

7universum.com
UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

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

Выпуск: 3(93)

Март 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;

Козьминых Владислав Олегович, д-р хим. наук;

Козьминых Елена Николаевна, канд. хим. наук, д-р фарм. наук;

Кунавина Елена Александровна, канд. хим. наук;

Левенец Татьяна Васильевна, канд. хим. наук;

Муковоз Пётр Петрович, канд. хим. наук;

Рублева Людмила Ивановна, канд. хим. наук;

Саттаров Венер Нуруллович, д-р биол. наук;

Сулеймен Ерлан Мэлсулы, канд. хим. наук, PhD;

Ткачева Татьяна Александровна, канд. хим. наук;

Харченко Виктория Евгеньевна, канд. биол. наук;

U55 Universum: химия и биология: научный журнал. – № 3(93). Часть 2. М.,
Изд. «МЦНО», 2022. – 48 с. – Электрон. версия печ. публ. –
<http://7universum.com/ru/nature/archive/category/393>

ISSN : 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2022.93.3-2

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2022 г.

Содержание

Неорганическая химия	4
ПОЛУЧЕНИЕ И ЭКОЛОГО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ДЕФОЛИАНТНОГО СОСТАВА Аминов Зайир Муродов Хожимурод Хурсанмуродович Арипова Мадина Халимджановна Файзиева Гулзода Тошпулатовна	4
ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ЛЮЦИГЕНИНА С ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА Атоев Эхтиёр Худоёрович	7
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 3D-МЕТАЛЛОВ С 5-4-ПИРИДИЛ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ-2-ТИОНОМ Киньшакова Екатерина Вячеславовна Кадирова Шахноза Абдухалиловна Пиримова Меҳрибон Асрорқизи	10
СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ 2-(ДИЭТИЛАМИНО)ЭТИЛ-4-АМИНОБЕНЗОАТА С ХЛОРИДОМ МЕДИ (II) В РАЗНЫХ СООТНОШЕНИЯХ Матмуродова Феруза Курбонбоевна Хасанов Шодлик Бекпулатович Абдуллаева Зубайда Шавкатовна Зарипова Динора Ибрагимовна Кахорова Сожида Исомиддиновна	17
Органическая химия	24
МЕХАНИЗМ ПОВЫШЕНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ АЛЛЕНИЗАЦИИ МОФОЛИНА ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОМ Жумаев Жаббор Хамрокулович Ахмедов Вохид Низомович	24
Papers in english	28
Chemistry sciences	28
Bioorganic chemistry	28
EMODIN, AN ANTHRAQUINONE DERIVATIVE FROM <i>Rumex pamiricus</i> Rech. f Gulchehra Shermatova	28
Inorganic chemistry	32
MIXED LIGAND COORDINATION COMPOUNDS OF PALMITATE, OLEATE WITH CALCIUM ACETAMIDE CARBAMIDE AND THIOCARBAMIDE Ibadullaeva Tursunay Mavluda Ibragimova Taxir Azizov	32
Organic chemistry	38
PROBLEMS AND PROSPECTS OF CLASSIFICATION AND CERTIFICATION OF COTTONSEED OIL FRACTIONS ON THE NOMENCLATURE OF GOODS OF FOREIGN ECONOMIC ACTIVITY IN TERMS OF CHEMICAL COMPOSITION Aslbek Yulchiev Ibrokhim Asqarov	38
THE OPERATOR MODEL OF HIGH GOSSYPOL COTTON OIL EXTRACTION, FUNCTIONAL SCHEME OF TECHNICAL GOSSYPOL EXTRACTION AND OIL REFINING Aslbek Yulchiev Qamar Serkayev Abdugappor Mirzaev	42

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DOI - 10.32743/UniChem.2022.93.3.13169

**ПОЛУЧЕНИЕ И ЭКОЛОГО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА
ДЕФОЛИАНТНОГО СОСТАВА****Аминов Зайир**

канд. хим. наук, доцент
Самаркандского Государственного ветеринарного медицинского института,
Республика Узбекистан, г. Самарканд

Муродов Хожимурод Хурсанмуродович

ассистент
Самаркандского Государственного ветеринарного медицинского института,
Республика Узбекистан, г. Самарканд

Арипова Мадина Халимджановна

ассистент
Самаркандского Государственного ветеринарного медицинского института,
Республика Узбекистан, г. Самарканд

Файзиева Гулзода Тошпулатовна

ассистент
Самаркандского Государственного ветеринарного медицинского института,
Республика Узбекистан, г. Самарканд
E-mail: madina3429149@gmail.com

**OBTAINING AND ENVIRONMENTAL AND TOXICOLOGICAL ASSESSMENT
OF THE DEFOLIANT COMPOSITION****Zayir Aminov**

Candidate of chemical Sciences, Associate Professor
of Samarkand State Veterinary Medical Institute,
Republic Uzbekistan, Samarkand

Hadjimurad Murodov

Assistant
of the Samarkand State Veterinary Medical Institute,
Republic Uzbekistan, Samarkand

Madina Aripova

Assistant
of the Samarkand State Veterinary Medical Institute,
Republic Uzbekistan, Samarkand

Gulzoda Fayzieva

Assistant of the Samarkand State Veterinary Medical Institute,
Republic Uzbekistan, Samarkand

АННОТАЦИЯ

С целью получения новых малотоксичных дефолиантов на основе отходов Кунградского содового завода и сульфатной соли аминоксамина проведено исследование по повышению содержания хлората кальция в составе отходов, которые в дальнейшем служили сырьём в процессе получения мягкодействующего высокоэффективного дефолиантного состава. Для оценки токсичности препарата были использованы белые крысы и белые мыши, сеголетки сазана. На основе полученных данных, сделан вывод о том, что дефолиантный состав относится к малотоксичным по отношению к теплокровным животным и препарат может применяться в агротехнологиях, в частности, в хлопководстве.

ABSTRACT

In order to obtain new low-toxic defoliants based on the waste of the Kungrad soda plant and the sulfate salt of aminoguanidine, studies were carried out to increase the content of calcium chlorate in the composition of the waste, which later served as a raw material in the process of obtaining a mildly effective highly effective defiling composition. To assess the toxicity of the drug, white rats and white mice, under yearlings of carp were used. Based on the data obtained, it was concluded that the defoliating composition is low-toxic for warm-blooded animals and the drug can be used in cotton growing.

Ключевые слова: дефолиант, десикант, отходы содового производства, сульфат аминогуанидина, токсикологическая оценка, предельно допустимая концентрация (ПДК) летальная доза (ЛД).

Keywords: defoliant, desiccant, soda production waste, aminoguanidine sulfate, toxicological assessment, maximum allowable concentration (MAC), lethal dose (LD).

Подготовка хлопчатника к машинному сбору урожая хлопка-сырца требует применения химических препаратов, называемых дефолиантами [1]. Для успешного решения этой задачи по искусственному удалению листьев хлопчатника, необходимо иметь концентрированные по активному веществу высокоэффективные дефолианты, обеспечивающие опадения листьев до 80-90% за одну обработку при низких нормах расхода рабочего раствора, действующие “мягко” (с высокой долей высохших листьев) на растения и, при этом, не снижая урожайности хлопка-сырца и качество хлопкового волокна, без повышения их засоренности.

Одним из наиболее важных требований, предъявляемых к дефолиантам, является их экологическая безопасность с точки зрения охраны окружающей среды [2]. Потребность сельскохозяйственной отрасли агропромышленного комплекса Республики Узбекистан в таких дефолиантах составляет 60-70 тысяч тонн ежегодно.

В настоящее время в нашей стране и за рубежом разработаны и применяются ряд дефолиантов, таких как хлорат магния, хлорат-хлорид кальция и хлорат натрия. Однако, необходимо отметить, что эти дефолианты не могут удовлетворить потребности хлопководства ввиду их недостаточной эффективности в различных почвенно-климатических условиях, “жесткостью” действия на листья (доля сухой листовой массы около 8-9%) хлопчатника [3]. Поэтому создание новых малотоксичных, дешёвых, эффективных и мягкодействующих на растения дефолиантов на основе недефицитного сырья является актуальным.

Одним из широко применяемых дефолиантов хлоратной группы является хлорат-хлорид кальция, выпускаемый в виде раствора, содержащего около $420 \text{ г/дм}^3 \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, $380 \text{ г/дм}^3 \text{CaCl}_2$ и не более $45 \text{ г/дм}^3 \text{NaCl}$, где два последних вещества являются балластными. Низкое содержание действующего вещества $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ и наличие балластных солей хлоридов натрия и кальция приводит к высоким нормам расхода 24-30 кг/га препарата, что способствует засолённости почвы.

С целью снижения “жесткости” действия, повышения эффективности действия дефолианта нами разработан новый дефолиантный состав на основе хлорат-хлорида кальция, являющегося отходом Кунградского содового завода, и сульфатной соли аминогуанидина $\text{NH}_2\text{-NH}(\text{NH})\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, который при норме расхода по действующему веществу

5,0 кг/га, вызывает опадение около 89% листьев хлопчатника [4-6].

Одним из наиболее важных требований, предъявляемых к дефолиантам, является безопасность по отношению к человеку, теплокровным животным и окружающей среде. Препараты не должны сохраняться в водоемах, растениях и семенах хлопчатника.

Для того чтобы дать токсикологическую оценку дефолиантному составу были проведены эксперименты в лаборатории токсикологических исследований Узбекского научно-исследовательского ветеринарного института (УзНИВИ).

В фармакологических и токсикологических исследованиях при анализе действия различных препаратов необходимо рассчитывать эффективные дозы, действующие в 50% случаев (ED_{50}), а также ED_{16} и ED_{84} , и токсические дозы: LD_{16} , LD_{50} , LD_{84} и LD_{100} [7].

Исследование токсикологического действия дефолианта проводили на белых крысах и белых мышах при однократном внутрижелудочном поступлении препарата, в соответствии с методическими указаниями [8].

В результате проведенных исследований токсичности предлагаемого нами дефолианта было установлено следующее:

- при однократном введении препарата в желудок экспериментальных животных, параметры острой токсичности составили:
- для белых крыс LD_{16} к 6700 мг/кг, LD_{50} к 9400 (7042,11-11757,89) мг/кг, LD_{84} к 12000 мг/кг массы тела животного;
- для белых мышей LD_{16} к 6400 мг/кг, LD_{50} 9600 (7290-11900) мг/кг, LD_{84} к 13000 мг/кг массы тела животного.

Видовая чувствительность животных к препарату не обнаружена. Клиническая картина острого отравления характеризовалась вялым состоянием животных, перенесших интоксикацию. Подопытные животные оставались вялыми в течение дня, а в последующие дни их состояние оценивалось, как удовлетворительное, практически не отличающееся от состояния белых мышей контрольной группы.

Согласно классификации по нормативно-правовой документации и в соответствии с полученными экспериментальными данными, предлагаемый дефолиантный состав может быть отнесен к малотоксичным веществам IV- класса опасности [9,10], при

этом присутствие дефолианта в воздухе рабочей зоны не должно превышать 10 мг/м³.

Изучена стабильность препарата в водной среде. Установлено, что при исходной концентрации 50 мг/дм³ период распада 50% препарата составляет 4,1 суток, а для 96% - 17,69 суток.

Исследована выживаемость сеголеток сазана в водных растворах дефолиантного состава в течение 96 часов, и было установлено, что при концентрации препарата 6000 мг/м³ гибель рыбы не наблюдается, при 12000 мг/м³ - гибель рыбы составляет уже 11,6%, а концентрация дефолианта 20000 мг/дм³ и более вызывает 100%-ую гибель рыбы.

На основании полученных усредненных данных, смертельная концентрация препарата для рыб установлена на уровне 13360 мг/м³.

В то же время рекомендованный ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) дефолиантного состава для водоемов рыбоводческих хозяйств составляет 0,09 мг/м³.

Таким образом, проведенные эколого-токсикологические исследования свидетельствуют о том, что испытуемый дефолиантный состав относится к группе малотоксичных препаратов (IV-класс опасности) как с точки зрения сан-гигиены труда, так и охраны окружающей среды. Препарат может применяться в хлопководстве.

Список литературы:

1. Адиллов З., Эргашев Д., Тожиев Р., Хамдамова Ш. (2021). Получение хлоратсодержащих дефолиантов, обладающих инсектицидными свойствами. Publishing House «European Scientific Platform». <https://doi.org/10.36074/ad-er-to-kha.monograph>
2. Вергейчик Т.Х. Токсикологическая химия. Учебник. –М.: МЕДпресс-информ, 2013. – 432 с.
3. Солоев О.М. Химия и технология получения дефолианта на основе хлоратов щелочных и щелочно-земельных металлов, карбамида и 2-аминотиазола. Дисс. ...канд.хим.наук. – Ташкент, 1999
4. Aminov Z., Xodjayorova G., Eliboyev I. Solubility polytherm of the system: Guanidine carbonate -2- chloroethyl phosphonic acid – water // Cent. Asian journal of medical and natural sciences. URL:<https://www.cajmus.centralasianstudies/> – 2021. ISSN: 2660-4159.
5. Аминов З., Мамадиярова Х.С., Кучаров Х., Тухтаев С. Разработка новых дефолиантов и их агрохимическая эффективность // Проблемы биологии и медицины – 2001. – № 3. – С. 81 – 83.
6. Аминов З., Мамадиярова Х.С., Юсупов А.Х. Изучение эффективности новых дефолиантов хлопчатника // Проблемы биологии и медицины. –2002– № 2. - С. 22-24.
7. Статистические расчеты, используемые в фармакологии и токсикологии (методы альтернативного анализа) // http://statsoft.ru/solutions/ExamplesBase/branches/detail.php?ELEMENT_ID=638. Дата обращения 17.02.2022.
8. МУ 2163-80.Методические указания к постановке исследований для обоснования санитарных стандартов вредных веществ в воздухе рабочей зоны Дата актуализации: 01.01.2021 / <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4293819/4293819678.htm>. Дата обращения 17.02.2022
9. ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности http://online.budstandart.com/ru/catalog/doc-page?id_doc=50198. Дата обращения 17.02.2022.
10. ГН 1.1.701-98. Гигиенические критерии для обоснования необходимости разработки ПДК и ОБУВ (оду) вредных веществ в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест, воде водных объектов. / Утверждены и введены в действие Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 30 апреля 1998 г. №15. <https://files.stroyinf.ru/Data1/7/7053/index.htm>

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ЛЮЦИГЕНИНА С ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Атоев Эхтиёр Худойрочи

доцент

Бухарского инженерно-технологического института,

Республика Узбекистан, г. Бухара

E-mail: extiyor@list.ru

CHEMILUMINESCENT CATALYTIC REACTIONS OF LUCIGENIN WITH HYDROGEN PEROXIDE

Ekhtiyor Atoev

Associate Professor,

Bukhara Institute of Engineering and Technology,

Bukhara, Uzbekistan

АННОТАЦИЯ

В статье изучены закономерности протекания хемилюминесцентных каталитических реакций в присутствии перекиси водорода. Экспериментально изучена роль люцигенина в процессе взаимодействия с перекисью водорода в щелочной среде в присутствии многих ионов и сделаны ценные выводы.

ABSTRACT

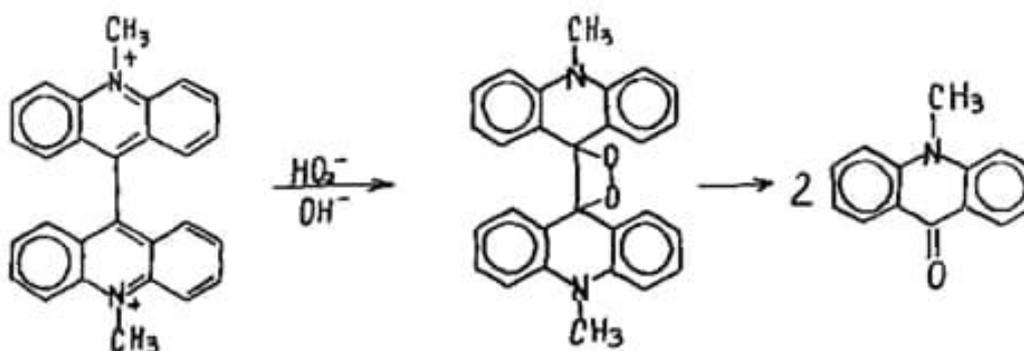
In a scientific article, the regularities of the flow of hemoluminescent catalytic reactions in the presence of hydrogen peroxide are studied. The role of lucigenin in the process of interaction with hydrogen peroxide in an alkaline medium in the presence of many ions has been experimentally studied, and valuable conclusions have been drawn.

