНОВА УСТОЙЧИВОСТИ ПРОМЕЖУТОЧНОГО И ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЙ Рахимов Фируз Фазлидинович Беков Улугбек Сафарович	47

Неорганическая химия	51
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ СУКЦИНАТА КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ С КАРБАМИДОМ	51
Мукумова Гулвар Жумаевна Хидирова Гулхаё Гаффаровна Ботиров Аслиддин Хикмат угли Урозова Угилой Файзуллаевна	
СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАЗОНОВ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА И ИХ КОМПЛЕКСОВ	55
Умаров Бако Бафаевич Сулаймонова Зилола Абдурахмановна Ачилова Махбуба Камоловна Муталипова Дилором Бахтиёр кизи	
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЛИНИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ОГНЕУПОРНЫХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИИ	61
Эшбуриев Турсунали Насруллаевич Шамадинова Наргис Эркиновна Жалилов Абдухалил Мамажонов Махамададил Мамажанович	
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА(II), МЕДИ(II) И ЦИНКА С 2-АМИНОХИНАЗОЛОНОМ-4	66
Якубов Эркин Шомуратович Тожиев Сардор Мамасодикович Шокиров Жалолиддин Номозович Умарова Сетора Равшановна	

ФИЗИОЛОГИЯ И БИОХИМИЯ РАСТЕНИЙ**ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ХРАНЕНИЯ ПЛОДОВ ГРУШИ
НА ОСНОВЕ ПРЕПАРАТОВ ХИТОЗАНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ***Абдуллаев Фазилжон Турсунович**канд. хим. наук,
Ташкентский государственный аграрный университет,
Республика Узбекистан, г.Ташкент
E-mail: faziljonabdullayev56@mail.ru**Холмирзаев Илхомжон Хасанбаевич**ст. преподаватель,
Ташкентский государственный аграрный университет,
Республика Узбекистан, г.Ташкент***ENVIRONMENTALLY FRIENDLY TECHNOLOGIES STORAGE
OF PEAR FRUITS BASED ON CHITOSAN AND ITS DERIVATIVES***Foziljon Abdullayev**Candidate of chemical Sciences,
Tashkent state agrarian University,
Republic of Uzbekistan, Tashkent**Ilhomjon Kholmiraev**Senior Lecturer,
Tashkent state agrarian University,
Republic of Uzbekistan, Tashkent***АННОТАЦИЯ**

В статье авторами приводятся результаты исследований хранения осенне-зимних сортов груши с использованием препаратов на основе хитозана и его комплексов с органическими комплексами. Показано, что обработка плодов груш перед хранением хитозановыми препаратами увеличивает срок хранения плодов, сокращает их потери, сохраняет вкусовые и товарные качества, а также потребительские свойства.

ABSTRACT

In the article, the authors present the results of studies on the storage of autumn-winter pear varieties using preparations based on chitosan and its complexes with organic complexes. It has been shown that the treatment of pear fruits with chitosan preparations before storage increases the shelf life of fruits, reduces their losses, preserves taste and commercial qualities, as well as consumer properties.

Ключевые слова: хитозан, уксусная кислота, янтарная кислота, глицирризиновая кислота, антимикробные и антибактериальные свойства, лежкость, длительность хранения.

Keywords: chitosan, acetic acid, succinic acid, glycyrrhizic acid, antimicrobial and antibacterial properties, keeping quality, shelf life.

Климат Узбекистана хорошо подходит для произрастания груш. Дерево груши даёт обильные урожаи, может прожить до 70-80 лет. Многолетние наблюдения показывают, что деревья груши хорошо растут в северных и горных районах и дают хорошие и качественные урожаи. При правильной посадке и своевременном уходе, грушевые деревья, выращенные на крепких побегах, плодоносят с 5-6-летнего возраста, а полной урожайности достигают в возрасте

10-12 лет. Груши красивы и могут долго храниться, их плоды устойчивы к транспортировке.

Одной из важных задач садоводства Узбекистана является увеличение объема выращиваемой сельскохозяйственной продукции и насыщение потребительского рынка высококачественными плодами груши. Одновременно с увеличением производства свежих плодов, для полного обеспечения

населения Узбекистана высококачественной продукцией, огромное значение приобретает сохранение качества плодов при хранении и транспортировке. Это даст дополнительный потенциал для увеличения экспортной способности республики [1].

Для пищевой промышленности сегодня важно сохранение как можно большего количества свежих плодов, а также продление срока их хранения. В настоящее время для решения этих задач используются различные методы. К ним относятся обработка фруктов, изменение газовой среды, регулирование температуры, замораживание под давлением или создание газовой-модифицированной среды, добавление антибиотиков и консервантов, воздействие гамма-лучами и многое другое. Но, методы, указанные выше, имеют свои недостатки. К ним относятся снижение потребительских качеств и покупательной способности плодов, изменение их органолептических свойств и, самое главное, вредное воздействие на здоровье потребителей.

Сроки употребления и переработки плодов груши, при существующих в данное время способах хранения, ограничены, поэтому появляется острая необходимость в разработке новых экологически чистых методов хранения, которые позволяют намного увеличить эти сроки.

После закладки плодов на хранение, процесс их жизнедеятельности продолжается. В плодах, в процессе технического и потребительского созревания, происходят сложные физиологические и биохимические процессы: дыхание, обмен веществ, увядание и т.п., оказывающие существенное влияние на их лёжкость, товарный вид и вкусовые качества. При хранении плодов первоочередной задачей является максимально уменьшить эти процессы.

Одним из используемых на данный момент методов является обработка плодов антиоксидантом в композиции с высокими дозами CO_2 и хранение в озоновой среде. Такие способы считаются малозатратными. При таком методе для плодов создается метаболический «шок», который задерживает их увядание.

Повышенное содержание CO_2 вызывает замедление физиологических процессов в плодах, задерживает созревание, тормозит ферментативные реакции, задерживает распад хлорофилла, подавляет воздействие этилена, воздействует на изменение окраски плодов [2].

В настоящей статье приведены результаты научных исследований экологически-безопасных способов обработки плодов перед длительным хранением трех осенне-зимних сортов груши - «Бера лигеля», «Кулола» и «Зимняя нашвати», предназначенных для экспорта.

В основе препаратов, использованных для обработки плодов, лежит биополимер хитозан и его производные композиции со съедобными органическими кислотами. Выбор хитозана обусловлен тем, что он является природным биополимером, нетоксичен, обладает высокой биологической активностью, а также проявляет антимикробные, антибактериальные и сорбционные свойства. Благодаря своим качествам, он широко используется в пищевой и фармацевтической промышленности, медицине и других отраслях.

Сорт груши «Бера лигеля» – это дерево средних размеров, плод весит 120-150 грамм и имеет округло-яйцевидную форму. Кожура плода гладкая, тонкая, перед сбором ярко-малинового цвета, окраска плодов в период вторичного созревания становится желтовато-красной. По всей кожуре проявляются крошечные черно-коричневые пятна. Урожайность хорошая, плоды созревают в конце сентября.

Сорт груши «Кулола» – поздний осенне-зимний сорт. Достигает в высоту в среднем 7-8 метров, в ширину 5-6 метров. Плод крупный, его средний вес 380-400 грамм, некоторые плоды до 850-950 грамм. Кожура плода светло-желтая, что также придает желтовато-синий оттенок. Плоды собирают в первой половине октября, они не падают с дерева вследствие жесткости стебля.

«Зимняя нашвати» – местный сорт, плоды которого хорошо сохраняются зимой в течение длительного времени. Средний вес плода 150-200 грамм, некоторые могут достигать 300-400 грамм. Форма плода округлая, удлинённая, верхняя часть гладкая. Плоды созревают в первой половине октября. Средний срок хранения этих плодов, согласно рекомендации международной организации USAID, составляет от 5 до 7 месяцев, что принято нами за контроль.

Сбор плодов был организован согласно общепринятой методике [3]. Полив деревьев груши прекращали за 15 дней до уборки, количество нитратов в плодах проверяли на «Нитротесте», содержание составило менее 60 мг на 1 кг плодов (выборка по нормативу). Плоды перед обработкой охлаждали до 3-5°C.

Затем было изготовлено 17 различными препаратами на основе хитозана, его производных и комплексов, плоды сортов груши обрабатывали опрыскиванием плодов препаратами, после чего высушивали и помещали в холодильник для длительного хранения при температуре 1-1,5°C и относительной влажности 90-95%. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Влияние препаратов на основе хитозана и его комплексов на срок хранения различных сортов груши, температура 1-1,5⁰С, относительная влажность 90-95%

№	Варианты препаратов	Сорта груши					
		Бере лигеля, срок хра- нения (мес.)	По сравнению с контролем, %	Куляля, срок хранения (мес.)	По сравнению с контролем, %	Зимняя нашваты, срок хранения (мес.)	По сравне- нию с кон- тролем, %
1	Срок хранения, по дан- ным USAID, контроль	5	100	7	100	6	100
2	Хитозан 0,1%, уксусная к-та 0,2% (в соотношении 1:1)	10	200	11	157	8	133
3	Хитозан 0,1%, уксусная к-та 0,1 % (в соотношении 1:1)	9	180	10	142	9	150
4	Хитозан 0,2%, уксусная к-та 1% (в соотношении 2:1)	2,1	42	4,5	64	4,5	75
5	Хитозан 0,2% уксусная кис-та 0,2% (в соотношении 1:1)	11	220	13	186	8,5	142
6	Хитозан 0,2%, уксусная к-та 0,2% (в соотношении 1:2)	9	180	18	257	7	117
7	Хитозан 0,2%, калиевая соль лимонной к-ты (в соотношении 1:2)	6	120	8,2	117	6,8	113
8	Хитозан 0,2%, калиевая соль лимонной к-ты (в соотношении 2:1)	7	140	9	129	7,5	125
9	Хитозан 0,2%, аммониевая соль виниловой к-ты 0,2% (в соотн. 1:2)	6,2	124	9	129	7	117
10	Хитозан 0,2%, янтарная к-та 0,25% (в соотношении 1:1)	9	180	10	143	8	133
11	Хитозан 0,1%, янтарная к-та 0,1% (в соотношении 1:1)	10	200	11	157	8,5	142
12	Хитозан 0,1%, аскорбиновая к-та 0,1% (в соотношении 1:1)	3,2	64	5	71	4,5	75
13	Хитозан 0,2%, аскорбиновая к-та 0,25% (в соотношении 1:1)	3	60	4	57	4	67
14	Хитозан 0,1%, глицирризиновая к-та 0,01% (в соотношении 1:1)	10,6	212	14	200	15	250
15	Хитозан 0,2%, глицирризиновая к-та 0,01% (в соотношении 1:1)	10,5	210	15	214	14	233
16	Хитозан 0,5%, уксусная к-та 2% (в соотношении 1:1)	2	40	4	57	3	50

Из таблицы 1 видно, что при длительном хранении сортов груши, препараты на основе хитозана и его комплексов с органическими кислотами по-разному влияют на срок хранения плодов, это зависит от концентрации хитозана и органических кислот, а также от соотношения. Самые положительные результаты показали препараты хитозана (при концентрации 0,1% и 0,2%) с уксусной кислотой в соотношении 1:1 и 1:2.

Комплекс хитозана (концентрации 0,1% и 0,2%) с янтарной кислотой с концентрацией 0,15 и 0,25% при соотношении 1:1 также показал высокую фунгистатическую активность при хранении сортов груши.

Применение супромоллекулярных комплексов хитозана (концентрацией 0,1% и 0,2%) с глицирризиновой кислотой, с концентрацией 0,01% в этаноле при соотношении 1:1, предотвращало развитие порчи и замедляло процесс созревания и распада плодов. При этом сохранялась твёрдость плодов и без какого-либо отрицательного влияния на органолептические свойства плодов груши.

Покрытие плодов груши вышеуказанными препаратами представляет собой своеобразную барьерную плёнку для проникновения O_2 и CO_2 , тем самым замедляя дыхание плода, что в свою очередь уменьшает потерю веса, также снижает потерю витамина С, содержащегося в плодах.

Препараты хитозана с глицирризиновой кислотой обеспечивают защитный противомикробный барьер против возбудителей заболеваний в плодах груш.

В обработанных плодах груши снижается уровень дыхания и выработка этилена, при этом груши сохраняют свой первоначальный цвет. Сохранение зелёного цвета связано с отсутствием процесса окисления фермента хлорофилла и, в результате, сохранения хлорофилла в кожуре.

Препараты на основе хитозана 0,1% и 0,2% с калиевой солью лимонной кислоты в соотношении 2:1 и 1:2 и аммониевая соль винильной кислоты 0,2%

при соотношении 1:2 не оказали существенного влияния на срок хранения плодов.

Препараты на основе хитозана 0,1% и 0,2% в комплексе с аскорбиновой кислотой 0,1% и 0,25%, при соотношении 1:1, отрицательно влияли на срок хранения плодов груши. Это, видимо, связано с тем, что аскорбиновая кислота агрессивно влияет на кожуру плодов груши.

Также увеличение концентрации хитозана до 0,5% и уксусной кислоты до 2% тоже отрицательно влияло на срок хранения плодов. Видимо, это связано с сильным уменьшением pH среды раствора, что отрицательно влияет на кожуру сортов груши.

Обработанные хитозановыми препаратами плоды груши теряли вес в интервале от 1,5 до 4,5% за период хранения. Необработанные фрукты потеряли от 10 до 20% за тот же интервал хранения. Это связано с влиянием хитозановых препаратов на поддержание упругости и твёрдости мякоти плодов [4].

Таким образом применение технологии при хранении сортов груш препаратов на основе хитозана с уксусной, янтарной и глицирризиновой кислотой позволяет снижать трудоёмкость и повышает экономичность данного метода на 35-45% по сравнению с традиционными методами. Выявлено, что хитозановые препараты снижают потерю от гниения, понижают интенсивность дыхания плодов груши, а также замедляют их из-за окисления этилена, сохраняют вкусовые качества. К тому же хранение плодов груши с хитозановыми препаратами позволяет контролировать физиологические расстройства и грибные болезни.

Таким образом, выявлено положительное влияние послеуборочных обработок плодов груши на сохранение их качества при хранении, что повысило выход здоровой продукции в 1,5-2,0 раза по сравнению с контролем. Хранение плодов в озоновой среде оказалось более эффективным и дало возможность продлить срок хранения на 1-1,5 месяца.

Список литературы:

1. Сизенко Е.И. Неотложные задачи пищевой и перерабатывающей промышленности //Хранение и переработка сельхозсырья. – 2009.– № 6.– С.8-10.
2. Лисина А.В. Влияние озоновой среды на ингибирование физиологических расстройств и грибных болезней плодов яблони при хранении //Лисина А.В., Воробьев В.Ф., сборник научных трудов «Плодоводство и ягодоводство России», М., 2016.- Т.XLVI.- С.195-202.
3. Абдуллаев Ф.Т., Шукуруллаева М., Ражабова Д.Ю., Холмирзаев И.Х. Жамолова Л.Ю. Перспективы применения хитозана и его производных при хранении фруктов. //Тезисы докладов республиканской научной конференции “Роль интеграции науки о полимерах и образования в инновационном развитии отраслей экономики“. Ташкент 2015. 6 ноября. С. 139-140.
4. Воробьев В.Ф., Повышение устойчивости груши к физиологическим расстройствам и грибным болезням при хранении. /В.Ф. Воробьев, А.В. Лисина, Ю.Н. Онучин //Плодоводство и ягодоводство России.- Сборник научных трудов. М, 2010, Т.XXIV.- С.195-202.

ФИЗИОЛОГИЯ

DOI: 10.32743/UniChem.2022.95.5.13495

ФИТОХИМИЧЕСКИЙ СКРИНИНГ, АНТИОКСИДАНТНАЯ И АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТА СЕМЯН *Silybum marianum* L. Gaertn**Турахожаев Муратбек Турахожаевич***PhD, главный технолог,
Общество с ограниченной ответственностью «BIOTON»,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Маматова Зулайхо Аминжановна***доцент, биологический факультет, кафедра физиологии человека и животных,
Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Гайибов Улугбек Гаппарджанович***PhD, ст. науч. сотр., лаборатория растительных цитопротекторов,
Институт биоорганической химии АН РУз.,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Гайибова Сабина Наримановна***PhD, ст. науч. сотр., лаборатория растительных цитопротекторов,
Институт биоорганической химии АН РУз.,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: gayibova.sabina@gmail.com***Абдуллаева Муясархон Олимжоновна***BSc, магистрант, биологический факультет, кафедра физиологии человека и животных,
Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Арипов Тахир Фатихович***академик, зав. лаб. растительных цитопротекторов,
Институт биоорганической химии АН РУз.,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*PHYTOCHEMICAL SCREENING, TOTAL ANTIOXIDANT AND ANTIRADICAL ACTIVITY OF WATER-ETHANOL EXTRACT OF *Silybum marianum* L. Gaertn SEEDS**Muratbek Turakhodjaev***PhD, chief technical officer, Ltd. «BIOTON»,
Uzbekistan, Tashkent***Zulayho Mamatova***Assistant professor, faculty of biology, human and animal physiology department,
National university of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent***Ulugbek Gayibov***PhD, senior researcher,
Institute of Bioorganic Chemistry, Academy of Sciences,
Uzbekistan, Tashkent*

Sabina GayibovaPhD, senior researcher,
Institute of Bioorganic Chemistry, Academy of Sciences,
Uzbekistan, Tashkent**Muyassarkhon Abdullayeva**BSc, MSc student, faculty of biology, human and animal physiology department,
National university of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent**Takhir Aripov**Academician,
Institute of Bioorganic Chemistry, Academy of Sciences,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В данной работе проведены фитохимические исследования экстракта семян *Silybum marianum* L. Gaertn., произрастающего на территории Узбекистана. Экстракт получен 24 часовым экстрагированием в 65%-этанол. Было показано наличие флавоноидов ($3,24 \pm 0,03$ мг/100 мг сухого веса в пересчёте на рутин), полифенолов ($1,8 \pm 0,04$ мг/100 мг сухого веса в пересчёте на галловую кислоту), таннинов ($0,05 \pm 0,001$ мг/100 мг сухого веса в пересчёте на эпигаллокатехин). Результаты исследования показали, что экстракт семян *Silybum marianum* L. Gaertn. обладает значительной антиоксидантной и антирадикальной активностью.

ABSTRACT

In this work, phytochemical studies of the seed extract of *Silybum marianum* L. Gaertn., growing on the territory of Uzbekistan, were carried out. The extract was obtained by 24 hour extraction in 65% ethanol. The presence of flavonoids (3.24 ± 0.03 mg/100 mg dry weight in terms of rutin), polyphenols (1.8 ± 0.04 mg/100 mg dry weight in terms of gallic acid), tannins (0.05 ± 0.001 mg/100 mg dry weight in terms of epigallocatechin). The results of the study showed that the seed extract of *Silybum marianum* L. Gaertn. has significant antioxidant and antiradical activity.

Ключевые слова: расторопша пятнистая, окислительный стресс, свободные радикалы, вторичные метаболиты.
Keywords: milk thistle, oxidative stress, free radicals, secondary metabolites.

Антиоксидантный статус организма является одним из универсальных показателей, характеризующих состояние здоровья человека. Практически все патологические процессы в организме, в частности ишемическая болезнь сердца, атеросклероз, патология клапанов сердца и другие сердечно-сосудистые заболевания, сопровождаются развитием окислительного стресса и образованием свободных радикалов [1]. Использование лекарственных растений в качестве антиоксидантов имеет преимущества перед синтетическими препаратами, так как их биологически активные вещества легко включаются в различные процессы жизнедеятельности, обладают хорошей биодоступностью, минимальными побочными эффектами и могут применяться длительно, что немаловажно при лечении хронических заболеваний [2]. Особое место занимают растительные препараты, обладающие гепатопротекторной активностью. В народной медицине экстракт семян *Silybum marianum* L. - расторопши пятнистой применяют в комплексной терапии люди с заболеваниями печени по разным причинам, в том числе при алкогольной зависимости, ожирении, раке печени, а также гепатите [3].

Исследования показали значительное улучшение функции печени у людей, применяющих препараты расторопши [4]. При этом уменьшаются очаги воспаления, и снижается поражение этого важного органа. Известно, что повышение уровня перекисного

окисления липидов играет значимую роль в патогенезе нарушений функции печени. Повышение уровня перекисного окисления липидов, а также содержание высокоактивных форм кислорода приводит к окислительному стрессу, при котором происходит нарушение функций клеточных мембран и патологическое изменение состояния клеток, в том числе гепатоцитов [5]. Однако уровень продуктов перекисного окисления зависит не только от уровня свободных радикалов, но и от функции антиоксидантной системы организма. В настоящее время широко изучается возможность лечения поражений печени антиоксидантными средствами, при этом особое внимание ученых привлекают фенольные соединения, широко представленные в растительных экстрактах [6].

Таким образом, целью настоящей работы явилось изучение антиоксидантной активности водно-этанольного экстракта семян *Silybum marianum* L. Gaertn.

Материалы и методы

Высушенное и измельченное растительное сырье семян расторопши было предоставлено ООО «БИО-ТОН» (Ташкент, Узбекистан). Растения собраны в сентябре 2021 г. в горной местности (Сурхандарьинская область, Узбекистан). Высушенные образцы измельчали, экстракцию проводили в течение 24 ч 65%-ным этанолом. Затем растворитель выпаривали

на ротормном испарителе при +40°C и концентрировали в вакууме до тех пор, пока процентное содержание влаги не составляло менее 13%.

Предварительный фитохимический скрининг

Полученный экстракт *Silybum marianum* L. Gaertn. были протестированы на наличие флавоноидов, углеводов, сапонинов, фенолов, белков, терпеноидов, алкалоидов, стероидов, дубильных веществ и сердечных гликозидов. Результаты выражали в виде (+) при наличии и (-) при отсутствии соответствующих фитохимических соединений.

Тест на флавоноиды

Экстракт обрабатывали разбавленным NaOH с последующим добавлением разбавленной HCl. Жёлтый цвет раствора с NaOH становился бесцветным с добавлением HCl при наличии флавоноидов [7].

Тест на редуцирующие сахара

Реакция Бенедикта: 25 мг экстракта растворяли в 2 мл дистиллированной воды, смешивали с несколькими каплями реактива Бенедикта (щелочной раствор, содержащий комплекс цитрата меди) и кипятили на водяной бане [8].

Тест на сапонины (вспенивание/пенообразование)

0,5 мл фильтрата смешивали с 5 мл дистиллированной воды и хорошо встряхивали; образование обильной и устойчивой пены свидетельствовало о наличии сапонинов [9].

Тест на фенолы

Раствор экстракта смешивали с несколькими каплями 1% FeCl₃.

Тест на протеины (Биурет)

50 мг экстракта растворяли в 2 мл дистиллированной воды, смешивали с 1 мл 10% раствора гидроксида натрия и несколькими каплями 0,7% раствора сульфата меди [9].

Тест на терпеноиды (Salkowski test)

5 мл раствора экстракта смешивали с 2 мл хлороформа и 3 мл концентрированной серной кислоты H₂SO₄ [10].

Тест на алкалоиды (Mayer's test)

Несколько капель реактива Мауег добавляли к раствору экстракта [11].

Тест на танины (Braemer's test)

10%-ный спиртовой раствор хлорида железа добавляли к раствору экстракта [9].

Тест на антрахиноны (Borntrager's test)

1 мл разбавленного (10 %) аммиака добавляли к раствору экстракта [7].

Тест на сердечные гликозиды (Keller-Kiliani test)

К раствору экстракта добавляли 2 мл ледяной уксусной кислоты, 1 мл раствора FeCl₃, нагревали, затем охлаждали и переносили в пробирку, содержащую 2 мл конц. H₂SO₄ [12].

Количественное содержание флавоноидов (КСФ)

КСФ определяли спектрофотометрически [15] с небольшими модификациями (спектрофотометр

Beckman DU 530 UV/Vis, США). К 0,1 мл разбавленного образца экстракта добавляли дистиллированную воду, чтобы довести объем до 5 мл, и к нему добавляли 0,3 мл 5% NaNO₃. Через 5 минут добавляли 3 мл 10% AlCl₃. Через 6 минут добавляли 2 мл 1М NaOH и измеряли оптическую плотность при 510 нм. В качестве стандарта для построения калибровочной кривой использовали рутин. Данные были представлены как среднее значение ± стандартное отклонение для трех повторных измерений.

Количественное содержание полифенолов (КСП)

КСП оценивали, как описано в [19]: 100 мг экстракта образца точно взвешивали и растворяли в 100 мл дистиллированной воды. 1,5 мл этого раствора переносили в пробирку, затем добавляли 1 мл 2Н раствора реактива Folin-Ciocalteu и 2 мл 20%-ного раствора Na₂CO₃ и доводили объем до 8 мл дистиллированной водой с последующим энергичным встряхиванием и наконец, давали отстояться в течение 2 часов, после чего измеряли оптическую плотность при 765 нм. В качестве стандарта для построения калибровочной кривой использовали галловую кислоту. Данные были представлены как среднее значение ± стандартное отклонение для трех повторных измерений.

Количественное содержание танинов (КСТ)

500 мг экстракта взвешивали в пластиковую бутылку вместимостью 50 мл, добавляли 50 мл дистиллированной воды и встряхивали в течение 1 ч на механическом шейкере. Затем фильтровали в мерную колбу на 50 мл и доводили до метки. Затем 5 мл отфильтрованного экстракта вносили в пробирку и смешали с 2 мл 0,1М раствора FeCl₃ в 0,1Н HCl и 0,008 М ферроцианида калия. Поглощение измеряли при 120 нм в течение 10 мин [20]. Эпигаллокатехин использовали в качестве стандарта для построения калибровочной кривой. Данные были представлены как среднее значение ± стандартное отклонение для трех повторных измерений.

Антирадикальная активность (ДФПГ)

Антирадикальную активность проводили, как описано в методике [16] стандартным методом измерения кинетики оптической плотности спиртового раствора свободного радикала ДФПГ (1,1-дифенил-2-пикрилгидразил). Концентрация свободных радикалов составляла 0,1 мМ. Соотношение ДФПГ/экстракт составляло 1:10.

Общая антиоксидантная активность

Антиоксидантную активность экстракта оценивали фосфомолибденовым методом по методике Prieto et al. [17]. 0,1 мл раствора экстракта смешивали с 1 мл раствора реагента (0,6 М серной кислоты, 28 мМ фосфата натрия и 4 мМ молибдата аммония). Смесь инкубировали на водяной бане при 95°C в течение 90 мин. После инкубации образцы охлаждали до комнатной температуры и измеряли оптическую плотность смеси при 765 нм относительно реагента. Процентное ингибирование рассчитывали по следующей формуле:

% ингибирования = $(1 - \text{адсорбция образца} / \text{адсорбция контроля}) \times 100$,

IC₅₀ рассчитывали с помощью программного обеспечения Graph prism pad.

Оценка антиоксидантной активности по методу FRAP

Различные концентрации экстракта (от 10 до 100 мкг/мл) в деионизированной воде смешивали с 2,5 мл (рН 6,6) фосфатного буфера и 2,5 мл (1%) феррицианида калия. Смесь инкубировали при 50°C на водяной бане в течение 20 мин. После охлаждения к смеси добавляли 2,5 мл (10%) трихлоруксусной кислоты, затем центрифугировали при 3000 об/мин

в течение 10 мин. Надосадочную жидкость смешивали с 2,5 мл дистиллированной воды и 0,5 мл свежеприготовленного (0,1%) раствора хлорида железа. Поглощение измеряли при 700 нм. Контрольный раствор готовили без добавления экстракта. Процентное ингибирование рассчитывали по следующей формуле:

$$\% \text{ ингибирования} = (1 - \text{адсорбция образца} / \text{адсорбция контроля}) \times 100,$$

IC₅₀ рассчитывали с помощью программного обеспечения Graph prism pad.

Далее в **Таблице 1** представлен фитохимический анализ экстракта семян расторопши.

Таблица 1.

Фитохимический скрининг экстракта семян *Silybum marianum* L. Gaertn.
 Условные обозначения: (+++) - много, (++) - мало, (+) - следы, (-) - не наблюдается)

№	Соединения	Водно-этаноловый экстракт семян <i>Silybum marianum</i> L.
1	Флавоноид	+++
2	Редуцирующие сахара	-
3	Сапонины	-
4	Фенолы	++
5	Протеины	-
6	Терпеноиды	-
7	Алкалоиды	-
8	Танины	+
9	Антрахиноны	-
10	Сердечные гликозиды	-
11	Стероиды	-

Антиоксидантная активность экстракта семян *Silybum marianum* L. Gaertn. представлена в **Таблице 2**.

Таблица 2.

Общая антиоксидантная способность водно-этанольного экстракта семян *Silybum marianum* L. Gaertn.
 Показатель эффективности экстракта представлен IC₅₀

Экстракт	ДФПГ, IC ₅₀ (мг/мл)	Фосфолибденовый метод, IC ₅₀ (мг/мл)	FRAP, IC ₅₀ (мг/мл)
<i>Silybum marianum</i> L. Gaertn	0.15±0,001	2.8±0,04	4.54±0,04

Общее содержание флавоноидов в экстракте семян *Silybum marianum* L. Gaertn. количественно определяли посредством калибровки по рутину. Уравнение регрессии стандартной кривой рутин составил $y = 1,0933x$ при $R^2 = 0,9905$.

Общее содержание полифенолов в экстракте семян *Silybum marianum* L. Gaertn. количественно определяли с помощью калибровки по галловой кислоте. Уравнение регрессии стандартной кривой галловой кислоты составило $y = 30,086x + 0,3728$ при $R^2 = 0,9955$.

Общее содержание танинов в экстракте семян *Silybum marianum* L. Gaertn. количественно определяли посредством калибровки с эпигаллокатехином. Уравнение регрессии стандартной кривой эпигаллокатехина составило $y = 0,3629x + 0,2201$ при $R^2 = 0,9818$.

Общее содержание флавоноидов, полифенолов и танинов в экстракте семян *Silybum marianum* L. Gaertn. представлено в **Таблице 3**.

Таблица 3.

**Общее содержание флавоноидов, полифенолов и танинов в водно-этанольном экстракте
семян *Silybum marianum* L. Gaertn.**

Показатель эффективности экстракта представлен эквивалентом соответствующим соединением

Экстракт	КСФ (мг рутина экв/100 мг СМ)	КСП (мг галловой кислоты экв/100 мг СМ)	КСТ (мг эпигаллокатехина экв/100 мг СМ)
<i>Silybum marianum</i> L. Gaertn	3.24±0,03	1.8±0,04	0.005±0,01

Выводы: В настоящем исследовании экстракт семян *Silybum marianum* L. Gaertn. был экстрагирован с использованием 65%-ного раствора этанола, а затем протестированы в отношении общего содержания флавоноидов, полифенолов и танинов, антиоксидантной способности и фитохимических веществ. Предварительный качественный фитохимический анализ выявил наличие флавоноидов, фенолов и дубильных веществ. Сообщается, что эти вторичные метаболиты обладают многими биологическими и терапевтическими свойствами, поэтому ожидается, что эти соединения найдут широкое

применение в медицине. На основании результатов антиоксидантной и антирадикальной активности можно сделать вывод, что водно-этанольный экстракт семян *Silybum marianum* L. Gaertn. обладает потенциальной антиоксидантной активностью. Это может быть связано с наличием соответствующих вторичных метаболитов, таких как флавоноиды, танины, полифенолы и др. Таким образом, водно-этанольный экстракт семян *Silybum marianum* L. Gaertn. можно представлять интерес с точки зрения его терапевтических антиоксидантных свойств.