Ключевые слова: хемилюминесцентный, люцигенин, светопоглощение, свечение, экстракция.

Keywords: chemiluminescence, lucigenin, photovoltaic device, triethanolamine, dipyridyl, light absorption, luminescence, extraction.

Введение: в литературе известно много работ, посвященных исследованию механизма хемилюминесцентной (ХЛ) реакции N, N' -диметилбиакридинитрата (люцигенина, Lc) с перекисью водорода

в щелочной среде. В общем виде весь процесс, опуская промежуточные стадии представляют следующей схемой [1,3,5]:



Полагают, что свечение возникает на той стадии, когда метилакридон переходит из возбужденного состояния в стабильное [1,3,4,6].

Свечение люцигенина с H₂O₂ усиливают ионы многих металлов, однако, роль их в ХЛ процессе почти не обсуждается. Между тем, этот вопрос является наиболее важным для аналитической химии.

Результаты и их обсуждение: нами исследовано влияние ионов марганца (II), кобальта (II), меди (II),

свинца (II), таллия (III), хрома (III) и хрома (II) на свечение Lc с H₂O₂ в диапазоне pH (в щелочной среде) с целью выяснения двух основных вопросов: роли иона металла в процессе испускания света и возможности использования этой реакции для определения микроколичеств металлов хемилюминесцентным методом. Одновременно исследовались и другие вопросы – определение оптимальных условий измерения люминесценции.

Интенсивность ХЛ измеряли на фотоэлектрической установке с ФЭУ и самописцем, а также фотографическим методом по почернению фотопластики. Изучено влияние рН на свечение в системах $\text{Lc-Me}^+ - \text{H}_2\text{O}$ и на скорости разложения H_2O_2 в тех же условиях. Найдено, что оптимальные значения рН ХЛ

для большинства ионов металлов не совпадают с оптимальными рН каталитического разложения H_2O_2 (таблица 1). Таким образом, между этими двумя процессами - ХЛ и разложением H_2O_2 - наблюдается усиление симбатности [2,5,6,7].

Таблица 1.

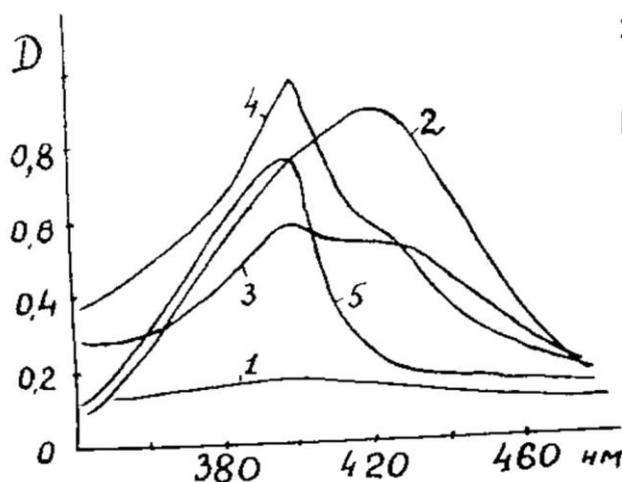
Значения рН к выбранным ионам металлов

Ион металла		Mn	Cu	Pb	Co	Cr(III)	Cr(II)	Tl
Оптим. рН	ХЛ	13,0	14,0	11,5	13,5	12,5	13,8	12,5-13
	Разл H_2O_2	11	13	11,5	13,5	-	-	-

По результатам эксперимента установлено, что механизм участия ионов металлов в ХЛ реакции Lc с H_2O_2 неодинаков. В системе $\text{Lc-Mn(III)} - \text{H}_2\text{O}_2$ каталитически активным является ион Mn(III) , образующийся в процессе реакции. Подтверждением является применение различных активаторов (триэтанолamina, дипиридила и др.) стабилизирующих Mn(III) [3,5,6]. В их присутствии продолжительность и суммарное свечение значительно увеличиваются. В присутствии иона меди (II) при $\text{pH} > 14$ катализ также, по-видимому, идет через образование иона Cu(III) . В системе $\text{Lc-Tl(III)} - \text{H}_2\text{O}_2$ усиление ХЛ обусловлено более интенсивным окислением люцигенина. В присутствии ионов Pb(II) , Co(II) и Cr(III) химизм реакции более сложный и проходит через образование каталитически активных координационных

соединений между металлом и люцигенином (или продуктом его окисления). Это удалось установить с помощью экстракции. Обнаружено, что смесь $\text{Lc-Me}^{n+}-\text{H}_2\text{O}_2$ полностью экстрагируется бензолом и другими растворителями, в то время, как каждый из компонентов в отдельности, а также смеси, состоящие из двух компонентов в тех же условиях, при небольшой концентрации H_2O_2 не экстрагируются, или экстрагируются в очень незначительной степени (рис. 1).

Методами изомольных серий и молярных отношений с измерением светопоглощения экстрактов при соответствующих длинах волн, а также суммарного свечения водных растворов, удалось установить наличие стехиометрических соотношений между хонами металла и люцигенина [2, 8].

Рисунок 1. Спектры поглощения бензольных экстрактов смеси $\text{Lc} - \text{H}_2\text{O}_2$ (1) и $\text{Lc} - \text{Pb(II)} - \text{H}_2\text{O}_2$ (2-5),

Экстракцию проводили через 5 сек. (1,2), 1 мин. (3), 5 мин. (4) и 60 мин. (5) от начала реакции.

Общая концентрация г-моль/л: $[\text{Lc}] = 10^{-4}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \cdot 10^{-3}$, $\text{pH} = 12$.

В табл. 2 приведены данные о чувствительности этих реакций.

Таблица 2.

Чувствительности реакций к выбранным ионам металлов

Ион металла	Mn	Cu	Pb	Co	Cr(III)	Cr(II)	Tl
Чувствит. мкг/мл	0,001	0,02	0,1	0,0006	0,05	0,003	0,4

Выводы: результаты экспериментальных данных показали, что роль ионов металлов в ХЛ реакции Lc с H_2O_2 различна, и зависит от многих факторов (условий реакции, природы иона металла и др.). Установлено, что между концентрациями ионов металлов и суммарным свечением в определенном

интервале концентраций наблюдается линейная зависимость. Разработаны методики определения микроколичеств ряда металлов в растворах чистых солей, в присутствии посторонних ионов и в некоторых технических объектах.

Список литературы:

1. Скопенко В.В. Различные типы металлокомплексов на основе хелатообразующих 3-дикетонов и их структурных аналогов / В.В. Скопенко, В.М. Амирханов, Т.Ю. Слива // Успехи химии. 2004. -Т. 73, №8.- С. 797-813.
2. Атоев Э.Х. Исследование взаимодействия солей хрома и цинка с различными органическими реагентами // Бухоро давлат университети илмий ахбороти. Бухоро 2020. № 3. 53-57 б.
3. Брусьюко В.В. Комплексы М-диизопропокситиофосфорил-N'-фенилтиомочевины с рядом тиофильных металлов / В.В. Брусьюко, А.И. Рахматуллин, Н.Г. Забиров // Журн. общ. химии. 2000. - Т. 70, вып. 10.-С. 1705-1711.
4. Kin Y.H. N-(2-benzoylphenyl)benzamido nickel (II) complexes and their polymerization reactivity / Y.H. Kin, B.Y. Lee, D.M. Shin, C.B. Shin // Journ. of Organic Chem. 2003. -Vol. 675,1. 1-2. - P. 72-76.
5. Соколов Ф.Д. Особенности строения хелатных комплексов N-тиокарбониламидофосфатов с катионами Zn(II) и Cd(II) / Ф.Д. Соколов, Д.А. Сафин, Н.Г. Забиров, П.В. Зотов, Р.А. Черкасов // Журн. общ. химии. - 2005. Т. 75, вып. 12. - С. 2009-2017.
6. Атоев Э.Х. Гетероциклические оксиазосоединения как аналитические реагенты. "Universum: Химия-биология". Москва. 2021, Вып 3 (81) Часть 2. стр. 4-6.
7. Лосев В.Н. Сорбция Ru(III) и Ru(IV) силикагелями, химически модифицированными меркапто- и дисульфидными группами / В.Н. Лосев, Ю.В. Кудрина, А.К. Трофимчук, П.Н. Комозин // Журн. неорг. химии. 2005. - Т. 50, № 4. - С. 640-644.
8. Паноев Н., Ахмедов В. Получение и свойства термоустойчивых покрытий на основе гидролизированных акриловых эмульсий и тетраэтоксисилана //Збірник наукових праць ЛОГОС. – 2020. – С. 55-60.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 3D-МЕТАЛЛОВ
С 5-4-ПИРИДИЛ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ-2-ТИОНОМ****Киньшакова Екатерина Вячеславовна**

преподаватель химического факультета
Национального университета Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз,
E-mail: anhor@inbox.ru

Кадирова Шахноза Абдухалиловна

профессор химического факультета
Национального университета Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз,
E-mail: kadirova.shakhnoza@mail.ru

Пиримова Мехрибон Асрорқизи

базовый докторант химического факультета
Национального университета Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент, ВУЗ городок НУУз,
E-mail: mehri7907@gmail.com

**SYNTHESIS AND RESEARCH OF COMPLEX COMPOUNDS OF 3D-METALS
WITH 5-4-PYRIDYL-1,3,4-OXADIAZOL-2-THIONE****Ekaterina Kinshakova**

Lecturer at the Faculty of Chemistry
of the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU

Shahnoza Kadirova

Professor of the Chemistry Department,
the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU

Mehribon Pirimova

PhD of the Chemistry Department,
the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU

АННОТАЦИЯ

Синтезировано 12 новых комплексных соединений на основе хлоридов, нитратов и ацетатов 3d-металлов Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) и 5-4-пиридил-1,3,4-оксадиазол-2-тиона. Разработана новая методика синтеза комплексных соединений с лигандом 5-4-пиридил-1,3,4-оксадиазол-2-тионом в двух таутомерных формах. Состав, структура и свойства синтезированных комплексных соединений были проанализированы с использованием физико-химических методов: квантово-химического расчета, ИК-спектроскопии, элементного и термического анализов.

ABSTRACT

Synthesized 12 new complex compounds based on chlorides, nitrates and acetates of 3d-metals Zn (II), Cu (II), Ni (II), Co (II) and 5-4-pyridyl-1,3,4-oxadiazole-2 -tion. A new method for the synthesis of complex compounds with the ligand 5-4-pyridyl-1,3,4-oxadiazole-2-thione in two tautomeric forms has been developed. The composition, structure and properties of the synthesized complex compounds were analyzed using physicochemical methods: quantum chemical calculation, IR spectroscopy, elemental and thermal analysis.

Ключевые слова: координационные соединения, переходные металлы Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), 5-4-пиридил-1,3,4-оксадиазол-2-тион, квантово-химический расчет, элементный анализ, ИК-спектр, термический анализ, строение, состав.

Keywords: coordination compounds, transition metals Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), 5-4-pyridyl-1,3,4-oxadiazole-2-thione, quantum chemical calculation, elemental analysis, IR spectrum, thermal analysis, structure, composition.

Многие азотсодержащие гетероциклы являются высокоэффективными лекарственными препаратами, среди них достойное место занимают оксадиазолы и их производные [1]. Среди них выявлены соединения с гербицидным, фунгицидным, рострегулирующим, фармакологическим и другим действием [2]. Для целенаправленного синтеза таких биологически активных соединений нужно решить, в первую очередь, фундаментальные вопросы бионеорганической химии: разработать препаративные способы получения веществ, выявить факторы, влияющие на ход реакции, установить химическое и электронное строение соединений с наиболее выгодными пространственными формами.

В настоящей работе приведены результаты синтеза комплексных соединений 5-4-пиридил-1,3,4-оксадиазол-2-тиона (L) и солей хлоридов, ацетатов и нитратов цинка(II), меди(II), кобальта(II) и никеля(II), а также изучения их строения методами квантово-химического расчета, элементного анализа, ИК-спектроскопии и ТГ/ДТА-анализа.

Элементный анализ на содержание углерода, водорода и азота проводили на приборе «EA 1108» фирмы Carlo-Erba (Италия). Анализ синтезированных комплексных соединений на содержание металлов - на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Perkin-Elmer-432» (США).

Методика синтеза комплексных соединений состава $[\text{MeL}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: В колбу, снабженную обратным холодильником, вливали 5 мл горячего водного раствора (0,001 моль) кристаллогидрата хлорида металла, затем, при постоянном перемешивании,

по каплям добавляли горячий раствор (0,002 моль) лиганда 5-4-пиридил-1,3,4-оксадиазол-2-тиона в 10 мл этанола. Смесь кипятили в течение 1,5 ч, отфильтровывали в горячем виде и оставляли на кристаллизацию. Через 7 суток выпадал осадок, который отфильтровывали, несколько раз промывали этанолом и сушили на воздухе.

Методика синтеза комплексных соединений состава $[\text{MeL}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{K}$ раствору 0,002 моля лиганда в ДМФ (10 мл) добавляли разбавленный водный раствор NaOH (0,1М, 2мл) при перемешивании, чтобы отрегулировать значение pH смеси до 7. Затем водный раствор $\text{Me}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0,001 моль, 5 мл) медленно добавляли к вышеуказанному раствору при кипячении с обратным холодильником в течение 10 минут. Полученный раствор оставляли для кристаллизации при комнатной температуре. Через 14 суток выпадал осадок, который отфильтровывали, несколько раз промывали этанолом и сушили на воздухе.

Методика синтеза комплексных соединений состава $\{[\text{MeL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$: Водный раствор $\text{Me}(\text{OAc})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0,001 моль, 5 мл) по каплям добавляли к этанольному раствору L (0,002 моль, 5 мл), содержащий несколько капель MEA. Раствор перемешивали и оставляли на кристаллизацию при комнатной температуре. На медленное испарение растворителей потребовалось 3 недели, в результате образовался гелеобразный осадок, содержащий в своем составе кристаллы избытка соли, который в последствии отфильтровывали. Получившиеся комплексы имели соотношение M:L=1:4.

Таблица 1.

Характеристики синтезированных комплексных соединений на основе 5-4-пиридил-1,3,4-оксадиазол-2-тиона

№	Раст-ль	Соединение	Вых %	T _{пл} , °C	Найдено, %				Брутто формула
					C	H	N	M	
1		L	-	268	46,92	2,81	23,45		C ₇ H ₅ N ₃ OS
2	C ₂ H ₅ OH	[NiL ₂ (H ₂ O) ₄]·2H ₂ O	80	235	31,89	4,15	15,97	11,14	NiC ₁₄ H ₂₂ N ₆ O ₈ S ₂
3		[CoL ₂ (H ₂ O) ₄]·2H ₂ O	69	240	31,75	4,17	15,64	11,20	CoC ₁₄ H ₂₂ N ₆ O ₈ S ₂
4		[ZnL ₂ (H ₂ O) ₄]·2H ₂ O	74	225	31,60	4,11	15,73	12,19	ZnC ₁₄ H ₂₂ N ₆ O ₈ S ₂
5		[CuL ₂ (H ₂ O) ₄]·2H ₂ O	80	253	31,65	4,11	15,79	12,03	CuC ₁₄ H ₂₂ N ₆ O ₈ S ₂
6	DMF	[NiL ₂ (H ₂ O) ₄]	73	228	34,43	3,21	17,12	12,07	NiC ₁₄ H ₁₆ N ₆ O ₆ S ₂
7		[CoL ₂ (H ₂ O) ₄]	75	220	34,39	3,23	17,18	12,03	CoC ₁₄ H ₁₆ N ₆ O ₆ S ₂
8		[ZnL ₂ (H ₂ O) ₄]	73	231	39,97	3,20	17,01	13,11	ZnC ₁₄ H ₁₆ N ₆ O ₆ S ₂
9		[CuL ₂ (H ₂ O) ₄]	79	235	34,08	3,21	17,03	12,97	CuC ₁₄ H ₁₆ N ₆ O ₆ S ₂
10	C ₂ H ₅ OH / MEA	{[NiL ₄ (H ₂ O) ₂]} _n	60	220	41,49	2,69	20,78	7,23	NiC ₂₈ H ₂₂ N ₁₂ O ₆ S ₄
11		{[CoL ₄ (H ₂ O) ₂]} _n	52	215	41,52	2,71	20,72	7,18	CoC ₂₈ H ₂₂ N ₁₂ O ₆ S ₄
12		{[ZnL ₄ (H ₂ O) ₂]} _n	51	220	41,18	2,63	20,50	8,00	ZnC ₂₈ H ₂₂ N ₁₂ O ₆ S ₄
13		{[CuL ₄ (H ₂ O) ₂]} _n	62	225	41,27	2,68	20,59	7,74	CuC ₂₈ H ₂₂ N ₁₂ O ₆ S ₄

Среди множества физических и физико-химических методов исследования строения и реакционной способности молекул особое место занимают методы квантовой химии [3]. Эти методы в настоящее время достигли уровня точности, соизмеримого с экспериментом, а потому стали мощным инструментом для прогнозирования структуры и свойств молекулярных систем.