Список литературы:

1. Kurutas E.B. The importance of antioxidants which play the role in cellular response against oxidative/nitrosative stress: current state // Nutrition journal. – 2016. – V.15(1). –P. 71. <https://doi.org/10.1186/s12937-016-0186-5>
2. Sofowora A., Ogunbodede E., Onayade A. The role and place of medicinal plants in the strategies for disease prevention // African journal of traditional, complementary, and alternative medicines: AJTCAM. – 2013. –V. 10(5). – P. 210–229. <https://doi.org/10.4314/ajtcam.v10i5.2>
3. Dhiman R.K., Chawla Y.K. Herbal medicines for liver diseases // Digestive Diseases and Sciences. –2005. – V. 50(10). –P. 1807–12. <https://doi: 10.1007/s10620-005-2942-9>
4. Gillesen A., Schmidt H.H. Silymarin as Supportive Treatment in Liver Diseases: A Narrative Review // Advances in therapy. – 2020. – V. 37(4). –P. 1279–1301. <https://doi.org/10.1007/s12325-020-01251-y>
5. Cichoż-Lach H., & Michalak A. Oxidative stress as a crucial factor in liver diseases // World journal of gastroenterology. – 2014. – V. 20(25). –P. 8082–8091. <https://doi.org/10.3748/wjg.v20.i25.8082>
6. Lourenço S.C., Moldão-Martins M., & Alves V.D. Antioxidants of Natural Plant Origins: From Sources to Food Industry Applications // Molecules (Basel, Switzerland). – 2019. – V. 24(22). –P. 4132. <https://doi.org/10.3390/molecules24224132>
7. Onwukaeme D.N., Ikuegbvweha T.B., Asonye C.C. Evaluation of phytochemical constituents, antibacterial activities and effect of exudates of *Pycnanthus angolensis* Wedl Warb (Myristicaceae) on corneal ulcers in rabbits // Tropical Journal of Pharmaceutical Research. – 2007. – V.6. –P. 725–730.
8. Saingam W., Sakunpak A. Development and validation of reverse phase high performance liquid chromatography method for the determination of delta-9-tetrahydrocannabinol and cannabidiol in oromucosal spray from cannabis extract // Revista Brasileira de Farmacognosia. – 2018. – V. 28. – P. 28-37. 10.1016/j.bjp.2018.08.001.
9. Parekh J., Chanda S. In Vitro Antimicrobial Activity and Phytochemical Analysis of Some Indian Medicinal Plants // Turkish Journal of Biology. – 2007.– V. 31. – P. 53-58.
10. Edeoga H., Okwu D.E., Oyedemi B. Phytochemical constituents of some Nigerian Medicinal Plants // African Journal of Biotechnology. – 2005. – V. 4. – P. 54-58. 10.5897/AJB2005.000-3127.
11. Alfalluos K., Alnade H., Kollab W., Alafid F., Edrah S. Qualitative and Quantitative phytochemical Analysis and Antimicrobial Activity of “Retama” Extract Grown in Zliten Libya // International Journal Of Medical Science And Clinical Invention. – 2017. – V.4. 10.18535/ijmsci/v4i4.11.
12. Munazir M., Qureshi R., Munir M. Preliminary phytochemical screening of roots and aerial parts of *Leptadenia pyrotechnica* // Pakistan Journal of Botany. – 2015. – V. 47. – P. 659-664.
13. Ukoah P., Cemaluk A., Egbuonu C., Nnamdi O., Ejikeme P. Tannins and other phytochemical of the *Samanea saman* pods and their antimicrobial activities // African Journal of Pure and Applied Chemistry. – 2011. – V. 5. – P. 237-244.

14. Shruti S., Archana M., Vivek K. Phytochemical Screening and Anthelmintic and Antifungal Activities of Leaf Extracts of *Stevia rebaudiana* // *Journal of Biologically Active Products from Nature*. – 2013. – V. 3(1). – P. 56-63. DOI: 10.1080/22311866.2013.782695
15. Tabasum S., Khare S., Jain K. Spectrophotometric quantification of total phenolic, flavonoid, and alkaloid contents of *abrus precatorius* L. Seeds // *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*. – 2016. – V. 9. – P. 371-374.
16. Gayibova S., Ivanišová E., Árvay J., Hřstková M., Slávik M., Petrová J., Hleba L., Tóth T., Kacaniova M., Aripov T. In Vitro Screening of Antioxidant and Antimicrobial Activities of Medicinal Plants Growing in Slovakia // *Journal of microbiology, biotechnology and food sciences*. – 2019. – V. 8. – P. 1281-1289. 10.15414/jmbfs.2019.8.6.1281-1289.
17. Prieto P, Pineda M, Aguilar M. Spectrophotometric quantitation of antioxidant capacity through the formation of a phosphomolybdenum complex: specific application to the determination of vitamin E // *Analytical Biochemistry*. – 1999. – V. 269(2). – P.337-41.
18. Bhalodia N.R., Nariya P.B., Acharya R.N., & Shukla V.J. In vitro antioxidant activity of hydro alcoholic extract from the fruit pulp of *Cassia fistula* Linn // *Ayu*. – 2013. – V. 34(2). – P. 209–214. <https://doi.org/10.4103/0974-8520.119684>.
19. Hagerman A., Harvey-Muller I., Makkar H. Quantification of tannins in tree foliage. A laboratory manual // *FAO/IAEA*. – 2000. – P. 537.
20. Van-Burden T.P., Robinson W.C. Formation of complexes between protein and Tannic acid // *Journal of Agricultural Food Chemistry*. – 1981. – V. 1. – P. 77.

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DOI: 10.32743/UniChem.2022.95.5.13392

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ В СВИНЦОВО-ВИСМУТОВЫХ ШЛАМАХ
ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЕЙ*Кутлимуротова Нигора Хакимовна**д-р хим. наук, доцент,
Национальный университет Узбекистана,
Республики Узбекистана, г. Ташкент**Дадоматов Аслиддин Лутфидинович**стажёр-исследователь,
Национальный университет Узбекистана,
Республики Узбекистана, г. Ташкент
E-mail: Asilbek00007@mail.ru*DETERMINATION OF RHENIUM IN LEAD-BISMUTH SLUDGE USING
INVERSION VOLTAMPEROMETRY*Nigora Qutlimurotova**Doctor of Chemical Sciences, docent,
National University of Uzbekistan named after M. Ulugbek,
Republic of Uzbekistan, Tashkent**Asliddin Dadomatov**Trainee researcher,
National University of Uzbekistan named after M. Ulugbek
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Показана возможность и оптимизированы условия инверсионно-вольтамперометрической методики определения рения в свинцово-висмутовых шламах с использованием разработанного сенсор-электрода, модифицированного тиаоацетамидом. Установлено влияние посторонних сопутствующих и мешающих катионов металлов на результаты инверсионно-вольтамперометрического определения рения с высокими метрологическими характеристиками и аналитическими параметрами.

Полученные экспериментальные результаты показали, что созданный сенсор-электрод и разработанные инверсионно-вольтамперометрические методики определения рения позволили расширить область его количественного определения в отходах пиromеталлургических предприятий.

ABSTRACT

Possibility has been shown and conditions of inversion-voltamperometrical method of rhenium determination in lead-bismuth sludge with using of elaborated sensor-electrode modified by thioacetamide also were optimised. Influence of outside accompanying and preventing cations of some metals on the results of inversion-voltamperometry determination of rhenium by high metrological characteristics and analytical parameters has been determined.

Obtained results have shown that elaborated sensor-electrode and methods of determination of rhenium have allowed to enlarge range of its quantitation determination in waste pyrometallurgical enterprises.

Ключевые слова: инверсионная вольтамперометрия, сенсор-электрод, тиаоацетамид, модифицирование, пиromеталлургия и выщелачивание.

Keywords: inversion voltamperometry, sensor-electrode, thioacetamide pyrometallurgy.

В последнее время значительно возрос интерес к рению, поскольку его сплавы обладают уникальными физико-химическими свойствами и оригинальными прикладными аспектами, обеспечивающими его широкое практическое применение в важнейших областях современной техники и промышленности.

В связи с увеличением потребления рения в последние годы увеличивается потребность в нем. Производство рения в мире ограничено и составляет порядка 40 т/год, и соответственно растет цена на него. При этом многие страны не имеют собственной добычи рения. Поэтому актуальной становится задача освоения новых месторождений рения, его добыча, которая ранее считалась нерентабельной. Это требует разработки новых селективных точных аналитических методик его определения, а также современных технологических подходов как к его извлечению из руд, так и дальнейшей переработки бедных по рению растворов и промышленных отходов.

Исследовано извлечение элементов платиновой группы и рения катионообменным сорбентом от дорожной пыли, молибденового и медного концентратов, а концентрация рения определяется методом индуктивно-связанной плазменной масс-спектрометрии [1,2]. На основе рения получены различные вольтамперметрические, потенциометрические и амперметрические сенсоры для определения гистамина [3-4], а также с их помощью можно определять летучие органические реагенты [5].

Рений определяется методом атом – абсорбционной спектроскопии, спектр рения наблюдался в области длин волн (500–2100) Å [6]. Рений (0–20 мкг) можно определить в виде перренатаспектрофотометрически при 362 нм после его экстракции при рН 4 гидрохлоридом амилорида в 4-метил-2-пентаноне. Относительное стандартное отклонение для 7 определений десяти мкг перрената составляет 1,5%. Изучено влияние рН и различных ионов: мешают только перхлорат, периодат и йодид анионы. Метод применялся для определения рения на оксиде алюминия и углеродных катализаторах [7]. И при этом понятно, что разработка определения следовых количеств рения в составе шламов является актуальной проблемой аналитической химии.

Разработана инверсионно-вольтамперметрическая (ИВ) методика определения рения, характеризующегося улучшенными метрологическими характеристиками и аналитическими параметрами.

ИВ метод анализа среди других электрохимических методов отличается высокой чувствительностью, низким пределом обнаружения, правильностью, воспроизводимостью, точностью и быстротой выполнения анализа, и является одним из перспективных и приоритетных методов аналитической химии и экологии [8].

Для достижения намеченной цели разработан ИВ метод точного определения микро- и следовых количеств рения с сенсором, модифицированным тиацетамидом, в свинцово-висмутовых шламах.

Экспериментальная часть

Все электрохимические измерения проводили на вольтамперметрическом анализаторе ТА-LAB (НПО “Томьаналит”) в постоянноточковом или в дифференциально-импульсном режиме в трехэлектродной ячейке, электрод рабочий – сенсор-электрод, модифицированный тиацетамидом с рабочей поверхностью 0,03 см²; электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод, вспомогательный – спектрально чистый графитовый стержень (Ø=5.5 мм, l=70 мм).

Исходные стандартные растворы рения готовили по известной в литературе методике [9] растворением его перренатной соли (х.ч.) в 100 мл азотной кислоты с последующим разбавлением до 1 литра тридистиллированной водой. Точную концентрацию используемых растворов металлов и других стандартов устанавливали титриметрически известными в литературе методикам [9].

Результаты и их обсуждение

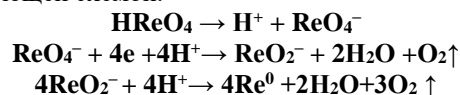
Одним из перспективных направлений по созданию новых сенсоров также является использование тиацетамидов и других органических комплексобразующих модификаторов, состоящих из селективной органической матрицы, выполняющей функцию медиатора электродного процесса. Интерес к таким системам обусловлен тем, что их адсорбционные, электрохимические и электрокаталитические свойства могут быть изменены варьированием состава и структуры рабочей поверхности создаваемого сенсор-электрода [10].

Модифицирование поверхности электрода привело к улучшению аналитического сигнала и снижению пределов обнаружения соединений. Так, модифицирование поверхности сенсоров серосодержащими органическими модификаторами, содержащими тионную и тиольную группы, обеспечивает ионный транспорт и выполняет функцию структурообразователя.

Модификатор на поверхности сенсора создает активные центры, на которых довольно легко восстанавливаются определяемые ионы рения. Аналитический сигнал на таких сенсорах формируется за счет электрорастворения образовавшегося концентрата определяемого компонента, в результате чего чувствительность метода повышается на два и более порядка.

Предложен новый вариант модифицирования сенсор-электродов тиацетамидом, заключающийся в локализации на его воспроизводимой поверхности жестко закрепленных активных центров. Установлены закономерности влияния природы и концентрации модификатора и способа модификации на полезный аналитический сигнал рения.

При определении ионов перрената на поверхности сенсора при потенциале $E_{P2} = -0,65$ В процессы, происходящие на его поверхности можно представить следующей схемой.



Для оценки селективности электрохимических реакций, происходящих на поверхности созданного сенсора, были проведены многочисленные эксперименты по выяснению влияния посторонних мешающих и сопутствующих катионов.

Модифицированный тиоацетамидом сенсор позволяет определять помимо ионов рения также ионы вольфрама и молибдена с высокими метрологическими характеристиками и аналитическими параметрами. (Рис. 1. и табл.1.)

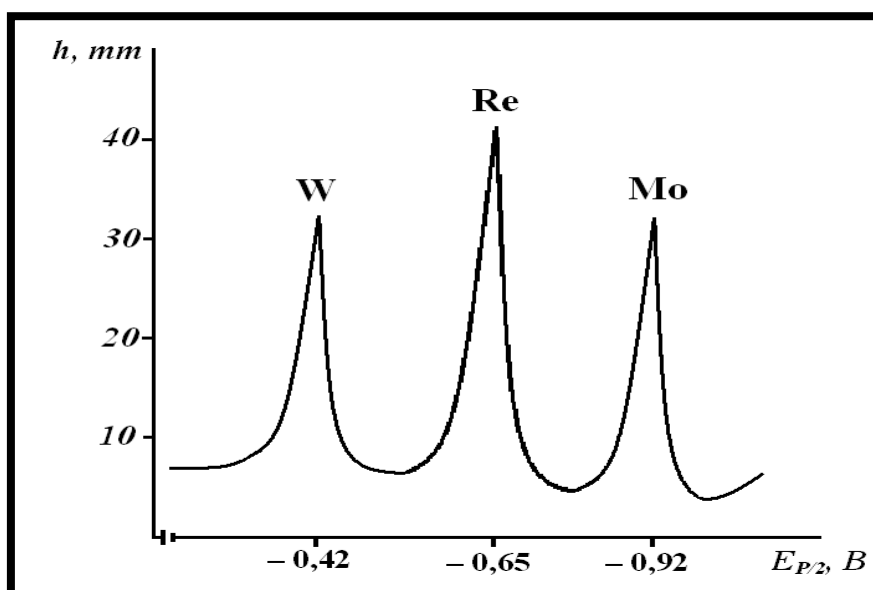


Рисунок 1. Аналитические сигналы регистрируемых кривых при проведении ИВ анализа проб на содержание вольфрама, рения и молибдена на сенсор-электроде, модифицированном тиоацетамидом

Таблица 1.

Результаты определения селективности созданного сенсора, модифицированного тиоацетамидом

Me,	Введено Me, мкг	Найдено Me, мкг ($\bar{x} \pm \Delta X$; P=0,95)	n	S	S _r
W	2,0	2,3±0,5	5	0,04	0,173
	4,0	4,4±0,8	4	0,05	0,113
Mo	5,0	4,6±0,12	4	0,08	0,017
	10,0	9,5±0,11	5	0,09	0,009
Re	15,0	13,9±0,05	4	0,03	0,002
	30,0	28,9±0,11	4	0,07	0,003

Как видно из приведенных данных разработанный сенсор, позволяет определять рений, вольфрам и молибден с высокими метрологическими характеристиками и аналитическими параметрами.

Изучено влияние посторонних сопутствующих и мешающих катионов на результаты ИВ определения рения при оптимизированных условиях (-1,0 - +0,5 В, д.т. 2,5 мкА; $\tau_{\text{н}}=90$ с; $E_{1/2}=-0,65$ В). Установлено, что многократные количества посторонних сопутствующих катионов не мешают определению рения, к которым относятся щелочные и щелочноземельные металлы, а также Tl (10,0 мкг), Bi (5,6 мкг), Co (10,5 мкг), Ni (10,0 мкг), Fe (5,8 мкг), Ag (8,0 мкг), Se (1,7 мкг), Zn (10,0 мкг), Cd (5,7 мкг), Pd (10,0 мкг), Mn (6,5 мкг), Au (8,1 мкг), Sn (5,5 мкг), Pt (7,3 мкг), Cu (8,0 мкг), Au (7,2 мкг) и Tl (1,0 мкг). Эксперименты показали, что установленные количества ионов этих металлов по отношению к 1,0 мкг/мл рения не мешают его определению.

Мешающее влияние некоторых посторонних катионов несомненно можно существенно уменьшить и свести даже к минимуму введением в анализируемый раствор сильных комплексообразователей и маскирующих реагентов. Катионы, не дающие аналитический сигнал на фоне 0,01 М HNO₃ в области (-1,0 - +0,5 В), в достаточно больших содержаниях заведомо не будут мешать инверсионно-вольтамперометрическому определению рения.

Некоторые из полученных результатов по установлению влияния предельно допустимых содержаний посторонних катионов, не оказывающих существенного мешающего влияния на определение рения, приведены ниже. Экспериментальным путём установлено, что определению рения не мешают 50-кратные массовые количества Fe, Bi, Pd; Au 25-кратные; Cd, Ag, Mo, Pb и Cu 20-кратные.

Разработка новых инверсионно-вольтамперометрических методик анализа в настоящее время

должна сопровождаться развитием всей системы критериев метрологической аттестации. Такие критерии как селективность и специфичность, являющиеся важнейшими характеристиками аналитической процедуры, до сих пор определены неоднозначно и зачастую используются как синонимы. Селективность и специфичность определяются как «средства качественного выражения степени мешающего влияния сопутствующих веществ на определение данного вещества по данной методике». Другими словами, селективность — это качество методики, обеспечивающее возможность надежного определения данного компонента в присутствии других сопутствующих ему в анализируемой пробе [11].

Применяя правильно выбранный метод разложения образца довольно легко можно провести также и разделение простых соединений или их непосредственное определение, значительно ускоряющее анализ и повышающее точность используемого метода, особенно при определении микродержаний и следовых количеств металлов.

Методы разложения свинцово-висмутового шлама.

Процесс пробоподготовки осуществляли следующим образом: с целью полного извлечения рения измельчали свинцово-висмутовый шлам и взвешивали массой 1 кг. Проводили процесс выщелачивания слабой серной кислотой, а в качестве окислителя применяли перманганат калия добавляя 5 мл в раствор. Выщелачивание проводили в течении 1 часа при 70-80° С, после чего смесь отфильтровали, полученный раствор для повышения концентрации рения выпаривали до 100 мл, затем охлаждали и переносили в колбу объемом 250 мл, добавляли 3 мл гидрофосфатанатрия хлорида калия раствор перемешивали и доводили объём до метки и отстаивали 20-25 мин. Из полученного раствора отбирали аликвотную часть и проводили инверсионно-вольтамперометрический анализ.

Для селективного и чувствительного определения рения анализ проводили на модифицированном сенсор-электроде, адсорбционно концентрируя на поверхности индикаторного электрода при потенциале $E_{p/2} = -0,65$ В.

Сенсоры в инверсионном анализе служили как для накопления определяемого вещества из раствора, так и исследования процесса растворения. Высота пика окисления зависит от количества осажденного на электроде вещества и является функцией множества параметров. Чтобы установить корреляцию между высотой пика и исходной концентрацией определяемого вещества в растворе доля вещества, выделяемого на электроде, должна быть постоянна во всех сравниваемых случаях. Этого можно достичь, поддерживая неизменными время электролиза, потенциал накопления и другие электрохимические параметры.

Методика ИВ определения рения сводилась к следующему: брали $2,5 \cdot 10^{-5}$ М раствор (0,25-4,0мл), 0,5 М раствор HNO_3 , используемый в качестве фонового электролита (0,25-3,0 мл), доводили общий объём анализируемой пробы до 20,0 мл, затем помещали её в электролитическую ячейку и измеряли полезный аналитический сигнал. Как правило, регистрировали лишь результаты четвертого измерения, так как первые два являлись тренировкой рабочего электрода, повышающей воспроизводимость токов ионизации и точность результатов измерений.

Отбирали аликвоту приготовленного анализируемого раствора, создавали необходимые условия для ИВ определения рения (д.т. = 2.5 мкА, потенциал накопления $E_{p/2} = -0,65$ В, время накопления деполяризатора 90 сек., фон – 2 мл 0.1 М HNO_3) и проводили аналитическое определение. По полученным данным (известным и определяемым концентрациям) строится калибровочный график и устанавливается точное содержание рения в свинцово-висмутовом шламе. Некоторые из полученных данных приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Результаты ИВ определения 0,25 мкг/л рения в свинцово-висмутовом шламе ($E_{p/2} = -0.65$ В, $P = 0.95$)

№	Раствор выщелачивания на содержание рения	Найдено Re , мкг ($\bar{x} \pm \Delta X$)	n	S	S_f
1	Анализируемая проба № 1	0.26 ± 0.06	4	0.04	0.001
2	Анализируемая проба № 2	0.24 ± 0.11	5	0.07	0.002
3	Анализируемая проба № 3	0.25 ± 0.07	4	0.05	0.002
4	Анализируемая проба № 4	0.23 ± 0.12	4	0.08	0.003
5	Анализируемая проба № 5	0.25 ± 0.04	4	0.03	0.001

Из данных видно, что во всех случаях определение рения не выходит за пределы его истинного содержания (0,25мкг/л) в анализируемых пробах руды и доверительного интервала, что свидетельствует об отсутствии систематических погрешностей и наличии высокой точности разработанного метода, при этом относительное стандартное отклонение (S_r) не превышает 0.003.

Для оценки правильности разработанной инверсионно-вольтамперометрической методики определения рения модифицированным сенсор-электродом использовали сравнение результатов анализа с другим независимым методом ICP-AES. Полученные результаты анализа хорошо согласуются с результатами, полученными методом ICP-AES, относительное стандартное отклонения во всех случаях не превышает 0,33, что свидетельствует о правильности разработанной методики анализа.

На основе проведенного исследования можно заключить, что разработанный инверсионно-вольтамперометрический метод анализа вполне может быть применен для точного определения микроколичеств рения в свинцово-висмутовых шламах и других природных объектах, а также в промышленных материалах.

В заключении можно сделать вывод, что полученные экспериментальные результаты позволили расширить область применения инверсионно-вольтамперометрических методов для количественного определения рения в свинцово-висмутовых шламах, а также разработать высокоэффективный селективный метод анализа катионов металлов включая и рений в отходах пирометаллургической промышленности, а также объектах промышленно-санитарной химии, медицины и здравоохранения.

Список литературы

1. Arijeet M., Indra S.S., Christoph W., Thomas C.M. Simultaneous determination of platinum group elements and rhenium mass fractions in road dust samples using isotope dilution inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry after cation exchange separation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2021. Vol. 177, P. 106052-106060.
2. Metody K., Nikolaya V., Olga V., Serafim V., Pavel M., Nonka D. Spectral interferences in the determination of rhenium in molybdenum and copper concentrates by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2016. Vol. 119, P. 76-82.
3. Albana V., Majlinda V., Tahir A., Ahmet H., Lubomír Š., Anchalee S., Kurt K. Electrochemical determination of histamine in fish sauce using heterogeneous carbon electrodes modified with rhenium(IV) oxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016. Vol. 228, P. 774-781.
4. L'ubomír Š., Kristína C., Anchalee S., Dalibor M., Stanković E.M., Kurt K. Voltammetric determination of harmaline in natural food products using boron-doped diamond electrode. *J. of Electroanalytical Chemistry*. 2015. Vol. 744, P. 37-44.
5. Itsaso B., Antonio G., Alberto G.C. Direct potentiometric quantification of histamine using solid-phase imprinted nanoparticles as recognition elements. *Biosensors and Bioelectronics*. 2014. Vol. 58, P. 138-144.
6. Vladimir I.A., Robert R.G. The fourth spectrum of rhenium (Re IV): Determination of the 5d4, 5d36s and 5d36p configurations. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. 2018. Vol. 119, P. 218-249.
7. Thorburn D., Kerrigan M., Smyth P.M. Spectrophotometric determination of rhenium as perrhenate by extraction with amiloride hydrochloride. *Analytical Chemical Acta*. 1996. Vol. 322, Is. 1-2, P. 107-109.
8. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир, 2003. 592 с.
9. Os'kina Yu.A., Gorchakov E.V., Kolpakova N.A. Opredelenie reniya voltamperometricheskim metodom [Determination of rhenium by voltammetric method]. *Fundamental research*, 2013, № 8, P. 687-691.
10. Kolpakova N.A., Gol'ts L.G. Determination of rhenium in mineral raw materials by stripping voltammetry. *Rus. J. Anal. Chem.*, 2007, Vol. 62, № 4, P. 377-381.
11. Rakesh R. Chillawar, Kiran Kumar Tadi, Ramani V. Motghare. Voltammetric techniques at chemically modified electrodes. *Rus. J. Anal. Chem.*, 2015, Vol. 70, № 4, P. 339-358.

DOI: 10.32743/UniChem.2022.95.5.13393

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕРИЯ(III) МЕТОДОМ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ
РАСТВОРОМ 2,4-ДИНИТРОЗО-1-ГИДРОКСИ-5-АМИНОНАФТАЛИН-
6,8-ДИСУЛЬФОКИСЛОТЫ**

Махмадолиев Салохиддин Баходир ўгли
докторант,
Национальный университет Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: smahmadoliyev@mail.ru

Кутлимуротова Нигора Хакимовна
д-р хим. наук, доцент,
Национальный университет Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Сагдуллаева Лайло Бозоркуловна
докторант,
Национальный университет Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Ражабова Шахноза Рустам кизи
стажёр-исследователь,
Национальный университет Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

**AMPEROMETRIC METHODS DETERMINATION OF CERIUM WITH SOLUTION
OF 2,4-DINITROSO-1-HYDROXY-5-AMINONAPHTHALENE-6,8-DISULFIC ACID**

Salohiddin Mahmadiyev
Doctoral student,
National University of Uzbekistan named after M. Ulugbek
Republic of Uzbekistan, Tashkent.
E-mail: smahmadoliyev@mail.ru

Nigora Qutlimurotova
Doctor of Chemical Sciences, docent,
National University of Uzbekistan named after M. Ulugbek
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Laylo Sagdullayeva
Doctoral student,
National University of Uzbekistan named after M. Ulugbek
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Shahnoza Rajabova
Trainee researcher,
National University of Uzbekistan named after M. Ulugbek
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В данной работе предлагается способ определения ионов церия (III) методом амперометрического титрования раствором 2,4-динитрозо-1-гидрокси-5-аминонафталин-6,8-дисульфокислоты. Изучено влияние кислотно-основных свойств различных буферных растворов и фоновых электролитов на определение ионов церия (III). Методами математической статистики рассчитаны результаты определения ионов церия (III) с применением нового титранта. Установлено влияние ряда катионов, мешающих определению церия (III). Точность разработанного метода подтверждается масс-спектроскопией с индуктивно-связанной плазмой.

Библиографическое описание: ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕРИЯ(III) МЕТОДОМ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ РАСТВОРОМ 2,4-ДИНИТРОЗО-1-ГИДРОКСИ-5-АМИНОНАФТАЛИН-6,8-ДИСУЛЬФОКИСЛОТЫ // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Махмадолиев С.Б. [и др.]. 2022. 5(95). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/13393>

ABSTRACT

In article describes a method of the amperometric determination of cerium (III) ions using the reagent 2,4-dinitroso-1-hydroxy-5-aminonaphthalene-6,8-disulfonic acid has described. The effect of the acid-base properties of various buffer solutions and supporting electrolytes on the determination of the cerium (III) was studied. The results of the amperometric determination of the cerium (III) ions were calculated mathematically and statistically, and the correlation coefficient was calculated. A number of cations that interfere al determination of cerium (III) ions has been found. The accuracy of the elaborated method was verified by inductively coupled emission mass spectroscopy.

Ключевые слова: церий, 2,4-динитрозо-1-гидрокси-5-аминонафталин-6,8-дисульфокислота, амперометрия, экстракционно-амперометрическое титрование, масс-спектрокопия с индуктивно-связанной плазмой.

Keywords: cerium, 2,4-dinitroso-1-hydroxy-5-aminonaphthalene-6,8-disulfonic acid, amperometry, extraction-amperometry, inductively coupled emission mass spectroscopy.

Введение

Церий и его соединения проявляют высокую каталитическую и окислительную активности, в связи с чем он нашел широкое применение при создании новых износостойких конструкционных материалов, применяемых как в технике, так и на предприятиях ядерного цикла, в создании разнообразных хемо- и биосенсоров, в некоторых фармацевтических препаратах [1-3]. С учетом важности определения ионов церия в различных объектах, рядом исследователей разработаны аналитические методы его обнаружения, основанные на способности Се (IV) катализировать процессы окисления и последующем спектрофотометрическом определении продуктов окисления. Примером может служить окисление трибромарсената (ТБ-АСК) броматом калия в 0,08 моль/л серной кислоте в присутствии ионов Се(IV). Максимальный пик поглощения в системе Се (IV) (ТБ-АСК)-KBrO₃ наблюдается при $\lambda=510$ нм, а по разнице оптического поглощения, измеренной в системе в присутствии Се (IV) и без него, наблюдается возможность количественного определения церия в диапазоне его концентраций $5,7 \times 10^{-8}$ - $5,1 \times 10^{-7}$ моль/л с коэффициентом линейной регрессии $R^2=0,9914$ [4].

Разработан также флуориметрический способ определения церия, основанный на применении 4,4',4'',4'''-(этен-1,1,2,2-траилтетракис(бензол-4,1-диил)) тетракис(1-карбоксиметилпиридин-1-ий)бромид (LG556). В присутствии ионов Се⁴⁺ интенсивность флуоресценции LG556 может эффективно подавляться за счет разборки его на ноагрегатов и эффекта внутреннего фильтра (IFE). Чувствительность зависит от концентрации Се⁴⁺ с превосходным линейным диапазоном 1–150 мкМ и низким пределом обнаружения 0,62 мкМ. [5].

В работе [6] приводится сравнительная характеристика электродов на основе стеклоуглерода, модифицированного окисленным графеном, допированного диоксидами церия, титана, селена, применительно к анализу питьевой воды на содержание в ней нитритов. Было показано, что именно допирование графена наночастицами диоксида церия усиливает каталитический эффект, приводящий к снижению предела обнаружения нитрит-ионов. Разработанный сенсор имеет широкий линейный диапазон

от 0,7 до 385 мкМ нитрит-ионов с минимально определяемой 0,18 мкМ при амперометрическом детектировании.

Для повышения чувствительности определения церия были предприняты попытки его концентрирования методом твердофазной экстракции получаемого окрашенного в красный цвет комплекса Се(III) с 6-{4-(2,4-дигидроксифенил)дiazенил}фенилом с использованием обращенно-фазового картриджа C18 на полимерной основе. Был достигнут коэффициент обогащения 400. Последующее спектрофотометрическое определение церий-содержащего комплекса при λ 546 нм в ацетатном буфере с pH 3,25 и среде Тритон X-114, показал подчинение закону Бугера-Ламберта-Бера в диапазоне концентраций Се(III) 2,0 – 64 нг/мл с относительным стандартным отклонением 1,32% и пределом обнаружения ~ 0,6 нг/мл [7].

Приведенные примеры не исчерпывают всех возможностей определения церия и его применения в различных отраслях науки и техники, что еще раз подчеркивает актуальность проблемы определения микроконцентраций этого редкоземельного элемента с применением более простых и доступных методов.

Целью настоящего исследования является разработка методики определения микроконцентраций церия с применением амперометрического титрования 2,4-динитрозо-1-гидрокси-5-аминонафталин-6,8-дисульфокислотой.

Экспериментальная часть

Для приготовления 0,1 М раствора Се(NO₃)₃•6H₂O 0,435 г (х.ч.) растворяют в воде, к которой добавляют 5 мл 2 Н. азотной кислоты (х.ч.), раствор разбавляют дистиллированной водой до 100 мл и перемешивают [8]. Органический реагент 2,4-динитрозо-1-гидрокси-5-аминонафталин-6,8-дисульфокислоты синтезирован на кафедре органической химии НУУз, 0,1% раствор реагента готовили растворением 1 г навеска в мерной колбе на 100 мл.

Масс-спектры снимали ИСП-ОЭС спектрометре (SPECTRO ACROS fhx22). **Оптическая система ORCA: одновременный захват спектра в диапазоне длин волн 130–770 нм.**

Для измерения pH использовали pH-метр фирмы «METTLER TOLEDO», калиброванный по стандартным буферным растворам [9].

При проведении АТ используется с двумя вращающимися платиновыми индикаторными электродами ($d = 0,4$ мм, $l = 4$ см), (скорость вращения 380, 725, 1080, 1480 об/мин).

Титрование церия раствором 2,4-динитрозо-1-гидрокси-5-аминонафталин-6,8-дисульфокислотой сводилось к следующему: микропипеткой в сухой стакан вводили аликвотную часть анализируемого раствора, затем добавляли из автоматически наполняющихся бюреток, изолированных от доступа влаги трубками с хлоридом кальция, необходимый объем (7,5 % или 10 %-ного) водного раствора фонового электролита и доводили общий объем исследуемого раствора до $10,0$ см³.

Микробюретку заполняли титрантом, промывали наружную поверхность конца капилляра дистиллированной водой, затем водой и высушивали капилляр. В стакан с исследуемым раствором погружали электроды и кончик капилляра микробюретки, задавали необходимое напряжение на электроды и одновременно синхронно включали самописец и мотор, приводящие в движение микробюретку.

Результаты и их обсуждение

Амперометрическое титрование относится к волюмометрическим (объемным) методам анализа, в котором для индикации конечной точки титрования (КТТ) используется явление диффузионного тока, наблюдаемое на вращающемся платиновом электроде. Благодаря экспрессности выполнения анализа, дешевизне, доступности и простоте аппаратного оформления методы амперометрического титрования могут быть использованы для определения церия в различных природных и техногенных объектах как лабораторных, так и экспедиционных условиях.

Известно, что на форму кривой амперометрического титрования при определении ионов церия сильное влияние оказывает природа и концентрация фонового электролита. Для создания оптимальных условий титрования нами изучено влияние различных по природе и концентрации фоновых электролитов (буферных смесей), способных значительно повысить правильность и воспроизводимость результатов анализа. Исследования проводились в диапазоне pH 1-12, при этом нами установлено, что церий хорошо титруется в растворе хлорида аммония. Некоторые из полученных результатов амперометрического титрования церия приведены на рис. 1.

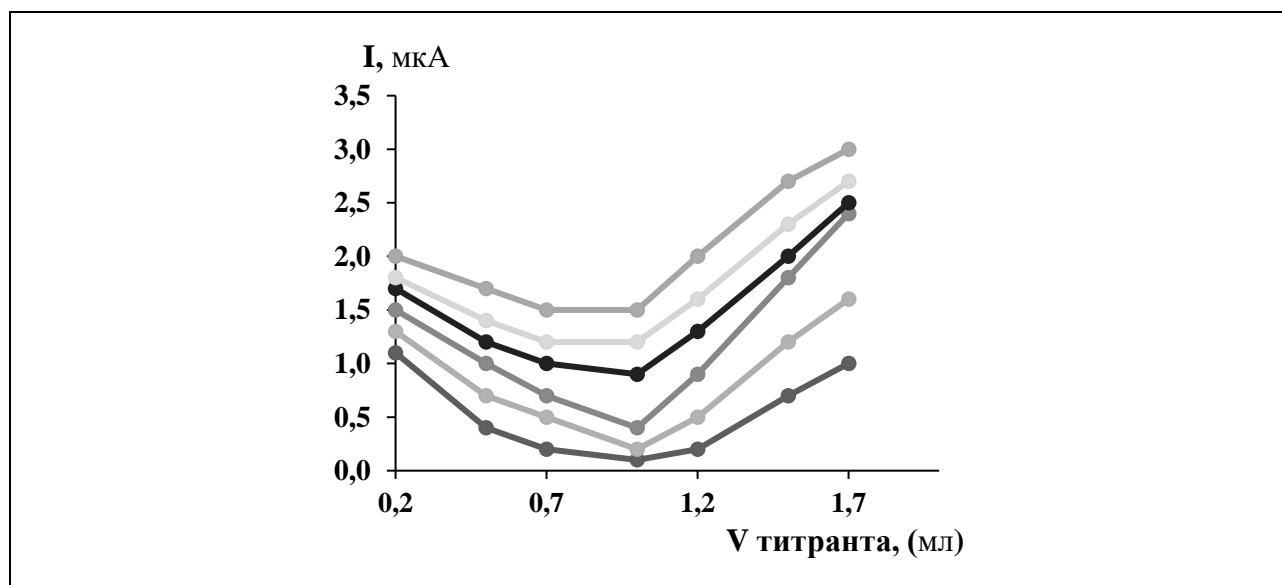


Рисунок 1. Влияние природы фоновых электролитов на амперометрическое определение церия раствором 2,4-динитрозо-1-гидрокси-5-аминонафталин-6,8-дисульфокислоты:

1. аминокислотная кислота (pH 1,45); 2. хлорид калия (pH 4,0); 3. универсальный буфер (pH 6,2); 4. боратный буфер (pH 7,3); 5. аммиачный буфер (pH 9,1); 6. карбонатный буфер (pH 12,2).

Эксперименты показали, что из всех исследованных фоновых электролитов и буферных смесей наилучшим оказался 0,1 М хлорид аммония, поскольку на нем наблюдаются лучшие по форме кривые и достоверные результаты определения церия, и поэтому все последующие титрования проводили только на этом фоновом электролите.

Для статистической оценки точности разработанного метода определения Се (III) раствором 2,4-динитрозо-1-гидрокси-5-аминонафталин-6,8-дисульфокислоты с двумя платиновыми индикаторными электродами были проведены амперометрическое

титрование его различных количеств с многократным (не менее 4 раз) повторением каждого определения при следующих оптимальных условиях: 5,0 мл 0,1 М хлорид калия, разность потенциалов $\Delta E = 0,75$ В, общий объем исследуемого раствора - 10 мл.

Результаты титрования различных количеств церия раствором 2,4-динитрозо-1-гидрокси-5-аминонафталин-6,8-дисульфокислоты обработанные в соответствии с правилами и процедурами, известными в литературе математической статистики, приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Результаты амперометрического титрования различных количеств церия (III) раствором 2,4-динитрозо-1-гидрокси-5-аминонафталин-6,8-дисульфокислоты в оптимизированных условиях ($P=0,95$, $n=5$)

№ п/п	Введено Ce (III), мкг	Сила тока (мкА)	Найдено мкг ($\bar{X} \pm \Delta X$;))	S	Sr
1	1,70	2,0	1,68±0,15	0,12	0,071
2	3,45	4,0	3,55±0,18	0,15	0,042
3	5,2	6,0	5,18±0,26	0,21	0,040
4	6,85	8,0	6,87±0,39	0,32	0,046
5	8,55	10	8,53±0,51	0,41	0,048

Данные таблицы свидетельствуют о правильности и воспроизводимости полученных результатов с относительным стандартным отклонением (Sr), не превышающим 0,011. Во всех случаях найденные количества церия находятся в строгом соответствии с введенными его количествами, что свидетельствует о высокой точности разработанной методики определения церия (III).

С целью оценки степени селективности предлагаемого метода определения церия(III), а также для проверки возможности её повышения введением в титруемый раствор посторонних сопутствующих ему в природе катионов, была проведена серия опытов по его титрованию в присутствии возрастающих количеств ряда мешающих катионов [10-12], результаты приведены в табл.2.

Таблица 2.

Влияние посторонних сопутствующих и мешающих катионов на амперометрическое титрование 14,1 мкг/мл церия раствором 2,4-динитрозо-1-гидрокси-5-аминонафталин-6,8-дисульфокислоты ($\bar{X} \pm \Delta X$; $P=0,95$; $n=5$)

Посторонний катион; [x]	Введено [x], мкг	$\frac{[x]}{[Ce]}$	Найдено Ce(III), мкг; ($\bar{X} \pm \Delta X$;))	S	Sr
Tl(III)	12,3	0,87	14,06±0,22	0,187	0,015
In(III)	12,5	0,88	14,08±0,11	0,10	0,008
Y(III)	54,6	3,93	13,88±0,11	0,100	0,002
Sm(III)	26,5	1,91	13,86±0,18	0,158	0,006
Zr(IV)	98,2	6,72	14,61±0,22	0,187	0,002
Nd(III)	87,2	6,01	14,49±0,18	0,158	0,002
Sn(IV)	104,06	7,16	14,52±0,24	0,207	0,002
Cu(II)	41,3	2,86	14,43±0,24	0,212	0,005
Fe(III)	69,38	4,76	14,57±0,10	0,084	0,001
Cr(III)	109,2	7,55	14,46±0,11	0,100	0,001
Sc(III)	112,5	8,05	14,38±0,40	0,35	0,024
Mn(II)	108,2	7,72	14,03±0,28	0,25	0,017
Gd(III)	76,5	5,48	14,29±0,33	0,29	0,020
Co(II)	83,5	5,97	14,18±0,25	0,22	0,015
Ho(III)	98,0	7,02	14,31±0,32	0,28	0,019

При амперометрическом титровании нами было установлено, что определению церия мешают Sc(III), Y(III), Eu(III), Pr(III) и Th(IV).

Для извлечения и концентрирования церия использовали экстракцию.

Экстракционным методом можно отделить РЗЭ друг от друга, при этом экстрагент должен обладать большой вязкостью, возможно более высокой температурой вспышки, низкой токсичностью и малой растворимостью, что способствует эффективному удалению металла из органической фазы.

В качестве экстрагентов широко используют фосфорорганические реагенты. Экстракция РЗМ из нейтральных и слабодиссоциирующих нитратных растворов как трибутилфосфатом (ТБФ). Для нейтральных и слабодиссоциирующих растворов (0,0001-0,05 ммоль HNO_3) в процессе экстракции ТБФ концентрация нитрата металла в органической фазе возрастает по мере роста ее в водной фазе, и достигает 150-180 г/л при содержании в водной фазе 300-400 г/л [13].

Экстракция церия. Экстракционное отделение церия (III) в виду большого коэффициента разделения (> 1000) может быть однократным. Лучшие результаты от РЗЭ осуществляется при экстракции 40% ТБФ в керосине из 4 М HNO_3 . Разделение РЗЭ на группы с помощью ТБФ можно проводить при сравнительно низкой кислотности раствора (7 - 9 М HNO_3), при которой коэффициенты разделения и

распределения достаточно высоки. Разделить РЗЭ иттриевой подгруппы на отдельные группы и элементы можно из более кислых растворов (12 - 13 М HNO_3).

Результаты экстракционно-амперометрического определения церия раствором 2,4-динитрозо-1-гидрокси-5-аминонафталин-6,8-дисульфокислоты приведены в табл. 3.

Таблица 3.

Результаты экстракционно-амперометрического определения 14,1 мкг церия $D=0,8$ ($P = 0,95$; $n=5$)

Экстрагент	Титрант	Посторонний катион; [x]	Введено [x], мкг	$\frac{[x]}{[Ce]}$	Найдено Ce(III), мкг; ($\bar{X} \pm \Delta X$);	S	Sr
40% ТБФ в керосине из 4 М HNO_3 .	2,4-динитрозо-1-гидрокси-5-аминонафталин-6,8-дисульфокислотой	Nd(III)	9,7	0,69	14,05±0,09	0,077	0,008
		Ho(III)	10,3	0,73	14,07±0,16	0,141	0,014
		Pr(III)	18,1	1,28	14,06±0,48	0,418	0,023
		Gd(III)	22,56	1,60	14,08±0,15	0,134	0,006
		Er(III)	28,1	1,99	14,10±0,20	0,173	0,006
		Sm(III)	2,64	0,18	14,12±0,17	0,152	0,057
		Lu(III)	3,64	0,25	14,06±0,06	0,055	0,015

Экстракционно-амперометрическому определению церия не мешают: эрбий, празеодим, гольмий, гадолиний, неодим, самарий и лютеций. Для оценки эффективности экстракции были определены количе-

ства церия до и после ее проведения с использованием масспектрометрии с ИСП. Определяли микроколичества церия до экстракции и после неё, результаты приведены на рис. 2-3.

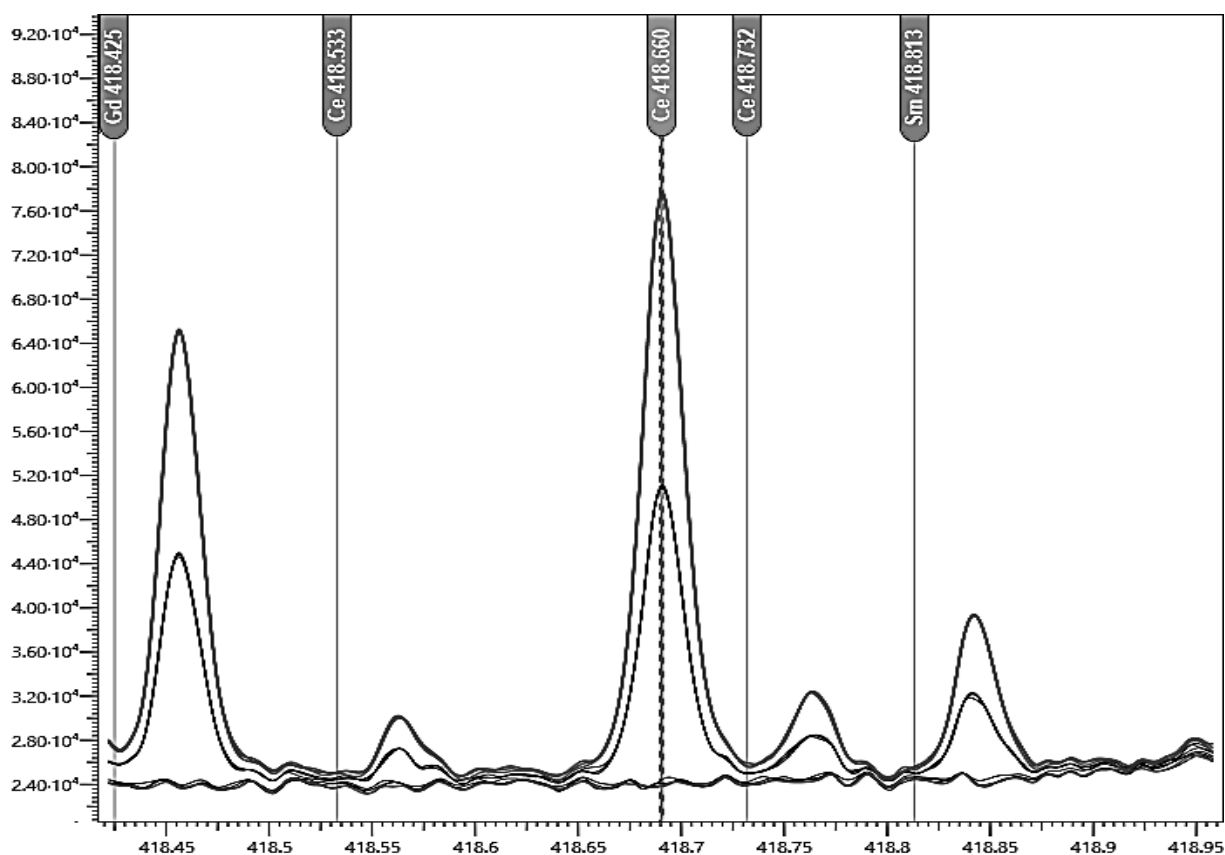


Рисунок 2. Масс-спектры смеси церия до экстракции

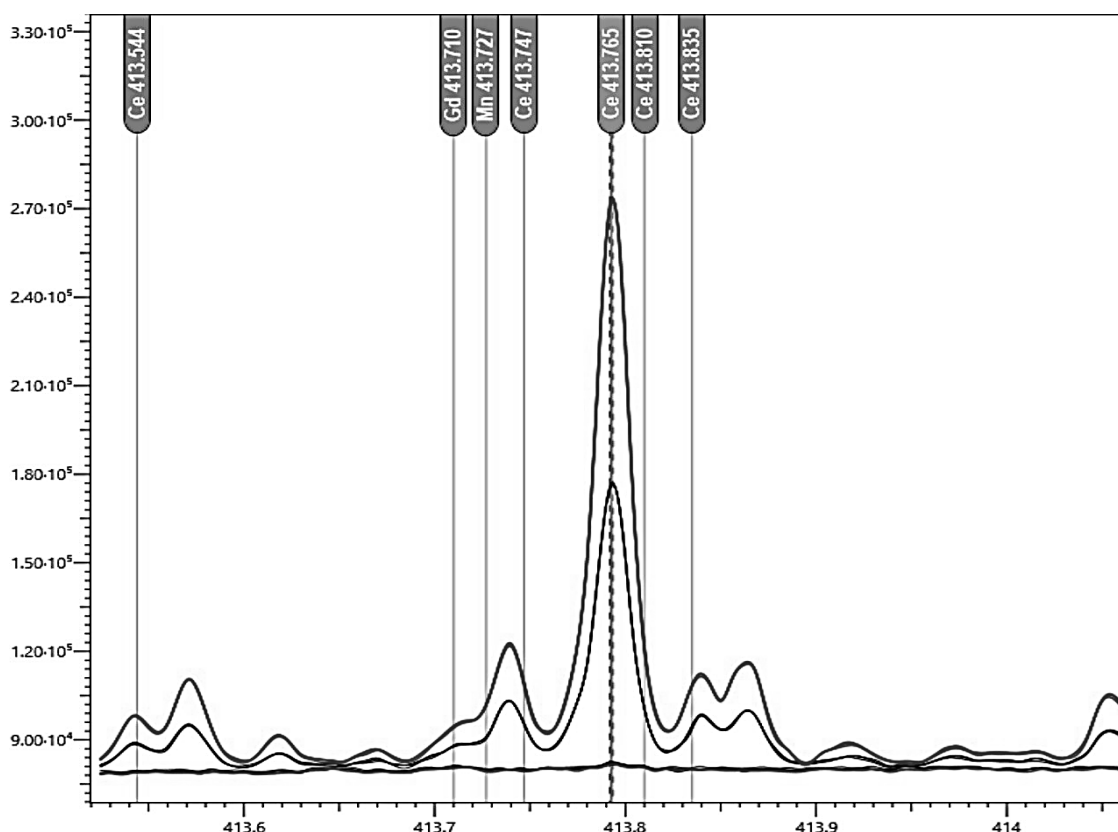


Рисунок 3. Масс-спектры после экстракции церия

По разности величин интенсивностей линий масс-спектров, характерных для церия результатам заключили, что церий хорошо отделяется от РЗМ с помощью экстракции.

Заключение

На основании полученных результатов проведенного исследования, установлено, что определение проводится при оптимальном фоновом электролите хлориде калия и его титровании раствором 2,4-ди-

нитрозо-1-гидрокси-5-аминонафталин-6,8-дисульфокислоты. Для отделения из анализа мешающих катионов в качестве экстрагента применяли ТБФ. Полученные результаты амперометрического титрования церий содержащих растворов с использованием в качестве титранта 2,4-динитрозо-1-гидрокси-5-аминонафталин-6,8-дисульфокислоты обладают хорошими метрологическими характеристиками, что позволяет применить разработанный метод в анализе техногенных и природных объектов.

Список литературы:

1. Щербаков А.Б., Жолобак Н.М., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д., Спивак Н.Я. Наноматериалы на основе диоксида церия: свойства и перспективы использования в биологии и медицине. // Журн. БИОТЕХНОЛОГИЯ, Т. 4, №1, 2011. – С.9-28.
2. Жолобак Н.М., Олевинская З.М., Спивак Н.Я., Щербаков А.Б., Иванов В.К., Усатенко А.В. Антивирусное действие наночастиц диоксида церия, стабилизированных низкомолекулярной полиакриловой кислотой // Журн. Микробиол. -2010, Т. 72, № 3. – С.42-47.
3. Созарукова М.М., Шестакова М.А., Теплоногова М.А., Измайлов Д.Ю., Проскурнина Е.В., Иванов В.К. Количественная оценка радикал-перехватывающих свойств и СОД-подобной активности наночастиц диоксида церия в биохимических моделях // Журн. Неорган. Химии. - 2020. - Т. 65, № 4. - С. 554-563.
4. Bhusankar T., Kisoo Y., Jonghoon K. In situ growth of self-composed cerium iron oxide hierarchal structures as a novel anode electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *Ceramics International*. -2022, Vol. 48, Is. 3, P. 3628-3635.
5. Jingmei L., Wentaot W.. Catalytic kinetic spectrophotometric determination of cerium. *Journal of Rare Earths*. - 2010, Vol. 28, Is. 3. - P. 387-390.
6. Xiangqian L., Zhijun L., Jiapei G., et.al. Sequential determination of cerium (IV) ion and ascorbic acid via a novel organic framework: A subtle interplay between intramolecular charge transfer (ICT) and aggregated-induced-emission (AIE). *Journal of Molecular Liquids*. 2020, Volume 304. - P. 112705.
7. Dalibor M. Stanković, Eda Mehmeti, Janez Zavašnik, Kurt Kalcher. Determination of nitrite in tap water: A comparative study between cerium, titanium and selenium dioxide doped reduced graphene oxide modified glassy carbon electrodes *Sensors and Actuators. J. Chemical*. 2016, Vol. 236. - P. 311-317.

8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия. 1989. - С. 267-275.
9. Коростылев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ.- М.: Наука, 1981. - 202 с.
10. Коренман И.М. Аналитическая химия малых концентраций. - М.: Химия 1967, 168с.
11. Qutlimurotova N.Kh. Amperometrical determination of ittrium β -hydroxyethylamide solution // Conference Electrochemistry-13, Greece. 2019. - P.74.
12. Коршунов Б.Г., Стефанюк С.Л. Введение в хлорную металлургию редких элементов. М.: Металлургия, 1970. 343 с.
13. Галимов Э.М. Химические сорбционные и экстракционные методы получения и очистки редких металлов // Науч. Тр. Гидромет, 1978. Т.83.

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DOI: 10.32743/UniChem.2022.95.5.13563

ИЗУЧЕНИЕ ИНГИБИРОВАНИЯ СЕРДЕЧНЫМИ ГЛИКОЗИДАМИ
СТРОФАНТИДИНОВОГО РЯДА ФЕРМЕНТА Na,K-АТФАЗЫ
И ИХ ПОЛОЖИТЕЛЬНО-ИНОТРОПНОЕ ДЕЙСТВИЕ**Умарова Фатима Таджибаевна***мл. науч. сотр.,
Институт биофизики и биохимии при НУУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Хасанова Махфират Амонмурадовна***преподаватель,
Национальный Университет Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Бердиева Хабиба Якубовна***преподаватель,
Национальный Университет Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Рузибоев Хайдарали Собиржонович***доцент,
Национальный Университет Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Хушбактова Зайнаб Абдурахмановна***ст. науч. сотр.,
Институт химии растительных веществ АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Гайибова Сабина Наримановна***PhD, ст. науч. сотр., лаборатория растительных цитопротекторов,
Институт биоорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: gayibova.sabina@gmail.com*INHIBITION OF Na, K-ATPASE BY CARDIAC GLYCOSIDES
OF THE STROPHANTHIDINE SERIES AND THEIR POSITIVE INOTROPIC EFFECTS**Fatima Umarova***Junior Researcher, Institute of Biophysics and biochemistry,
National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Makhfirat Khasanova***Lecturer,
National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Khabiba Berdieva***Lecturer,
National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

Haydaraly Ruziboev

*Assistant professor,
National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

Zaynab Khushbaktova

*Senior researcher,
Institute of Chemistry of Plant Substances, Uzbek Academy of Sciences,
Uzbekistan, Tashkent*

Sabina Gayibova

*PhD, Senior researcher,
Institute of Bioorganic Chemistry, Academy of Sciences,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Проведён анализ влияния структурно различающихся сердечных гликозидов группы строфантинидина на ферментативную активность Na,K-АТФазы и их положительно-инотропного действия на папиллярную мышцу. Константы ингибирования рассчитывались методом математического моделирования динамических систем по методу Рунге-Кутты. Положительно-инотропный эффект изучался на папиллярных мышцах левого желудочка крыс. Обнаружена корреляция между структурой сердечных гликозидов, их ингибирующим эффектом и изометрическим сокращением папиллярной мышцы.

ABSTRACT

Analysis of the influence of structurally differing heart glycosides of the group of stroopantidine on the enzymatic activity of Na,K-ATPase and their positive-inotropic effect on the papillary muscle is carried out. The inhibition constants were calculated by the method of mathematical modeling of dynamic systems according to the runge-kutta method. A positive-inotropic effect was studied on the papillary muscles of the left-handed roof of rats. A correlation was detected between the structure of heart glycosides, their inhibiting effect and isometric contraction of the papillary muscle.

Ключевые слова: ингибиторы ферментов, структура фермента, структура белка, ингибирование сердечного гликозида, кардиотонические стероиды, взаимосвязь структура-активность, положительный инотропный эффект.

Keywords: enzyme inhibitors, enzyme structure, protein structure, cardiac glycoside inhibition, cardiotonic steroids, structure-activity relationship, positive-inotropic effect.

Na,K-АТФаза представляет ферментную систему, осуществляющая противогradientный перенос ионов натрия и калия через клеточную мембрану за счет энергии гидролиза АТФ. Фермент входит в состав наружных мембран всех животных клеток и обеспечивает поддержание ионного гомеостаза клетки. Na,K-АТФаза состоит из двух пептидных цепей: каталитической α -субъединицы, куда входят ионные центры, ингибиторный участок, центры связывания и гидролиза субстрата, и гликопротеина β -субъединицы [1, 2]. Оба полипептида образуют компактную глобулу, насквозь пронизывающую мембрану [3].

Специфическими ингибиторами Na,K-АТФазы являются сердечные гликозиды, связывающиеся в рецепторном участке фермента. Этот класс растительных соединений относится к кардиотоническим препаратам, с давних времен используемых для борьбы с сердечной недостаточностью. Различают сердечные гликозиды дигиталисного и строфантинидинового ряда. Молекулы сердечных гликозидов состоят из генинов (агликонов) и гликонов. Агликоны имеют стероидную цикло - пентанперигидрофенантреновую структуру, у которых в положении С 17 имеется ненасыщенное лактонное кольцо. В зависимости структуры лактонного кольца генины сердечных гликозидов подразделяют на карденолиды (с пятичленным ненасыщенным кольцом) и буфадиинолиды (с шестичленным дважды ненасыщенным кольцом).

Под гликонами подразумевают остатки циклических сахаров, связанные через кислородный мостик с агликонами в положении С-3 и от этой части зависит сродство сердечных гликозидов к белкам плазмы и миокарда, всасывание и выведение из организма [4]. Na,K-АТФаза является аллостерическим ферментом и не конкурирует с субстратом за место связывания.

Сердечные гликозиды оказывают прямое избирательное действие на миокард и оказывают положительный инотропный эффект, вызывающий усиление сердечных сокращений, отрицательный хронотропный эффект, приводящий к урежению частоты сердцебиений, отрицательный дромотропный эффект, связанный с уменьшением проводимости. Положительное инотропное действие сердечных гликозидов проявляется в условиях сердечной недостаточности, когда удельный объем ограничен вследствие снижения сократимости миокарда.

Целью исследования было изучение процесса торможения сердечными гликозидами строфантинидинового ряда высокоочищенного препарата Na,K-АТФазы (90 % чистоты по белку), полученного из медулы почек свиньи с оценкой инотропного эффекта на папиллярных мышцах крыс и установления корреляции между структурой изученных сердечных гликозидов, их ингибирующим эффектом и положительно-инотропным действием препаратов.

Материалы и методы

В работе использовали сердечные гликозиды, любезно предоставленные Институтом химии растительных веществ АН РУз, а также АТФ, EDTA («Reanal», Венгрия), трис («Serva», ФРГ), остальные реактивы отечественного производства квалификации х.ч. или ос.ч.

Выделение препарата Na,K-АТФ-азы из мозгового слоя почек свиньи осуществляли по методу Йоргенсена [5] в градиенте плотности сахарозы с удельной активностью 25 мкмоль Ф_i на 1 мг белка в мин. АТФ-азную активность определяли по высвобождению неорганического фосфата в среду инкубации, содержащую 130 мМ NaCl, 5 мМ KCl, 2 мМ MgCl, 1 мМ АТФ, 1 мМ ЭДТА, 30 мМ трис, рН 7,5 в присутствии 0,1 мл сердечного гликозида (Na-K-АТФазная активность) и без него (общая АТФазная активность). Неорганический фосфат определяли по методу Дальсаля [6]. Содержание белка определяли по модифицированному методу Лоури [7].

К растениям, содержащим сердечные гликозиды, относятся разные виды наперстянки (*Digitalis purpurea* L., *Digitalis Lanata* Ehrh. и др.) - дигитоксин, дигоксин; Строфантин (*Strophanthinum*) - сердечный гликозид, содержащийся в семенах некоторых многолетних тропических растений (лианах) кутровых (Аросупасеае), строфантин G (*Strophanthus gratus*) – **убаин**, (*Strophanthus Kombe*) – строфантин К.; ландыш (*Convallaria majalis* L., .) - конваллотоксин; разные виды желтушника (*Erysimum canescens* Roth., *Erysimum cheiranthoides* L.) - эризимин, эризимозид; джут длинноплодный (*Corchorus olitorius* L.) - олиторизид, корхорозид.

Сердечные гликозиды группы строфантина были выделены из растений Средней Азии и частичного синтеза в Институте химии растительных веществ АН РУз. Исследуемые вещества растворяли в воде, а также этиловом спирте и вносили в образец в таком количестве, чтобы конечная концентрация спирта составляла не более 2-4 %.

Кинетические исследования проводились в предстационарном состоянии при $[S]_0 \gg [E]_0$, где $[S]_0$ и $[E]_0$ – начальные концентрации субстрата и фермента при содержании белка в пробе 2 мкг/мл ($1,3 \cdot 10^{-8}$ М), концентрациях субстрата $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ М, концентрации ингибитора $1 \cdot 10^{-5}$ М. Эксперименты по ферментативной активности проводили для каждой концентрации АТФ по накоплению фосфора неорганического как в присутствии ингибитора так и без него как было описано в работе [8].

Инотропный эффект сердечных гликозидов изучали на папиллярных мышцах левого желудочка

крыс. Препарат сердечной мышцы помещали в термостатируемую перфузионную камеру из органического стекла с питательным раствором при температуре 30°C. Стимуляцию папиллярных мышц проводили электрическим током с частотой 1 Гц, продолжительность импульса 1 мс. Амплитуду изометрического сокращения папиллярных мышц измеряли при концентрациях сердечных гликозидов $5 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-7}$ и $5 \cdot 10^{-8}$ г/л, расчеты проводили в % к контролю.

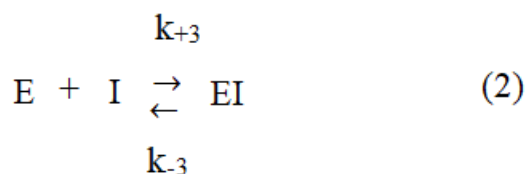
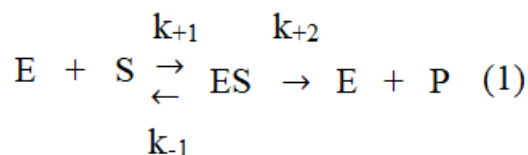
Полученные результаты обрабатывали статистически с помощью программы «Origin 8.6». Данные оценивали, используя параметрический t-критерий Стьюдента, выражали в виде $M \pm m$. Достоверными считали результаты при $p < 0,05$.

Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены структурные формулы строфантина и его производных, их константы ингибирования, положительно- инотропные активности соединений.

Расчет констант ингибирования проводился методом математического моделирования динамических систем.

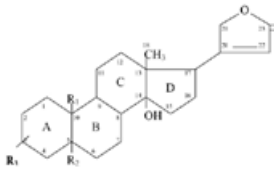
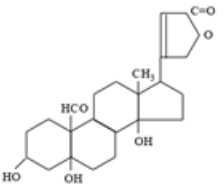
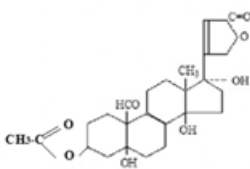
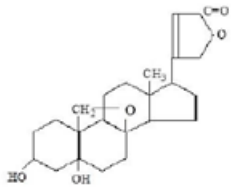
Ферментативную реакцию в случае одностороннего превращения субстрата можно выразить уравнениями (1) и (2):

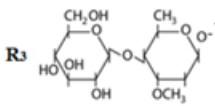
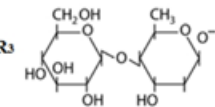
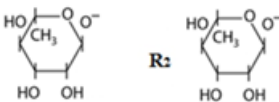


где E – фермент; S – субстрат; ES – фермент- субстратный комплекс; P - продукт реакции; I – ингибитор, EI - фермент- ингибиторный комплекс; k_{+1} и k_{-1} – константы скорости реакций образования и расщепления фермент- субстратного комплекса; k_{+2} - константа скорости распада фермент-субстратного комплекса, k_{+3} и k_{-3} - константы скорости ассоциации и диссоциации фермент-ингибиторного комплекса.

Таблица 1.