Квантово-химические расчеты молекул лиганда и синтезированных комплексов были выполнены в рамках теории функционала плотности DFT B3LYP с базисом 6-311+G(d, p) с помощью GAUSSIAN 09. Литературные сообщения показали [4], что 5-замещенный-1,3,4-оксадиазол-2-тион может существовать в двух таутомерных формах и характеризуется наличием в составе различных функциональных групп, обладающих донорными атомами.



Рисунок 1. Распределение зарядов в таутомерных формах 5-4-пиридил-1,3,4,-оксадиазол-2-тион/тиола

Пиридинное и оксадиазольное кольца молекулы 5-4-пиридил-оксадиазол-2-тион/тиола находятся в одной плоскости. Атомы водорода и серы не выступают из плоскости колец. Анализируя значения зарядов можно судить о том, что вероятными центрами координации с ионом металла в молекуле лиганда являются донорные атомы азотов оксадиазольного (N-H)

и пиридинного колец, которые имеют наиболее высокий отрицательный заряд. При этом для тиола вероятнее координация через атом азота пиридинного кольца, а для тиона вероятны оба случая, в зависимости от растворителя. Основные характеристики и геометрические параметры таутомерных форм лиганда приведены в таблице 2 и на рисунке 1.

Таблица 2.

Суммарный расчет оптимизации таутомерных форм лиганда

Характеристика	тион	тиол
Базис	6-311+G(d, p)	6-311+G(d, p)
Electronic energy	-907.202H	-907.164H
Enthalpy	-24957,9 эВ	-24956,87 эВ
RMSgradient	0.000047	0.000036
Dipole moment	3.042261D	2.241127D
Polarizability	113.78a.u.	109.48a.u.

Таким образом, установлено, что большое влияние на преобладание в растворе одной из двух таутомерных форм 5-4-пиридил-1,3,4-оксадиазол-2-тион/тиола оказывает полярность и механизм взаимодействия органических растворителей. Нахождение лиганда в тионной форме наблюдается при применении полярного органического апротонного растворителя.

Для определения функциональных групп и установления структуры полученных соединений был проведен ИК-спектроскопический анализ.

ИК-спектры поглощения соединений регистрировали в области 400-4000 см^{-1} на спектрофотометре AvatarSystem 360 FT-IR и Protege 460 Magna-IR technology фирмы "NicoletInstrumentCorporation" (США), с разрешением 4 см^{-1} используя образцы в виде таблеток с KBr диаметром 7 мм.

5-4-Пиридил-1,3,4-оксадиазол-2-тион/тиол представляет собой гетероциклическое соединение. Полосы, связанные с колебаниями C-H в ароматическом кольце, появились при $\sim 3032 \text{ см}^{-1}$. В ИК спектре лиганда обнаруженные в длинноволновой

области при 1595-1616 см^{-1} полосы поглощения, отнесены к характеристичным симметричным и антисимметричным валентным колебаниям C=N [5-6], полосы поглощения, обнаруженные при 1494-1421 см^{-1} относятся к скелетным колебаниям =N-N-связей пиридинного кольца. Отсутствие полос поглощения, ответственных за валентные колебания имино-группы в области длинных волн при 3100-3200 см^{-1} , указывает на то, что в сухом виде данный лиганд является тиольной формой. Это предположение подтверждается одной из важных характеристических полос в ИК спектре лиганда - полосой S-H, появившейся на $\sim 2358 \text{ см}^{-1}$ [5]. Связь легко идентифицируется по ИК спектру, так как ν S-H лежит в области 2550-2600 см^{-1} , практически свободной от других полос. Однако, следует отметить, что при растворении 5-4-пиридин-1,3,4-оксадиазол-2-тион/тиол может менять свою таутомерную форму. Дальнейшее исследование о координации взятого нами лиганда, можно продолжать, исходя из преобладания одной или другой таутомерных форм в конкретных растворителях.

В ИК-спектрах комплексов наблюдаются полосы лигандов с соответствующими сдвигами, обусловленными комплексобразованием (табл.3). Полосы валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{N})$ [5-7], которые появляются в свободном лиганде при $\sim 1595 \text{ см}^{-1}$, смещены в область с более низкой частотой в комплексах и наблюдаются в диапазоне $1516\text{--}1573 \text{ см}^{-1}$ для $\nu(\text{C}=\text{N})$. Эти полосы относятся к участкам $\nu(\text{C}=\text{N})$ пониженного порядка связи. Это может быть объяснено делокализацией электронной плотности металла в π -системе лиганда, что указывает на координацию

азота ($\text{C}=\text{N}$) с атомами металла. На более низких частотах комплексы проявляли полосы около $486\text{--}515 \text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к полосам колебаний $\nu(\text{M}-\text{N})$.

Анализ ИК спектров комплексных соединений хлоридов металлов (рис. 2), позволяет сделать вывод, что если в качестве растворителя для лиганда выбран этанол, то в таком растворе будет преобладать тиольная форма лиганда, это подтверждается сохранением во всех ИК спектрах комплексов хлоридов металлов полосы S-H, наблюдаемой при $\sim 2358 \text{ см}^{-1}$.

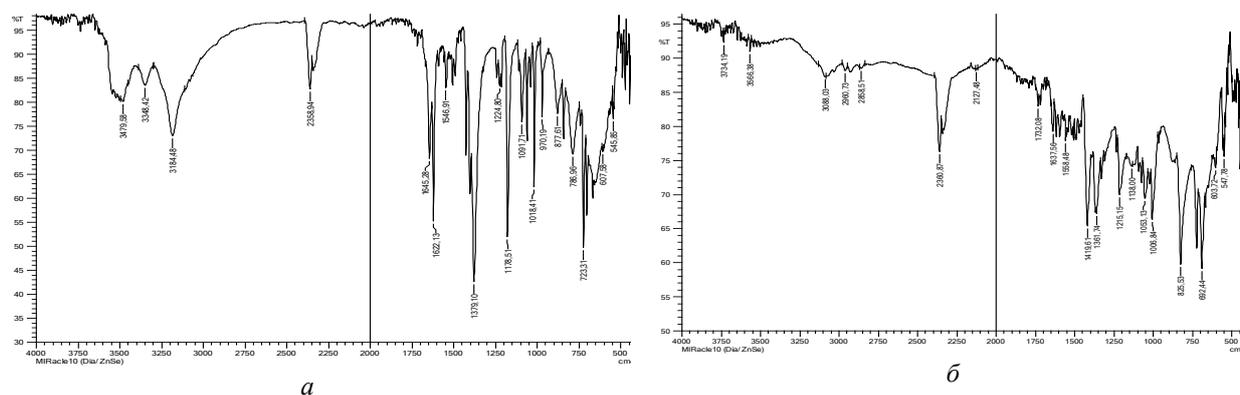


Рисунок 2. ИК спектры комплексов хлоридов металлов с 5-4-пиридил-1,3,4-оксадиазол-2-тион/тиолом ($[\text{NiC}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_8\text{S}_2] \cdot a$; $[\text{ZnC}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_8\text{S}_2] \cdot b$)

Можно сделать вывод, что ни в одном из комплексов группа S-H не участвует в комплексобразовании и координировании лиганда. В свою очередь колебания от 3600 до 3300 см^{-1} являются характеристическими для OH группы в молекуле воды, как кристаллизационной, так и координационной, колебания при $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ – скелетные колебания пиридинового кольца, при $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$ – скелетные колебания оксадиазольного кольца.

В ИК спектрах комплексных соединений, образованных нитратами и ацетатами металлов (рис. 3а и б), обнаружены широкие полосы средней интенсивности с растяжением в области от 3300 до 3000 см^{-1} , это свидетельствует о наличии $\nu\text{O}-\text{H}$ группы с внутримолекулярной связью координационной воды [7].

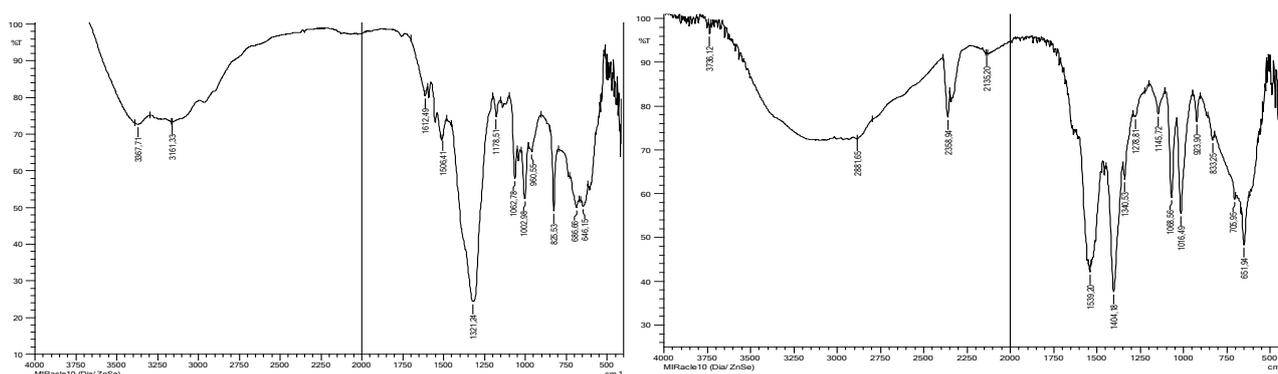


Рисунок 3. ИК спектры комплекса $\text{CuC}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2$ (а) и $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (б)

Отсутствие полосы в ИК спектрах комплексных соединений, образованных с нитратами металлов и лигандом, растворенным в DMF (рис. 3 а), в области $\sim 2358 \text{ см}^{-1}$ и одновременно с этим, наличие полос поглощения для $\nu \text{S}=\text{C}$ в области от 1150 до 1250 см^{-1} , указывает на нахождение лиганда в тионной форме и отсутствие координации через S.

В ИК спектрах комплексных соединений, образованных ацетатами металлов и лигандом (рис.3 б), растворенным в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{MEA}$, обнаружены в области $\sim 2358 \text{ см}^{-1}$ полосы поглощения $\nu(\text{S}-\text{H})$ и одновременно с этим, характерные полосы поглощения

для $\nu(\text{S}=\text{C})$ в области от 1150 до 1250 см^{-1} , так же наблюдается смещение полос поглощения характерных для колебаний пиридинного и оксадиазольного колец в более низкочастотную область спектра. Это дает возможность предположить одновременное существование обеих таутомерных форм лиганда в растворе $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{MEA}$ и координацию лиганда с ионами металлов как через азот иминоксадиазольного кольца так и азот пиридинового кольца. Основные полосы поглощения в ИК спектрах лиганда и его комплексов приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Основные частоты в ИК спектрах лиганда и его комплексов (см^{-1})

Соединение	ν_s (C=N)	ν_{as} (C=N)	ν (S=C)	ν (C-O-C)	ν S-H	ν (O-H)	ν (N-M)
L –	1595	1616	-	1421	2358		-
$[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1546	1645	-	1379	2358	3479	490
$[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1550	1645	-	1379	2358	3545	493
$[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1558	1637	-	1361	2360	3566	507
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1550	1635	-	1396	2360	3649	500
$[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	1516	1620	1170	1404	-	3271	487
$[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	1573	1633	1170	1396	-	3242	515
$[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	1550	1639	1165	1415	-	3250	511
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	1556	1612	1178	1400	-	3367	500
$\{[\text{NiL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$	1552	1600	1157	1404	2362	3261	487
$\{[\text{CoL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$	1537	1637	1170	1406	2358	3074	486
$\{[\text{ZnL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$	1573	1633	1205	1396	2358	3242	495
$\{[\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$	1539	1645	1178	1404	2358	3200	490

Для определения термической устойчивости полученных соединений проведен термический анализ.

Синхронный термический анализ - совмещение термогравиметрии и дифференциального термического анализа (ТГ/ДТА) производился на термогравиметрическом анализаторе Shimadzu DTG-60, позволяющем одновременно измерять вес образца, скорость потери массы и изменение тепловых свойств при линейном подъеме температуры.

В случае комплексов состава $[\text{MeL}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ низкая температурная потеря массы регистрировалась в диапазоне $50-150^\circ\text{C}$; за этим следовала еще одна

при температуре $90-200^\circ\text{C}$. Эти данные говорят о наличии молекул воды (кристаллизационной/координационной, соответственно), предположенных по ИК-спектрам. В свою очередь на термогравиметрической кривой комплекса нитрата меди (II) нет потери массы до 100°C , что так же подтверждает предположение об отсутствии кристаллизационной воды [8].

На рисунке 4 приведены дериватограммы изученных комплексов. Все образцы термически разлагаются при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$.

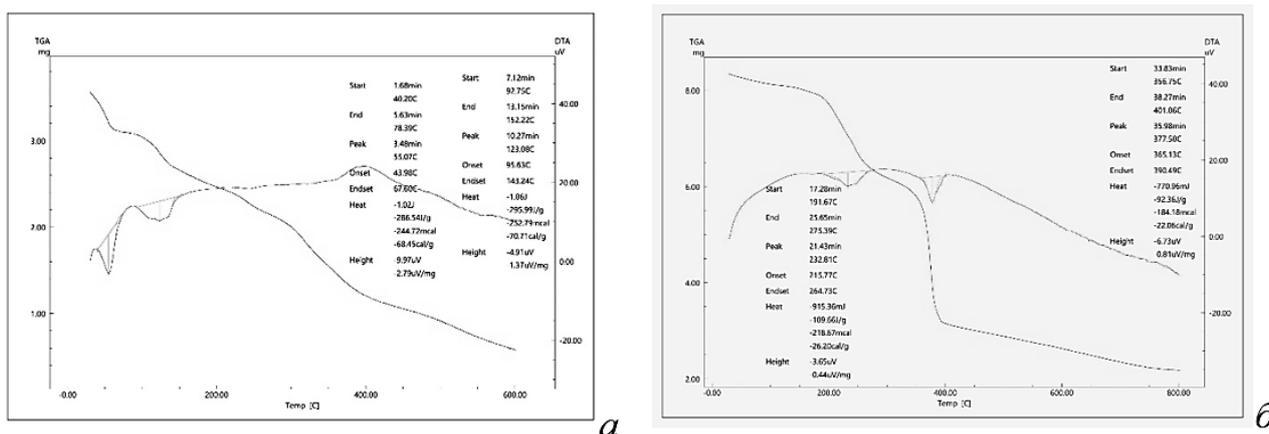


Рисунок 4. Термогравиметрические графики комплексных соединений:

а) хлорида меди с лигандом в этаноле $[CuL_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$; б) нитрата меди с лигандом в DMF $[CuL_2(H_2O)_4]$

Комплексы показали максимальную потерю массы в диапазоне температур 200-500°C, что соответствует потере пиридиновых, NCS и NCO-фрагментов. Исследованные координационные соединения показывают неполный пиролиз в диапазоне исследования, это связано с горением продуктов термораспада и образованием оксидов металлов.

Комплексы, образованные ацетатами металлов, не удалось проанализировать при помощи термогравиметрического анализа из-за их гелеобразного состояния.

По результатам физико-химических исследований определены центры координации лиганда к ионам металлов, показано, что гетероциклический лиганд 5-4-пиридил-1,3,4-оксадиазол-2-тион проявляет монодентатность и координируется атомами азота оксадиазольного или пиридинового колец. Установлено, что в зависимости от условий реакции комплексы могут иметь состав $M:L=1:2$, либо $1:4$. Во всех синтезированных соединениях доказано наличие координационной воды. Всем комплексным соединениям предложено октаэдрическое строение.

Состав комплексного соединения, где M = Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II)	2D структура	3D структура
$[MeL_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$		
$[MeL_2(H_2O)_4]$		
$\{[MeL_4(H_2O)_2]\}_n$		

Список литературы:

1. Bostrem J., Hogner A., Llinas A., Wellner E. Oxadiazoles in medicinal chemistry // Journal of Medicinal Chemistry - 2012; –Vol. 55 – P. 1817–1830.
2. Nagaraj, Chaluvvaraju K.C., Niranjana M.S., Kiran S. 1,3,4 Oxadiazole a Potent Drug Candidate With Various Pharmacological Activities//International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences -2011.-№ 3.- P. 9–16.
3. P. Geerlings, F. De Proft Chemical Reactivity as Described by Quantum Chemical Methods//Int. J. Mol. Sci. 2002, 3(4), 276-309.
4. Miao Du, Xiao-Jun Zhao, Jian-Hua Guo. 5-(4-Pyridyl)-1,3,4-oxadiazole-2(3H)-thione // Acta Crystallographica, 2004, E60, p. 327-328.
5. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.:2012.- С. 55-60. Б
6. Беллами Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул // Мир - 1971. - С. 318.
7. Накамото К. ИК спектры неорганических и координационных соединений // Мир -1996. –С. 204.
8. Сазанов Ю.Н. Термический анализ органических соединений. //Санкт-Петербург. Изд-во Политехнического университета, -2016. - С. 367.

DOI - 10.32743/UniChem.2022.93.3.13202

**СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ
2-(ДИЭТИЛАМИНО)ЭТИЛ-4-АМИНОБЕНЗОАТА С ХЛОРИДОМ МЕДИ (II)
В РАЗНЫХ СООТНОШЕНИЯХ**

Матмуродова Феруза Курбонбоевна

базовый докторант,
Хорезмская академия Маъмуна,
Республика Узбекистан, г. Хива
E-mail: matmuradovaf@mail.ru

Хасанов Шодлик Бекпулатович

канд. хим. наук, ст. науч. сотр.,
Хорезмская академия Маъмуна,
Республика Узбекистан, г. Хива
E-mail: shadlik@mail.ru

Абдуллаева Зубайда Шавкатовна

PhD, Хорезмская академия Маъмуна,
Республика Узбекистан, г. Хива
E-mail: zubayda.abdullaeva.91@mail.ru

Зарипова Динора Ибрагимовна

магистрант,
Ургенчский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Ургенч

Кахорова Сожида Исомиддиновна

преподаватель,
Ургенчский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Ургенч

**SYNTHESIS AND STRUCTURE OF COORDINATING COMPOUNDS
OF 2-(DIETHYLAMINO)ETHYL-4-AMINOBENZOATE WITH COPPER(II) CHLORIDE
IN DIFFERENT RATIO**

Feruz Matmurodova

postgraduate student,
Khorezm Academy of Mamun,
Uzbekistan, Khiva

Shodlik Khasanov

PhD, Senior Researcher,
Khorezm Academy of Mamun,
Uzbekistan, Khiva

Zubayda Abdullaeva

PhD,
Khorezm Mamun Academy,
Uzbekistan, Khiva

Dinora Zaripova

Master,
Urgench State university,
Uzbekistan, Urgench

Sojida Qahorova

 Teacher,
 Urgench State University,
 Uzbekistan, Urgench

АННОТАЦИЯ

В статье приводится синтез координационных соединений 2-(диэтиламино)этил-4-аминобензоата (прокаин) с хлоридом меди (II) в разных соотношениях. На основе элементного анализа установлен количественный состав и предложены брутто-формулы синтезированных соединений. Строение полученных соединений установлено на основе ИК-спектроскопии и электронных спектров диффузного отражения. Установлено, что в полученных соединениях медь проявляет координационные числа от 4 до 6, в зависимости от соотношения лиганда.

ABSTRACT

The article presents the synthesis of coordination compounds of 2-(diethylamino)ethyl-4-aminobenzoate (procaine) with copper (II) chloride in different ratios. On the basis of elemental analysis, the quantitative composition was established and the empirical formulas of the synthesized compounds were proposed. The structure of the obtained compounds was established on the basis of IR spectroscopy and diffuse reflectance electronic spectra. It has been established that in the compounds obtained, copper exhibits coordination numbers from 4 to 6, depending on the ratio of the ligand.

Ключевые слова: координация, дентатность, координационное число, частота поглощения, электронные переходы.

Keywords: coordination, dentate, coordination number, absorption frequency, electronic transitions.

Начиная с низших монокарбоновых кислот все карбоновые кислоты обладают комплексообразующими свойствами. Однако в наибольшей степени они проявляются в виде гетерокислот. В молекулах гетерокислот, помимо карбонильной группы, имеются также электронодонорные группы (-NH₂, -OH, -COOH, -SH и др.), которые могут образовывать дополнительные координационные связи с катионами металлов. В большинстве случаев это приведет к образованию хелатов с пяти- и шестичленными кольцами, включающими катионы металлов, кислород гидроксильной группы и донорные атомы (N в случае аминокарбоксилатов). Способность карбонильной группы координировать катионы металлов и образовывать четвертичное кольцо объясняет способность многих карбонильных солей растворяться в органических растворителях [1].

Расшифрована молекулярная и кристаллическая структура п-аминобензойной кислоты и определена ее биологическая активность [2]. Комплексы п-аминобензойной кислоты с переходными металлами и тяжелыми металлами также хорошо изучены в [3,4]. Из редкоземельных элементов был синтезирован моногидрат неодима-три-(п-аминобензойная кислота) (III) и определена его молекулярная и кристаллическая структура [5].

Центральный атом Nd (III) координируется с карбонильным кислородом посредством хелатирования и бидентатного моста. Аминогруппа п-аминобензойной кислоты не координирована с атомом Nd (III).

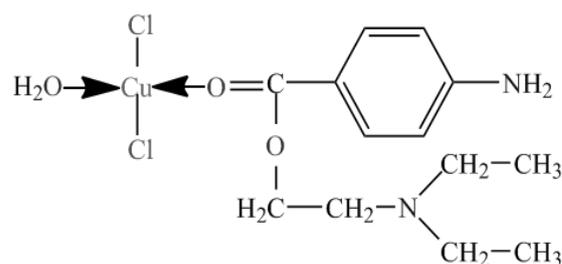
Образование комплексов металлов может усиливать функциональные свойства органических соединений [6, 7] или приводить к появлению новых свойств [8].

Однако особый интерес представляют комплексы металлов, координационный диапазон которых, включает молекулы этаноламина и бензойной кислоты (смешанные комплексы лигандов), поскольку эти соединения могут проявлять синергетические эффекты.

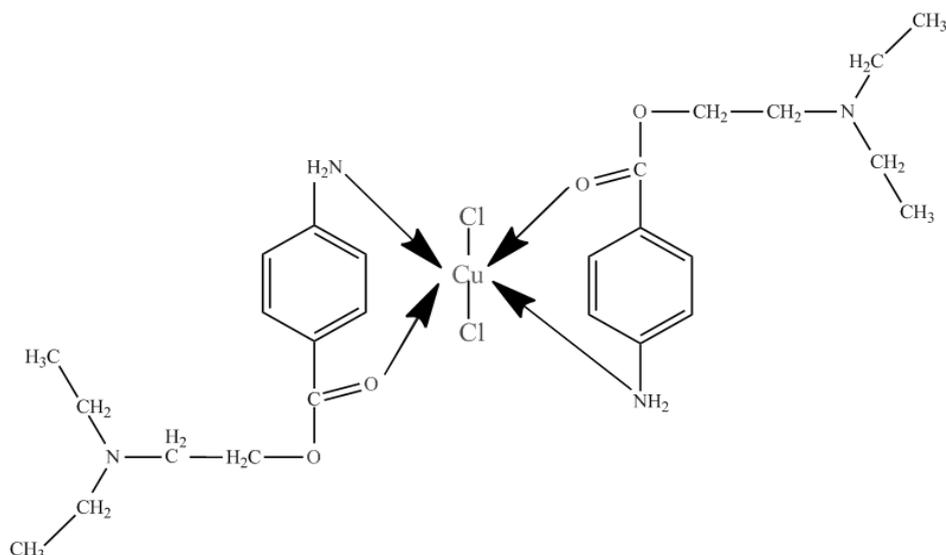
Поэтому нами проведено систематическое изучение синтеза металлокомплексов 2-(диэтиламино)этил-4-аминобензоата (прокаин) с хлоридом меди (II) в разных соотношениях.

CuCl₂ и 2-(диэтиламино)этил-4-аминобензоат реагировали в мольных соотношениях CuCl₂:L=1:1; 1:2; 1:3.

Водные растворы CuCl₂ (0,135 г, 0,001 моль) и прокаина (0,231 г, 0,001 моль) смешивали с помощью магнитной мешалки со скоростью 800 об/мин при температуре 40⁰С в течение 1,5 часов. В результате получился светло-сине-зеленый раствор. Этот раствор оставляли при комнатной температуре на 5 дней до образования кристаллов.

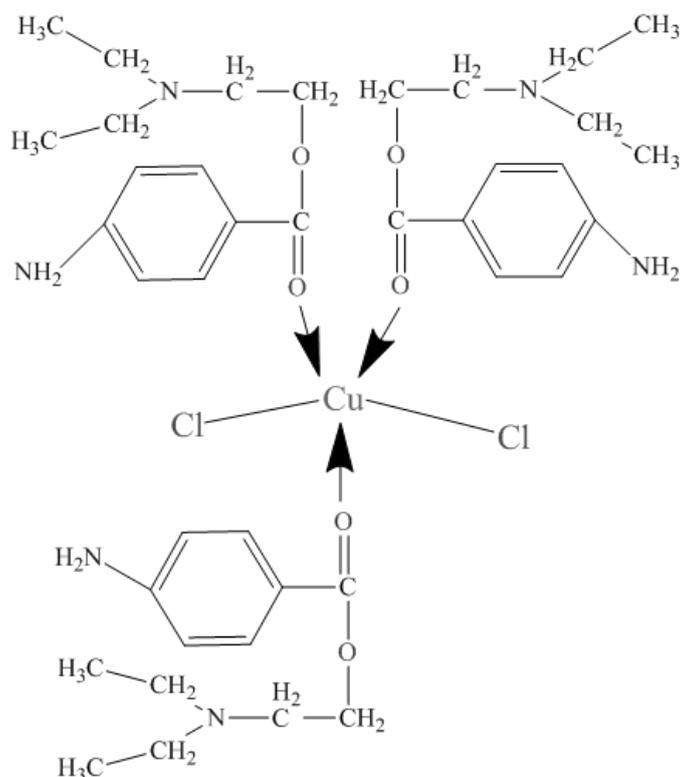


Хлорид меди (II) (0,135 г, 0,001 моль) и новокаин (0,472 г, 0,002 моль) растворяли в 20 мл уксусной кислоты и нагревали при перемешивании до полного растворения осадка (около 45 минут). Раствор фильтровали, выпаривали досуха на роторном испарителе, сухой остаток растворяли в 15 мл ДМФА и снова выпаривали досуха, чтобы полностью удалить избыток уксусной кислоты.



Хлорид меди (II) (0,135 г, 0,001 моль) и новокаин (0,708 г, 0,003 моль) смешивали в 15 мл уксусной кислоты, кипятили при перемешивании до полного растворения осадка (~1,5 часа). Раствор отфильтровывали, выпаривали досуха на ротаторном испарителе, сухой остаток растворяли в 15 мл ДМФА и выпаривали досуха. Последнюю операцию повторяли 3 раза,

пока уксусная кислота не была полностью удалена. Полученный бежевый порошок растворяли в 10 мл ацетонитрила, выпаривали до объема 5 мл и оставляли при комнатной температуре на один день. Кристаллы коричневого цвета осажденного комплекса были отделены декантацией.



Проведён элементный анализ для определения состава полученных соединений (таблица 1). Количество металла в синтезированных соединениях определяли на атомно-абсорбционном спектрометре,

азот определяли методом Дюма, углерод и водород сжиганием в токе кислорода. Количество хлора определяли аргентометрическим способом, осаждая ионы хлора ионами серебра (табл.1).

Таблица 1.

Результаты элементного анализа синтезированных соединений

№	Соединение	Cu		C		N		Cl		H	
		вычислено	найдено								
1	[CuCl ₂ ·C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₂]	17.25	16.89	42.05	41.73	7.547	7.332	19.14	19.09	5.39	5.96
2	[CuCl ₂ ·2C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₂]	10.54	10.36	51.4	51.27	9.225	9.181	11.69	11.18	6.59	6.74
3	[CuCl ₂ ·3C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₂]	7.59	7.47	55.51	55.42	9.964	9.906	8.422	8.318	7.18	7.169

Для установления центров координации и прогнозирования возможных структур синтезированных соединений нами сняты ИК-спектры и проведена интерпретация полученных спектров.

В исходных соединениях полоса поглощения связи Cu-Cl зарегистрирована в области 570 см⁻¹, для 2-(диэтиламино)этил-4-аминобензоата зафиксированы следующие полосы поглощения: δ(CO) 638, δ(CCN), δ(CO) 698, ν(CC), δ(CCC) 849, νк, δ(CCN) 1049, δ(CCN), ν(CO) 1074, ν(NH₂) 1135, ν_{ас}(CO₂⁻) 1574, ν_с(CO₂⁻) 1444, ν(C=O) 1645 см⁻¹.

В ИК-спектрах комплексного соединения, полученного при соотношении исходных веществ CuCl₂:L=1:1, сохраняются полосы поглощения при 510 см⁻¹, что свидетельствует о наличии связи Cu-Cl, полосы поглощения при 1645 см⁻¹ (ν(C=O)) снижаются на 20 см⁻¹ и проявляются при 1625 см⁻¹, что показывает образование координационной связи между атомом кислорода карбонильной группы и центральным ионом. Полосу поглощения при 1170 см⁻¹ можно идентифицировать как колебания связи Cu-OH, что указывает на координацию молекулы воды, об этом свидетельствуют также полосы при 460 см⁻¹, соответствующие маятниковым колебаниям CuO. Таким образом, на основе изучения ИК-спектров синтезированного соединения, можно предположить, что центральный атом в соединении проявляет координационное число равное 4, при этом координация происходит за счет двух атомов хлора, атома кислорода карбонильной группы и атома кислорода воды [10].