**Ингибирование строфантинидом и его производными активности Na,K-АТФазы
и их положительно-инотропное действие на папиллярных мышцах**

	Наименование соединений	Структурная формула соединений	K _{инг} мкМ/л	Положительно-инотропное действие (% к контролю)		
				5·10 ⁻⁷ г/мл	1·10 ⁻⁷ г/мл	5·10 ⁻⁸ г/мл
	Общая формула					
1	Строфантинидин		1,22	20,5± 1,78	12,4± 1,31	6,3± 0,24
2	Строфантинидин-3-ацетат	$R_3 \text{ CH}_2 \text{ C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$	1,10	42,4± 2,02	17,6± 1,81	12,0± 0,93
3	Строфантидол	$R_1 \text{ CH}_2\text{OH}$	1,46	12,5± 0,97	-	-
4	Строфантинидиновая кислота	$R_1 \text{ COOH}$	26,7	-	-	-
5	17α-Окси-строфантинидин-3-ацетат		3,91	-	-	-
6	17α-Псевдо-строфантидол		48,2	-	-	-
7	Корхорозид-А (строфантинидин-3-бонвинозид)	$R_3 = \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{HO} \quad \text{O}^- \\ \text{HO} \end{matrix}$	1,33	72,4± 3,41	46,3± 2,73	36,2± 2,18
8	Эризимин (строфантинидин-3-дигитоксозид)	$R_3 = \begin{matrix} \text{CH}_3 \quad \text{O}^- \\ \text{HO} \quad \text{O}^- \\ \text{HO} \end{matrix}$	1,24	62,5± 3,12	40,2± 2,42	20,4± 1,81
9	Строфантинидин-5-рамнопиранозид-3-ацетат	$R_3 \text{ CH}_2 \text{ C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$ $R_2 = \begin{matrix} \text{HO} \quad \text{CH}_3 \quad \text{O}^- \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{matrix}$	1,98	25,4± 1,85	15,1± 1,77	7,5± 0,22

	Наименование соединений	Структурная формула соединений	K _{инг} мкМ/л	Положительно-инотропное действие (% к контролю)		
				5·10 ⁻⁷ г/мл	1·10 ⁻⁷ г/мл	5·10 ⁻⁸ г/мл
10	К-строфантин-β (строфантин-3-строфантобиозид)	 Глюкоза и шимароза	1,11	66,7± 2,54	39,8± 1,92	22,2± 1,66
11	Эризимозид (строфантин-3-дигиланидобозид)	 Глюкоза и дигитоксоза	1,31	70,1± 3,17	45,6± 2,47	32,7± 2,04
12	Строфантин-3,5-бисрамнопиранозид		1,82	66,1± 2,77	44,8± 2,26	29,3± 1,95

Проведение ферментативной реакции методами предстационарной кинетики в условиях избытка субстрата, который много больше фермента $S \gg E$ приводит к линеаризации кривых, что значительно упрощает вычисление констант скоростей реакции [9, 10, 11]. Однако в предстационарном состоянии кинетику ферментативной реакции необходимо проводить в очень узком временном диапазоне меньше 1 секунды, где требуются высокоточные спектрометры. В некоторых работах для определения констант использовались методы математического моделирования динамических систем в сочетании с методами компьютерной итерации (т. е. многократно повторяющийся численный метод) [12]. В нашей работе эксперименты по ферментативной кинетике проводились при $S \gg E$ и для вычисления кинетических параметров применялся метод математического моделирования динамической системы Рунге-Кутты. Константы ингибирования определяли по формуле $K_i = k_3/k_3$ методом наименьших квадратов, отклонения составляли 0,003.

Механизм положительного инотропного действия сердечных гликозидов связывают с их способностью повышать содержание ионов кальция в кардиомиоцитах. Ингибирование Na,K-АТФ-азы мембраны кардиомиоцитов под действием сердечных гликозидов приводит к увеличению внутриклеточного содержания ионов натрия, который за счет трансмембранного обмена на внеклеточные ионы кальция, стимулирует его поступление в клетку и способствует высвобождению дополнительных количеств кальция из саркоплазматического ретикулума. Кальций взаимодействуя с тропониновым комплексом, устраняет его тормозящее влияние на сократительные белки миокарда, что приводит к большему образованию актомиозиновых связей и сильному сокращению сердечной мышцы [4].

В таблице 1 константы ингибирования сердечных гликозидов представлены в микромолях на литр, положительно- инотропное действие выражалось в %

к контролю амплитуды изометрического сокращения папиллярных мышц при концентрациях сердечных гликозидов $5 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-7}$ и $5 \cdot 10^{-8}$ г/л. В исследованные сердечные гликозиды входили строфантин (соед.1) и аналоги агликона (соед.2-6), моногликозиды строфантина (соед.7-9), дигликозиды строфантина (соед.10-12). Для агликонов характерно наличие цис-связи между кольцами А и В, С и D, а также транс-связи между кольцами В и С. Конфигурационные изменения на С-17 атоме углеродного скелета приводят к сильной потере ингибирующей способности.

В структуре строфантина характерным является наличие в молекуле альдегидной группы в положении С-10, метильной группы в положении С-13, гидроксильной группы в радикалах при С-3, при С-5 и в положении С-14. Из таблицы 1 видно, что строфантин обладает сильным ингибирующим действием на Na,K-АТФазу ($K_i = 1,22$ мкМ) и в этом он близок к наиболее известному кардиостероиду убаину ($K_i = 1,04$ мкМ). Строфантин и оказывает умеренное положительно- инотропное действие, соответствующее $\approx 20, 12$ % при концентрациях $5 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-7}$ г/л. Ацетилирование 3-ОН группы строфантина привело к высокому уровню торможения фермента ($K_i = 1,10$ мкМ) и к увеличению положительно- инотропного действия в $\approx 42 - 12\%$ при концентрациях $5 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-8}$ г/л. Под действием строфантидола, имеющего спиртовую группу при R₁ – радикале, ингибирование фермента уменьшилось в 1,2 раза и влияние на папиллярную мышцу свелось к минимуму, составив лишь ≈ 12 % при концентрации $5 \cdot 10^{-7}$ г/л. Однако введение кислотной группы в R₁ - радикал агликона резко на 2 порядка снизило ингибирующую способность строфантинидиновой кислоты ($K_i = 26,7$ мкМ) и лишило ее положительно- инотропного действия. В ≈ 3 раза уступает своему агликону по эффекту торможения 17α-оксистофантин-3-ацетат, имеющий дополнительную гидроксильную группу при С-15 и ацетатную при С-3 радикале,

также не влияющий на папиллярную мышцу. Практически не тормозит ферментативную активность псевдострофантидола ($K_i = 48,2$ мкМ) с нарушенной структурной целостностью стероидного ядра агликона и не оказывает положительно-инотропного действия.

Среди гликонов высокое ингибирующее действие проявляют моногликозиды строфантина с сахарным компонентом, присоединенным через С-3-ОН группу молекулы агликона. Молекула корхорозида-А, с введенным С-3-бонвинозидом тормозит ферментативную активность с $K_i = 1,33$ мкМ и оказывает сильное положительно-инотропное действие в $\approx 72 - 36\%$ при концентрациях $5 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-8}$ г/л. Эризимин с С-3-дигитоксозидом подавляет ферментативную активность ($K_i = 1,24$ мкМ) строфантину, но превышает его по положительно-инотропному эффекту в $\approx 62 - 20\%$ при концентрациях $5 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-8}$ г/л. Введение в ацетат строфантина углеводного остатка в С-5-ОН группу, что видно на молекуле строфантин-5-рамнопиранозид-3-ацетата, приводит к уменьшению эффекта торможения фермента в $\approx 1,6$ раза ($K_i = 1,98$ мкМ) и снижению изометрического сокращения мышцы в $\approx 25 - 7,5\%$ при вышеназванных концентрациях.

Дигликозиды строфантина, имеющие два углеводных производных – биозидов, введенных в молекулу через С-3-ОН радикал, отличаются сильным эффектом торможения ферментативной активности и высоким влиянием на сердечную мышцу. К-строфантин - В (строфантин-3-строфантобиозид) ингибирует Na,K-АТФазу с $K_i = 1,11$ мкМ, и оказывает сильное положительно-инотропное действие, составляющему $\approx 66 - 22\%$ при концентрациях $5 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-8}$ г/л. Не отстает от него и эризимозид (строфантин-3-дигиланидобиозид) ингибирующий ферментативную активность с $K_i = 1,31$ мкМ и проявляющий положительно-инотропный эффект, равный $\approx 70 - 32\%$ при тех же концентрациях. Но введение двух сахарных компонентов через С-5 и С-3 группы в молекулу строфантин-3,5-бисрамнопиранозида сразу снизило процесс торможения примерно в 1,5 раза, сохранив при этом положительно-инотропное действие в $\approx 66 - 12\%$ при аналогичных концентрациях.

Анализ влияния большого числа структурно различающихся сердечных гликозидов строфантинового ряда на ферментативную активность Na,K-АТФазы позволил выявить взаимосвязь между структурой изученных соединений и их ингибирующим действием. Также установлена взаимосвязь между процессом торможения производными строфантина ферментативной активности и их положительно-инотропным действием на сердечную мышцу.

Изучение генинов строфантина показало, что для связывания с рецепторным участком Na,K-АТФазы весьма важным является структурная целостность стероидного ядра агликона и наличие при С-17 ненасыщенного лактонового кольца. Так замена в строфантине альдегидной группы в положении С-10 на спиртовую и особенно кислотную

группировки, введение дополнительной ОН-группы в С-17 положение (соед. 3-6) снижало, а сильные изменения в структуре псевдострофантидола лишало ее ингибирующей способности. Не оказывали эти соединения и положительно-инотропного действия. Для активации агликона предполагается наличие внутримолекулярного Н – мостика между ОН группой С-14 положения и кислородом при С-22, который обеспечивает подходящую конформацию лактонового кольца. Однако в молекуле 17а – оксistroфантин - 3-ацетата и особенно псевдострофантидола не наблюдалось должной конформации лактонового кольца.

У моногликозидов и дигликозидов строфантина наибольшим торможением ферментативной активности и высоким положительно-инотропным эффектом отличались соединения с введенными через С-3-ОН группу углеводными компонентами (соед. 6,7,11,12). Наличие одной и двух сахарных компонент в молекуле сердечного гликозида, связанных с R_3 – радикалом весьма важно для стабилизации фермент-ингибиторного комплекса как за счет водородных связей в сахарном остатке, так и благодаря полярным группировкам углеводной компоненты, увеличивающих степень растворимости кардиостероидов. Присоединение сахарного компонента через С-5-ОН группировку вызвало снижение процесса торможения ферментативной активности гликонов. Таким образом для активации сердечных гликозидов весьма важным является не только обеспечение при С-17 ненасыщенного лактонового кольца, но и наличие гидроксильных групп при С-3, С-5 и С-14 положениях.

Основным показанием положительно-инотропного действия сердечных гликозидов является сердечная недостаточность, обусловленная перегрузками сердца (артериальная гипертензия, клапанные пороки сердца, атеросклеротический кардиосклероз). При сердечной недостаточности сердечные гликозиды увеличивают ударный и минутный объем, снижают венозное давление и объем циркулирующей крови, улучшают кровоснабжение миокарда. Увеличение силы сердечных сокращений под влиянием кардиостероидов при сердечной недостаточности не сопровождается повышением потребления кислорода миокардом, поскольку уменьшение объема сердца и развиваемого им напряжения переводят его на энергетически более выгодный уровень работы.

Гликозиды группы строфантина являются полярными, мало растворимы в липидах, практически не проникают в соединительную ткань, быстро оказывают действие, быстро выводятся из организма, не обладают кумулятивными свойствами [13]. В проведенной нами работе прослеживается корреляция между ингибирующим действием сердечных гликозидов и их положительно-инотропным действием на сердечную мышцу. Эти данные согласуются с работой [14] по влиянию производных убаина и дигоксина на сократимость миоцитов желудочков кошки, где была обнаружена большая положительно-инотропная вариабельность между соединениями как с сильным так и слабым действием пре-

паратов в зависимости от структуры. причем некоторые давали полные инотропные эффекты до наступления автоматизма, в то время как другие оказывали минимальную инотропию даже при больших концентрациях, вызывающих токсичность. Несмотря на то, что в ряде работ выдвигаются альтернативные механизмы инотропии, индуцированные гликозидами как активация каналов высвобождения кальция через рецепторы рианодина, в режиме скольжения, через пути передачи сигналов они не выдерживают проверок и как было показано с использованием убаина, дигоксина и ацетилстрофантидина [15] не находят практических подтверждений изменять переходные процессы Ca^{2+} в инотропных процессах. Хотя в рамках в рамках современной терапии сердечной недостаточности используется также введение β -блокаторов, это не смогло отодвинуть на второй план применение сердечных гликозидов, которые успешно применяются в клинической практике в лечении сердечной патологии [16]. Применение сердечных гликозидов при начальной

или скрытой сердечной недостаточности является не только терапевтическим, но и профилактическим мероприятием, с помощью которого можно выправить имеющиеся функциональные нарушения и предотвратить развитие явной недостаточности сердца.

Таким образом проведенные нами исследования по взаимодействию сердечных гликозидов строфантинодинового ряда с Na, K -АТФазой, определение кинетических параметров фермента, вносят существенный вклад в понимание природы процессов регуляции фермента специфическими ингибиторами. Совместное изучение активности сердечных гликозидов на молекулярном уровне на транспортном ферменте и положительно инотропном действии на сердечной мышце оказывает неоценимый вклад для поиска перспективных кардиотонических препаратов в качестве высоко-эффективных лекарственных препаратов целенаправленного действия.

Список литературы:

- Jorgensen P.L., Pedersen P.A. Structure-function relationships of Na, K, ATP, or Mg binding and energy transduction in Na,K-ATPase // *Biochim. et biophys. Acta*. 2001. Vol.1505.№1. P.57-74.
- Laursen M., Yatime L., Nissen P., Fedosova N. Crystal structure of the high-affinity Na^+, K^+ -ATPase – ouabain complex with Mg^{2+} bound in the cation binding site // *PROC. NATL. ACAD. SCI*. 2013. Vol.110. №27. P. 10958–10963.
- Clausen M.V., Hilbers F., Poulsen H. The Structure and Function of the Na,K-ATPase Isoforms in Health and Disease // *Frontiers in Physiology*. 2017. Vol.8, № 371. P.1-16.
- Cornelius F., Kanai R., Toyoshima C. A Structural View on the Functional Importance of the Sugar Moiety and Steroid Hydroxyls of Cardiotonic Steroids in Binding to Na,K-ATPase // *J. Biological Chemistry*. 2013. Vol. 288. P. 6602-6616.
- Jorgensen P.L. Purification and characterization of (Na^+, K^+) -ATPase. III. Purification from the outer medulla of mammalian kidney after selective removal of membrane components by sodium dodecylsulphate // *Biochim. et biophys. acta*. 1974. V. 356. № 1. P. 36—52.
- Panusz H.T., Graczyk G., Wilmanska D., Skarzynski J. Analysis of Orthophosphate-Pyrophosphate Mixtures Resulting from Weak Pyrophosphatase Activities // *Anal. Biochem*. 1970. V. 35. P. 494—504.
- Hartree E.F. Determination of protein. A modification of the Lowry method has a linear photometric response // *Anal. Biochem*. 1972. V. 48. № 2. P. 422—427.
- Umarova F.T., Khushbactova Z.A., Batirov E.H. and Mekler V.M. Inhibition of (Na^+, K^+) -ATPase by Flavonoids and Their Inotropic Effect. Investigation of the Structure-Activity Relationship // *Membr. Cell Biol*. 1998. Vol.12. № 1. PP. 27-40.
- Березин И.В., Варфоломеев С.Д. Биокинетика // Москва. 1979. «Наука», 312 с.
- Clarke R.J., Apell H.J., Kong B.Y. Allosteric Effect of ATP on Na^+, K^+ -ATPase Conformational Kinetics // *Biochemistry*. 2007. Vol. 46, PP. 7034-7044.
- Kane D.J., Fendler K., Grell E., Bamberg E., Taniguchi K., Froehlich J.P., Clarke, R.J. Stopped-flow kinetic investigations of conformational changes of pig kidney Na^+, K^+ -ATPase // *Biochemistry*. 1997. Vol.36. PP.13406-13420.
- Garcia A., Rasmussen H.H., Apell H.J., Clarke J. Kinetic Comparisons of Heart and Kidney Na^+, K^+ -ATPases // *Biophysical Journal*. 2012. Vol.103. P. 677–688.
- Харкевич Д.А. Фармакология. М.:Изд. группа «ГЭОТАР-Медиа», 2012.750 с.
- Ruch S.T., Nishio M., Wasserstrom A.J. Effect of Cardiac Glycosides on Action Potential Characteristics and Contractility in Cat Ventricular Myocytes: Role of Calcium Overload // *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*. 2003. Vol. 307. № 1. PP. 419-428.
- Altamirano J., Li X., DeSantiago J., Piacentino V., Houser S.R., Donald M.B. The inotropic effect of cardioactive glycosides in ventricular myocytes requires Na^+-Ca^{2+} exchanger function // *J Physiol*. 2006. Vol. 575. № 3. PP. 845–854.
- Konstantinou D.M., Karvounis H., Giannakoulas G. Digoxin in Heart Failure with a Reduced Ejection Fraction: A Risk Factor or a Risk Marker? // *Cardiology*. 2016. Vol. 134. №3. PP. 11–319.

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА ЛИСТЬЕВ *Rubus Idaeus* L.**Назаров Отабек Мамадалиевич**

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

Дусалиева Сафура Шавкатжон кизи

преподаватель кафедры химии
Ферганского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Фергана

COMPONENT COMPOSITION OF ESSENTIAL OILS FROM LEAVES OF *Rubus Idaeus* L.**Otabek Nazarov**

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

Safura Dusalieva

Lecturer, Department of chemistry,
Fergana State University,
Uzbekistan, Fergana

АННОТАЦИЯ

Проведено исследование соединений методом хромато-масс-спектрального анализа эфирного масла листьев *Rubus idaeus* L, собранной в период массового цветения в Ферганской области Республики Узбекистан. В результате проведенных исследований в составе эфирного масла обнаружено 23 компонента, среди которых преобладают: 1,2,3,4,5-пентаметил-циклопента-1,3-диен (24.71%), β -оцимен (15.32%), 1,6-диметилгепта-1,3,5-триен (11.17%), 5,5-диметил-2-этил-1,3-циклопентадиен (7.80%), n-ундекан (5.41%), n-додекан (4.96%), n-тетрадекан (4.65%), n-гексадекан (4.29%), 2,6-диметил-2,4,6-октатриен (2.32%) и т.д.

ABSTRACT

The research of compounds has been carried out by the method of chromatography-mass spectral analysis of the essential oil of the leaves of *Rubus idaeus* L, collected during the period of mass flowering in the Fergana region of the Republic of Uzbekistan. As a result of the studies carried out, 23 components were found in the composition of the essential oil, among which the prevailing are: 1,2,3,4,5-pentamethyl-cyclopenta 1,3-diene (24.71%), β -ocymene (15.32%), 1,6-dimethylhepta -1,3,5-triene (11.17%), 5,5-dimethyl-2-ethyl-1,3-cyclopentadiene (7.80%), n-undecane (5.41%), n-dodecane (4.96%), n-tetradecane (4.65%), n-hexadecane (4.29%), 2,6-dimethyl-2,4,6-octatriene (2.32%), etc.

Ключевые слова: эфирное масло, *Rubus idaeus* L., гидродистилляция, хромато-масс-спектральный анализ, углеводороды, терпены.

Keywords: essential oil, *Rubus idaeus* L., hydrodistillation, gas chromatography-mass spectral analysis, hydrocarbons, terpenes.

Rubus idaeus L. – малина обыкновенная – кустарник с высотой 50-120 см., годовалые побеги прямостоящие, цилиндрические, сизоватые, шипики редкие или обычно частые, при основании конические, красновато-коричневые. Листья перистые, черешки сверху желобчатые, листочки сверху голые или с редкими волосками, снизу беловолочные, довольно тонко неравномерно пильчатые, конечный листочек продолговато-яйцевидные с округлым или сердцевидным основанием. Цветы в пазушных малоцветковых кистях и в конечном щитковидно-

метельчатом соцветии, поды шаровидные, красные, изредка желтые, костянки волосистые. Цветят в мае, плодоносит в июне [1].

Листья *Rubus idaeus* L. получили значительное внимание из-за их пользы для здоровья человека при лечении лихорадки, гриппа, диабета, менструальной боли, диареи и боли при коликах. Многие из этих потенциальных преимуществ для здоровья можно отнести к полифенольным соединениям, особенно флавоноидам. Листья *Rubus idaeus* L. считаются богатым источником производных флавоноидов, а также

фенольных кислот и тритерпенов[2-8]. Хотя полезные свойства плодов *Rubus idaeus* L. были в некоторой степени установлены, имеется мало информации о биологической активности и механизме действия листьев *Rubus idaeus* L.

Хорошо известно, что качественный и количественный составы метаболитов в растениях могут изменяться в зависимости от места произрастания и периода вегетации. В связи с этим начаты исследования компонентного состава данного растения произрастающей в Узбекистане и сопоставление полученных данных с таковыми описанными в литературе.

Материалы и методы. Листья *Rubus idaeus* L. были собраны во второй декаде апреля 2021 г. в Ферганской области Республики Узбекистан.

Эфирное масло выделяли методом гидроdistилляции на аппарате Клевенджера в течение 4 ч, используя особо чистый дихлорметан в качестве растворителя-ловушки и выделили летучие компоненты для анализа. Выход эфирного масла из воздушно-сухой надземной части *Rubus idaeus* L. составила 0.09% от массы сухого листа растения. Физико-химические показатели эфирного масла определяли общепринятыми методами [9].

Состав идентифицированных летучих компонентов установили методом ГХ-МС. Эфирную масляную полученную методом гидроdistилляции листьев малины обыкновенного анализировали на хромато-масс-спектрометре Agilent 5975C inertMSD/7890AGC. Разделение компонентов смеси проводили на кварцевой капиллярной колонке Agilent HP-INNO Wax (30м×250µм×0.25µм) в температурном режиме: 50°C (1 мин) - 4 °C/мин до 200 °C (6 мин) - 15 °C/мин до 250 °C (15 мин). Объем вносимой пробы 0.2 µl (гексан, бензол), скорость потока подвижной фазы 1.1 мл/мин. Температура инжектора 220 °C. EI-MS спектры были получены в диапазоне m/z 10-550 а.е.м. Компоненты идентифицировали на основании сравнения характеристик масс-спектров с данными электронных библиотек W9N11.L, W8N05ST.L и NIST08 и сравнения индексов удерживания (RI) соединений, определенного по отношению времени удерживания смеси n -алканов (C_9-C_{24}) [10].

Обсуждение результатов. В составе эфирного масла было обнаружено 30 соединений, но идентифицировано 23. Это объясняется с идентичностью масс-спектров каждого компонента с литературной библиотекой (W9N11.L, W8N05ST.L и NIST08).

Результаты компонентов хромато-масс-спектрального анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Компонентный состав листьев *Rubus idaeus* L.

№	Названия компонента	RI*	RT**	%
1	n-Ундекан	1100	3.405	5.41
2	n-Ксилол	1130	4.647	0.64
3	n-Додекан	1200	5.249	4.96
4	Псевдокумол	1257	6.762	0.43
5	n-Тридекан	1300	7.684	1.55
6	n-Тетрадекан	1400	10.470	4.65
7	Дурол	1446	12.228	0.41
8	n-Пентадекан	1500	13.372	1.09
9	5,5-Диметил-2-этил-1,3-циклопентадиен	1583	15.099	7.80
10	n-Гексадекан	1600	16.305	4.29
11	1,2,3,4,5-Пентаметилциклопента-1,3-диен	1611	16.624	24.71
12	Тритетраконтан	1624	17.473	0.77
13	1,3-Пентадиен	1643	18.032	1.04
14	2,6-Диметил-2,4,6-октатриен	1675	18.801	2.32
15	Азулен	1684	18.979	1.41
16	n-Гептадекан	1700	19.194	0.59
17	2,6,6-Триметил-1,4-циклогексадион	1756	20.320	0.90
18	n-Октадекан	1800	21.943	1.77
19	2-Метилнафтаден	1824	22.121	0.76
20	1-Метилнафтаден	1875	22.822	0.39
21	n-Эйкозан	2000	23.289	0.91
22	1,6-Диметилгепта-1,3,5-триен	2215	34.160	11.17
23	β-Оцимен	2289	35.876	15.32
Σ				93.29

* - Индекс Ковача; ** - Время удерживания

Основными соединениями эфирного масла, полученного методом гидроdistилляции являются

1,2,3,4,5-пентаметил-циклопента-1,3-диен (24.71%), β-оцимен (15.32%), 1,6-диметилгепта-1,3,5-триен

(11.17%), 5,5-диметил-2-этил-1,3-циклопентадиен (7.80%), н-ундекан (5.41%), н-додекан (4.96%), н-тетрадекан (4.65%), н-гексадекан (4.29%), 2,6-диметил-2,4,6-октатриен (2.32%) и т.д. Из таблицы видно что, основными компонентами является углеводороды (н-ундекан, н-додекан, н-тетрадекан, н-пентадекан, н-гексадекан, н-гептадекан, н-октадекан и н-эйкозан), и терпены (1,2,3,4,5-пентаметилциклопента-1,3-диен, β -оцимен, 1,6-диметилгепта-1,3,5-триен, 5,5-диметил-2-этил-1,3-циклопентадиен). Для эфирного масла листьев малины характерно низкое содержание кислородсодержащих соединений.

Выводы: Таким образом определён выход эфирного масла для *Rubus idaeus* L. произрастающего в Ферганской области. Проведенные исследования позволили выявить качественный и количественный химический состав эфирного масла *Rubus idaeus* L. Результаты анализа показывают, что основными компонентами являются углеводороды и терпены. Эфирное масло малины обыкновенной как источник углеводов и терпенов можно рекомендовать как компонент различных парфюмерных композиций.

Список литературы:

1. Флора Узбекистана Том III., Академия Наук Узбекской ССР. Под редакцией А.И. Введенского. С. 297.
2. Zh.H. Li, H. Guo, W.B. Xu, J. Ge, X. Li, M. Alimu, D.J. He. Rapid identification of flavonoid constituents directly from PTP1B inhibitive extract of raspberry (*Rubus idaeus* L.) leaves by HPLC–ESI–QTOF–MS–MS. *Journal of Chromatographic Science*. 2016. 1–6. DOI: 10.1093/chromsci/bmw016
3. Gudej J. Kaempferol and quercetin glycosides from *Rubus idaeus* L. leaves. *Acta Poloniae Pharmaceutica*. 2003. 60: 313–315.
4. Gudej J., Tomczyk M. Determination of flavonoids, tannins and ellagic acid in leaves from *Rubus* L. species. *Archives of Pharmacal Research*. 2004. 27: 1114–1119.
5. Mullen W., Yokota T., Lean M.E.J., Crozier A. Analysis of ellagitannins and conjugates of ellagic acid and quercetin in raspberry fruits by LC–MS. *Phytochemistry*, 2003. 64: 617–624.
6. Malowicki S.M.M.; Martin R.; Qian M.C. Volatile Composition in Raspberry Cultivars Grown in the Pacific Northwest Determined by Stir Bar Sorptive Extraction–Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 2008. 56: 4128–4133.
7. Malowicki S.M.M.; Martin R.; Qian M.C. Comparison of Sugar, Acids, and Volatile Composition in Raspberry Bushy Dwarf Virus-Resistant Transgenic Raspberries and the Wild Type “Meeker” (*Rubus idaeus* L.). *J. Agric. Food Chem.* 2008. 56: 6648–6655.
8. Aprea E.; Biasioli F.; Carlin S.; Endrizzi I.; Gasperi F. Investigation of Volatile Compounds in Two Raspberry Cultivars by Two Headspace Techniques: Solid-Phase Microextraction/Gas Chromatography–Mass Spectrometry (SPME/ GC–MS) and Proton-Transfer Reaction–Mass Spectrometry (PTR–MS). *J. Agric. Food Chem.* 2009. 57: 4011–4018.
9. Горяев М.И., Плива И. Методы исследования эфирных масел. Алма-Ата, 1962. 751 с.
10. Ткачёв. А.В.. Исследование летучих веществ растений. -Новосибирск: Изд-во «Офсет», 2008. - 969 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ ЗАГУСТОК НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА *Apis Mellifera* ДЛЯ ПЕЧАТАНИЯ ХЛОПКО-ШЕЛКОВЫХ ТКАНЕЙ

Нурутдинова Феруза Муидиновна

PhD, доцент
Бухарский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: parviz.feruza83@mail.ru

Наимова Дилобар Хакимовна

магистр,
Бухарский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Бухара

Расулова Юлдуз Зукруллоевна

магистр,
Бухарский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Бухара

STUDIES OF THE ANTIMICROBIAL PROPERTIES OF CHITOSAN SYNTHETIZED FROM THE PODOLE BEES *Apis Mellifera*

Feruza Nurutdinova

Doctor of philosophy (PhD) technical science,
Docent of Bukhara State University
Uzbekistan, Bukhara

Dilobar Naimova

Master of Bukhara State University
Uzbekistan, Bukhara

Yulduz Rasulova

Master of Bukhara State University
Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

В статье изучены антимикробные свойства хитозана синтезированного из подмора пчёл *Apis Mellifera*. Для эксперимента разработан загуститель на основе хитозана для печатания хлопко-шелковых тканей. Для испытания антимикробных свойств хитозана использована среда Чапека-Докс содержащая 6-баллинговое сусло, которая является богатым субстратом для мицелиальных грибов.

ABSTRACT

The article studied the antimicrobial properties of chitosan synthesized from the dead bees *Apis Mellifera*. For the experiment, a thickener based on chitosan was developed for printing cotton-silk fabrics. To test the antimicrobial properties of chitosan, the Chapek-Dox medium containing 6-balling wort, which is a rich substrate for filamentous fungi, was used.

Ключевые слова: загустители для печатания на хлопков-шелковых тканях, ткани хлопко-шелковые, фунгицидная защита, биоразложение.

Keywords: thickeners for printing on cotton-silk fabrics, cotton-silk fabrics, fungicidal protection, biodegradation.

Введение

Известно что, одной из актуальных задач остается защита текстильных материалов от биоповреждений микроорганизмами и плесневыми грибами.

В текстильной промышленности крахмал и его производные используются для шликтования, аппретирования и для печатания ткани в качестве загущающих препаратов. Крахмал в тоже время является богатой средой для получения энергии

многими микроорганизмами за счет процессов брожения. Брожение – это процесс расщепления органических веществ, преимущественно углеводов, происходящий под влиянием микроорганизмов или выделенных из них ферментов, без участия или с участием кислорода.

В этой связи, в текстильной промышленности часто используются консерванты (антимикробные средства), которые способны предотвращать разжижение готовых загусток (приготовленных впрок с расчетом на несколько дней). Альтернативой применению консервантов является модификация крахмальных загусток или добавление хитозана. В этом случае ожидается, что срок хранения приготовленных загусток многократно увеличивается, что является экономически выгодным, увеличивает экологическую безопасность технологических процессов, упрощает технологический процесс и приводит к уменьшению энергозатрат.

Проблема биоповреждений является комплексной в научном значении и многоотраслевой в практическом. В научном отношении она базируется на знаниях материаловедения, биологии и химии.

В качестве перспективного метода биологической защиты тканей от воздействия плесневых грибов в последнее время рассматривается применение загустителей, обладающих биоцидными свойствами. Использование таких загустителей позволяет совместить процесс колорирования и специальной отделки. Используемые ингредиенты на отделочных фабриках текстильной промышленности должны обладать антибактериальными свойствами, в противном случае, спустя всего сутки они являются непригодными к использованию [1-3].

В настоящее время выделено 135 штаммов грибов, способных повреждать хлопковые волокна, относящихся к различным родам. Установлено, что численность фитопатогенных грибов значительно уступает численности целлюлозоразрушителей: *Chaetomium globosum*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger*, *Rhizopus nigricans*, *Trichothecium roseum*. По данным автора [3], эти виды существенно ухудшают состояние хлопка-сырца, в частности резко снижают прядильные свойства волокна.