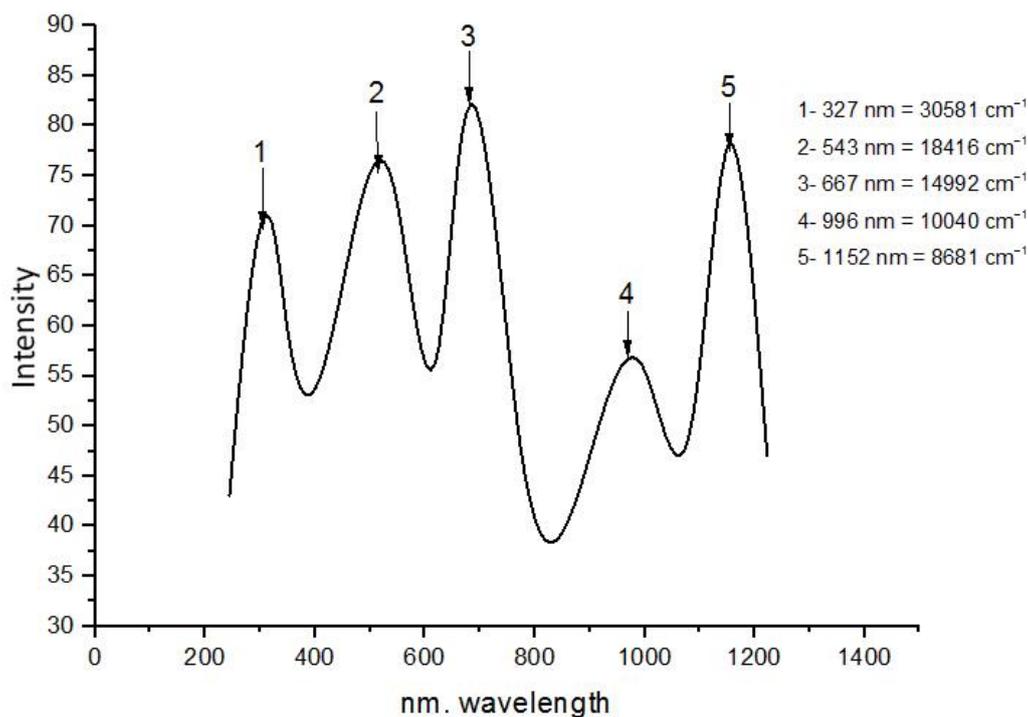
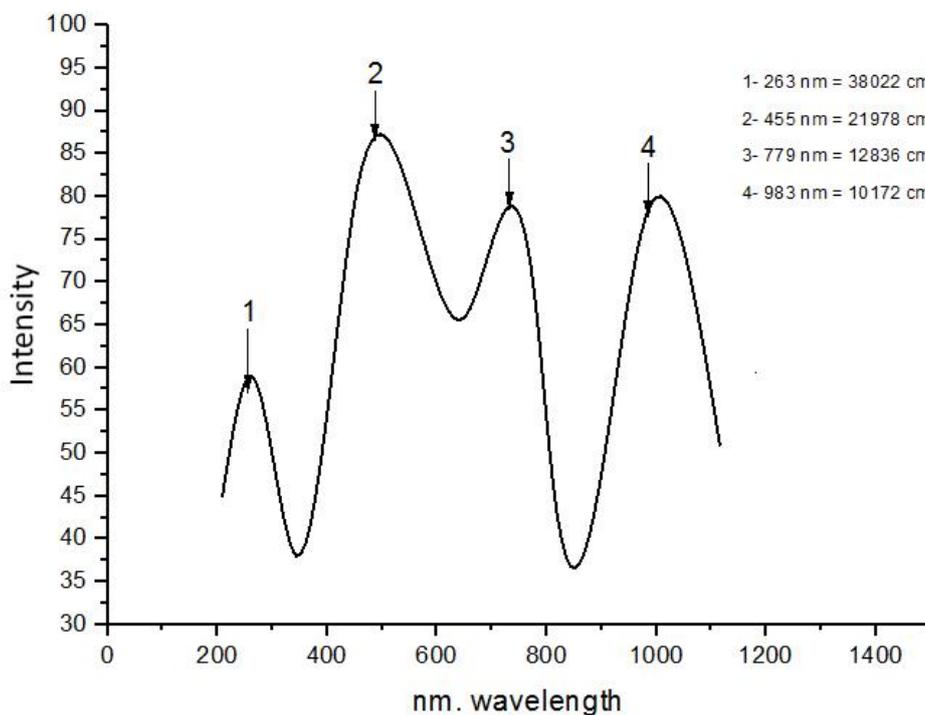
Анализ ИК-спектров соединения, синтезированного при соотношении компонентов CuCl₂:L=1:2 показало, что происходит снижение частот поглощения карбонильной группы и связи CCN на 12 и 37 см⁻¹, что указывает на координацию через атомы

кислорода карбонильной и азота аминогруппы. При этом сохраняются полосы поглощения, соответствующие связи Cu-Cl при 621 см⁻¹. Полосы поглощения, свидетельствующие о координации молекулы воды, отсутствуют, при этом появляются полосы поглощения при 3461 см⁻¹, указывающие на наличие кристаллизационной воды.

ИК-спектры координационного соединения, полученного при CuCl₂:L=1:3, имеют полосу поглощения, принадлежащую связи Cu-Cl при 545 см⁻¹, также наблюдается снижение частоты поглощения карбонильной группы на 18 см⁻¹. При этом сохраняются полосы поглощения при 1049 см⁻¹, соответствующие колебаниям CCNсвязи. Таким образом, можно утверждать, что происходит координация трех молекул прокаина через атом кислорода карбонильной группы, также сохраняются два атома хлора.

Из электронных спектров часто можно без труда получить достоверную информацию о расположении лигандов в комплексах переходных металлов. Тетраэдрические комплексы, обычно, легко отличить от шестикординационных по интенсивности полос.

В октаэдрических комплексах меди (II) наиболее часто наблюдаются электронные переходы в области 15000±5000 см⁻¹, а вследствие эффекта Яна-Теллера происходит искажение октаэдрической конфигурации координационного узла. Именно такие переходы наблюдались в комплексных соединениях, полученных при соотношении реагентов 1:1 и 1:2 (рис. 1-2). При этом комплексное соединение, полученное при соотношении реагентов 1:1 имеет синий цвет, что соответствует соединениям меди с координационным числом равным 4. Следующее соединение имело цвет отличный от синего, ближе зеленовато-синему цвету, что присуще соединениям меди с КЧ 6.

Рисунок 1. ЭСДО соединения [CuCl₂·C₁₃H₂₀N₂O₂]Рисунок 2. ЭСДО соединения [CuCl₂·2C₁₃H₂₀N₂O₂]

Другим важным моментом для предсказания симметрии комплекса с координационным числом центрального атома равного 5 является то, что для комплекса симметрии D_{3h} электронные спектральные полосы при 10500—14600 см⁻¹ наблюдаются с большей интенсивностью поглощения при более низкой энергии. Пятикоординатные комплексы симметрии

S_{4v} обнаруживают полосы электронного спектра в диапазоне 11400-15000 см⁻¹ с большей интенсивностью поглощения полосы более высоких энергий. Во-вторых, схема расщепления ²D-члена системы d⁹. При возмущении кристаллического поля D_{3h} и кристаллического поля S_{4v} можно получить следующее:



Рисунок 3. Расщепление d^9 в зависимости от симметрии соединения

Так, в комплексах Cu(II) системы D_{3h} ожидаются только две полосы, тогда как для комплексов симметрии C_{4v} в их электронных спектрах ожидаются

три полосы. Здесь, в нашем исследовании, пятикоординатные комплексы Cu(II) имеют в своих электронных спектрах две полосы (рис.4).

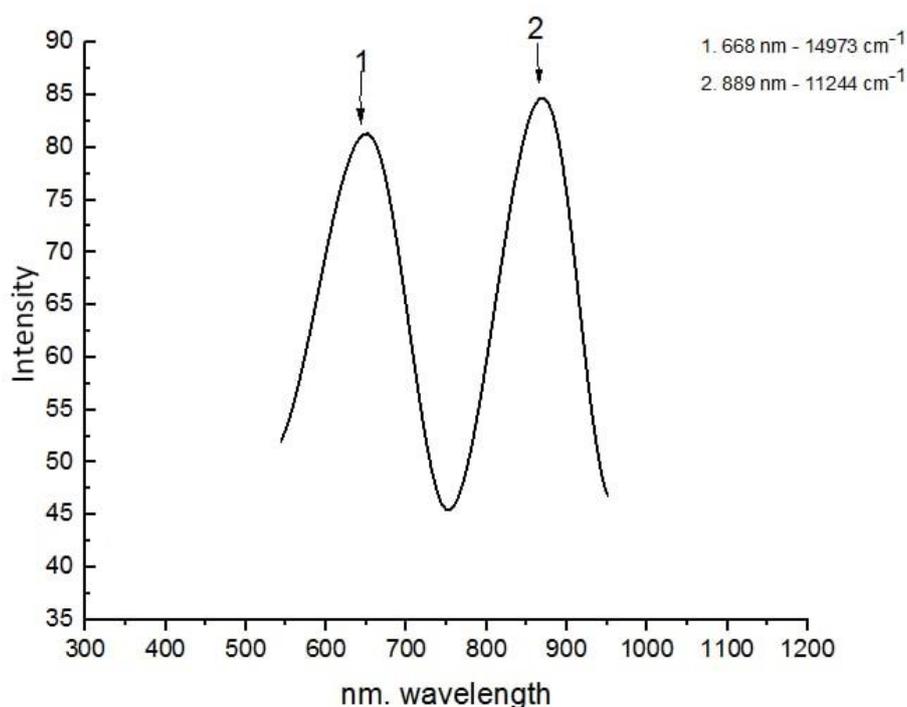


Рисунок 4. ЭСДО соединения $[CuCl_2 \cdot 3C_{13}H_{20}N_2O_2]$

Таким образом, проведен синтез координационных соединений 2-(диэтиламино)этил-4-аминобензоата (прокаин) с хлоридом меди (II) в разных соотношениях. На основе элементного анализа установлен количественный состав и предложены брутто-формулы для синтезированных соединений.

Методами ИК-спектроскопии установлены центры координации лиганда, спектры диффузного отражения показали, что в зависимости от количества взятого лиганда, медь может проявлять в соединениях координационные числа от 4 до 6.

Список литературы:

1. Золотов Ю.А. Концентрирование микроэлементов / Ю.А. Золотов, Н.М.Кузьмин.– М.:Химия,1982.288 с.
2. Rzayeva M.F., Məmmədova A.T., Mövsümov E.M. Para-aminobenzoyturşusunun molekulyar vəkris talquruluşu. // Kimya problemləri.- 2008, № 2, - s.301-305.
3. Хиялов М.С., Амирасланов И.Р., Мамедов Х.С., Мовсумов Э.М. Кристаллическая и молекулярная структура (пара-аминобензоата) Dy(III) // Коорд.Химия.1981,№ 7, №3,с.445-449.

4. Амирасланов И.Р., Мамедов Х.С, Мовсумов Э.М., Кристаллическая и молекулярная структура гидратабис-*p*-аминобензоата серебра(I) // Журнал структурной химии.-1980. - т. 21. - С. 112-116.
5. Хиялов М.С., Амирасланов И.Р., Мамедов Х.С. ,Мовсумов Э.М. Кристаллическая и молекулярная структура *p*-амино-бензоата неодима(III) // Журнал структурной химии.- 1981. - т. 8, №3. - С. 113-119.
6. Paul A., Joby Thomas K., Reeya Johnson S.V. C. Transition Metal Complexes of (z)-4-((1H-indol-3-yl) methylene-amino) benzoic acid: Synthetic, Structural and Antibacterial studies //Chemical Science Review and Letters. – 2015. – Т. 4. – №. 13. – С. 292-298.
7. Devi J., Batra N. Synthesis, characterization and antimicrobial activities of mixed ligand transition metal complexes with isatin monohydrazone Schiff base ligands and heterocyclic nitrogen base //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2015. – Т. 135. – С. 710-719.
8. Ahmad M., Ikram S. Synthesis of terephthalaldehyde and thiosemicarbazide polymeric metal complexes containing Cu (II) and Zn (II): Evaluation of photophysical and antibacterial properties //Optik. – 2016. – Т. 127. – №. 4. – С. 1738-1742.
9. Ashurov J.M., Ibragimov A.B., Ibragimov B.T. Mixed-ligand complexes of Zn (II), Cd (II) and Cu (II) with triethanolamine and *p*-nitrobenzoic acid: Syntheses and crystal structures //Polyhedron. – 2015. – Т. 102. – С. 441-446.
10. Азизов Т.А. и др. Смешанноамидные комплексные соединения некоторых карбоксилатов металлов // Химическая технология. Тез. Докл. Международной конференции по химической технологии. – 2007. – С. 220-221.
11. Кадирова Ш.А. и др. Координационные соединения формиата кобальта (II) с ацетатами аммония и кальция // Актуальные вопросы современной науки и образования. – 2020. – С. 11.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

МЕХАНИЗМ ПОВЫШЕНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА
В ПРОЦЕССЕ АЛЛЕНЛИЗАЦИИ МОФОЛИНА ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОМ*Жумаев Жаббор Хамрокулович**ассистент кафедры химия
Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: jabbor.jumayev@mail.ru**Ахмедов Вохид Низомович**доц. кафедры химии
Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара*MECHANISM OF INCREASING THE ACTIVITY OF THE CATALYST IN THE PROCESS
OF ALLENLIZATION OF MOFOLIN WITH VINYLACETYLENE*Jabbor Jumaev**Assistant of the Department of Chemistry,
Bukhara Engineering Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Bukhara**Vohid Ahmedov**Associate professor, department of chemistry,
Bukhara engineering and technology institute,
Republic of Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

В статье описывается механизм действия катализатора CsF в щелочной среде на количества выхода ненасыщенных производных морфолина в присутствии винилацетилена. Предыдущие исследования описывали поиск активного катализатора, для реакции получения производных морфолина.

ABSTRACT

The article describes the mechanism of action of the CsF catalyst in an alkaline medium on the yield of unsaturated morpholine derivatives in the presence of vinylacetylene. Previous studies have described the search for an active catalyst for the morpholine derivatization reaction.

Ключевые слова: морфолин, винилацетилен, механизм реакции, N-морфолинбутадие-2,3, CsF, катализатор, ДМСО, гидроксид калия.

Keywords: morpholine, vinylacetylene, reaction mechanism, N-morpholine-2,3-butadiene, CsF, catalyst, DMSO, potassium hydroxide.

Введение

Ненасыщенные производные морфолина обладают разнообразными свойствами, что позволяет их широко применять в разных областях. В настоящее время для получения этих соединений применяют высокую температуру и высокое давление. В наших предыдущих исследованиях изучалось влияние различных физико-химических факторов на образование производных [1] морфолина и других [2-7] соединений полученных в результате их взаимодействия с винилацетиленом. В литературе описываются мнения Б.А. Трофимова и его учеников В. Реппе,

Р. Хэнфорда о механизмах образования N-диеновых соединений в реакциях аминов в присутствии винилацетиленовых соединений. В нашем предыдущем исследовании мы рассмотрели количественного влияние катализатора на синтез [1] N-морфолинбутадие-2,3. Теперь мы опишем механизм этих реакций в присутствии катализатора.

Цель исследования:

Исследование влияние катализатора и механизм его действия при синтезе N-морфолинбутадие-2,3. Изучение, влияния катализатора CsF, в щелочной среде на количественный выход синтезированного

продукта, по сравнению продукта полученного в результате использования в такой же реакции другого катализатора.

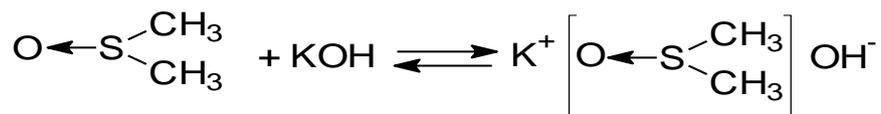
Материалы и методы исследований

Основываясь на литературных данных и на результатах схожих экспериментов по В. Реппе, механизм образования N-диеновых соединений гомогенным образом в высокоосновной системе KOH-DMCO можно предположить следующим образом. DMCO образуя систему KOH-DMCO с гидроксидом калия, дополнительно усиливает основные свойства KOH. Это дополнительно ускоряет

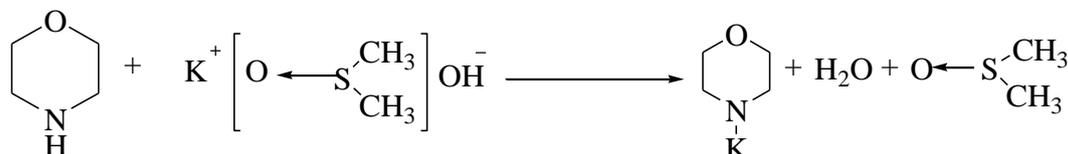
диссоциацию калиевой соли морфолина - промежуточного продукта и усиливая при этом его нуклеофильное связывание с винилацетиленом. В начале сравнения объясним механизм нашего предыдущего исследования [1].

1) Механизм образования N-морфолинбутадиена-2,3 при гомогенизации морфолина в присутствии винилацетилена следующий.

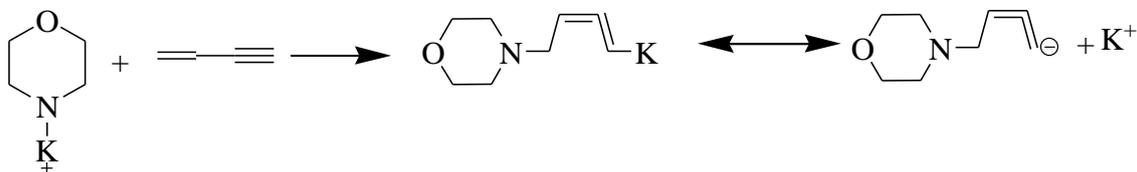
Первоначально DMCO образует высокоосновную систему с гидроксидом калия, что способствует диссоциации гидроксида калия на ионы:



Затем система взаимодействует с молекулой морфолина с образованием калиевой соли, показанной на этой диаграмме:



Затем калиевая соль морфолина связывается с винилацетиленовым нуклеофилом, и образуется анион N-морфолина бутадиена-2,3:



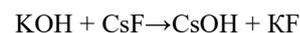
Образующийся в процессе анион взаимодействует с молекулой морфолина с образованием продукта N-морфолин-бутадиена-2,3 и аниона морфолина.

Это, в свою очередь, продлевает процесс, подвергая его воздействию винилацетилена.

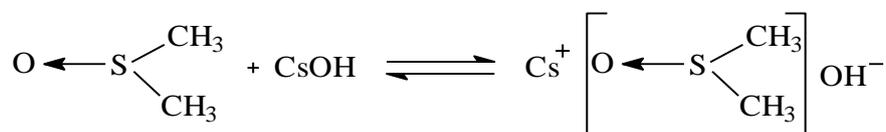


2) В наших новых исследованиях при использовании тех же реагентов как и в предыдущих исследованиях, применили катализатор (1,52 г CsF и 21,43 г KOH).

Механизм действия катализатора следующий. Первоначально гидроксид калия реагирует с фторидом цезия.



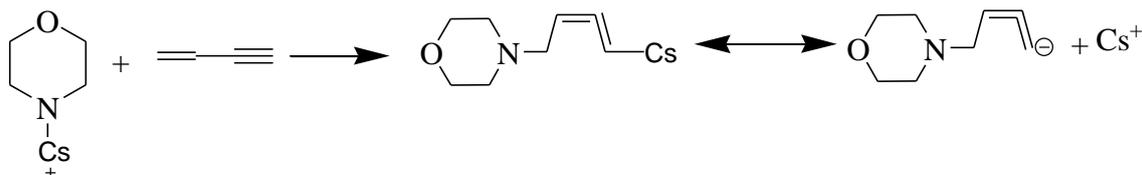
Образовавшийся гидроксид цезия образует с гидроксидом DMCO высокоосновную систему, которая увеличивает диссоциации гидроксида цезия на ионы:



затем система взаимодействует с молекулой морфолина с образованием соли цезия, показанной на следующей схеме:

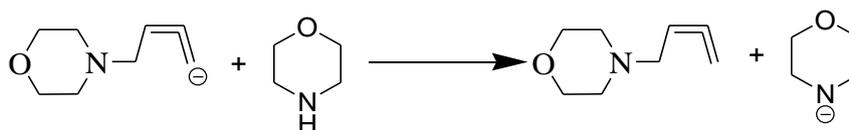


Затем, цезиевая соль морфолина связывается с винилацетиленовым нуклеофилом образуя анион N-морфолинабутадиен-2,3:



Который анион N-морфолинабутадиен-2,3 взаимодействует с молекулой морфолина с образованием аниона N-морфолин-бутадиен-2,3 продукта.

Это, в свою очередь, продлевает процесс, подвергая его воздействию винилацетилена.



В данном случае используя в качестве иона металл сезий в катализаторе, который применяли в ре-

акции для образования производных морфолина положительно сказалось на нее увеличив при этом выход продукта.

Таблица 1.

Влияние природы катализатора на выход N-морфолинбутадиен-2,3
(продолжительность реакции 4 часа, температура 70-75°C)

№	Катализатор	Выход продукта, %
1	КОН	25,0
2	КОН+CsF	29,6

Выводы

В заключение можно сказать, что в этой статье мы описали механизм реакции как и в нашем первоначальном исследовании, так и в нашем текущем исследовании. Но к катализатору мы добавили CsF, что значительно увеличило выход продукта реакции.

Наших исследование механизма данной реакции показывают на основе синергизма двух или более оснований ион металла Cs образует делокализованный заряженный комплексный катион, что резко повышает активность аниона. Вследствие чего увеличиваются выход N-морфолинбутадиен-2,3.

Список литературы:

1. Жумаев Ж.Х., Ахмедов В., Шарипова Н.У. Влияние природы и количества катализатора при синтезе морфолиновых ненасыщенных продуктов при участии винилацетилена // Москва. – 2021. – С. 58-61.
2. Рахматов М.С. Влияние катализатора, температуры и растворителя на синтез и выход продукта реакции с виниловым эфиром салициловой кислоты в присутствии винилацетилена // Universum: химия и биология. – 2020. – №. 11-2 (77). – С. 16-20.
3. Жумаев Ж.Х., Шарипова Н.У., Рамазанов Б.Г. Электронная структура и квантово-химические расчёты ненасыщенных производных морфолина // Universum: химия и биология. – 2020. – №. 7. – С. 60-63.
4. Жумаев Ж.Х., Шарипова Н.У. Влияние растворителей на процесс взаимодействия морфолина с винилацетиленом // Universum: химия и биология. – 2020. – №. 11-2 (77). – С. 4-7.

5. Жумаев Ж.Х., Шарипова Н.У. Структурно-механические характеристики композиций на основе электрохимического модифицированного крахмала и полимеров //Главный редактор. – 2019. – С. 74.
6. Атоев Э.Х. Гетероциклические оксиазосоединения как аналитические реагенты. “Universum”: Химия-биология. Москва. 2021, Вып 3 (81) Часть 2. стр. 4-6.
7. Атоев Э.Х. Строение и свойства внутрикомплексных соединений 8-меркаптохинолина (тиооксина) и его производных. “Universum”: Химия-биология. Москва. 2020, Вып 10 (76_2) стр. 29-32.

PAPERS IN ENGLISH

CHEMISTRY SCIENCES

BIOORGANIC CHEMISTRY

EMODIN, AN ANTHRAQUINONE DERIVATIVE FROM *Rumex pamiricus* Rech. f*Gulchehra Shermatova**Junior Researcher,**Laboratory of the Chemistry of Terpenoids and Phenolic compounds.**Institute of the Chemistry of Plant Substances, named after acad. S.Y. Yunusov**Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,**Uzbekistan, Tashkent**E-mail: gdshermatova@gmail.com*ЭМОДИН, ПРОИЗВОДНОЕ АНТРАХИНОНА ОТ *Rumex pamiricus* Rech. f*Гульчехра Шерматова Джуманазаровна**мл. науч. сотр. лаборатории химии терпеноидов и фенольных соединений,**Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусов,**Академии наук Республики Узбекистан,**Республика Узбекистан, г. Ташкент**E-mail: gdshermatova@gmail.com*

ABSTRACT

In this article, we are going to report the results of study the root part of the plant *Rumex pamiricus* Rech. f., which belongs to the family of Polygonaceae, growing in Uzbekistan, a new rich source of unique anthraquinone emodin (1,3,8-trihydroxy-6-methyl-9,10-anthraquinone) isolated from the chloroform fraction, as well as the beneficial properties of emodin.

АННОТАЦИЯ

В этой статье мы сообщим о результатах изучения корневой части растения *Rumex pamiricus* Rech. f., принадлежащая к семейству Polygonaceae, произрастающая в Узбекистане, новый богатый источник уникального антрахинона эмодина (1,3,8-тригидрокси-6-метил-9,10-антрахинона) выделенной из хлороформной фракции, а также о полезных свойствах эмодина.

Keywords: Polygonaceae, *Rumex pamiricus*, emodin, anthraquinone derivative, coronavirus (SARS-CoV).

Ключевые слова: Polygonaceae, *Rumex pamiricus*, эмодин, производное антрахинона, коронавирус (SARS-CoV).

1. INTRODUCTION

The interest of natural drugs as adjunctive therapy for acute and chronic diseases has grown significantly in the recent years. Herbal remedies play an important role in modern medicine and it appears feasible that the compounds from herbs can be helpful in prevention or treatment of different diseases [1]. The name *Rumex* derived from the Latin word for dart, alluding to the shape of the leaves. It is the largest genus of family *Polygonaceae* [2]. This genus includes more than 250 species distributed worldwide. 16 species grow in Uzbekistan [3,4]. Since ancient times *Rumex L.* (dock, sorrel) species have been well known for their use in

traditional medicine, due to therapeutic efficacy and various biological activities [5]. The herb *Rumex pamiricus* belongs to the family of *Polygonaceae*, which is widespread in Central Asia (Pamir-Alay, Tian Shan, Dzungarian Alatau), Kashgaria. One of the most common types of *Rumex* in Uzbekistan (Samarkand and Kashkadarya regions). It grows along wet mountain meadows, along the banks of mountain rivers and lakes. Perennial herbaceous plant reaching 60–100 cm in height (**Figure -1**) [6]. Since ancient times, concoction or tea from various parts of this herb has been used in folk medicine to treat diarrhea, dysentery, stercoral ulcer, as appetizer, analeptic medicine for liver, heart, as antihaemorrhagic, to treat

hepatitis, fever and other diseases [7,8]. The anthraquinone emodin, identified in 17 plant families distributed worldwide, has numerous biological activities [9].



Figure 1. *Rumex pamiricus* Rech. f.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Plant material

The roots of *Rumex Pamiricus* were collected from Botanic Garden, Tashkent, Uzbekistan, on August 2020.

2.2 Extraction

The roots of the herb *Rumex Pamiricus* were collected in August and dried at room temperature, in shade. The pounded herb roots were first subjected to extraction in chloroform, then three times in 70% acetone hydrous solution. The acetone extract was distilled under vacuum, the remaining water solution was subjected to extraction with ethyl acetate. Ethyl acetate extracts were collected and were dehydrated by adding anhydrous salt Na₂SO₄. The dehydrated extract was filtered, its concentration increased under vacuum, the total phenols

were precipitated by adding pure hexane to the condensed extract. The created precipitate was washed, and filtered and the extracted total phenols of chloroform and ethyl acetate fractions constituted 3.4% of the herb dry weight.

3. RESULTS

The roots are the best organs for the accumulation of anthraquinones. Continuous studies on the chemical composition of *Rumex pamiricus* led to the isolation of anthraquinone emodin, from the plant root extract using column chromatography on KSK silica gel, eluted with a mixture of extraction benzene – ethyl acetate: (50:1, 40:1, 30:1, 20:1, 10:1 and 5:1). The structure of emodin (1,3,8-trihydroxy-6-methyl-9,10-anthraquinone) was established on the basis of the analysis of the data of MS (Figure -2), ¹H, and ¹³C NMR spectra, and of the DEPT, HSQC and HMBC experiments.

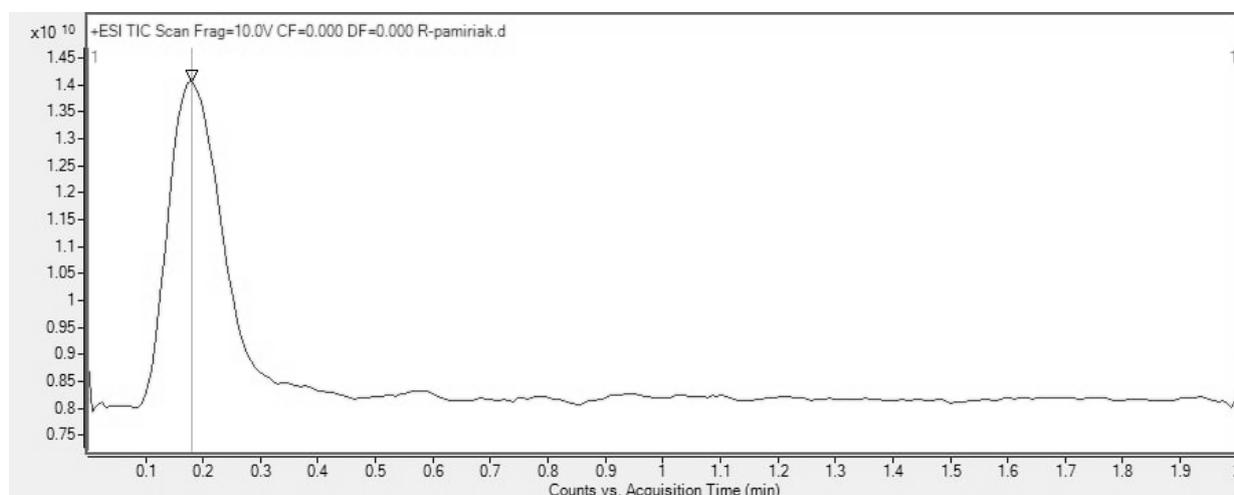


Figure 2. Mass spectrum of emodin

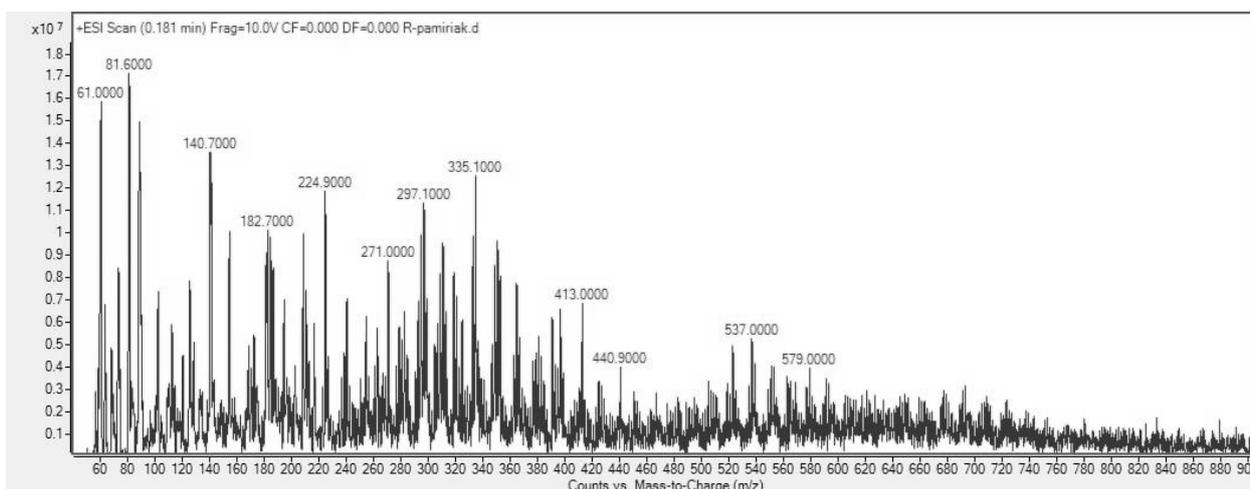


Figure 3. Thin Layer Chromatography (TLC) of emodin

4. CONCLUSION

In this article, we are going to report the results of study the root part of the plant *Rumex pamiricus* Rech. f., which belongs to the family of Polygonaceae, growing in Uzbekistan, a new rich source of unique anthraquinone emodin isolated from the chloroform fraction, as well as the beneficial properties of emodin. Emodin (1,3,8-trihydroxy-6-methyl-9,10-anthraquinone) were separated from *Rumex pamiricus* plant for the first time (Figure -4). and the study of the root part of this plant continues.

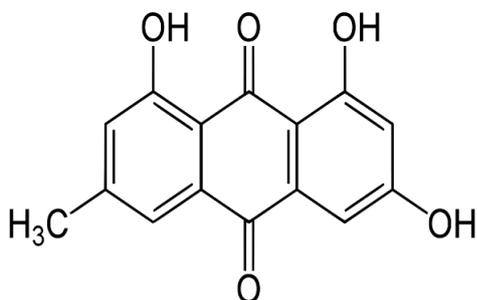


Figure 4. Chemical structure of emodin
(1,3,8-trihydroxy-6-methyl-9,10-anthraquinone)

Emodin an anthraquinone derivative, is an anti-SARS-CoV compound [10]. Severe acute respiratory syndrome (SARS) is an emerging infectious disease caused by a novel coronavirus (SARS-CoV) and that results in progressive respiratory failure and death in close to 10% of infected individuals. Emodin blocks the SARS coronavirus spike protein and angiotensin-converting enzyme 2 (ACE2) interaction[11].