Также выявлено, что на хлопковых волокнах обычно существуют следующие виды грибов: *Mucor* (используют растворимые в воде вещества), *Aspergillus*, *Penicillium* (используют нерастворимые соединения), *Chaetomium*, *Trichoderma* и др. (разлагают целлюлозу). Это говорит о том, что некоторые виды плесневых грибов вызывают настоящий распад волокна, от которого следует отличать простой поверхностный рост микроорганизмов. Например, на аппарете пряжи, тканей могут активно вегетировать грибы *Mucor*, неспособные вызывать распад целлюлозы [4-5].

Экспериментальная часть

В качестве перспективного метода биозащиты тканей от воздействия плесневых грибов в последнее время рассматривается применение загустителей, обладающих биоцидными свойствами.

В связи с этим, нами изучены фунгицидные свойств смешанных загусток для активных красителей используемых при печатания ткани.

При испытаниях приготовили загустку по следующей схеме: в реактор заливается холодная вода объемом 30 л и помещается смесь хитозан: КМК:ГАЭ (в масс. соотношении 0,05:4,0:1,0). При непрерывном перемешивании проводится растворение сухого загустителя в течение 30 минут, после чего в готовую композиционную загустку добавляют мочевины, соду и сульфат натрия. Далее загустку перекачивают в расходную ёмкость и проводят процесс по существующей технологии. Полученную вышеуказанным способом печатную краску использовали для набивки хлопко-шелковой ткани.

Наиболее вероятными представителями, вызывающими повреждений, являются мицелиальные грибы [6-7].

В связи с этим, мы использовали питательную среду Чапека-Докса, содержащую 6-баллинговое суло, которая является богатым субстратом для мицелиальных грибов. Химический состав питательной среды Чапека-Докса (г/л): глюкоза-30,0; NaNO_3 -3,0; K_2HPO_4 -1,0; $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ -0,5; KCl -0,5; $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ -0,01; агар-агар 25; вода дистиллированная – рН 6-6,5.

Среду стерилизовали при 1,0 атм.

Для культивирования использовали целлюлолитический активный штамм чистой культуры гриба *Aspergillus terreus*, полученной из коллекции культур Института Микробиологии АН РУз.

Среду с засеянными образцами загусток инкубировали в термостате при 28 °С в течение пяти суток.

Определение фунгицидной активности проводили в условиях *in vitro*.

Свежеприготовленные загустки вносили в среду в асептических условиях в количестве 1:2.

Оптическую плотность измеряли в спектрофотометре при 550 нм.

В результате наблюдений выявлено, это новые загустители на основе хитозана проявляют выраженную антимикробную активность по отношению к мицелиальным грибам *Aspergillus terreus*.

Контроль устойчивости к мицелиальным грибам различных загустителей осуществляли измерением оптической плотности растворов в течение пяти суток. Результаты эксперимента представлены на рис. 1.

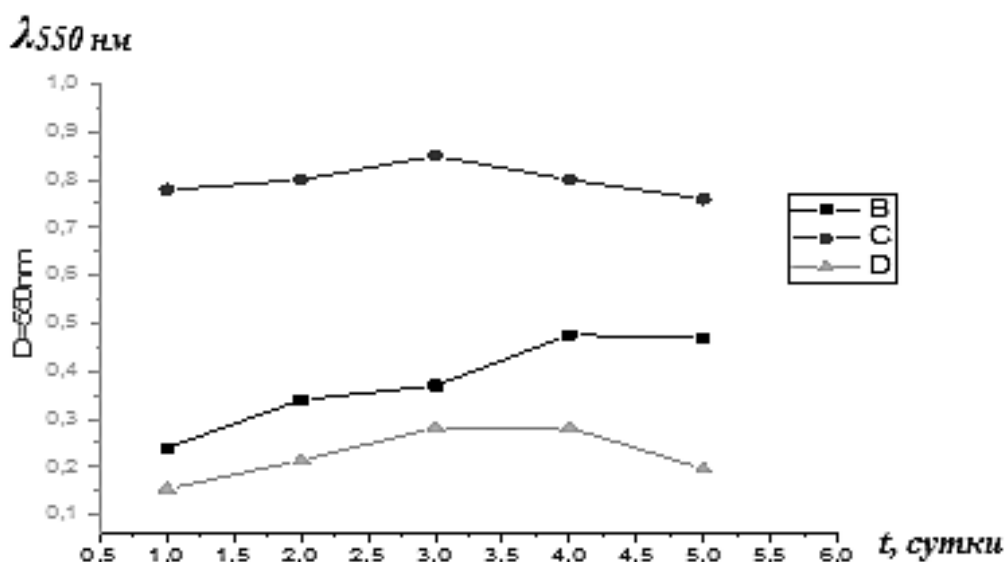


Рисунок 1. Изменение оптической плотности раствора загустки во времени (Загустка В: хитозан – ГАЭ, Загустка С: хитозан – КМК, Загустка D: хитозан – КМК – ГАЭ).

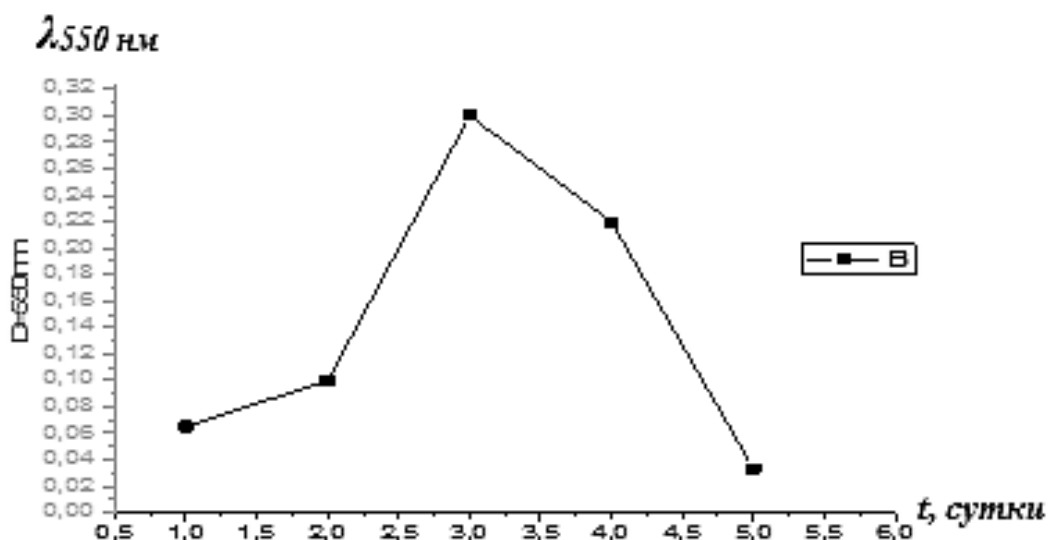


Рисунок 2. Изменение оптической плотности контрольного раствора среды Чапека-Докса в сутки

Таким образом, экспериментально доказано, что разработанный состав водорастворимых полимерных композиций на основе полимерной синергетической системы, содержащей карбоксиметилкрахмал и хитозан в гидролизованной акриловой эмульсии, проявляет выраженную антимикробную активность по отношению к различным видам микроорганизмов, которые вызывают порчу загусток. Эта смешанная загустка устойчива, не теряет свои качества даже спустя несколько суток и пригодна для печатания хлопко-шелковых тканей активными красителями.

Из рисунка 1 видно, что практически все загустки изменили оптическую плотность уже на вторые сутки от 30 до 50 %. Оптические плотности загусток мало изменены на влияние гриба *Aspergillus terreus*. Это свидетельствует о том, что составные части разработанной загустки не являются хорошим субстратом для микроорганизмов.

Как видно из рисунка 2, что во время культивирования гриба *Aspergillus terreus*, состав питательная среда резко изменилось [9-12].

Результаты

Разработан загущающий состав водорастворимых полимерных композиций с заданными свойствами на основе полимерной синергетической системы, состоящей из карбоксиметилкрахмала и хитозана, гидролизованной акриловой эмульсии и взамен дорогостоящих ингредиентов.

Исследованы бактерицидные свойства загусток на основе хитозана, карбоксиметилированного крахмала и водорастворимых полиакрилатов. Они проявляют выраженную антимикробную активность по отношению к различным видам микроорганизмов, которые вызывают порчу загусток. Эта смешанная загустка устойчива и его можно использовать даже на вторые сутки для печатания хлопко-шелковых тканей активными красителями.

Заключение

Из результатов исследования антимикробных свойств загусток на основе хитозана *Apis Mellifera* можно сделать вывод, что хитозан обладает ценными свойствами, которые могут обеспечивать улучшение антиколористических характеристик готовых текстильных материалов, и делает его перспективным текстильно-вспомогательным веществом, неоправданно слабо используемого в текстильной промышленности. Благодаря своей биологической активности хитозан придает

текстильным материалам фунгицидные и бактериостатические свойства, повышает долговечность изделий. Новая смешанная загустка обладает высокой устойчивостью к воздействию бактерий и проявляет фунгицидные свойства. Среди загусток наиболее выраженной бактерицидной активностью обладают загустители на основе хитазан-КМК-ГАЭ, хитазан - КМК и эти загустки более устойчивы, их можно использовать на следующий день и даже на 2 день для печатания смесовых тканей.

Список литературы:

1. Горячев С.Н., Григорьев Б.С. Химические материалы в технологии обработки мехового сырья. – М.: Изд. дом «Меха мира», 1999. – 106 с.
2. Смирнов В.Ф. Биодеструкция натуральных кожаной ткани и защита их от биоповреждений/ IV Всесоюзная конференция по биоповреждениям: Тезисы докладов. – Н.Новгород, 1991. – 71 с.
3. Нурутдинова Ф.М., Ихтиярова Г.А. Использование загустителя на основе пчелозана и акриловых полимеров для набивки хлопка – шелковых тканей// *Universum: Технические науки: электрон. науч. журн.* –2020., № 2(71). –С 47-50. (02.00.00, №1).
4. Нурутдинова Ф.М., Ихтиярова Г.А., Турдиева С.Р. Аспекты использования загустителей на основе хитозана и акриловых полимеров в технологии печатания тканей// *Международный журнал Ученый XXI века №10-1 (18), 2016.-С. 28-32.*
5. Нурутдинова Ф.М. Синтез из пчелиного подмора – *Apis Mellifera* хитина и хитозана для использование в медицине// *Научный вестник Наманганского государственного университета -№1, 2020. С. 79-85.*
6. Ихтиярова Г.А., Нурутдинова Ф.М., Курбонова Ф.Н. Получение и применение биоразлагаемого аминополисахарида хитозана из пчелиного подмора// *Доклады Академии наук Республики Узбекистан №6, 2017. С. 37-41.*
7. Кахрамонов М.А., Хайдарова Х.А., Нурутдинова Ф.М. и др. Исследование антимикробных свойств загусток на основе хитозана *Apis Mellifera*// *Развитие науки и технологий №7, 2020. С. 77-81.*
8. Курбонова Ф.Н., Нурутдинова Ф.М., Хайдарова Х.А., Темирова М.И. Способ получения и физико-химические свойства хитина и хитозана из подмора пчел// *Развитие науки и технологий. №4. 2018. С 66-69.*
9. Nurutdinova F.M., Tuksanova Z.I. *Apis Mellifera* asalarisidan sintez qilingan biopolymer xitin va xitozannig tibbiyotda qo'llanilishi// *Tibbiyotda yangi kun. № 1, 2020. B. 553-555.*
10. Нурутдинова ФМ, Ихтиярова Г.А., Хайдарова Х.А., Жaxonкулова З.В. Разработка технологии печатания хлопка-шелковых тканей с применением хитозана *Apis Mellifera*// *Универсум: технические науки, 78-81*
11. Ихтиярова Г.А., Нурутдинова Ф.М., Ахадов М.Ш., Сафарова М.А. Новая технология получения воспроизводимых биополимеров хитина и хитозана из подмора пчел// *Химия и химическая технология. 2017№4. С. 31-33.*
12. Нурутдинова Ф.М.. Выделение хитина-хитозана из подмора пчёл *Apis Mellifera* и изучение их физико-химических свойств . Автореф дисс... доктора философии по техническим наукам. – Термез, 2020. – 45 с.

**ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ЦИСТАНХЕ СОЛОНЧАКОВОЙ (*Cistanche salsa*)
ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ В РЕСПУБЛИКЕ КАРАКАЛПАКСТАН****Бердимбетова Гулсара Есеновна**

канд. хим. наук ст. научн. сотр.,
Каракалпакский научно-исследовательский институт
естественных наук ККО АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Нукус
E-mail: gulsara2@rambler.ru

Оразова Шахноза Шарафудиновна

Базовый докторант
Каракалпакский научно-исследовательский институт
естественных наук ККО АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Нукус
E-mail: shakhnoza.orazova@bk.ru

**ELEMENTAL COMPOSITION OF SALT FAMILY CISTANCHE (*Cistanche salsa*)
GROWING IN THE REPUBLIC OF KARAKALPAKSTAN****Gulsara Berdimbetova**

PhD in chemistry, senior researcher
of the Karakalpak Branch Academy of Sciences of Uzbekistan Karakalpak,
Republic Uzbekistan, Karakalpak, Nukus

Shakhnoza Orazova

Basic doctoral student
Karakalpak Branch Academy of Sciences of Uzbekistan Republic Uzbekistan,
Republic Uzbekistan, Karakalpak, Nukus

АННОТАЦИЯ

Макро- и микроэлементы большинства лекарственных растений, в том числе и виды цистанхе, произрастающих в экологически неблагоприятных условиях Каракалпакстана являются почти не изученным. Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой проведено изучение макро- и микроэлементного состава надземных, подземных органов и семян растения цистанхе солончаковой (*cistanche salsa*), произрастающего в Каракалпакстане. Установлено наличие 41 элемента в семенах из 44 определенных анализом, и по 39-элементов в надземных и подземных органах цистанхе. Среди всех жизненно-важных элементов в исследованных объектах калий, кальций, магний, натрий являются доминирующими. Содержание калия максимально в семенах и надземной части, а подземных – натрия.

ABSTRACT

Macro- and microelements of most medicinal plants, including cistanche species growing in ecologically unfavorable conditions of Karakalpakstan, are almost unexplored. Mass spectrometry with inductively coupled plasma was used to study the macro- and microelement composition of aboveground, underground organs and seeds of the cistanche salsa plant growing in Karakalpakstan. The presence of 41 elements in the seeds out of 44 determined by analysis, and 39 elements each in the aboveground and underground organs of the cistanche was established. Among all the vital elements in the studied objects, potassium, calcium, magnesium, sodium are dominant. The content of potassium is maximum in the seeds and above-ground parts, and in the underground - sodium.

Ключевые слова: лекарственное растение, *Cistanche salsa* (С.А. Мей) Вебк, элементный состав, микроэлементы, макроэлементы, эссенциальные микроэлементы, токсичные микроэлементы, анализ, метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Keywords: medicinal plant, *Cistanche salsa* (С.А. Мей) Вебк, elemental composition, microelements, macroelements, essential microelements, toxic microelements, analysis, inductively coupled plasma mass spectrometry method.

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется изучению биологически активных веществ, извлекаемых из лекарственных растений. Именно лекарственное растительное и животное сырье в современной медицине рассматривается как наиболее перспективный источник легкоусвояемых форм макро- и микроэлементов, витаминов, аминокислот и других групп биологически активных веществ [1, с.976].

Одним из таких растений, интересных с точки зрения химического и фармакологического исследования являются растения *Cistanche* (сем. *Orobanchaceae* Vent), представленные в Республике Каракалпакстан четырьмя видами (*C. Ambigua*, *C. Flava*, *C. Salsa*, *C. trivalvis*) [2, с. 510; 3, с. 130-132].

Это многолетние травянистые растения до 40 см в высоту, паразитирующие в основном на корнях тамарикса (*Tamarix* L.) из сем. Гребенчиковых (*Tamaricaceae*), саксаула (*Haloxylon*), солянок (*Salsola* L.), анабазиса (*Anabasis* L.), поташника (*Kalidium*) из сем. Маревых (*Chenopodiaceae*) и жузгуна (*Calligonum* L.) из сем. Гречишных (*Polygonaceae*). перешедшие на гетеротрофный способ питания и метаболизма, полностью лишённые хлорофилла и утратившие способность к фотосинтезу.

Цистанхе не имеет корневой системы и не продуцирует хлорофилл. Все питательные вещества и воду для вегетации берет из корней растения-хозяина. Стебель (столон) цистанхе толстый, в диаметре до 10 см, покрыт продолговато-ланцетными чешуями, размещёнными в очередном порядке. Цветение растения начинается весной, примерно в марте. Плод – дву-, трехстворчатая раскрывающаяся коробочка. Плодоносит растение в июне-августе. Размножается семенами [4, с. 46-63; 5, с. 123-124].

Виды Цистанхе из семейства Заразиховые относятся к числу ценных технических растений, малоизученных и неиспользуемых в официальной медицине, но широко применяемые с древнейших времен в народной медицине Китая, Кореи и Японии, а в развитых странах широко используется как исходное сырье для производства фармакологически активных препаратов широкого спектра действия.

В настоящее время лечебные свойства цистанхе и наличие широких фармакологических свойств (антиоксидантные, противовоспалительные, иммуностимулирующие, нейропротекторные) подтверждены многочисленными исследованиями ученых Китая и Японии [6, с. 233-247].

Цистанхе солончаковая содержит углеводы и родственные соединения, органические кислоты (янтарная), иридоиды (цисгахлорин, цистанин), стерины, фенолы и их производные фенилэтаноидные гликозиды (цистанозиды, актеозиды, дикофеоилактеозиды, османтузиды, эхинакозиды, салидрозиды, ацетозиды), лигнаны (сирингин, лириодендрин), значительное количество олигосахариды, обнаружены флавоноиды (0,5%) и алкалоиды (0,33%) [7, с.400; 8, с. 265].

Возможность использования цистанхе, произрастающих на территории Каракалпакстана как сырьевой источник выделения биологически-активных веществ (БАВ) и получения фитопрепаратов диктует необходимость исследования основных его компонентов.

Поскольку фармакологическое действие лекарственного растения обусловлено не только органическими, но и неорганическими веществами, а также для исключения эффекта токсичности, мы сочли целесообразным изучить макро- и микроэлементный состав надземной и подземной частей растения *Cistanche salsa*, произрастающего в экологически неблагоприятных условиях Республики Каракалпакстан.

Макро- и микроэлементы являются составной частью любого растительного и животного организма, жизненно необходимы в достаточных количествах, поскольку без них не могут протекать основные физиолого-биохимические реакции организма. Сочетаясь с химическими регуляторами обмена веществ, они становятся посредниками различных биохимических процессов, корректорами обмена веществ в организме человека. [9, с. 79-84]

В животном организме и организме человека недостаточное поступление микроэлементов с пищей может вызывать микроэлементозы. Поэтому изучение содержания макро- и микроэлементов в цистанхе является важной задачей исследования.

Целью данной работы было изучение элементного состава надземной и подземной частей столоны, а также семян растения *Cistanche salsa*, произрастающего в Каракалпакстане.

Материалы и методы исследования

Объектами нашего исследования были надземные и подземные части столоны *Cistanche salsa*, которые были собраны в мае 2019г. в период цветения на территории поселка Жаслык плато Устюрт Республики Каракалпакстан и семена этого растения, собранные в период плодоношения.

Собранное растение было очищено и разделено на надземные и подземные части столоны, семена отделены от коробочек.

Анализ элементного состава в исследуемых объектах был проведен с помощью метода масс-спектрографии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе ISP-MS (Nexion 2000) фирмы Perkin Elmer, обладающей высокой чувствительностью и селективностью и позволяющий определять в одной пробе содержание макро- микро и ультрамикроэлементов после специальной пробоподготовки. Этот многоэлементный метод в последние годы считается наиболее перспективным методом для определения микро- и ультрамикроэлементов в биосубстратах, благодаря чрезвычайно низким пределам обнаружения (по большинству элементов ниже 0,01 мкг/л) и высокой производительности [10, с. 298-313; 11, с. 19-24].

Для проведения анализа, необходимо исследуемые образцы предварительно перевести в раствор, используя разложение смесями кислот в закрытых

системах (автоклавах). С этой целью точная навеска (около 0,0500-0,5000 г) исследуемого образца вставлялись в тефлоновые автоклавы, предназначенные для влажного озоления. Затем в автоклавы заливались соответствующие количества (4 мл) концентрированной азотной кислоты и (3 мл) перекиси водорода, закрывали автоклавы и ставили на прибор микроволнового разложения BERGHOF с программным обеспечением MWS-3+ (Германия). Определение программы разложения проводят исходя из типа исследуемого вещества, указывая степень разложения и количество автоклавов (до 12 шт). Время разложения образцов – от 25 до 40 мин относительно выбранной программы. После разложения все содержимое автоклавов количественно переносили в 100 мл мерную колбу и доводили объем до метки 0,5% азотной кислотой. Дальнейший анализ макро- и микроэлементов проводили на приборе ИСП МС. В качестве стандартов использовали мультиэлементный стандарт и стандарт – Hg. Анализ повторяли 3 раз и вычисляли среднее арифметическое. RSD для каждого элемента должно быть в пределах от 0,01 до 1,0%. Использован автодозатор S-200 Perkin-Elmer, мощность генератора – 1500 W, скорость потока перистальтического насоса – 1,2 мл/мин, поток аргона – 12-15 л/мин, обзор аксиальный, небулайзер – 0,8 л/мин.

Результаты и обсуждение

В процессе исследований были определены эссенциальные элементы условно-эссенциальные, потенциально токсичные и токсичные элементы. Полученные в результате анализа данные были сгруппированы по группам элементов, выполняющих близкие функции и по вышеотмеченной классификации.

В результате исследования элементного состава столоны и семян *Cistanche salsa* (цистанхе солончаковая), произрастающего в РК методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе ISP-MS (Nexion 2000) были определены содержания 44 макро- и микроэлементов. В таблице 1 представлены результаты анализа.

Как видно из таблицы 1 в каждом образце обнаружены 44 элементов. Такие элементы как Ta, In, Tl, Bi отсутствуют в надземной части стебля, в подземной части - Ta, In, Bi, семенах - Ta, In или же их содержание находится за пределами возможностей определения данного метода.

В Таблице 2 представлены ряды элементов в порядке убывания их содержания в исследуемых образцах цистанхе солончаковой (семена, надземная и подземная части столоны цистанхе).

Таблица 1.

Макро- и микроэлементы в *Cistanche salsa*, мг/л

№	Элемент	семена	надземный стебель	подземный стебель
Биоэлементы-макроэлементы				
1	Na	2083,459	2191,209	8491,357
2	K	7092,323	10619,265	7113,770
3	Ca	5570,931	3420,944	2777,234
4	P	846,086	744,333	656,047
5	Mg	4815,804	4048,881	1888,142
6	S	708,366	780,085	702,851
Эссенциальные микроэлементы				
7	Fe	902,377	248,515	330,007
8	Zn	3,168	1,578	1,654
9	Cu	1,100	0,875	1,152
10	Mn	11,559	4,473	1,853
11	Mo	0,065	0,095	0,081
12	Co	0,167	0,031	0,073
13	Cr	1,117	0,851	1,182
14	Se	0,142	0,157	0,219
Условно эссенциальные				
15	B	6,497	3,987	2,667
16	Si	715,068	715,047	608,653
17	Ni	1,040	0,859	9,630
18	V	0,717	0,106	0,203
19	Li	1,847	0,477	0,429
20	As	0,120	0,052	0,069
Потенциально токсичные микроэлементы				
21	Rb	0,302	0,181	0,072
22	Zr	0,019	0,039	0,009
23	Sn	0,056	0,214	0,188

№	Элемент	семена	надземный стебель	подземный стебель
24	Ag	0,001	0,001	0,001
25	W	1,378	0,005	0,020
26	Ge	0,001	0,001	0,01
27	Ga	0,422	0,239	0,237
28	Sr	15,041	5,942	4,708
29	Ti	34,971	27,946	2,129
Токсичные микроэлементы				
30	Al	1153,096	152,272	40,213
31	Pb	0,106	0,039	0,157
32	Ba	2,028	1,171	1,216
33	Bi	0,001	0,000	0,000
34	Cd	0,003	0,004	0,004
35	Hg	0,407	0,010	0,022
36	Ta	0,000	0,000	0,000
37	Be	0,052	0,030	0,029
38	Sb	0,004	0,005	0,004
39	Tl	0,001	0,000	0,001
40	U	0,027	0,019	0,020
41	In	0,000	0,000	0,000
42	Nb	0,008	0,001	0,001
43	Cs	0,007	0,001	0,000
44	Re	0,000	0,000	0,000

Таблица 2.

Ряд макро- и микроэлементов Цистанхе в порядке убывания

образец	Ряд элементов по количественному убыванию
Семена	K>Ca>Mg>Na>Al>Fe>P>Si>S>Ti>Sr>Mn>B>Zn>Ba>Li>W>Cr>Cu>Ni>V>Ga>Hg>Rb>Co>Se>As>Pb>Mo>Sn>Be>U>Zr>Nb>Cs>Sb>Cd>Ag>Tl>Bi>Ge
Надземный стебель	K>Mg>Ca>Na>S>P>Si>Fe>Al>Ti>Sr>Mn>B>Zn>Ba>Cu>Ni>Cr>Li>Ga> Sn>Rb>Se>V>Mo>As>Pb>Zr>Co>Be>U>Hg>W>Sb>Cd>Ag>Cs >Ge>Nb
Надземный стебель	Na>K>Ca>Mg>S>P>Si>Fe>Al>Ni>Sr>B>Ti>Mn>Zn>Ba>Cu>Cr>Li>Se>V>Sn> Pb>Mo>Co>Rb>As>Be>Hg>U>W>Ge>Zr>Cd>Sb>Ag>Tl>Nb

На основании анализа таблицы 1 можно сделать следующие заключения: состав концентрата богат макроэлементами, такими как Na, K, Mg, P, Ca, S.

Содержание макроэлементов находится в следующей убывающей последовательности: для семян K> Ca> Mg >Na> P> S; для надземной части стебля K> Mg > Ca> Na > S> P; для подземной части стебля Na > K > Ca> Mg> S> P. Как видно из этой последовательности в семенах и надземной части стебля максимальная концентрация приходится на K, в то время как в подземной части столоны превалирует натрий. Причем содержание K в надземной части стебля цистанхе достигает величины 10619,65мг/л по сравнению с подземной частью (7113,77) и семенами (7092,323).

Учитывая важную биологическую роль K в организме человека, которое заключается в регуляции водно-солевого обмена, поддержании тонуса и автоматизма сокращения сердечной мышцы, удалению из организма воды, можно с уверенностью сказать о возможности применения цистанхе для лечения и

профилактики сердечно-сосудистых, и ряда других заболеваний.

Немаловажную роль в организме играют и Ca и Mg. Кальций как основа костной ткани, обеспечивает прочность ногтей и зубов, нормализует проницаемость клеточных мембран, способствует образованию костной ткани, влияет на функцию желез мышц и нервной системы, замедляет развитие воспалительных процессов. Катионы Ca²⁺, входящие в состав плазмы крови и тканевых жидкостей, участвуют в поддержании гомеостаза (ионное равновесие, осмотическое давление в жидкостях организма), в регуляции сердечных сокращений и свертываемости крови. Магний является важнейшим внутриклеточным элементом. Магний участвует в обменных процессах, тесно взаимодействуя с калием, натрием, кальцием; является активатором для множества ферментативных реакций. По количественному содержанию их наибольшая концентрация локализована в семенах, затем в надземной и подземных частях стебля цистанхе.

Аналогичная картина наблюдается и в отношении фосфора. Как известно, значение фосфора для организма человека огромно. Он присутствует во всех тканях, входит в состав белков, нуклеиновых кислот, нуклеотидов, фосфолипидов. Соединения фосфора АДФ и АТФ являются универсальным источником энергии для всех живых клеток. Кальциевые соли фосфорной кислоты составляют минеральную основу костной и зубной ткани. Фосфор играет важную роль в деятельности головного мозга, сердца, мышечной ткани.

Его содержание в семенах, надземной и подземной частях цистанхе в порядке убывания соответствует значениям 846,086 мг/л, 744,333 мг/л, 656,047 мг/л., что вполне удовлетворяет суточной норме 200-400 мг потребности для организма человека и не токсичности фосфора.

Что касается относительно содержания серы, как видно из таблицы 1, в надземных стеблях – максимальное, а в семенах и подземных органах почти одинаковое содержание.

Таким образом, семена и столоны цистанхе содержат достаточное количество макроэлементов как калий и магний, которые играют значительную роль в нормализации работы сердечно – сосудистой системы, а также кальций и натрий, выполняющие в организме ведущую роль в водно-солевом обмене, присутствуют в представленных образцах в достаточном количестве и могут быть использованы как лекарственное и профилактическое растительное сырье при их дефиците в организме.

Из эссенциальных элементов (Fe, Zn, Cu, Mn, Mo, Co, Cr, Se) во всех трех объектах содержание железа многократно превышает остальные элементы, особенно в семенах. Учитывая, что железо входит в состав гемоглобина, миоглобина, цитохромов и его основной функцией в организме является перенос кислорода и участие в окислительных процессах посредством ряда железосодержащих ферментов, столоны и в особенности семена цистанхе могут послужить сырьевым источником для восполнения дефицита железа в организме.

Завышенное содержание в семенах по сравнению со столонами сохраняется и в случае марганца, цинка и кобальта. Важно наличие Mo в составе исследуемых образцов растительного сырья. В организме человека этот элемент является составной частью ферментов альдегидоксидазы, ксантиндегидроксигеназы. Кроме того, Mo важен и для растений, потому что обеспечивает мягкую фиксацию атмосферного азота.

В порядке количественного убывания эти микроэлементы выглядят следующим образом: Fe > Mn > Zn > Cu > Cr > Se > Mo > Co (надземные стебли); Fe > Mn > Zn > Cr > Cu > Se > Mo > Co (подземные стебли); Fe > Mn > Zn > Cr > Cu > Co > Se > Mo (Семена).

Среди условно-эссенциальных микроэлементов наблюдается высокое содержание кремния (715,068-

608,653 мг/л). Кремний относится к числу эссенциальных для человека и животных элементов. Кремний в виде различных соединений входит в состав большинства тканей, влияет на обмен липидов, на образование коллагена и костной ткани. Особенно важна роль кремния как структурного элемента соединительной ткани. Последовательность условно-эссенциальных микроэлементов по отдельным частям цистанхе представлено следующим образом: Si > B > Ni > Li > V > As (надземные стебли); Si > Ni > B > Li > V > As (подземные стебли); Si > B > Li > Ni > V > As (семена).

Аналогично для потенциально токсичных элементов эта убывающая последовательность выглядит так: Ti > Sr > Ga > Sn > Rb > Zr > W > Ag = Ge (надземные стебли); Sr > Ti > Ga > Sn > Rb > W > Ge > Zr > Ag (подземные столоны); Ti > Sr > W > Ga > Rb > Sn > Zr > Ag = Ge (семена).

Высокое содержание таких элементов как Ti, Sr, W и Rb в семенах и частично в надземной части стебля цистанхе не вызывает опасений, т.к. согласно литературным данным они либо не токсичны или данные отсутствуют. Обычно в практике используются в основном столоны цистанхе, большая часть которой представляет подземную часть, где содержание потенциально токсичных элементов не превышает нормы.

При анализе результатов по токсичным микроэлементам, как видно из таблицы 1, наблюдается следующая убывающая последовательность количественного содержания для них: Al > Ba > Pb > Be > U > Hg > Sb > Cd > Nb > Tl = Bi (надземная часть столоны); Al > Ba > Pb > Be > Hg > U > Sb = Cd > Nb > Tl > Bi (подземные столоны); Al > Ba > Hg > Pb > Be > U > Nb > Sb > Cd > Tl = Bi (семена).

Наибольшая концентрация алюминия сосредоточена в семенах, а затем в надземных и подземных частях столоны цистанхе. Но для всех токсичных элементов концентрация их не превышает допустимые нормы для живого организма, либо имеет следовые количества.

Выводы

Таким образом, в результате анализа методом ИСП-МС макро- и микроэлементного состава надземных и подземных частей столоны и семян цистанхе, солончаковой, произрастающей на территории Республики Каракалпакстан, можно констатировать, что они богаты жизненно-важными макроэлементами, эссенциальными и условно-эссенциальными микроэлементами, а содержание потенциально-токсичных и токсичных микроэлементов соответствует нормативным требованиям или содержатся в безопасных следовых количествах. Эти результаты исследования констатируют, что цистанхе, произрастающие в Каракалпакстане могут служить перспективным сырьевым источником эссенциальных макро- и микроэлементов.

Список литературы:

1. Соколов С.Я. Фитотерапия и фитотермакология: Руководство для врачей. — М.: Медицинское информационное агентство, 2000. — 976 с.
2. Флора Узбекистана Том V Ташкент-1961.-510 с.
3. «Иллюстрированный определитель высших растений Каракалпакии и Холрезма», Коровина О.Н., Бахиев А., Таджитдинов М.Т., Сарыбаев Б. 1 и 2 т., ФАН, Ташкент, 1983
4. Терехин Э.С., Филимонова З.Н. Сем. Orobanchaceae // Определитель растений Средней Азии. – Ташкент: АН УзССР, 1993. – Т. 10- с.46-63.
5. Садырова Г.А., Байжигитов Д.К., «ОСОБЕННОСТИ РОДА CISTANCHE Hoffm. Et Link» Наука и жизнь Казахстана №4 (60) 2018 С. 123-124
6. Cistanches Herba: An overview of its chemistry, pharmacology, and pharmacokinetics property Journal of ethnopharmacology Volume 219. Zhifei Fu, Xiang Fan, Xiaoying Wang, Xiumei Gao. 12 June 2018 Pages 233-247
7. Дикорастущие полезные растения России. – СПб., 2001. – С. 400.
8. Юнусов С.Ю. Алкалоиды. – Ташкент, 1975. – С. 265.
9. Биоэлементы в листьях тропических лекарственных растений Polyscias filicifolia (Moore ex Fournier) Bailey (Araliaceae), Ginkgo biloba L (Ginkgoaceae) и биологически активных добавок. Бутлеровские сообщения. Слепня Л.И., Каухова И.Е., Громова О.Н., Пивоварова Н.С., Власенко М.А., Яковлева М.В., и Шантырь И.И. 2014. Т.37. №3, с.79-84
10. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Определение микроэлементов в растениях методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии. Аналитика и контроль. 2019. Т. 23, № 3. С. 298-313
11. Изучение макро и микронутриентов цист Артемии Аральского моря. К.Г. Хажигаев, Г.Е. Бердимбетова, Б.П. Карлыбаева, Ю.И. Ощепкова Universum: химия и биология Москва 2019г. Выпуск: 9(63) –С 19-24.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ ЗАРЯДОВ
КРЕМНИОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ – КАК ОСНОВА УСТОЙЧИВОСТИ
ПРОМЕЖУТОЧНОГО И ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЙ*Рахимов Фируз Фазлидинович**PhD, доцент
Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара**Беков Улугбек Сафарович**ассистент
Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: alo-alo2810@rambler.ru*QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS OF THE CHARGES
OF ORGANOSILICON COMPOUNDS AS A BASIS FOR THE STABILITY
OF INTERMEDIATE AND TRANSITION STATES*Firuz F. Raximov**PhD, assistant professor
of Bukhara engineering and technological institute,
Uzbekistan, Bukhara**Ulugbek S. Bekov**Assistant
of Bukhara engineering and technological institute,
Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

В данной работе представлены квантово-химические расчеты исходных материалов и образующихся соединений. Расчеты определили трехмерную структуру молекулы, распределение заряда и электронную плотность каждого атома в молекуле, полную энергию молекулы, энергию и теплоту образования молекулы, энергию электронов, энергию ядер и дипольные моменты атомов, из которых состоит молекула.

ABSTRACT

This paper presents quantum-chemical calculations of the starting materials and the resulting compounds. The calculations determined the three-dimensional structure of the molecule, the charge distribution and electron density of each atom in the molecule, the total energy of the molecule, the energy and heat of formation of the molecule, the energy of electrons, the energy of nuclei, and the dipole moments of the atoms that make up the molecule.

Ключевые слова: тетраэтоксисилана, метакремниевая кислота, олигофенолформалдегидтриэтоксисилана, олигофенолформалдегидомета-силиката, полуэмпирические методы, РМЗ, трехмерная структура

Keywords: tetraethoxysilane, metasilicic acid, oligophenol formaldehyde triethoxysilane, oligophenol formaldehyde metasilicate, semi-empirical methods, РМЗ, 3D structure.

Востребованность любого материала определяется научно-техническими проблемами, возникающими при использовании материала. В настоящее время синтез кремнийсодержащих органических соединений и получение на их основе кремний-органических материалов становится требованием

времени. Это связано с тем, что использование органических соединений кремния во многих отраслях, включая машиностроение, строительство, электроэнергетику, транспорт, авиацию, оборону, медицину, текстиль и косметику, еще больше увеличит спрос на них. Важно синтезировать кремнийорганические

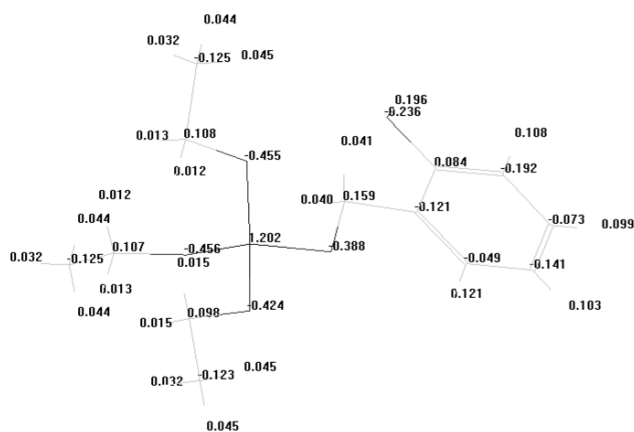


Рисунок 3. Распределение зарядов в атомах молекулы олигофенолформальдегидтриэтоксисилана

Распределение заряда при атоме кремния составляет 1,193 для тетраэтоксисилана, 1,202 для синтезированного тригидроксилана олигофенолформальдегида, 1,154 для метакремниевой кислоты и 1,149 для метилсиликата олигофенолформальдегида. Уменьшение этого заряда на атоме кремния приводит к образованию кремнийорганического вещества. Изучен квантово-химический анализ выбранных

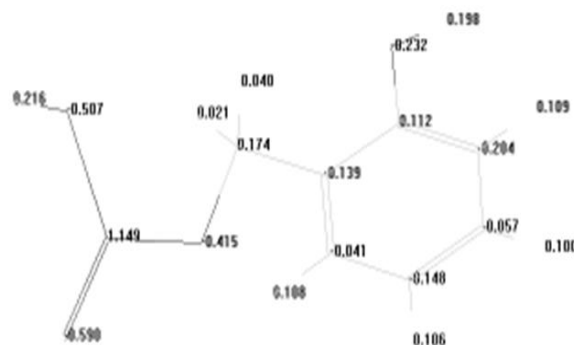


Рисунок 4. Распределение зарядов в атомах молекулы олигофенолформальдегидметасиликата

веществ и результаты по синтезу кремнийорганических соединений представлены в табличной форме. Электронное строение и энергетические свойства выбранных молекул (полная энергия, энергия образования, теплота образования, энергия электронов, энергия ядер, дипольный момент, заряд атома кислорода) и их реакционный центр могут быть заданы заранее.

Таблица 1.

Квантово-химические расчеты используемых соединений

Соединения	Общая энергия, ккал/мол	Энергия образования, ккал/мол	Теплота образования, ккал/мол	Энергия электрона, эВ	Энергия ядра, ккал/мол	Дипольный момент (Д)	RMS градиент	Заряд атома кислорода
Исходные вещества								
Формальдегид	-10209,32924	-368,7854411	-34,1324414	-19247,09549	9037,766247	2,164	0,03592	-0,310
Фенол	-25291,18373	-1419,358968	-21,84796835	-100253,1489	74961,96514	1,143	0,07271	-0,228
Тетраэтоксисилан	-57887,05936	-3083,607542	-327,8215417	-348310,755	290423,6956	2,933	0,09546	≈ -0,44
Метасиликатная кислота	-22777,04235	-593,2827987	-202,0117897	-51703,902002	28926,85967	3,104	0,07071	≈ -0,526
Синтезированные олигомер соединения								
Олигофенол формальдегид триэтоксисилан	-79013,96004	-4109,664308	-335,6653081	-531099,3389	452085,3785	2,34	0,09626	≈ -0,3918
Олигофенол формальдегид метасиликат	-50792,82848	-2172,169129	-212,4971288	-236349,9969	18557,1684	3,174	0,09333	≈ -0,436

Анализируемые значения полной энергии, энергии образования, теплоты образования, энергии электронов, ядерной энергии, дипольного момента и заряда атома кислорода также показывают, что полученные результаты соответствуют общим закономерностям.

Таким образом, на основании вышеприведенных результатов также можно сделать вывод, что синтезированное вещество легко полимеризуется. Квантово-

химические расчеты первичных химических веществ, математическое моделирование полученных результатов имеют важное значение при планировании химических реакций, особенно при определении технологических параметров реакций и при разработке технологий. Это, в свою очередь, позволяет получить информацию о реакционной способности реагентов и, исходя из этого, о продуктах реакции.

Список литературы:

1. Беков Улугбек Сафарович и Фируз Фазлидинович Рахимов. «Спектральный анализ кремнийорганических соединений на основе фенола». *Универсум: химия и биология* 5-2 (83) (2021): 27-30.
2. Беков Улугбек Сафарович. "Квантово-химические расчеты зарядов олигоэтилентриэтоксисилана-как основа стабильности промежуносерочносо." *Универсум: химия и биология* 11-1 (77) (2020): 78-80.
3. Рахимов Ф.Ф., Ахмедов В.Н., Махмуджонов С. Синтез и исследование основных свойств кремнийорганических полимеров XXII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) тезисы докладов Нижний Новгород, 23-25 апреля 2019 г.
4. Rakhimov F.F., Akhmedov V.N. Physico-chemical analysis of poly vinyl ethynyl trietoxy silane // *ACADEMICIA: An International Multidisciplinary Research Journal*. – 2021. – Т. 11. – №. 10. – С. 1782-1787.
5. Ахмедов В.Н., Ниязов Л.Н., Рахимов Ф.Ф., Паноев Н.Ш. Метод получения кремнийорганических соединений *Новости науки Казахстана Научно-технический журнал* № 3 (141) Алматы 2019 35-43 С
6. Беков У.С., Рахимов Ф.Ф. Спектральный анализ кремнийорганических соединений на основе фенола // *Universum: химия и биология*. – 2021. – №. 5-2 (83). – С. 27-30.
7. Rakhimov F.F., Sharipov A.A. Technology for producing hydrophob concrete based on silicon organic polymers *EPRA International Journal of Research and Development (IJRD)* December 2021 Volume: 6 Issue: 12 136-140 p.
8. Rakhimov F.F., Ibodova S.I., Kholikova G.K. Synthesis of organosilicon polymer based on hydrolyzed polyacrylonitrile // *International Scientific and Current Research Conferences*. – 2021. – С. 1-4.
9. Рахимов Ф.Ф. Технология получения поливинилэтилентриэтоксисилана на основе тетраэтоксисилана // *Universum: технические науки : электрон. научн. журн.* 2021. 10(91). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/12347>

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DOI: 10.32743/UniChem.2022.95.5.13523

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ
СУКЦИНАТА КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ С КАРБАМИДОМ**Мукумова Гулвар Жумаевна***канд. хим. наук, доцент,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез***Хидирова Гулхай Гаффаровна***магистрант химического факультета,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: xidiovagulhayo@gmail.com***Ботиров Аслиддин Хикмат угли***студент химического факультета,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез***Урозова Угилой Файзуллаевна***студент химического факультета,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез*SYNTHESIS AND STUDY OF THE COORDINATING COMPOUND
OF COBALT AND NICKEL SUCCINATE AND CARBAMIDE**Gulvar Mukumova***Candidate of chemical sciences, associate professor,
Termez State University
Republic of Uzbekistan, Termiz***Gulhayo Khidirova***Master's student of the Faculty of Chemistry,
Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termiz***Asliddin Botirov***Student of the Faculty of Chemistry,
Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termiz***Ugiloy Urozova***Student of the Faculty of Chemistry,
Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termiz*

АННОТАЦИЯ

В статье изучен синтез координационных соединений сукцината Co(II) и Ni (II) с К (карбамид) и исследованы ИК спектры. Определены термические характеристики в образующихся координационных соединениях дериватографическим методом и установлена термическая устойчивость.

ABSTRACT

The paper studied the synthesis of the coordination compounds of succinate Co(II) and Ni(II) with C (carbamide) and investigated IR spectra. The thermal characteristics of the resulting coordination compounds have been determined by a derivative method and thermal stability has been established.

Ключевые слова: координационные соединения, карбамид, сукцинаты металлов, ИК-спектроскопия, дериватографический анализ, термическая устойчивость.

Keywords: coordination compounds, carbamide, metal succinates, IR spectroscopy, derivatographic analysis, thermal stability.

Введение. В литературе встречается много данных по синтезу и исследованию координационных соединений галогенидов, сульфатов, нитратов, роданидов, формиатов и ацетатов различных металлов с никотинамидом, где органический лиганд независимо от природы металлов, кислотных остатков и состава комплексов проявляет монодентатный характер, координируясь через гетероатом азота пиридинового кольца. Однако сведений о комплексах соединениях никотинамида, содержащих в качестве ацидолигандов анионы дикарбоновых кислот, очень мало.

Карбамид $-\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ весьма широко применяется в различных областях промышленности и техники, при изготовлении пластических масс, для определения солей благородных и редкоземельных металлов, в качестве замедлителя коррозии. Особенно многоэтажные количества карбамида используются в качестве азотсодержащих, минеральных удобрений в сельском хозяйстве.

Синтез комплексных соединений сукцинатов металлов с карбамидом, в водных и водно-органических средах не увенчался успехом. Отсутствие взаимодействия между амидами и сукцинатами металлов объясняется большим размером сукцинатного дианиона и его конкурентной способностью в координации центрального иона, а также координационной способностью молекул воды. Условия синтеза однолигандных комплексов пальмитатов, олеатов, стеаратов ряда 3d- металлов с ацетамидом, карбамидом, тиокарбамидом и никотинамидом приводятся в работах [1-10]. Для синтеза комплексов нами выбран механохимический способ. Последний является наиболее эффективным, так как не требует дефицитных растворителей и за короткое время позволяет синтезировать комплексы различного состава с большим выходом. Для синтеза координационного соединения использовали $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH и никотиновую кислоту, марки «ч.д.а.» и «х.ч.». Синтез никотината металла проводили согласно [11]. Тиокарбамид ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) (ТК), и никотинамид ($\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2$) (АНК) марки «чда» использовали в качестве лигандов. Количество металла в синтезированном соединении определяли согласно [12]. Азот определялся по микрометоду Дюма [13], углерод, водород и сера сжиганием в токе кислорода.

Показано, что карбамид при реакциях с кислотами выступает как основание. Исследование реакции взаимодействия карбамида с органическими солями различных металлов и их анализ, выполнен в монографии К.Сулаймонкулова [14]. В настоящее время

известно множество комплексов металлов с карбамидом, содержащих различные ацидолиганды, такие как галогениды, псевдогалогениды, сульфаты, нитраты и другие.

ИК-спектры поглощения записывали на спектрометре Specord-75 ($400-4000 \text{ см}^{-1}$) с использованием методики прессования в виде таблеток с КВг. Термический анализ проводили на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей [15] со скоростью 10 град/мин и навеской – $0,1 \text{ г}$ при чувствительности гальванометров Т-900, ТГ-100, ДТА-1/10, ДТГ-1/10. Запись проводили при атмосферных условиях с постоянным удалением газовой среды с помощью водоструйного насоса. Держателем служил платиновый тигель с диаметром 7 мм без крышки. В качестве эталона использовали Al_2O_3 .

Цель исследования. Разработка условий синтеза и установление строения и свойств смещенных координационных соединений сукцинатов ряда переходных металлов с амидами кислот.

Задачи исследования: разработка условий синтеза координационных соединений сукцинатов кобальта и никеля с амидами; изыскать пути синтеза новых высокоэффективных и малотоксических биологически активных соединений; для объекта исследования использованы карбамид и карбамидные сукцинаты Co(II) и Ni(II) в качестве органических лигандов.

В статье приводятся результаты синтеза и исследования координационного соединения сукцината кобальта и никеля с К.

Экспериментальная часть. Комплексные соединения состава $\text{Co}(\text{OOC})_2(\text{CH}_2)_2 \cdot 2\text{K} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{OOC})_2(\text{CH}_2)_2 \cdot 2\text{K} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ синтезированы путем механохимического взаимодействия $0,01$ моля сукцинатов металлов с $0,02$ моля карбамида в течение трех часов в агатовой ступке при комнатной температуре. Аналогично получено соединение $\text{Co}(\text{OOC})_2(\text{CH}_2)_2 \cdot 2\text{K} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, путем смешивания $0,01$ моля сукцината кобальта с $0,01$ карбамида. Безводные соединения получены выдерживанием при температуре дегидратации до соответствующей потери массы.

ИК-спектры поглощения записывали на спектрометре Specord-75 ($400-4000 \text{ см}^{-1}$) с использованием методики прессования в виде таблеток с КВг.

Результаты и их обсуждение

В статье приводятся результаты синтеза и исследования координационного соединения сукцината кобальта и никеля с К.

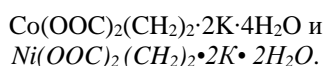
Результаты элементного анализа комплексов приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Результаты элементного анализа комплексных соединений карбамида с сукцинатами металлов

Соединение	М %		N %		С %		H %	
	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено
Co(OOC) ₂ (CH ₂) ₂ ·2K·4H ₂ O	15,97	16,06	15,36	15,27	19,29	19,62	5,60	5,49
Ni(OOC) ₂ (CH ₂) ₂ ·2K·2H ₂ O	17,59	17,73	17,01	16,93	21,63	21,77	4,41	4,36
Co(OOC) ₂ (CH ₂) ₂ ·2K	20,06	19,98	19,24	18,99	24,53	24,41	4,19	4,10
Ni(OOC) ₂ (CH ₂) ₂ ·2K	19,83	19,92	18,77	19,00	24,29	24,43	4,03	4,10

Таким образом, состав полученного соединения отвечает формуле:



Для установления способов координации карбамида и сукцинатного дианиона исследуемого соединения изучены его ИК-спектры поглощения и для сравнения – исходных компонентов. Результаты ИК-спектров поглощений К (I) и также Co(OOC)₂(CH₂)₂·2K·4H₂O (III) и Ni(OOC)₂(CH₂)₂·2K·2H₂O представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Основанные колебательные частоты (см⁻¹) в ИК спектрах карбамида (к) и его комплексов с сукцинатами кобальта и никеля

CO(NH ₂) ₂	Co(OOC) ₂ (CH ₂) ₂ ·2K·4H ₂ O	Ni(OOC) ₂ (CH ₂) ₂ ·2K·2H ₂ O	Отнесение
3440	3500, 3460	3475, 3435	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$
3340	3355, 3340	3335	$\nu(\text{NH}_2)$
3260	3270	3260	$2\delta(\text{NH}_2)$
1683	1670, 1660	1672, 1657	$\delta(\text{CO})+\delta(\text{NH}_2)$
1615	1615	1607	$\delta(\text{NH}_2)+\delta(\text{HOH})$
	1535	1540	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1475	1422	1432	$\nu(\text{CN})$
1148	1152	1145	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
1056	1050	1050	$\rho(\text{NH}_2)$
1003	1021	1018	$\nu(\text{CN})$
	980	980	$\nu(\text{CC})_{\text{сук}}$
	960	952	
	885	890	
780	790	768	$\delta(\text{NH}_2)$
665	670	670	$\delta(\text{COO})$
620	630	630	$\delta(\text{NCO})$
565	575	565	$\delta(\text{NCN})$
545	522	510	$\delta(\text{NCO})$

Сравнение спектров несоординированной молекулы карбамида и спектров его комплексов с сукцинатами кобальта (II) и никеля (II) показывает, что при переходе от свободного лиганда к комплексам существенное изменение претерпевают полосы валентных колебаний связей С=О и С-N [10]. При этом низкочастотное смещение частот связи С=О и высокочастотный сдвиг полосы $\nu(\text{C-N})$ соответственно, составляет 8-36, 5-23 см, о чем свидетельствует способ координации карбамида через атом кислорода карбонильной группы. В случае комплекса меди эти частоты расщеплены и проявляются при 1680, 1680 и 1480, 1472 см, что говорит в пользу о наличии координированной и несоординированной молекул карбамида [16, 17, 18].

Для установления термического поведения синтезированного комплекса мы провели дериватографическое исследование на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдей (Венгрия).

Заключение. Сукцинатный дианион в зависимости от состава комплексов проявляет себя би- или тетраденальным с мостовым способом координации. Молекула К в комплексе кобальта (II) и никеля (II) выступает в роли монодентатного лиганда, координируясь через атом кислорода карбонильной группы. Комплексы К разлагаются со ступенчатым удалением органического лиганда. Стабильность

термолиза соединений существенно зависит от способа координации амидолигандов, центрального иона и характера строения. Показано, что деаквации соединений сопровождается повышением дентатности сукцинатного дианиона. На основании полученных результатов можно предположить, что кобальтовое комплексное соединение имеет полимерную структуру центральных атомов в виде октаэдра [19].

На основании полученных данных можно предположить, что комплексы кобальта и никеля имеют полимерное строение с октаэдрическими окружениями центральных атомов. Соединение меди имеет биядерное строение, одна молекула карбамида и молекулы воды удерживаются за счет водородных связей

Список литературы:

1. Азизов О.Т. Комплексные соединения пальмитатов, олеатов, стеаратов ряда 3d-металлов с некоторыми амидами: Дис...канд. хим. наук.- Ташкент: 2006. - 168 с.
2. Азизов О.Т, Исмаилов Д.Н, Шарипов Х.Т. Комплексные соединения олеата никеля (II) с некоторыми амидами кислот // Химия и химическая технология. - Ташкент, 2004. -№3-4. -С.50-52
3. Азизов О.Т. Комплексные соединения пальмитата цинка с некоторыми амидами // фарм. журн.,- Ташкент, 2004. -№3- С. 42-44.
4. Азизов О.Т, Шарипов Х.Т. Координационные соединения стеарата кобальта (II) с некоторыми амидами // Узб. хим. журн.-Ташкент, 2004. -№6.- С. 3-6.
5. Азизов О.Т., Азизов Т.А., Шарипов Х.Т. Координационные соединения стеарата меди (II) с некоторыми амидами кислот // Химия природ. соедин. - Ташкент, 2002. - спец. вып.- С. 64-65.
6. Азизов О.Т., Комплексные соединения пальмитатов, олеатов, стеаратов ряда 3d-металлов с некоторыми амидами // Сборник тезисов научной конференции посвященной памяти академика С.Ю Юнусова: Тез.докл.- Т., 2005.-С. 49.
7. Азизов. О.Т., Мелдебекова С.У., Азизов Т.А. Смешанные амидокарбоксилатные координационные соединения ряда металлов // Тр. Междунар. Конф. Посвящ. 50-летию ОшГУ и 60-летию акад. Б.М. Мурзубраимова. -Ош, 2000.-С. 15-17.
8. Азизов. О.Т, Мелдебекова С.У, Азизов Т.А. О возможности использования карбоновых кислот для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов // Матер.междунар.науч-техн.конф. «Наука, образование, -производство в решении экологических проблем»: Тез.докл. -Уфа, 2002. - С. 255-257.
9. Azizov O.T., Meldebekova S.U., Azizov T.A. About the opportunity of using carbon acids for sewage treatment from ions of heavy metals // Coordination chemistry division of inorganic chemistry. The 228th ACS National meeting. Philadelphia, august 22-26. 2004. P. 459.
10. Азизов О.Т, Шарипов Х.Т, Азизов Т.А. Синтез и исследование координационных соединений солей жирных кислот с некоторыми амидами // Химическая наука и технология в Узбекистане: Тез.докл. Респ. научно-практической конф. 28-29 ноябрь 2002.- Ташкент, 2002.- С. 62-63.
11. Азизов О.Т. Комплексные соединения пальмитатов, олеатов, стеаратов ряда 3d-металлов с некоторыми амидами: Дис...канд. хим. наук.- Ташкент: 2006. - 168 с.
12. Пришибл П. Комплексоны в химическом анализе. - Москва: ИЛ. 1960. -72 с.
13. Климова В.А. Основы микрометода анализа органических соединений. - М.: Химия, 1967. - 19 с.
14. Сулайманкулов К. Соединений карбамида с неорганическими солями //Фрунзе:Илим. -1976. -223 с.
15. Paulik F., Paulik J., Erdey L. Derivatograph. I Mittelung Ein automatish registrierender Apparat zur gleichzeitigen Ausguchrund der Differential — ther moqrvavimetrishchen Untersuchungen // Z. Anal. Chem. 1958. V. 160. № 4. — P. 241–250.
16. Мукимова Г.Ж. Синтез и исследование координационных соединений сукцинатов некоторых 3d- металлов с амидами // Автореф. дис..... канд. хим. наук. - Ташкент. 1999. - С.35-38.
17. Мукумова Г.Ж., Чориева Н.Б., Зарипова Р.Ш., Абдувалиева М.Ж. Аллабердиев Ф.Х. Исследование координационные соединения Fe(II), Co (II), Ni (II) и Cu (II) сукцинатов с формамидом // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. - 2018.- № 5 (47). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/5848>
18. Синтез и свойства координационные соединения Cu (II), Ni (II), Co (II) и Zn (II) ацетамида // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Мукимова Г.Ж. [и др.]. 2019. № 6 (60). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/7431>
19. Синтез и исследование координационного соединения сукцината никеля с никотинамидом // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Мукимова Г.Ж. [и др.]. 2021. № 11 (89). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/12506>

**СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАЗОНОВ
ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА И ИХ КОМПЛЕКСОВ****Умаров Бако Бафяевич**

*д-р хим. наук, профессор
Бухарского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: umarovbako@mail.ru*

Сулаймонова Зилола Абдурахмановна

*преподаватель
Бухарского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: sulaymonovaza@mail.ru*

Ачилова Махбуба Камоловна

*преподаватель
Бухарского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Бухара*

Муталипова Дилором Бахтиёр кизи

*преподаватель
Бухарского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Бухара*

**SYNTHESIS AND IR SPEKTROSKOPIC STUDY OF FERROCENE DERIVATIVES
HYDRAZONES AND THEIR COMPLEXES****Bako Umarov**

*Doctor of chemical sciences, professor
of Bukhara state University
Uzbekistan, Bukhara*

Zilola Sulaymanova

*Senior Lecturer
of Bukhara state University,
Uzbekistan, Bukhara*

Maxbuba Achilova

*Teacher
of Bukhara state University
Uzbekistan, Bukhara*

Dilorom Mutalipova

*Teacher
of Bukhara state University,
Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

Нами конденсацией Кляйзена получен β-дикетон-1-ферроценил-бутандион-1,3. Синтезированы гидразоны монокарбоновых кислот 1-ферроценилбутандиона-1,3 (H₂L) взаимодействием гидразидов карбоновых кислот с ферроценоилацетоном. На их основе получены комплексы с ионами меди(II), цинка(II) и никеля(II). Изучены ИК спектры синтезированных соединений. Результаты исследований показали, что H₂L в растворе существует в виде таутомерной смеси: гидразонной, α-оксиазинной и цикли-ческой 5-оксипиразолиновой формах. По результатам ИК спектров комплексам приписано плоско-квадратное строение и в них дважды депро-тонированный остаток лиганда координирован атомом металла через два атома кислорода и атом азота гидразонного фрагмента. Четвертое место в плоском квадрате транс-N₂O₂-координационного узла занимает молекула аммиака.

ABSTRACT

We obtained β -diketone-1-ferrocenylbutanedione-1,3 by Kleisen condensation. Hydrazones of monocarboxylic acids 1-ferrocenylbutanedione-1,3 (H_2L) were synthesized by the interaction of carboxylic acid hydrazides with ferrocenoylacetone. On their basis, complexes with copper(II), zinc(II), and nickel(II) ions were obtained. The IR spectra of the synthesized compounds were studied. The research results showed that H_2L in solution exists in the form of a tautomeric mixture: hydrazone, α -hydroxyazine, and cyclic 5-hydroxypyrazoline forms. According to the results of IR spectra, the complexes were assigned a planar-square structure, and in them the doubly deprotonated ligand residue is coordinated by a metal atom through two oxygen atoms and a nitrogen atom of the hydrazone fragment. The fourth place in the flat square of the trans- N_2O_2 -coordination site is occupied by the ammonia molecule.

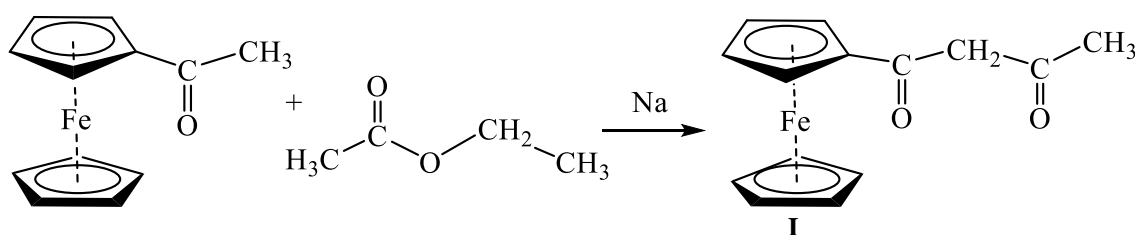
Ключевые слова: моноацетилферроцен, гидразон, сложноэфирная конденсация Кляйзена, таутомерия, ИК спектроскопия

Keywords: monoacetylferrocene, hydrazone, Claisen ester condensation, tautomerism, IR spectroscopy

В настоящее время в координационной химии применяются огромное количество ферроценсодержащих лигандов [1], а комплексы с 3d металлами широко используются в качестве биостимуляторов [2]. В особой степени биологическая активность присуща гидразоновым производным ферроцена, что обусловлено именно их хелатирующей способностью. Кроме того, они могут использоваться в качестве поверхностно-активных веществ при восстановлении почвы и в качестве селективных колориметрических и электрохимических хемосенсоров, представляющих интерес для сельского хозяйства. Многочисленными опытами установлено, что применение молекулярных и внутрикомплексных соединений на основе

ферроценсодержащих производных микроэлементов, как медь, никель и цинк, приводит к улучшению всхожести семян растений и являются сильно действующими пестицидами и благотворно влияют на рост и развитие растений. Установлено, что стимулирующие свойства комплексных соединений зависят от природы металла, способов координации лигандов, а также химического состава и геометрического строения комплексов [3].

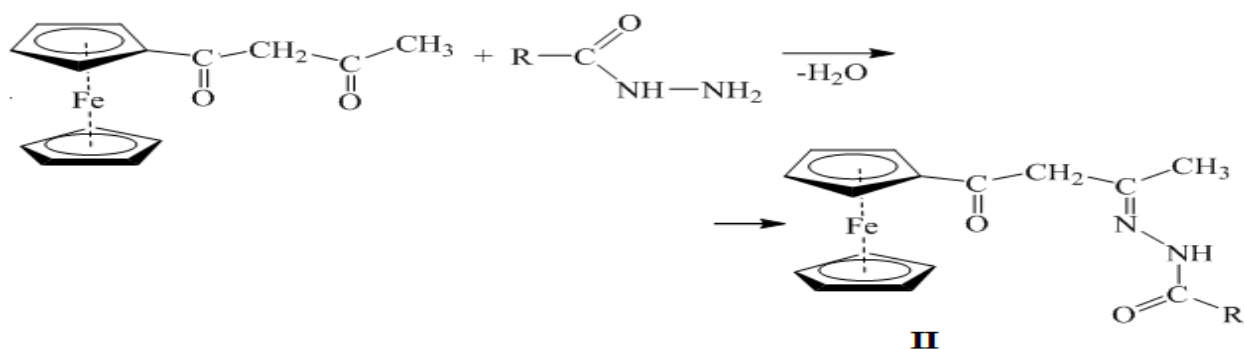
На первом этапе синтеза нами была проведена реакция конденсации моноацетилферроцена с этилацетатом [4, 5, 6, 7, 8, 9]. β -Дикарбонильное производное ферроцена – 1-ферроценилбутандион-1,3 (**I**) синтезировано по следующей схеме реакции:



Взаимодействием спиртовых растворов эквимольных количеств 1-ферроценилбутандиона-1,3 со спиртовыми растворами ацетилгидразида, бензоилгидразида, *мета*-нитробензоилгидразида, гидразидами 5-бромсалициловой и фенилуксусной

кислот синтезированы новые лиганды $H_2L^1 - H_2L^5$, соответственно.