A joint research group from KAIST (The Korea Advanced Institute of Science and Technology) have identified repurposed drugs for COVID-19 treatment through virtual screening and cell-based assays. Researchers screened 6,218 drugs from a collection of FDA-approved drugs or those under clinical trial and identified 38 potential repurposed drugs for COVID-19 with this strategy. Among them, seven compounds inhibited SARS-CoV-2 replication in Vero cells. Three of these drugs, emodin, omipalisib, and tipifarnib, showed anti-SARS-CoV-2 activity in human lung cells, Calu-3 [12].

To date, articles have been published about it by scientists around the world. The scientists of our institute are currently conducting additional research and screening work on this compound.

References:

1. Shermatova G.D., Zhang Y.J., Davranov K. "Antibacterial and Antifungal Activities of *Rumex Confertus* Willd". International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology (IJRASET). Volume 9, Issue XII, Dec 2021. <https://doi.org/10.22214/ijraset.2021.39666>. p.1855-1856.
2. Saleh N.A., El-Hadidi M.N., & Arafa R.F. "Flavonoids and anthraquinones of some Egyptian *Rumex* species (Polygonaceae)". Biochemical Systematics and Ecology. 1993, 21(2), p. 301-303, DOI:10.1016/0305-1978(93)90049-W.
3. Shermatova G.D., Shamuratov B.A. "Flavonoids of *Rumex pamiricus*". Bulletin of National University of Uzbekistan. 2013, № 4/2, p. 232-233.
4. Rao, K.N. V., Ch, S., & Banji, D. "A study on the nutraceuticals from the genus *Rumex*". Hygeia. J.D.Med. 2011, vol.3 (1), p.76- 88.
5. Babulka P. The *Rumex*, from ethobotany to modern phytotherapy (*Rumex* spp.), [Les rumex, de l'ethnobotanique á la phytothérapie moderne (*Rumex* spp.)], Phytothérapie. 2004, 5, p.153-156 (in French).
6. Введенский А.И., Коровин Е.П. Флора Узбекистана. Издательство Академии Наук УзССР. Ташкент. 1953. Т. 2. С. 102-113.
7. Холматов Х.Х., Ҳабибов З.Х., Олимхўжаева Н.З. "Ўзбекистоннинг шифобахш ўсимликлари". Тошкент. "Ибн Сино". 1991й. 93-94 с.

8. Markham K.R., et al. *Tetrahedron*.1976, 32, 2607.
9. Ido Izhaki. "Emodin - A secondary metabolite with multiple ecological functions in higher plants". *New Phytologist*. 2002. 155(2):205 - 217. DOI:10.1046/j.1469-8137.2002.00459.x.
10. Sharma Rahul, Ashu Bhan Tikku, Anirudha Giri. "Pharmacological Properties of Emodin – Anthraquinone Derivatives". *Indian Journal of Natural Products and Resources*. 3(1), 2017. p. 97-107.
11. Tin-Yun Hoa, Shih-Lu Wu, Jaw-Chyun Chenc, Chia-Cheng Li, Chien-Yun Hsiang. "Emodin blocks the SARS coronavirus spike protein and angiotensin-converting enzyme 2 (ACE2) interaction". *Elsevier*. doi:10.1016/j.antiviral.2006.04.014, p, 92.
12. Woo Dae Jang, Sangeun Jeon, Seungtaek Kim, Sang Yup Lee. "Drugs repurposed for COVID-19 by virtual screening of 6,218 drugs and cell-based assay". *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2021; 118 (30): e2024302118 DOI: 10.1073/pnas.2024302118

INORGANIC CHEMISTRY

MIXED LIGAND COORDINATION COMPOUNDS OF PALMITATE,
OLEATE WITH CALCIUM ACETAMIDE CARBAMIDE AND THIOCARBAMIDE**Ibadullaeva Tursunay***Doctoral student
Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Mavluda Ibragimova***s.r., PhD
Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent
E-mail: mavluda@gmail.com***Taxir Azizov***Chief scientific researcher,
Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*СМЕШАННОЛИГАНДНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПАЛЬМИТАТА,
ОЛЕАТА КАЛЬЦИЯ С АЦЕТАМИДОМ, КАРБАМИДОМ, И ТИОКАРБАМИДОМ**Ибадуллаева Турсунай Абдуллаевна***докторант (PhD),
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Ибрагимова Мавлуда Рузметовна***ст. науч. сотр. PhD
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: mavluda@gmail.com***Азизов Тохир Азизович***гл. науч. сотр.,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

ABSTRACT

Based on the data of IR spectroscopy, it was established that the molecules of formamide, acetamide, carbamide and thiocarbamide anions of fatty acids are coordinated through the oxygen atom. The thiocarbamide molecules are coordinated, respectively, through the sulfur atom of the thioamide group and the nitrogen heteroatom of the pyridine ring. Palmitate, oleate, stearate anions, depending on the composition of the geometric configuration of the coordination sites, exhibit mono- and bidentate-cyclic coordination. In the IR absorption spectrum of a free urea molecule, along with other frequencies, two bands are observed, which confirm the presence of a coordination bond between the central ion and oxygen atoms of the urea molecule.

АННОТАЦИЯ

На основании данных ИК-спектроскопии установлено, что молекулы формамида, ацетамида, карбамида и тиокарбамида и анионов жирных кислот координированы через атом кислорода. Молекулы тиокарбамида и ни-

котинамида координированы соответственно через атом серы тиаомидной группы и гетероатом азота пиридинового кольца. Пальмитатные, олеатные, стеаратные анионы в зависимости от состава геометрической конфигурации координационных центров проявляют моно- и бидентатно-циклическую координацию. В ИК-спектре поглощения свободной молекулы мочевины наряду с другими частотами наблюдаются две полосы, подтверждающие наличие координационной связи между центральным ионом и атомами кислорода молекулы мочевины.

Keywords: mixed complex compounds, coordination, central atom, synthesis, methods of coordination, thermal behavior, individuality.

Ключевые слова: смешанные комплексные соединения, координация, центральный атом, синтез, методы координации, термическое поведение, индивидуальность.

Introduction. Actual task of modern chemistry is the search new environmentally clean methods for the synthesis of chemical compounds and based on them materials. One of these methods is mechanochemical. Besides the fact that mechanochemical activation in the absence of solvents is at the synthesis stage, the generated mechanical energy leads to the breaking of bonds and the formation of certain intermediate products, which cannot be formed in the presence of a solution, therefore, often as a result of mechanochemical reactions, new compounds are formed, which cannot be obtained under the conditions of use of solvents [6, p. 35].

Substances containing donor atoms, for example, amides of aliphatic, carboxylic, pyridinecarboxylic acids, in particular acetamide and nicotinic acid contribute to the formation of coordination compounds with metal ions. Anions of Organic and Inorganic Acids (acetic, benzoic, stearic, oleic, palmitic, nicotine, nitrogen, etc.) depending on the synthesis conditions, the nature of metals and the composition of complexes exhibit diverse methods of coordination [9, p. 142; 11, p. 2963]. Numerous studies on the coordination compounds of p, d, and f metals with acid amides are devoted to complexes with homogeneous ligands [7 p. 820; 10 p. 535]. There are no data in the literature of monotype ligand coordination compounds of zinc nitrate with acetamide and nicotinic acid [8, p.181]. The reasons for the competitive coordination of ligands, acid anions, and water molecules around the central atom are not shown [3, p. 765; 5, p. 680]. To solve these problems as complexing agents we have chosen

zinc nitrate since by the change in the nature of organic ligands it is convenient to judge their ability to complexation. In connection with the above, the purpose of this work were the synthesis of monotype ligand complex compounds of zinc nitrate with acetamide and nicotinic acid and the establishment of the composition, personality methods for coordinating organic ligands and studying the thermal behavior of new compounds [4, p. 430; 14, p. 1950].

Methods and materials. For the synthesis of coordination compounds, we chose the most efficient mechanochemical method, since it does not require scarce organic solvents. The synthesis procedure was carried out according to [11,12].

A complex compound of composition $\text{Ca}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mol) thiocarbamide in a ball mill 100 ml, at room temperature for 30 minutes. The product yield is 89.7%. A mixed-ligand complex compound of the composition $\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was synthesized by intensive stirring of 0.6120 g (0.001 mol) of calcium oleate hemihydrate with 0.0591 g (0.001 mol) of acetamide and 0.0601 g (0.001 mol) urea in a ball mill 100 ml, at room temperature for 30 minutes. The yield of the final product is 96.3%. Thermal analysis was carried out on a derivatograph of the Paulik-Paulik-Erdey system at a rate of 10 deg/min and a weight of 0.1 g. A platinum crucible 7 mm in diameter without a lid served as a holder. Al_2O_3 was used as a reference [13].

Results and discussion

Table 1.

Results of elemental analysis of mixed ligand palmitate, calcium oleate coordination compounds

Compound	Ca, %		S, %		N, %		C, %		H, %	
	Find.	Calc.								
$\text{Ca}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,63	5,55	4,28	4,44	5,89	5,82	58,42	58,22	10,31	10,47
$\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,37	5,42	-	-	5,54	5,68	63,42	63,29	10,38	10,49

Table 2.

Interplanar distances and relative intensities of lines of free molecules of acetamide, thiocarbamide, carbamide, their complexes with palmitate and calcium oleate

Compound	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
CH ₃ CONH ₂	20,21	6	4,51	4	2,84	83	2,05	1	1,581	6
	18,05	8	4,26	2	2,67	11	2,03	1	1,490	1
	16,60	10	4,03	1	2,56	3	1,984	1	1,427	10
	14,69	9	3,95	1	2,52	2	1,942	5	1,390	1
	12,24	3	3,85	1	2,49	2	1,887	1	1,311	1
	11,42	2	3,70	1	2,36	1	1,849	1	1,259	4
	6,13	5	3,62	1	2,30	7	1,805	3	1,246	1
	5,58	100	3,55	3	2,26	2	1,753	45		
	5,26	8	3,49	13	2,22	3	1,707	2		
	5,01	6	3,25	13	2,15	49	1,611	1		
CS(NH ₂) ₂	4,78	5	3,14	4	2,10	1	1,591	2		
	4,76	1	3,00	37	2,27	5	1,835	8	1,602	8
	4,44	6	2,88	13	2,17	2	1,799	15	1,546	6
	4,30	100	2,78	14	2,12	8	1,773	8	1,486	3
	4,13	17	2,69	9	2,07	3	1,745	11	1,411	2
	3,70	54	2,48	8	2,00	2	1,725	6	1,357	3
	3,39	59	2,42	33	1,894	2	1,665	2	1,316	
	3,06	52	2,35	15	1,884	4	1,623	5		
	CO(NH ₂) ₂	17,21	2	4,37	2	3,02	12	2,20	4	1,770
16,08		3	3,98	100	2,80	27	2,15	2	1,736	1
15,29		3	3,56	10	2,49	42	2,01	1	1,660	5
13,86		2	3,25	2	2,46	5	1,980	18	1,557	1
12,59		1	3,14	3	2,33	1	1,827	6		
Ca(C ₁₅ H ₃₁ COO) ₂ ·CH ₃ CONH ₂ ·CS(NH ₂) ₂ ·2H ₂ O	11,72	5	5,04	15	2,97	20	2,33	3	1,780	4
	11,02	8	4,67	10	2,93	12	2,30	9	1,766	3
	10,39	9	4,54	6	2,90	7	2,25	28	1,741	4
	10,34	9	4,43	6	2,86	3	2,23	4	1,718	3
	9,75	54	4,32	6	2,83	5	2,20	6	1,711	4
	9,71	88	4,12	7	2,79	54	2,15	6	1,681	6
	8,61	10	3,93	7	2,75	20	2,13	9	1,665	6
	8,41	6	3,86	9	2,72	3	2,09	30	1,643	4
	8,02	15	3,78	69	2,65	15	2,03	4	1,606	2
	7,65	26	3,75	54	2,57	16	2,00	10	1,581	2
	6,79	25	3,69	52	2,55	4	1,977	4	1,575	2
	6,56	51	3,55	40	2,52	2	1,954	4	1,556	2
	6,20	4	3,44	9	2,49	9	1,936	5	1,547	3
	5,90	4	3,31	100	2,46	3	1,918	4	1,528	2
	5,70	4	3,18	6	2,43	2	1,884	6		
	5,52	4	3,14	6	2,42	2	1,833	4		
5,35	6	3,05	36	2,37	4	1,793	7			
Ca(C ₁₇ H ₃₃ COO) ₂ ·CH ₃ CONH ₂ ·CO(NH ₂) ₂ ·H ₂ O	15,73	100	4,81	27	2,88	13	2,09	18	1,567	17
	14,89	21	4,59	29	2,84	21	2,08	14	1,561	16
	13,77	20	4,56	67	2,70	10	2,05	17	1,537	12
	13,35	21	4,43	58	2,64	23	2,02	22	1,520	14
	12,59	21	4,34	44	2,56	21	2,00	21	1,412	14
	11,72	21	4,27	42	2,52	15	1,918	21	1,449	13
	10,55	21	4,13	58	2,47	17	1,881	17	1,442	12
	9,34	50	4,07	42	2,44	18	1,871	21	1,435	13
	7,79	21	3,99	38	2,41	25	1,854	17	1,427	11
	7,16	21	3,88	40	2,38	25	1,835	17	1,408	17
	6,79	17	3,61	32	2,36	26	1,779	22	1,398	10
	6,31	21	3,51	21	2,32	25	1,754	21	1,382	12
	5,98	25	3,41	71	2,29	13	1,693	22	1,375	10
	5,77	21	3,33	25	2,27	13	1,621	21	1,361	8
	5,55	21	3,28	33	2,22	13	1,665	18	1,350	12
	5,20	25	3,07	21	2,18	23	1,604	23	1,344	13
	5,01	33	2,92	25	2,13	19	1,586	23		

The heating curve of the compound $\text{Ca}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is characterized by seven endothermic effects at 130, 212, 269, 328, 362, 404, 760 °C and five exothermic effects at 305, 343, 450, 510, 587 °C. The nature of these thermal effects is related to the stepwise decomposition of the complex. In temperature ranges 80-132, 132-240, 240-300, 300-320, 320-335, 335-350, 350-380, 380-430, 430-480, 480-570, 570-650, 650-790°C the weight loss is 2.20; 5.39; 8.70; 1.74; 0.43; 1.74; 2.00; 6.96; 26.09; 30.36; 0.51; 3.04%. The total weight loss in the range of 80-790°C according to the TG curve is 93.16%. Fourteen endothermic effects were found on the heating curve of $\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at 70, 120, 158, 177, 200, 214, 360, 374, 382, 415, 422, 570, 600 740°C and eleven exothermic effects at 233,

263, 333, 350, 495, 662, 683, 710, 780, 795, 843°C. The first endoeffect corresponds to the removal of one water molecule. The appearance of subsequent thermal effects is due to the decomposition and combustion of the thermolysis products of the complex. In temperature ranges 60-110, 110-130, 130-165, 165-185, 185-208, 208-220, 220-250, 250-290, 290-340, 340-355, 355-365, 365-378, 378-390, 390-418, 418-440, 440-560, 560-580, 580-640, 640-670, 670-700, 700-730, 730-760, 760-790, 790-820 -860°C weight loss, respectively, is 0; 2.20; 3.42; 2.74; 2.73; 2.73; 4.11; 2.33; 4.38; 4.79; 2.05; 2.05; 1.37; 2.05; 1.37; 2.05; 2.74; 4.79; 38.36; 4.11; 0.68; 2.74; 2.74; 2.05; 1.64; 0.10; 0.00%. The total weight loss in the temperature range of 60-860°C according to the thermogravimetry curve is 96.90%.

Table 3.