Лиганды $H_2L^1 - H_2L^5$ синтезированы по следующей схеме реакции:



X=O: R=CH₃ (H_2L^1), C₆H₅ (H_2L^2), *m*-NO₂-C₆H₄ (H_2L^3), *n*-NO₂-C₆H₄ (H_2L^4),
 2-OH-5-Br-C₆H₃ (H_2L^5), C₆H₅CH₂ (H_2L^6). X=S, R=NH₂, (H_2L^7).

В ИК спектрах всех лигандов типа **II** зарегистрированы характерные полосы поглощения около 1040-1080, 1270-1300, 1535-1600, ва 3190-3278 cm^{-1} , отнесенные к ν_s и ν_{as} колебаниям N-N, C-N, C=N и N-H связей, соответственно (рис. 1, табл. 1). В коротковолновой области спектра отмечены две полосы поглощения, характерные для ферроценосодержащих соединений, отнесенные к крутильным колебаниям цикlopenta-диенильных фрагментов лигандов относительно оси пятого порядка металоцена.

Также характерными являются полосы поглощения при 835-850 cm^{-1} $\nu_{C=S}$ лиганда H_2L^7 с фрагментами тиосемикарбазона. В ИК спектре H_2L^4 зафиксированы полосы поглощения в пределах 3230, 1540 и 1050 cm^{-1} , отнесенные к ν_s и ν_{as} колебаниям N-H, C=N, N-N-связей, соответственно. В спектре также присутствуют полосы высокой интенсивности характерные для ν_s и ν_{as} колебаниям NO_2 1535 cm^{-1} и 1346 cm^{-1} [10, 11, 12].

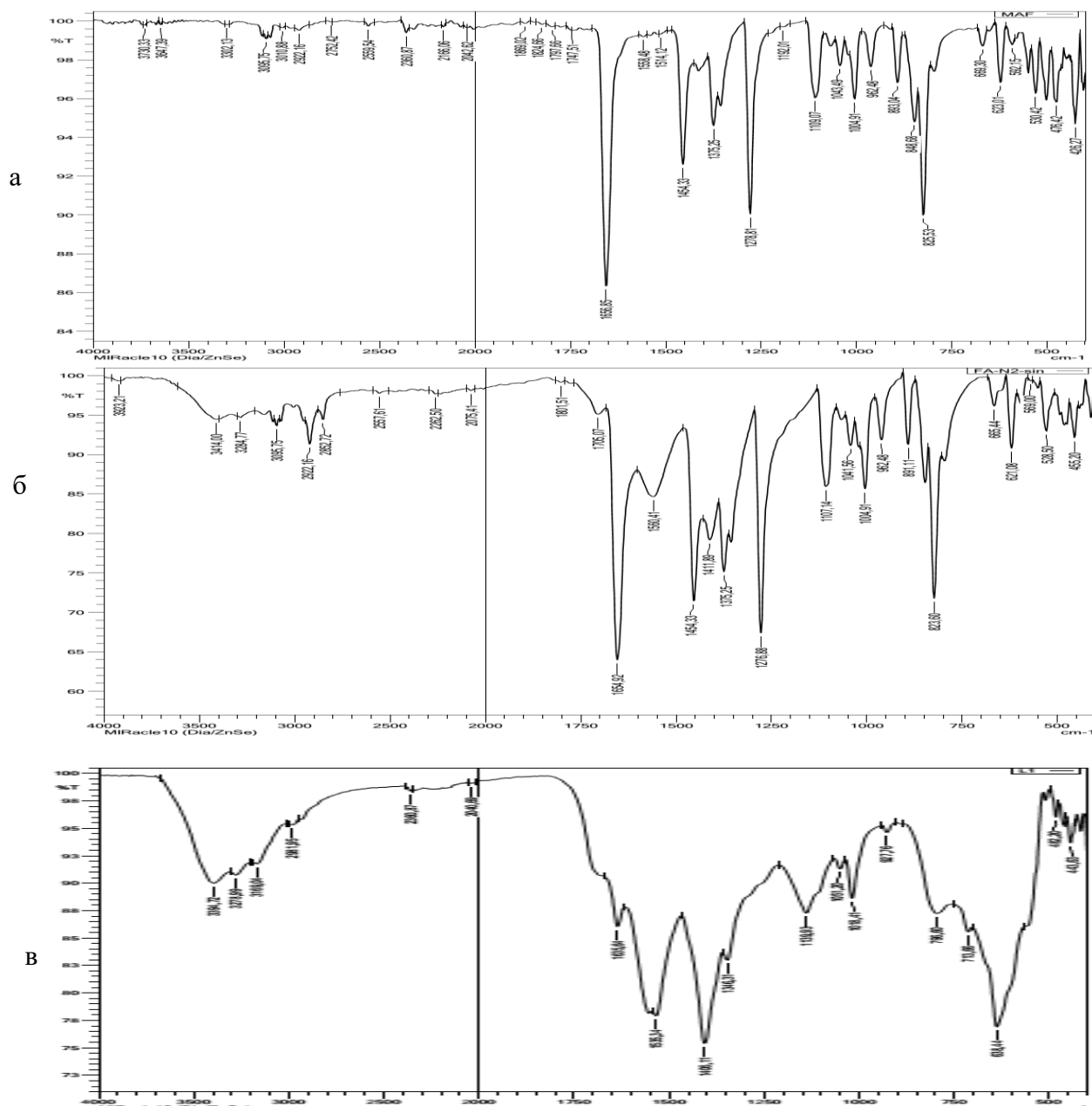


Рисунок 1. ИК спектры моноацетилферроцена: (а) – ферроцеполацетона; (б) - лиганда H_2L^3 (в)

ИК спектра H_2L^6 в прессованной таблетке КВг продемонстрировало, что соединение в твердом состоянии имеет циклическое 5-оксипиразолиновое строение (В), на что указывает наличие в спектре

широкой средней интенсивности полосы поглощения в области 3500 cm^{-1} ($\nu_{\text{O-H}}$). ИК спектры ведущих характеристических полос в пределах 480-505 cm^{-1} , соответствующие вращению цикlopentaдиенильных колец.

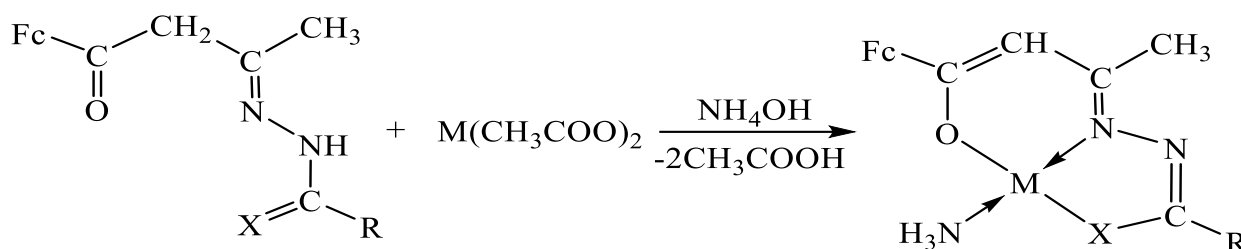
Таблица 1.

Отнесение частот валентных колебаний (ν , см^{-1}) в ИК спектрах лигандов $\text{H}_2\text{L}^1\text{-H}_2\text{L}^5$

Соединение	NH ₂	N-H	C-H	C=O	C=N	NO ₂	C-N	N-N	C=S	Fe-Cp
H ₂ L ¹	-	3230	3030	1655	1535	-	1285	1065	-	480/500
H ₂ L ²	-	3190	3025	1680	1590		1295	1080	-	485/502
H ₂ L ³	-	3278	2981	1660	1545	1535/1346	1300	1051	-	482/503
H ₂ L ⁴	-	3230	2975	1665	1540	1538/1348	1295	1050	-	483/505
H ₂ L ⁵	-	3193	2972	1680	1540	-	1290	1040	-	485/502
H ₂ L ⁶	-	3233	2995	1665	1595	-	1270	1070	835	482/500
H ₂ L ⁷	3425	3275	2980	1662	1635	-	1300	1051	-	482/503

ИК спектры всех синтезированных нами соединений помимо основных характеристичных полос имеют полосы поглощения средней интенсивности около 480-505 см^{-1} , соответствующие вращению циклопентадиенильных колец.

Смешиванием спиртовых растворов лигандов типа H_2L и водно-аммиачного раствора $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, (где $\text{M}=\text{Cu}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$), в эквимолярном соотношении, были получены комплексные соединения $\text{ML}\cdot\text{NH}_3$:



III

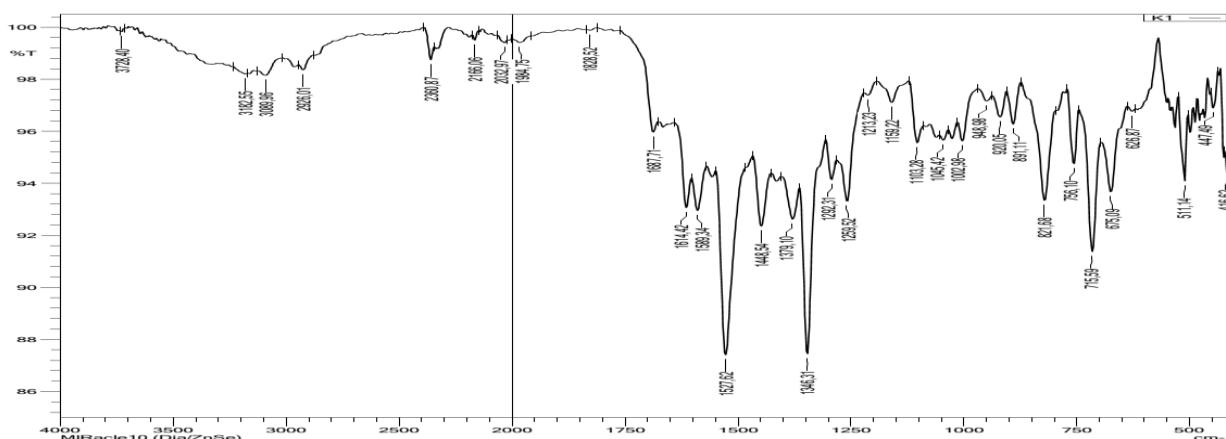
M = Cu(II), Ni(II) и Zn(II)

X=O: R=CH₃ (CuL¹·NH₃, NiL¹·NH₃, ZnL¹·NH₃), C₆H₅ (CuL²·NH₃, NiL²·NH₃, ZnL²·NH₃), *m*-NO₂-C₆H₄ (CuL³·NH₃, NiL³·NH₃, ZnL³·NH₃), *o*-NO₂-C₆H₄ (CuL⁴·NH₃, NiL⁴·NH₃, ZnL⁴·NH₃), 2-OH-5-Br-C₆H₃ (CuL⁵·NH₃, NiL⁵·NH₃, ZnL⁵·NH₃), C₆H₅CH₂ (CuL⁶·NH₃, NiL⁶·NH₃, ZnL⁶·NH₃); X=S, R=NH₂ (CuL⁷·NH₃, NiL⁷·NH₃, ZnL⁷·NH₃).

Образование комплекса подтверждается четкими аналитическими признаками в ИК спектре (табл. 2, рис. 2). Судя по результатам ИК спектров комплексов в твердом состоянии, отсутствуют характеристичные полосы поглощения свободного лиганда около 1655-1680 см^{-1} , 3190-3278 см^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{N-H}}$). В ИК спектрах комплексов наблюдаются малоинтенсивные полосы поглощения в области 3375-3380, 3320-3330, 3240-3250 и 3150 см^{-1} , которые следует отнести к

симметричным и антисимметричным валентным колебаниям координированной молекулы аммиака.

В ИК спектрах комплексов отмечается ряд полос средней и сильной интенсивности в областях 1580-1585, 1530-1540, 1470-1480, 1420-1430, 1395-1400 см^{-1} , обусловленных валентными и валентно-деформационными колебаниями сопряженной системы связей пяти- и шестичленного металлоциклов.

Рисунок 2. ИК спектр комплексного соединения меди(II) $\text{CuL}^3\cdot\text{NH}_3$

Анализ ИК спектр комплекса $\text{CuL}^3\cdot\text{NH}_3$ показал, что в спектре имеются полосы при 416 см^{-1} , 447 см^{-1} , 675 см^{-1} , 715 см^{-1} , 766 см^{-1} , 821 см^{-1} , 1103 см^{-1} , 1259 см^{-1} , 1346 см^{-1} , 1527 см^{-1} , 1589 см^{-1} , 1614 см^{-1} , 1687 см^{-1} , 3089 см^{-1} , 3420 см^{-1} . Следует отметить, что в ИК спектре комплекса $\text{CuL}^3\cdot\text{NH}_3$ (рис. 2) колебательная частота ($\nu_{\text{C=N}}$ 1614 см^{-1}) по сравнению с спектром

свободного лиганда ($\nu_{\text{C=N}}$ 1635 см^{-1}) смещена в область низких частот на 21 см^{-1} , в то же время значение частоты связи C=N повышается на $5\text{-}10\text{ см}^{-1}$. Это позволяет утверждать о координации лиганда к металлу через амидного и β -дикетонного атомов кислорода и азометинового атома азота.

Таблица 2.

Отнесение частот валентных колебаний (ν , см^{-1}) в ИК спектрах комплексов меди(II), никеля(II) и цинка(II)

Соединение	NH_2	C-H	C=N	N=C-C=N	N=C-O-	N-N	NO_2	Fe-Cp
$\text{NiL}^2\cdot\text{NH}_3$	3384	2935	1630	1586	1550	1086	-	480-500
$\text{NiL}^3\cdot\text{NH}_3$	3240	3035	1610	1595	1552	1092	1535/1340	481/503
$\text{NiL}^4\cdot\text{NH}_3$	3396	3050	1625	1600	1555	1045	1535/1340	482/504
$\text{CuL}^4\cdot\text{NH}_3$	3420	3089	1614	1589	1527	1103	1535/1346	483/500
$\text{CuL}^2\cdot\text{NH}_3$	3423	3085	1600	1590	1535	1105	-	470/500
$\text{ZnL}^1\cdot\text{NH}_3$	3440	3020	1615	1597	1548	1075	-	466/500
$\text{ZnL}^2\cdot\text{NH}_3$	3410	2930	1650	1600	1540	1070	-	465/502
$\text{ZnL}^4\cdot\text{NH}_3$	3395	3035	1620	1592	1542	1088	1535/1340	465/503
$\text{ZnL}^5\cdot\text{NH}_3$	3405	3080	1610	1595	1525	1100	-	468/503

Идентичность ИК спектров соединений меди(II) и никеля(II) с одноименными лигандами свидетельствуют об аналогичном строении этих комплексов. По результатам элементного анализа комплексным соединениям приписана общая формула $\text{NiL}\cdot\text{NH}_3$. ИК спектры комплексных соединений отличаются от ИК спектров свободных лигандов тем, что отсутствуют полосы поглощения в области $1660\text{-}1700$ и 3400 см^{-1} . Это свидетельствует о депротонировании лигандов при комплексообразовании.

Сопоставляя ИК спектры $\text{H}_2\text{L}^1\text{-H}_2\text{L}^7$ и их комплексы с ацетатами металлов, можно сказать, что положение валентных колебаний связи Fe-O остается неизменным, располагаясь, в области $465\text{-}505\text{ см}^{-1}$. Полосы, появившиеся в ИК спектрах комплексов при $3380\text{-}3420\text{ см}^{-1}$, отнесены к ν_s и ν_{as} координированной

молекулы аммиака. Отсюда можно сделать вывод, дважды депротонированный остаток лиганда координирован атомом металла через два атома кислорода и атомом азота гидразонного фрагмента. Четвертое место в плоском квадрате $\text{trans-N}_2\text{O}_2$ -координационного узла занимает молекула аммиака. Практически плоские пяти- и шестичленные сопряженные металлоциклы почти копланарны между собой.

Исходя из результатов элементного анализа, ИК спектроскопии и литературных данных, можно предположить, что в комплексах лиганд бидентатно координирован к ионам меди(II), цинка(II) и никеля(II). Ацетат-анион исходных солей выступает в этанольном растворе как депротонирующий агент и комплексам приписано плоско-квадратное строение III.

Список литературы:

1. Cullen W.R., Woollins J.D. Ferrocene-containing metal complexes // *Coord. Chem. Rev.* – 1981. – Vol. 39. – P. 1-30.
2. Colacot T.J. A Concise Update on the Applications of Chiral Ferrocenyl Phosphines in Homogeneous Catalysis Leading to Organic Synthesis // *Chem. Rev.* . – 2003. – Vol. 103. – P. 3101-3118.
3. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Бахранова Д.А. Синтез β -дикарбонильных производных ферроцена // “Наука и инновации в современных условиях Узбекистана” Республиканская научно-практическая конференция. Нукус-2020, 20 май. – С. 114-115.
4. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Тиллаева Д.М. Синтез лигандов на основе производных ферроцена с гидразидами моно- и дикарбоновых кислот // *Universum: Химия и биология. Россия*, –2020. № 3(69). –С. 19-22 URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/8966>
5. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Тиллаева Д.М. Комплексные соединения переходных металлов на основе продуктов конденсации ферроценоилацетона с гидразидами карбоновых кислот // *Журнал Бухарского инженерно-технологического института “Развитие науки и техники” Узбекистан*, – 2020. – №6. – С. 7-12.
6. Сулаймонова З.А., Наврузова М.Б., Чориева С.А. Термическое исследование производных ферроцена // *SCIENTIFIC COLLECTION «INTERCONF»*. - 2021. - №45. - С. 473-478.

7. Сулаймонова З.А., Умаров Б.Б. Получение *мета*-нитробензоил-гидразона ферроценоилацетона и синтеза на его основе // журн. Химическая технология. Управление и менеджмент. - 2021. - №4 (100). - С. 5-12.
8. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Тиллаева Д.М. Комплексные соединения переходных металлов на основе конденсации производных ферроцена с гидразидами карбоновых кислот // Научный вестник Наманганского государственного университета. - 2020. - №9. - С. 58-63.
9. Казицына А.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Книга по Требованию. –2013. – 264 с.
10. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М: МГУ. – 2012. – 54 с.
11. Mohammadi N., A. Ganesan C.T. Chantler, F. Wang Differentiation of ferrocene D5d and D5h conformers using IR spectroscopy // J. Organometal. Chem. – 2012. – № 713. – P. 51–59.
12. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М: Мир,1971. – 318 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЛИНИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ
НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ФАЗОВОГО СОСТАВА
ОГНЕУПОРНЫХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИИ**

Эшбуриев Турсунали Насруллаевич

ст. преп.,

Ташкентский химико-технологический институт,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: tursunalihim@mail.ru

Шамадинова Наргис Эркиновна

ст. преп.,

Ташкентский химико-технологический институт,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: nargixon@mail.ru

Жалилов Абдухалил

кан. тех. наук, доцент,

Ташкентский химико-технологический институт,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: anortit1947@mail.ru

Мамажонов Махаммадил Мамажанович

кан. тех. наук, доцент,

Ташкентский химико-технологический институт,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: muhamadadil@mail.ru

**INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF CLAY COMPONENTS ON THE STRUCTURAL
FORMATION AND PHASE COMPOSITION OF REFRACTORY ADHESIVE COMPOSITIONS**

Tursunali Eshburiev

Senior lecturer.,

Tashkent Institute of Chemical Technology,

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Nargis Shamadinova

Senior lecturer,

Tashkent Institute of Chemical Technology,

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Abdulkhalil Jalilov

Candidate technical of Science, associate professor,

Tashkent Institute of Chemical Technology,

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Makhamadadil Mamajonov

Candidate technical of Science, associate professor,

Tashkent Institute of Chemical Technology,

Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Представлены результаты исследования структурообразования и формирования фазового состава разработанных алюмофосфатных огнеупорных клеевых композиции $Al_2O_3^* - Cr_2O_3 - H_3PO_4$ при их термической обработке, с добавкой глинистых компонентов. Установлено, что фазовый состав композиции, в основном, содержит кристаллическую фазу, представляющую тридимитовую и кристобалитовую формы $AlPO_4$, что обуславливает высокие термические свойства исследованных клеевых композиций при эксплуатации.

ABSTRACT

The results of a study of the structure formation and formation of the phase composition of the developed aluminophosphate refractory adhesive compositions $Al_2O_3^* - Cr_2O_3 - H_3PO_4$ during their heat treatment, with the addition of clay components, are presented. Properties of the investigated adhesive compositions during operation.

Ключевые слова: адсорбент, алюмофосфатный клей, аморфная фаза, фосфотридимит, фосфокристобалит, адгезия, ДТА, ДТГ.

Keywords: adsorbent, aluminophosphate glue, amorphous phase, phosphotridymite, phosphocristobalite, adhesion, DTA, DTG.

Введение

Интенсификация технологий отраслей промышленности, связанных высокотемпературными процессами, выдвигает повышенные требования к огнеупорным и связующим материалам. Разрушение огнеупорной кладки в значительной степени наступает не столько от выхода из строя огнеупорных изделий, а от разупрочнения промежуточного слоя, создаваемого затвердевшими огнеупорными клеящими растворами. Использование традиционных глинисто-шамотных или цементных растворов [1,2] при монолитизации ограждающих конструкций тепловых агрегатов часто не обеспечивает необходимые технические свойства как по прочностным, так и термическим характеристикам, получаемой кладки. В последние годы ведутся интенсивные работы по созданию принципиально новых вяжущих веществ и композиционных материалов, используемых в качестве огнеупорных клеев (растворов).

В настоящее время применяемых на производстве фосфатных клеевых композиций использовали в качестве наполнителей чистые неорганические порошковые материалы (в масс %): шамот 60-75, глина 6-10, АХФС 4-6, хромит 3-5, технический глинозем 10-15, магнезит 2-4 [3], а также рекомендовали композиции в составе (в масс %): шамотный песок 69, тонкомолотая глина 10, ортофосфорная кислота (65%) 11, [4]. Однако, надо отметить что получение компонентов энергоемко, сами материалы

дефицитны и дорогостоящие. В работе [5] для приготовления фосфатного клея использовали катализатор, каолин и АХФС, но его себестоимость остается достаточно высокой. В связи с этим поставлена цель разработки новых фосфатных огнеупорных клеевых композиции с использованием промышленных отходов, в частности, отработанного адсорбента (активированный оксид алюминия $Al_2O_3^*$), применяемого в производстве полиэтилена ООО Шуртанского газо-химического комплекса и местных сырьевых материалов- каолина и глины Ангрэнского месторождения. Использование отходов промышленности и местные сырьевые материалы позволяет не только расширить производство, но решает проблемы и задачи утилизации промышленных отходов и снижение себестоимости продуктов.

Экспериментальная часть и полученные результаты

Для решения поставленных задач, конечной целью которых являлась разработка оптимальных составов огнеупорных клеевых композиций и изучение физико-химии процессов, протекающих при структурообразовании и формировании фазового состава полученных клеевых композиций при нагревании до температур эксплуатации $1100^\circ C$, были разработаны варианты огнеупорных клеевых композиций с глинистой добавкой, оптимальные составы которых приведена на таблице 1.

Таблица 1.

Составы огнеупорных клеевых композиций

№ композиции	$Al_2O_3^*$ в %	Cr_2O_3 в %	Глина огнеупорная в %	Каолин в %	H_3PO_4
Композиция -1	31	6,6	15	-	47,4
Композиция -2	31	6,6	-	15	47,4
Композиция -3	34,3	8,3	13	-	47,4
Композиция -4	34,3	8,3	-	13	47,4

Химический состав каолина и глин Ангрэнского месторождения, а также отработанного катализатора, содержащего активированный оксид алюминия $Al_2O_3^*$ -

отходы ООО Шуртанского ГХК, приведены в таблице 2.

Таблица 2.

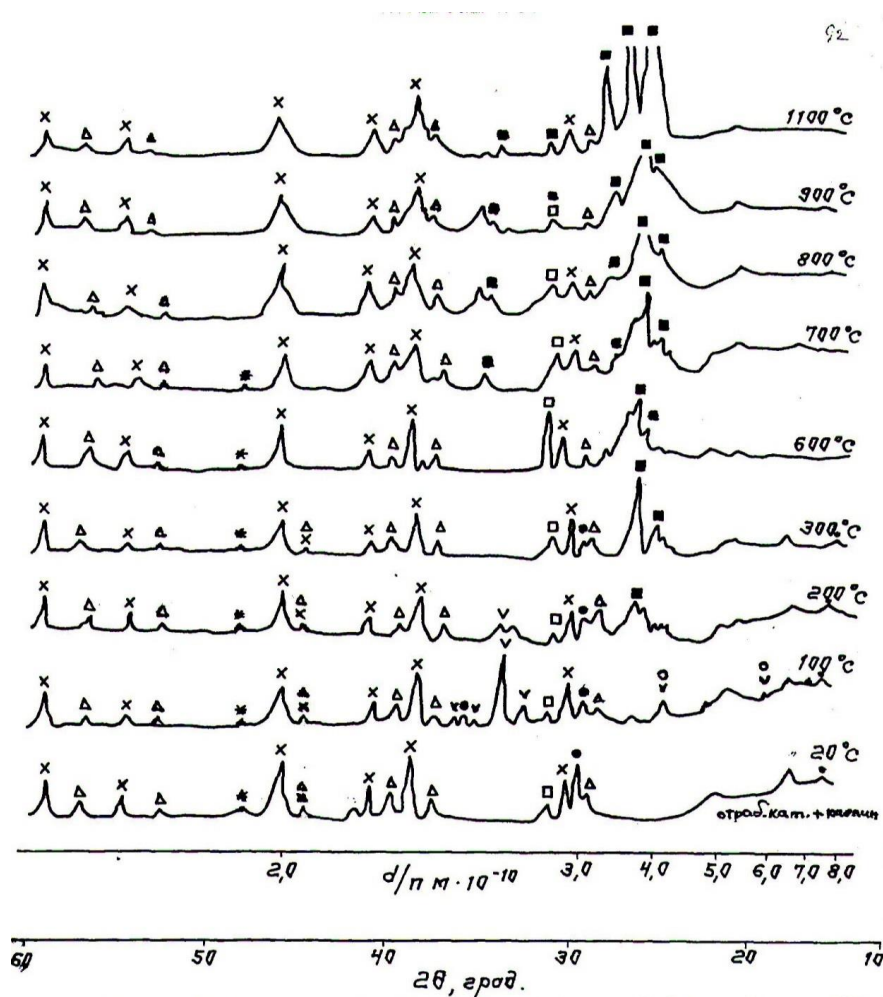
Химический состав компонентов

Наименование компонентов	П.П.П.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiCl ₄	V ₂ O ₅
АКС-30	12,2	52,46	0,52	31,4	0,61	0,5	0,74	0,83	0,33		
АКС-78	13,2	46,8	0,36	36,9	0,51	0,18	0,24	0,02	0,38		
АОГ-20	9,55	49,73	1,20	35,32	0,78	0,5	0,72	0,52	1,80		
Al ₂ O ₃ *	6,05	0,2	-	86,6	-	-	-	2,0	-	2,2	2,5

Одним из методов, позволяющим проследить изменение фазового состава затвердевших клеевых композиций в зависимости от температуры является рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовый анализ выполнялся на установке ДТОН-3 порошковым методом. Режим съемки: трубка с медным антикатодом под напряжением 35 кВ и токе 20 А, чувствительность

1000 Мп/сек, угловая скорость вращения гониометра (счетчик импульсов) - 1 град/мин.

Исследованиям подверглись огнеупорные композиции состав которых приведены на таблице 1. Дифрактограммы огнеупорных композиции №1 приведены на рисунок 1.



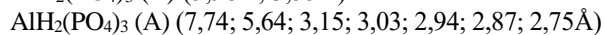
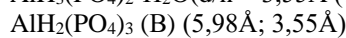
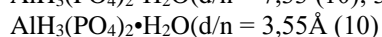
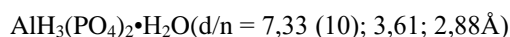
x – α-Al₂O₃; Δ – Cr₂O₃; ● – каолин; * – γ-Al₂O₃; □ – α-кварц; ■ – AlPO₄

Рисунок 1. Дифрактограммы композиции: Al₂O₃*, Cr₂O₃- каолин - H₃PO₄.

Как видно из рисунка 1, на всем протяжении нагрева от 100 до 1100°C дифракционные картины проб свидетельствуют о наличии в свободном состоянии кристаллических фаз исходного Al₂O₃, Cr₂O₃: α-глинозема, кварца. Линии каолинита (d/n = 7,20; 3,58 Å) прослеживаются до 400°C включительно, γ-глинозем - до 700°C. Уже при 100°C, помимо перечисленных

выше фаз, появляется ряд слабых отражений с d/n = 8,76; 8,27; 7,74; 7,00; 6,66; 5,98; 5,64; 5,46; 5,37; 5,28; 4,46; 4,18; 4,12; 4,08; 3,92; 3,74; 3,15; 3,03; 2,94; 2,87; 2,82; 2,75; 2,72; 2,12; 2,04; 2,03 Å. Наиболее сильные отражения с d/n = 7,00; 5,64; 4,46; 3,03 Å. Идентификация кристаллических фаз затруднена

из-за отсутствия данных о количестве новообразований, но можно предположить следующее: на отражения каолинита с $d/n=7,20\text{Å}$ и $3,56\text{Å}$ могут быть наложены линии кислых фосфатов алюминия:



Сильные отражения с $7,00\text{Å}$ и $3,03\text{Å}$ могут быть отнесены к водным формам ортофосфата алюминия ($2\text{Al}(\text{PO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{AlPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

При 200°C растет отражение с $d/n=8,84\text{Å}$, исчезают линии $d/n=3,92; 3,85; 3,15; 2,87; 2,82; 2,75; 2,72\text{Å}$, резко снижаются максимумы с $d/n=7,00; 5,64; 4,46; 3,03$. Наблюдаются слабые линии с $d/n=4,17; 4,13; 4,11; 4,08\text{Å}$.

С повышением температуры до 300°C исчезают отражения, относящиеся к кристаллическим новообразованиям. Наряду с этим фиксируется незначительное увеличение отражения с $d/n=4,13\text{Å}$, что свидетельствует о переходе ряда кристаллический новообразований в изаморфное состояние.

При сравнении дифрактограмм $\text{Al}_2\text{O}_3^* \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, каолин и H_3PO_4 системы, нагретой до 300°C с, замечено, что отражение с $d/n=4,15\text{Å}$, в слабее, наличии

каолина обеспечивает получение кристаллических фосфатов алюминия в большем количестве. Та же закономерность отмечается и в композиции $\text{Al}_2\text{O}_3^* \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ - каолин - H_3PO_4 нагретых при 1100°C

В интервале температур $300\text{-}600^\circ\text{C}$ отражение с $d/n=4,13\text{Å}$, сохраняет примерно одинаковую интенсивность: при 600°C оно явно расщепляется с появлением пика $4,08\text{Å}$, тут же фиксируется резкий скачок интенсивности линии с $d/n=3,35\text{Å}$; резкое усиление пика при 600°C сопровождается падением его при 700°C .

Наблюдаемое с 700°C до 1000°C возрастание интенсивности линии с $d/n=4,13\text{Å}$ наряду с линиями $4,36$ и $3,87$, а также появление отражения с $d/n=5,72; 2,89; 2,92; 3,03; 2,53\text{Å}$ можно объяснить из аморфного фаза переходить кристаллическую фазу с образованием ортофосфатов алюминия и хрома, но и переходом неизвестной фазы «z» изоструктурной берлиниту, при 700°C в фосфокристаллит ($d/n=4,08\text{Å}$). Одним из продуктов взаимодействия в данном случае по отражениям $4,36; 4,13\text{Å}$ и $3,87\text{Å}$ можно предположить о наличии смеси кристаллитовой и тридимитовой форм $\text{AlPO}_4, \text{CrPO}_4$.

При исследовании композиций: $\text{Al}_2\text{O}_3^* \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ - глина - H_3PO_4 было обнаружено следующее (рисунок 2):

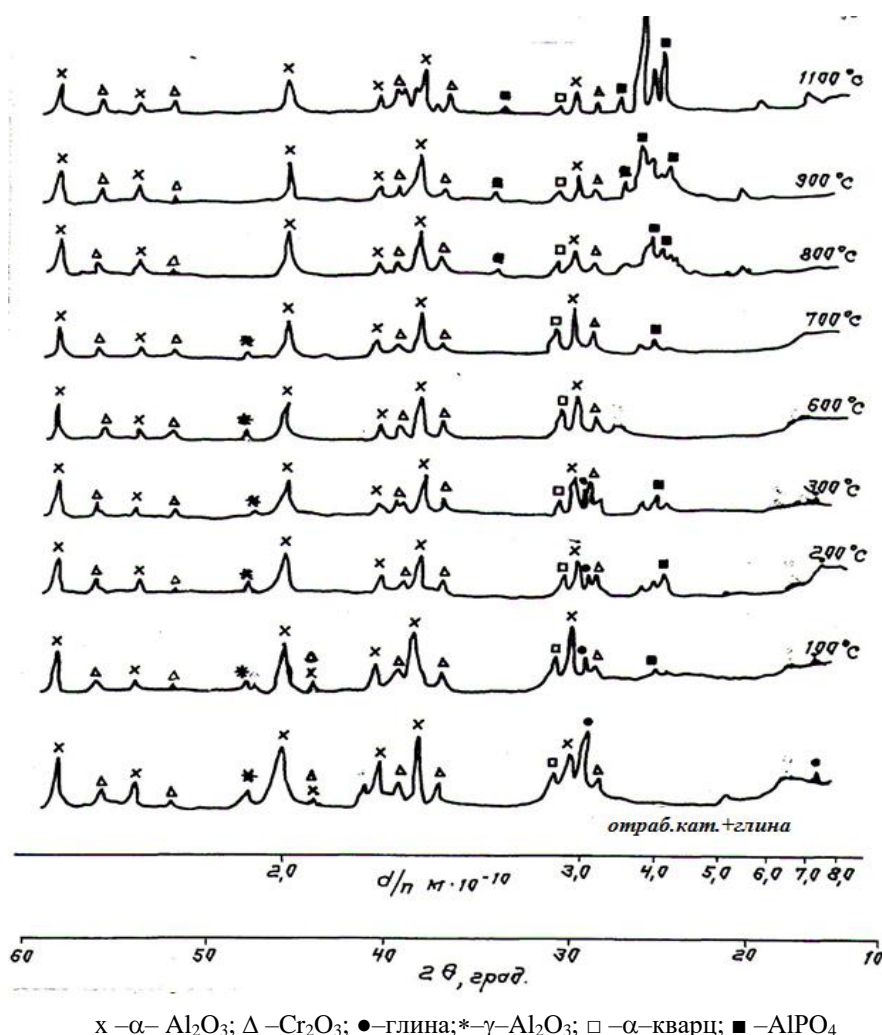


Рисунок 2. Дифрактограммы композиции: $\text{Al}_2\text{O}_3^* \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ - глина - H_3PO_4 .

Линии глины наблюдаются до 500°C включительно. Исходные кристаллические фазы $Al_2O_3^*$ - Cr_2O_3 , кроме предполагаемого α -глинозема, присутствуют на всем протяжении нагрева при 100°C, проявляется отражение с $d/n=3,03\text{\AA}$. При 200°C отражение с $d/n=3,03\text{\AA}$ исчезает, а появляется отражение $8,54\text{\AA}$; $5,04\text{\AA}$ от 300 до 500°C дифрактограммы идентичны, на них фиксируются линии исходных фаз γ - Al_2O_3 и присутствует до 700°C. При 700°C можно отметить разрешение очень слабого отражения с $d/n=4,15\text{\AA}$. Нагрев на 800°C вызывает появление целого ряда слабых, но четких отражений $d/n=5,75$; $5,61$; $5,39$; $5,31$; $4,86$; $4,40$; $4,36$; $4,25$; $4,14$; $4,10$; $4,00$; $3,96$; $3,92$; $3,87$; $3,52$; $2,99$; $2,92\text{\AA}$. При 1100°C исчезают отражения $5,72$; $5,66\text{\AA}$ и четко разрешаются линии с $d/n=4,36$; $4,27$; $4,13$; $3,88\text{\AA}$.

Изучение показало, что в результате нагрева данных композиций до 700-1100°C кристаллические новообразования характеризуются одинаковым набором отражений с $d/n=5,72$; $4,37$; $4,27$; $4,13$; $3,88$; $2,99\text{\AA}$. Причем начало кристаллизации новообразований в рентгенограмме фиксируется в интервале 700-800°C. В наличии ортофосфорной кислоты эти же отражения четко проявляются в том же температурном интервале, однако, уже при 300°C отмечается самое сильное отражение из перечисленных выше с $d/n=4,13\text{\AA}$, которое при нагреве на 400,500,600°C не меняет своей интенсивности, а начиная с 700°C закономерно увеличивается.

Обсуждение полученных результатов

В результате рентгенофазового исследования клеящих систем $Al_2O_3^*$ - Cr_2O_3 -каолин- H_3PO_4 и $Al_2O_3^*$ - Cr_2O_3 -глин- H_3PO_4 установлено:

1. Слабые линии кристаллических фаз исходного $Al_2O_3^*$ - Cr_2O_3 , каолин, глина, H_3PO_4 , кроме γ - Al_2O_3 присутствуют во всех исследованных системах до 1100°C включительно.

2. Кристаллические продукты взаимодействия наполнителей со связующим (H_3PO_4) схожи. В области низких температур идентичные продукты взаимодействия характеризуются наиболее сильными линиями:

При 100°C - $d/n=3,03\text{\AA}$ при 200°C - $d/n=8,8\text{\AA}$

В интервале 300-700°C продукты взаимодействия в основном аморфной фазе в присутствии ортофосфорной кислоты, уже при с 300°C фиксируется очень слабое отражение с $d/n=4,13\text{\AA}$, которое предположительно можно отнести к смеси кристобалитовой и тридимитовой форм $AlPO_4$. В интервале 700-800°C во всех случаях начинается кристаллизация из аморфной части фазового состава, которая усиливается с повышением температуры нагрева. Основные продукты кристаллизации характеризуются набором линий с $d/n=5,72$; $4,37$; $4,47$; $4,13$; $3,88$; $2,91\text{\AA}$. Все эти отражения, за исключением $5,72\text{\AA}$, можно отнести к тридимитовой и кристобалитовой форме $AlPO_4$.

3. Химическое взаимодействие $Al_2O_3^*$, Cr_2O_3 с H_3PO_4 осуществляется за счет аморфной части $Al_2O_3^*$, Cr_2O_3 . Ввод каолина и глины в систему вызывает усиление кристаллизации новообразований. Новообразования в интервале температур 700-1100°C представлены тридимитовой и кристобалитовой формами $AlPO_4$.

4. В высокотемпературном фазовом составе преобладают термически стабильные кристаллические ортофосфаты Al, что обуславливает высокие термические свойства исследованных клеящих композиций при эксплуатации.

Заключение

В результате исследования алюмофосфатных клеевых композиций с добавкой глинистых компонентов при различных температурах, установлено, что в интервале 700-800 °C аморфная фаза постепенно переходит кристаллическую фазу. Ввод каолина и глины в систему вызывает усиление кристаллизации новообразований. Новообразования в интервале температур 700 – 1100 °C представлены тридимитовой и кристобалитовой формами $AlPO_4$, что обуславливает высокую термическую устойчивость разработанных клеящих композиций при эксплуатации.

Список литературы:

1. Копейкин В.А., Климентьева В.С, Красный Б.Л. Огнеупорные растворы на фосфатных связующих. - М.: Металлургия, 1986. - 104 с: ил.
2. Сычев М.М. Неорганические клеи. П.: Химия, 1986.153 с.
3. Гундарина З.Н., Лавров А.В. Исследование поведения твердых растворов алюмохромфосфатного связующего при термической обработке. Неорг. материалы. - 1978. - Т.14. №11. - С.2085-2089.
4. Чистякова А.А., Сивкина В.А., Садков В.И. Исследование алюмофосфатного связующего//АН.СССР. Неорг. материалы. - 1969. - Т.5, №9. - С.1333.
5. Вилшкерст Я.Я.. Огнеупорные клеи на основе отработанного алюмохромового катализатора и фосфатных связующих: диссертация ... кандидата технических наук: 05.17.11. - Рига, 1988
6. Жалилов А., Шамадинова Н.Э., Атакузиев Т.А. Рентгенофазовый анализ нового состава затвердевших клеевых композиций "Ресурсоэнерго сберегающие, экологические безвредные комплексные материалы" международные НТК 19-21 сентября 2013 г.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА(II), МЕДИ(II) И ЦИНКА С 2-АМИНОХИНАЗОЛОНОМ-4

Якубов Эркин Шомуратович

канд. хим. наук, доц. кафедры Неорганической химии,
Каршинский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Карши
E-mail: erkinyakubov857@gmail.com

Тожиев Сардор Мамасодикович

магистр кафедры Неорганической химии,
Каршинский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Карши

Шокиров Жалолiddин Номозович

магистр кафедры Неорганической химии,
Каршинский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Карши

Умарова Сетора Равшановна

магистр кафедры Неорганической химии,
Каршинский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Карши

MISPLATED LIGAND COPPER(II) COMPLEXES WITH QINAZOLONE-4 AND ITS DERIVATIVES

Erkin Yakubov

Associate professor of chemistry,
Karshi State University,
Uzbekistan, Karshi

Sardor Tojiyev

Magistr of chemistry,
Karshi State University,
Uzbekistan, Karshi

Jaloliddin Shokirov

Magistr of chemistry,
Karshi State University,
Uzbekistan, Karshi

Setora Umarova

Magistr of chemistry,
Karshi State University,
Uzbekistan, Karshi

АННОТАЦИЯ

Впервые разработаны способы синтеза координационных соединений кобальта (II), меди (II), и цинка с 2-аминохиназолоном-4. Синтезировано 5 новых комплексов кобальта (II), меди (II), и цинка с 2-аминохиназолоном-4. Проведена их идентификация. На основании химического анализа, ИК-, ПМР- и ЭПР-спектроскопии установлено их строение в твердом состоянии и в растворе. Показано, что ионы кобальта (II) и цинка с 2-аминохиназолоном-4 образуют комплексы состава 1:2 и 1:1 соответственно, а меди (II) – комплексы состава 1:1 и 1:2. Выявлено, что в координации с металлом анион 2-аминохиназолона-4 может участвовать через кислород в положении 4 или азот в положении 3. Ионная связь с металлом преимущественно осуществляется через кислород, редко через азот. Координационная способность азота в положении 1 не обнаружена.

Изучена биологическая активность полученных комплексов и выявлено, что некоторые из них проявляют инсектицидную активность.

ABSTRACT

Methods for the synthesis of coordination compounds of cobalt(II), copper(II), and zinc with 2-aminoquinazolone-4 were developed for the first time. Five new complexes of cobalt(II), copper(II), and zinc with 2-aminoquinazolone-4 were synthesized. Their identification was carried out. Based on chemical analysis, IR, PMR, and EPR spectroscopy, their structure in the solid state and in solution was established. It has been shown that cobalt(II) and zinc ions form 1:2 and 1:1 complexes with 2-aminoquinazolone-4, respectively, while copper(II) ions form 1:1 and 1:2 complexes. It was found that, in coordination with the metal, the 2-aminoquinazolone-4 anion can participate through oxygen in position 4 or nitrogen in position 3. The ionic bond with the metal is predominantly carried out through oxygen, rarely through nitrogen. The coordination ability of nitrogen in position 1 was not found.

The biological activity of the obtained complexes was studied and it was found that some of them exhibit insecticidal activity.

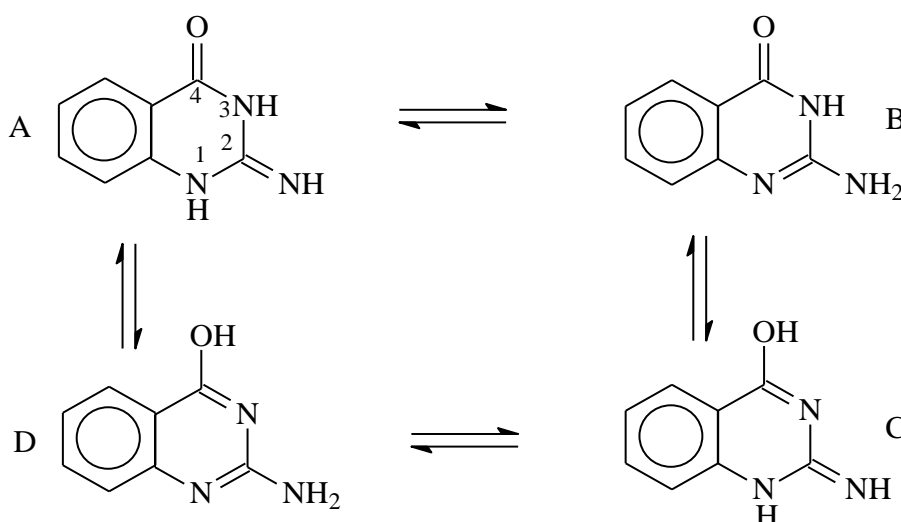
Ключевые слова: электронодонорный атом, тоутимерия, 2-аминохиназолон-4, ИК-, ПМР- и ЭПР-спектроскопия, g-факторы, бидентатное связывание.

Keywords: elektrodonor atom, tautomeric cases, 2-karboksimetilaminoquinazolone-4, IR-, PMR- and ESR-spectroscopy, g-factors, bidentate binding.

2-Аминохиназолон-4 (АНЗ) содержит в своем составе три атома азота и карбонильный кислород и является потенциальным коомплексообразующим лигандом. Поэтому синтез и изучение комплексобразования его с переходными металлами представляют определенный интерес. Кроме того, в ряду АНЗ

найлены препараты, обладающие фунгицидным, бактерицидным и др. свойствами [1].

2-Аминохиназолон-4 может существовать в виде нескольких таутомерных форм: амидоиминной (А), амидоаминной (В), енолиминоиминной (С) и енолиминоаминной (D).



В ИК спектре 2-аминохиназолон-4 в области $\nu(\text{NH})$ наблюдается несколько полос поглощения разной интенсивности и ширины. Так, полоса при 3400 см^{-1} , в соответствии со спектром хиназолон-4, отвечает $\nu(\text{NH})$ с участием азота 1. Вторая полоса $\nu(\text{NH})$ с участием азота 3 проявляется при 3060 см^{-1} . В этой области остаются две полосы поглощения при 3190 и 3300 см^{-1} . Они отвечают NH_2 группе ($\nu_s(\text{NH}_2)$ $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ соответственно). Кроме того, наблюдается широкая полоса с центром при 2760 см^{-1} . Она относится к $\nu(\text{NH})$ или $\nu(\text{OH})$ других таутомерных форм С и D, причем ширина этой полосы указывает на наличие внутримолекулярной водородной связи. Следовательно, только по анализу ИК спектра 2-аминохиназолон-4 нельзя говорить однозначно о той или другой таутомерной форме. Вероятно, в твердом состоянии 2-аминохиназолон-4 присутствует в нескольких таутомерных формах. Это предположение подтверждается анализом полос поглощения

в области валентных колебаний двойных связей. Так не наблюдается четкая полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$, что может быть в случае смеси таутомерных форм аминокхиназолон-4. Однако, полосы при 1695 и плечо при 1715 см^{-1} можно отнести к $\nu(\text{C}=\text{O})$ таутомерной формы А и В. Размазывание полос поглощения наблюдается и для полос поглощения $\nu(\text{C}=\text{N})$ в области $1640\text{-}1690 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, 2-аминохиназолон-4 в твердом состоянии находится одновременно в нескольких таутомерных формах.

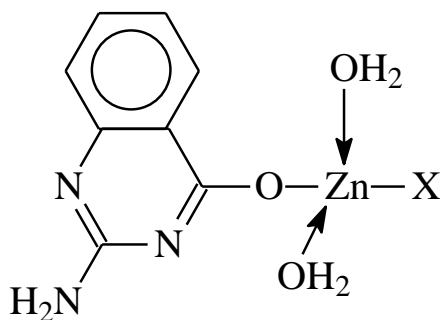
Шахидояттов Х.М. и сотр. предполагают [2], что в соли 2-аминохиназолон-4 является полидентатным анионом и его электронная плотность делокализована между пятью (фрагмент $\text{O}^{4-}\text{-}\text{C}^{4-}\text{-}\text{N}^{3-}\text{-}\text{C}^{2-}\text{-}\text{N}^2$) или тремя (фрагмент $\text{N}^{1-}\text{-}\text{C}^{2-}\text{-}\text{N}^2$) атомами. В калиевой соли аминокхиназолон координируется с металлом через кислород, о чем свидетельствует исчезновение в ИК спектре интенсивной полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1695 см^{-1} .

Взаимодействием солей цинка с калиевой солью 2-аминохиназolon-4 в метаноле получены комплексные соединения состава $ZnClANz \cdot 2H_2O$ и $ZnNO_3ANz \cdot 2H_2O$. комплексы с двумя молекулами аминохиназolonа не образуются.

В ИК спектрах комплексов, как и в случае калиевой соли, исчезает полоса $\nu(C=O)$ АНз при 1695 см^{-1} . В области валентных колебаний $\nu(NH)$ ($3200-3400 \text{ см}^{-1}$) наблюдается существенное уменьшение ширины полос поглощения, что может быть вследствие отсутствия внутримолекулярных водородных связей с участием NH групп. Исчезновение полосы $\nu(C=O)$ можно объяснить миграцией водорода азота 3 к кислороду, который отщепляется при комплексообразовании. Следовательно, АНз должен координироваться через кислород углерода в положении 4. В спектрах комплексов в области $3340-3330 \text{ см}^{-1}$ наблюдается полоса, соответствующая $\nu(OH)$ координированных молекул воды.

Ацидолиганды (NO_3^- , Cl^-), по данным электропроводности комплексов в растворе ДМСО ($4-6 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$), координированы с металлом. Этот факт подтверждается также наличием в спектре $ZnNO_3ANz \cdot 2H_2O$ полос поглощения при 1470 и 830 см^{-1} , соответствующих колебаниям ν_3 и ν_2 координированного нитратного иона [3, 8]. В спектре комплекса $ZnClANz \cdot 2H_2O$ эти полосы отсутствуют.

Таким образом, в комплексах $ZnXANz \cdot 2H_2O$ ($X=Cl, NO_3$) анион 2-аминохиназolon-4 вступает как монодентатный лиганд, координированный через кислород депротонированной енольной формы. Комплексы имеют наиболее вероятную для комплексов цинка тетраэдрическую структуру, образованную координированными анионами аминохиназolonа и ацидолиганда (NO_3^- , Cl^-), а также двумя молекулами воды



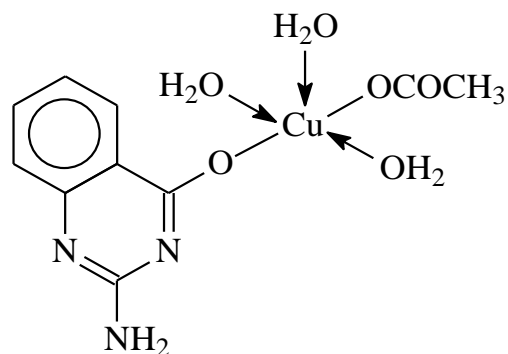
В ПМР спектре 2-аминохиназolon-4 протоны ароматического кольца проявляют две группы мультиплетных сигналов в области $7,07-7,80$ и $7,79-8,10$ м.д. Сигналы NH и NH_2 групп, в результате быстрого обмена протонов между собой и протонами воды, содержащейся в небольшом количестве растворителя, имеют уширенный сигнал при $5,93$ м.д. В спектре комплекса $ZnClANz \cdot 2H_2O$ обнаружено уширение и небольшое смещение в высокопольную область $7,00-7,70$ и $7,91-8,00$ м.д. сигналов протонов ароматического кольца. Сильное смещение претерпевает сигнал NH группы. Он наблюдается в более высокопольной области при $3,85$ м.д.

Такое смещение сигналов (в особенности сигнала NH группы) свидетельствует о координации с металлом через атом кислорода. Отметим, что молекулы воды, входящие в состав комплекса, в результате быстрого обмена дают сигнал общий с сигналом NH группы. Относительная интегральная интенсивность сигналов АНз и воды подтверждает наличие в составе комплекса двух молекул воды.

Ацетат меди(II) с калиевой солью АНз в метаноле образует комплексы состава $CuCH_3COOANz \cdot 3H_2O$ и $Cu(ANz)_2 \cdot 2H_2O$. первый комплекс имеет зеленый, второй – коричневый цвет. Оба растворяются в ДМСО. Растворы – неэлектролиты, следовательно, ацетатный ион в первом комплексе непосредственно координирован с металлом.

В ИК спектре комплекса $CuCH_3COOANz \cdot 3H_2O$ две полосы при 1410 и 1530 см^{-1} соответствуют $\nu_s(OCO)$ и $\nu_{as}(OCO)$ монодентатно координированной ацетатной группе [4, 5, 11]. Полоса $\nu(C=O)$ АНз в спектре комплекса исчезает. Остальные полосы поглощения АНз наблюдаются в той же области, что и в спектре комплекса цинка. Следовательно, в комплексе $CuCH_3COOANz \cdot 3H_2O$ лиганд координирован монодентатно через кислород. Координированные молекулы воды проявляют две полосы поглощения $\nu(OH)$ при 3400 и 3500 см^{-1} . Последняя слабая полоса, на наш взгляд, соответствует аксиально координированной молекуле воды, которая по сравнению с экваториально координированными молекулами воды слабо связана с металлом. Поэтому она проявляется в более высокочастотной области.

ЭПР спектр комплекса $CuCH_3COOANz \cdot 3H_2O$ в ДМСО при -196°C представляет характерный для комплексов меди(II) спектр с основным состоянием металла $d_x^2-y^2$. Полученные параметры: $g_z=2,315$, $A=165 \text{ Э}$, $g_y=2,086$, $B=16 \text{ Э}$, $g_x=2,044$ и $C=17 \text{ Э}$ подтверждают монодентатную координацию АНз через кислород [6, 7]. Остальные координационные места в комплексе занимают молекулы воды и монодентатно координированная через кислород ацетатная группа.



В ИК спектре комплексов $Cu(ANz)_2 \cdot 2H_2O$ полоса $\nu(C=O)$ при 1695 см^{-1} сохраняется. В области валентных колебаний $\nu(OH)$ и $\nu(NH)$ наблюдаются широкая полоса при 2700 , полосы при 3070 и 3160 , а также отдельно выделяется интенсивная полоса при 3410 см^{-1} . Положение, интенсивность и ширина этих полос поглощения точно такие же, как и в спектре

калиевой соли АНз. Полосы при 3300 и 3190 см^{-1} , отвечающие $\nu_s(\text{NH}_2)$ и $\nu_{as}(\text{NH}_2)$, а также полоса при 3060 см^{-1} , характерная для $\nu(\text{NH})$ NH группы в положении 3, исчезают. Полоса $\nu(\text{NH})$ NH группы в положении 1 при 3410 см^{-1} сохраняется. Следовательно, при комплексообразовании происходит депротонизация NH группы в положении 3 и ионная координация осуществляется этим атомом азота. Широкую полосу при 2700 см^{-1} можно отнести к $\nu(\text{NH})$, участвующей в образовании меж- или внутримолекулярной водородной связи. Полоса при 1660 см^{-1} отвечает $\nu(\text{C}=\text{N})$ [5, 12].

В ЭПР спектре комплекса $\text{Cu}(\text{АНз})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в растворе ДМСО разрешаются линии СТС с параметрами $g=2,11 \pm 0,02$ и $A=65$ Э. В замороженном состоянии хорошо разрешается СТС в параллельной и перпендикулярной ориентациях. Параметры: $g_z=2,287$, $A=180$ Э, $g_y=2,079$, $B=15$ Э, $g_x=2,044$ и $C=17$ Э соответствуют обычному квадратно-пирамидальному комплексу с координированными через азот 3 анионами АНз и двумя молекулами воды в плоскости [9, 10].

Аксиальное положение комплекса занимает молекула растворителя – ДМСО.

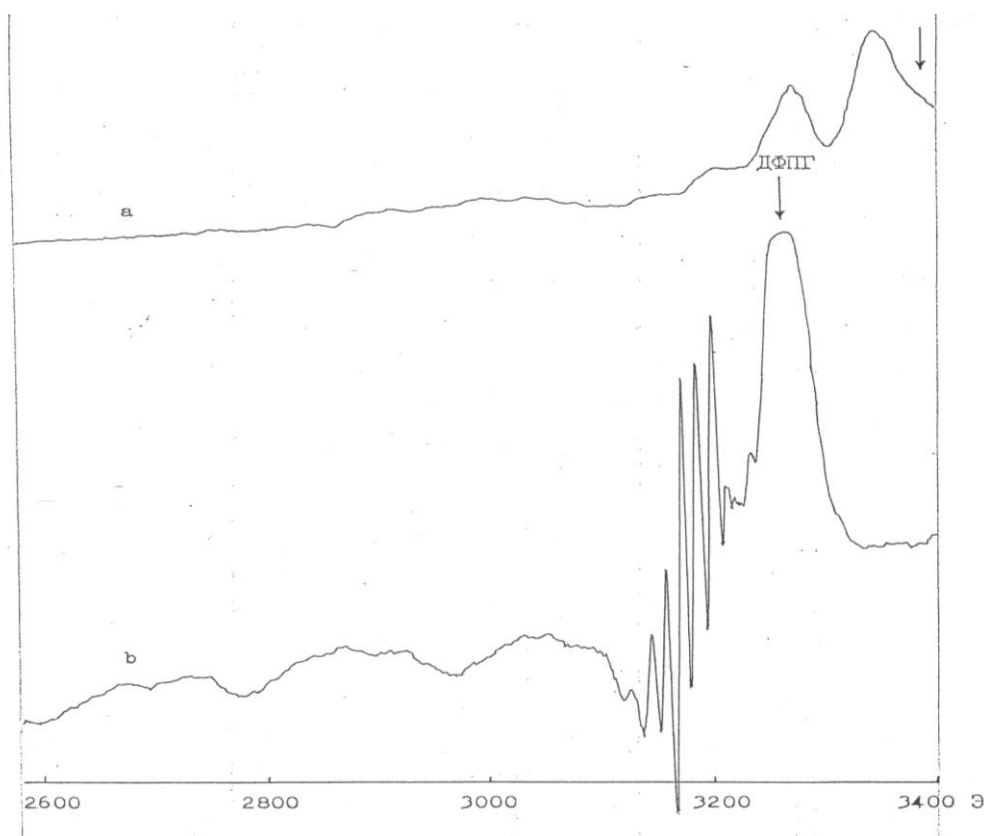
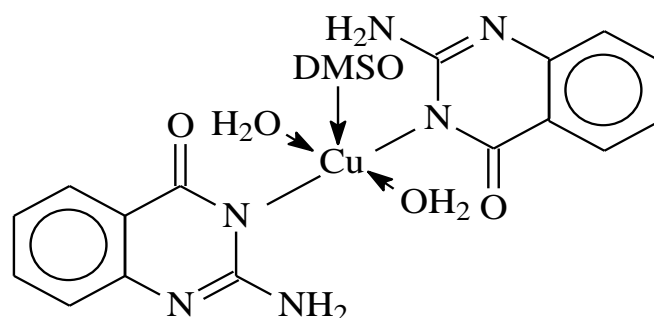


Рисунок 1. ЭПР-спектры $\text{Cu}(\text{АНз})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО при 293 (а) и 77 К (б)

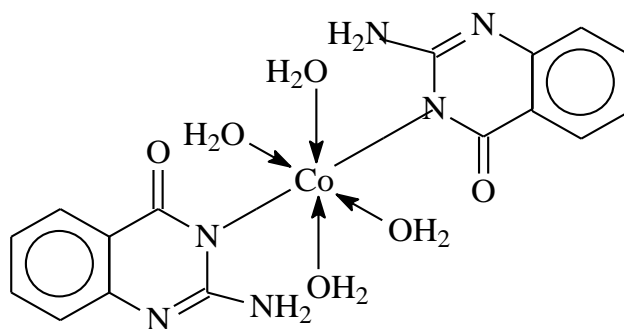


Изотропный параметр, определенный по формуле $g=1/3(g_x+g_y+g_z)=2,137$ из значений g -факторов анизотропного спектра, несколько выше, чем g -фактор при комнатной температуре ($g=2,11$). По-видимому, в замороженном растворе плоско-квадратное строение комплекса достраивается до квадратно-пирамидального строения за счет координации молекулы растворителя, что приводит к возрастанию g -фактора.

В ИК спектрах комплексов $\text{Me}(\text{АНз})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}=\text{Cu}$, $n=2$; Co , $n=4$) полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1695 см^{-1} сохраняется. Спектры аналогичны со спектром комплекса $\text{Cu}(\text{АНз})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Следовательно, при комплексообразовании происходит депротонизация NH группы в положении 3, и ионная координация осуществляется этим азотом. Полосы $\nu(\text{Cu}-\text{N})$ и $\nu(\text{Co}-\text{N})$

проявляются при 540 и 580 см⁻¹. На этом основании для комплексов меди предложено квадратно-

пирамидальное, а для комплексов кобальта - октаэдрическое строение:



Список литературы

1. Шахидоятов Х.М. Хиназолон-4 и их биологическая активность. - Ташкент: ФАН, 1988. - 138 с.
2. Якубов Э.Ш., Нахатов И., Норматов Б.Р. Координационные соединения меди (II) с хиназолоном-4 и его производными. - Ташкент. Узбекский химический журнал. - 2019. - №4. - 44-51 с.
3. Якубов Э.Ш., Назаров Ф.Ф., Назаров Ф.С., Дустов Х.Б. Смещаннолигандные комплексы меди (II). - Бухара. Развитие науки и технологий. - 2019. - №5. - 117-121 с.
4. Якубов Э.Ш., Гулбоева Д.Р., Сафарова М.А., Чориев А.У. Комплексные соединения кобальта(II), меди(II) и цинка с хиназолоном-4. - Москва. Universum: Химия и биология. - 2019. 3(57). - 72-76 с.
5. Nakamoto K., Fujita J., Tanaka S., Kobayashi M. Comparison of the Infrared Spectra of unidentate and bidentate metallic complexes // J. Amer. Chem. Soc., - 1957. - Vol. 79. - P. 4904.
6. Куска Х., Роужерс М. ЭПР комплексов переходных металлов. - М.: Мир. 1970. - С. 31.
7. Замаев К.И. Определение плотности неспаренного электрона на центральном атоме комплексов меди(II) по их спектрам ЭПР в жидких растворах. // Ж. структ. химии., - 1969. - Т. 10. - №1. - С. 32.
8. Якубов Э.Ш. & Чориев А.У. (2017). Комплексные соединения кобальта (II), меди (II) и цинка с 2-тиоксо- и 2-алкилтиохиназолоном-4. Universum: химия и биология, (7 (37)).
9. Ларин Г.М. Изучение методом ЭПР строение комплексных соединений переходных металлов: Дис. ... д-ра хим. наук. - М., 1974.
10. Rai B.K., Vidyarathi S.N., Kumari P., Kumari S., Lakshmi K., Singh R. 7007101030;55626785800; 57209090655; 56659110500;7004355056;57203380693 Synthesis and spectroscopic studies of metal complexes of schiff base derived from 2-Phenyl-3-(p-aminophenyl)-4-quinazolone (2013) Asian Journal of Chemistry, 25 (2), pp. 941-943. Cited 11 times. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84875134772&partnerID=40&md5=60be598d4dbb4fe28e20951dda3d91c4>
11. Rai B.K., Sharma K., Singh A.K. 7007101030;24497763200;55568510864; Synthesis and studies of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with some tridentate Schiff bases (2002) Asian Journal of Chemistry, 14 (3-4), pp. 1556-1560. Cited 5 times. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0036637217&partnerID=40&md5=ceb39f1514856daf767740db527f44c0> Rai, B.K., Baluni, A. 7007101030;6507024743
12. Coordination compounds of Co(II), Ni(II) and Cu(II) with thiosemicarbazone of a series of quinazolone derivatives: Their preparation, characterization and structural investigation (2001) Asian Journal of Chemistry, 13 (2), pp. 725-729. Cited 6 times. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0034899121&partnerID=40&md5=cebfa85e5b280ccf411c051257c40293>

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 5(95)
Май 2022

Часть 2

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

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

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

16+