Results of thermogravimetric analysis

Compounds	Temperature range of effect, °C	Peak effect, °C	Weight loss, %	Total weight loss, %	Nature effects	The resulting compound
$\text{Ca}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	80-132	130	2,20	2,20	Endothermic	$\text{Ca}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2$
	132-240	212	5,39	7,59	Endothermic	Thermolysis product
	240-300	269	8,70	16,29	Endothermic	Thermolysis product
	300-320	305	1,74	18,03	Exothermic	Thermolysis product
	320-335	328	0,43	18,46	Endothermic	Thermolysis product
	335-350	343	1,74	20,20	Exothermic	Thermolysis product
	350-380	362	2,00	22,20	Endothermic	Thermolysis product
	380-430	404	6,96	29,16	Endothermic	Thermolysis product
	430-480	450	26,09	58,25	Exothermic	Thermolysis product
	480-570	510	30,36	88,61	Exothermic	Thermolysis product
	570-650	587	0,51	89,12	Exothermic	Thermolysis product
650-790	760	3,04	93,16	Endothermic	Thermolysis product	
$\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	60-110	70	0	0	Endothermic	$\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$
	110-130	120	2.20	2.20	Endothermic	Thermolysis product
	130-165	158	3.42	5.62	Endothermic	Thermolysis product
	165-185	177	2.74	8.36	Endothermic	Thermolysis product
	185-208	200	2.73	11.09	Endothermic	Thermolysis product
	208-220	214	2.73	13.82	Endothermic	Thermolysis product
	220-250	233	4.11	17.93	Exothermic	Thermolysis product
	250-290	263	2.33	20.26	Exothermic	Thermolysis product
	290-340	333	4.38	24.64	Exothermic	Thermolysis product
	340-355	350	4.79	29.43	Exothermic	Thermolysis product
	355-365	360	2.05	31.48	Endothermic	Thermolysis product
	365-378	374	2.05	33.53	Endothermic	Thermolysis product
	378-390	382	1.37	34.90	Endothermic	Thermolysis product
	390-418	415	2.05	36.95	Endothermic	Thermolysis product
	418-440	422	2.74	39.69	Endothermic	Thermolysis product
	440-560	495	4.79	44.48	Exothermic	Thermolysis product
	560-580	570	38.36	82.84	Endothermic	Thermolysis product
	580-640	600	4.11	86.95	Endothermic	Thermolysis product
	640-670	662	0.68	87.63	Endothermic	Thermolysis product
	670-700	683	2.74	90.37	Endothermic	Thermolysis product
700-730	710	2.074	93.11	Endothermic	Thermolysis product	
730-760	740	2.05	95.11	Endothermic	Thermolysis product	
760-790	780	1.64	96.80	Exothermic	Thermolysis product	
790-820	795	0.10	96.90	Exothermic	Thermolysis product	

Acetamide: 3377- $\nu(\text{NH}_2)$, 3191- $2\delta(\text{NH}_2)$, 1674- $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1612- $\delta(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{CO})$, 1394- $\nu(\text{CN})$, 1354- $\delta(\text{CH}_3)$, 1150- $\rho(\text{NH}_2)$, 1047- $\rho(\text{CH}_3)$, 1005- $\nu(\text{C}-\text{C})$, 872- $\nu(\text{C}-\text{C})$, 582- $\delta(\text{NCO})$ и 465- $\delta(\text{CCN})$.

Urea: 3448- $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$, 3348- $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$, 3263- $2\delta(\text{NH}_2)$, 1682- $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\delta(\text{NH}_2)$, 1623- $\delta(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{CO})$, 1450- $\nu(\text{CN})$, 1153, 1061- $\rho(\text{NH}_2)$, 1005- $\nu(\text{CN})$, 788- $2\delta(\text{NH}_2)$, 583- $\delta(\text{NCO})$ and 557- $\delta(\text{NCN})$.

Thiocarbamide: 3365- $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$, 3260- $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$, 3167- $2\delta(\text{NH}_2)$, 1631- $2\delta(\text{NH}_2)$, $\delta(\text{HNC})$, 1431- $\nu(\text{CS})$, 1093- $\nu(\text{CN})$, 780- $\rho(\text{NH}_2)$, 739- $\nu(\text{CS})$, 640- $\nu(\text{CS})$, $\delta(\text{NCS})$, 485- $\delta(\text{NCN})$ и 459- $\delta(\text{NCS})$.

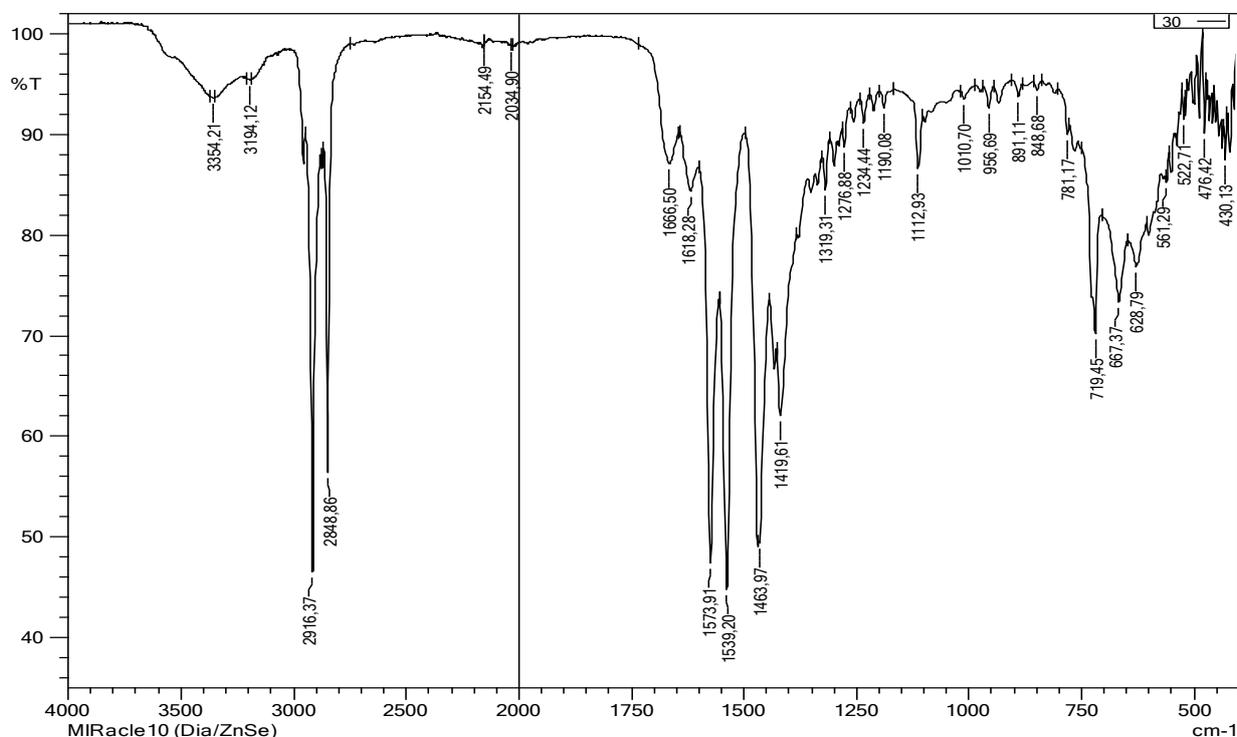


Figure 1. IR absorption spectrum of the compound $\text{Ca}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2 \text{CH}_3\text{CONH}_2 \text{CS}(\text{NH}_2)_2 2\text{H}_2\text{O}$

The IR absorption spectrum of a free acetamide molecule is characterized by several frequencies. Of these, at 1674 and 1666 cm^{-1} , bands are observed corresponding to the stretching vibrations of the $\text{C}=\text{O}$ and $\text{C}-\text{N}$ bonds. The first band decreases by 8 cm^{-1} when the acetamide molecule is coordinated through the oxygen atom of the carbonyl group. In this case, the value of the $\text{C}-\text{N}$ bond frequency increases by 1394–1418 (7–8 cm^{-1}).

Three characteristic frequencies are observed in the IR absorption spectrum of a free thiocarbamide molecule at 739- $\nu(\text{CS})$, 719- $\nu(\text{CS})$, and 640- $\delta(\text{CS})$ cm^{-1} . In complex compounds of thiocarbamide, it is not possible to observe a change in the frequency value 739 cm^{-1} - $\nu(\text{CS})$, since it is overlapped by a wide band $\nu(\text{COO})$ of palmitate, oleate groups. Upon transition to the coordinated state in the low-frequency region of the spectrum, the frequencies of the thiocarbamide molecules at 739-719 and 640-629 cm^{-1} decrease by 20 cm^{-1} and 11 cm^{-1} , respectively. This is evidence of the coordination of the central atom through the sulfur atom. The thiocarbamide band decreases at 739 cm^{-1} by 719 cm^{-1} when the thiocarbamide molecule is coordinated through the sulfur atom of the carbonyl group.

On the IR absorption spectrum of a free carbamide molecule, along with other frequencies, two bands are

observed corresponding to the stretching vibrations of the $\text{C}=\text{O}$ and $\text{C}-\text{N}$ bonds. The first band decreases by (1682–1668) 14 cm^{-1} when the urea molecule is coordinated through the oxygen atom of the carbonyl group. In this case, the value of the bond frequency (1450-1464) $\text{C}-\text{N}$ increases by 14 cm^{-1} .

Conclusion. Synthesis conditions were developed, and two mixed-amide coordination compounds of palmitate and calcium oleate with acetamide, thiocarbamide, and urea were isolated in the solid state. The composition, individuality, and thermal properties of the resulting coordination compounds have been established.

The thermal behavior of the synthesized compounds was established by the method of derivatographic analysis. The intermediate products of thermolysis were obtained and the composition of the compounds was established. Endothermic effects observed during heating can be caused by such physical phenomena as melting, evaporation, change in the crystal structure, or chemical reactions of dehydration, dissociation. Transformations that are accompanied by exothermic effects when heated are much less common: these are oxidation processes and some structural changes.

References:

1. Sulaimankulov K.S. Urea compounds with inorganic salts. - Frunze: Ilim, 1976. -223 p.
2. Mamytov T.A. Studies of the interaction of lactates and citrates Mg, Mn(II), Fe(II), Co(II) with carbamide, thiocarbamide and nicotinamide.: Dis. – Candidate of Chemical Sciences. - Osh: 1999. - 150 p.
3. Interaction of thiourea and urea with mineral salts: Collection of articles Acad. Nauk Kirghiz. SSR. Institute of non-org-and physical. Chemistry - Frunze: Ilim. 1965. -96 p.
4. Imanakulov B.I. Interaction of acetamide with inorganic salts. Bishkek: Ilim, 1976. -204 p.
5. Khojaev O.F., Azizov T.A., Parpiev N.A. Studies of coordination compounds of divalent metals with acetamide // J. Sib. "Coordination chemistry", M., 1977. V.3. No. 10. S.1495-1502.
6. Meldebekova S.U., Azizov T.A. Pseudoamide complex compounds of nickel (II) acetate // Uzbek chemical journal. Tashkent, 2002, No. 5. pp. 23-28.
7. Direct synthesis of coordination compounds. Ed. acad. NAS of Ukraine Skopenko V.V. Kiev: Vent, 1997, -175 p.
8. Prishible P. Complexons in chemical analysis. M.: IL, 1960, S. 175-304.
9. Klimova V.A. Fundamentals of the micromethod for the analysis of organic compounds. Moscow: Chemistry, 1967. - 19 p.
10. Zhebentyaev A.I., Zhernosek A.K., Talut I.E. Analytical chemistry. Chemical methods of analysis. -Minsk: New knowledge, 2011. -542 p.
11. Bazhenova L.N. Quantitative elemental analysis of organic compounds. – Yekaterinburg: 2008. 356 p.
12. Yakimov I.S., Dubinin P.S. Quantitative x-ray phase analysis. -K.: IPK SFU, 2008. -25 p.
13. Gabbott P. (ed.) Principles and Applications of Thermal Analysis. – Singapore: Wiley-Blackwell, 2008. -480 p.

ORGANIC CHEMISTRY

DOI - 10.32743/UniChem.2022.93.3.13182

PROBLEMS AND PROSPECTS OF CLASSIFICATION AND CERTIFICATION
OF COTTONSEED OIL FRACTIONS ON THE NOMENCLATURE OF GOODS
OF FOREIGN ECONOMIC ACTIVITY IN TERMS OF CHEMICAL COMPOSITION*Aslbek Yulchiev**Doctor of Philosophy (PhD),
Associate Professor of the Department of Chemistry,
Andijan State University,
Republic of Uzbekistan, Andijan
E-mail: asilbek2020126@gmail.com**Ibrokhim Asqarov**Doctor of Chemical Sciences,
Professor of the Department of Chemistry,
Andijan State University,
Republic of Uzbekistan, Andijan
E-mail: i.asqarov@gmail.com*ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ КЛАССИФИКАЦИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
ФРАКЦИЙ ХЛОПКОВОГО МАСЛА ПО НОМЕНКЛАТУРЕ ТОВАРОВ
ВНЕШНЕЭКОНОМИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПО ХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ*Юлчиев Аслбек Бахтиёрбекович**PhD, доцент кафедры химии,
Андижанского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: asilbek2020126@gmail.com**Аскарров Иброхим Рахманович**д-р хим. наук, проф., кафедры химии,
Андижанского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: i.asqarov@gmail.com*

ABSTRACT

This article presents the results of research on the classification and coding of cottonseed oil fractions based on the share of the main substance in the technical gossypol in the nomenclature of goods of foreign economic activity on the chemical composition. As a result of the research, the proposals based on the share of the main substance in the technical gossypol serve to eliminate some uncertainties in export-import operations.

АННОТАЦИЯ

В данной статье представлены результаты исследований по классификации и кодированию фракций хлопкового масла по доле основного вещества технического госсипола в номенклатуре товаров внешнеэкономической деятельности по химическому составу. В результате исследования предложения, основанные на доле основного вещества в техническом госсиполе, служат для устранения некоторых неопределенностей в экспортно-импортных операциях.

Ключевые слова: госсипол технический, хлопковое масло, хлопчатник, госсипол мешок, фенольный состав, шрот, товарная номенклатура внешнеэкономической деятельности (ТН ВЭД).

Keywords: technical gossypol, cottonseed oil, gossypol bag, phenolic compound, shrot, Nomenclature of goods of foreign economic activity (NG FEA).

Introduction. Commodity chemistry is young, fast-growing chemistry. It can be said that this science is used in the implementation of scientific innovations in the field of chemistry in practice, production and various sectors of the economy, in the accurate and rapid implementation of import-export processes, assigning code numbers to exist and new goods according to their chemical composition plays a key role in protecting the health of the population [1]. According to the State Customs Committee of the Republic of Uzbekistan, as a result of the introduction of the science of commodity chemistry in customs practice, in 2010-2018, the state earned a total of more than 100 billion UZS [2-3]. According to the letter of the Presidium of the Higher Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan No. 01-84/0917 of July 9, 1997, the Committee of Science and Technology of the Republic of Uzbekistan dated July 15, 1997 No. 14 In the "Nomenclature of specialities of researchers" is included in the "Classification and certification of goods based on the chemical composition" -02.00.22.

This subject was first proposed in 1997 by the Uzbek chemist, Doctor of Chemical Sciences, Professor I.R. Askarov and Doctor of Technical Sciences, Professor T.T. Riskiev [4]. In this speciality, it is planned to conduct economic research, as well as chemical, technological research, such as the study of the composition, production,

origin, structure, organoleptic and physicochemical parameters of substances in connection with the classification and certification of goods according to NG FEA [5].

02.00.22 - Specialization "Classification and certification of goods based on chemical composition" studies the problems of assigning code numbers and issuing certificates in the international NG FEA based on chemical composition, chemical and physical and other properties of goods [4].

Materials and methods. Foreign economic activity Commodity nomenclature Plant or animal fats and oils and decomposition products; ready-made edible oils; Development of international code numbers for commodity items called unrefined and refined sunflower, safflower and cottonseed oils and their fractions with unchanged chemical composition 1512 in group 3 of section 15 called a plant or animal waxes and researching their certification remains one [6].

We know that the gossypol substance in cotton seeds is present in the cells in the form of small granules in the form of a bag (jelly). During the technological processes of vegetable oil production, the cell walls are destroyed as much as possible, for which purpose the cotton seed is subjected to a series of processes such as biting-separation-crushing-moisture heat treatment-roasting-pressing.

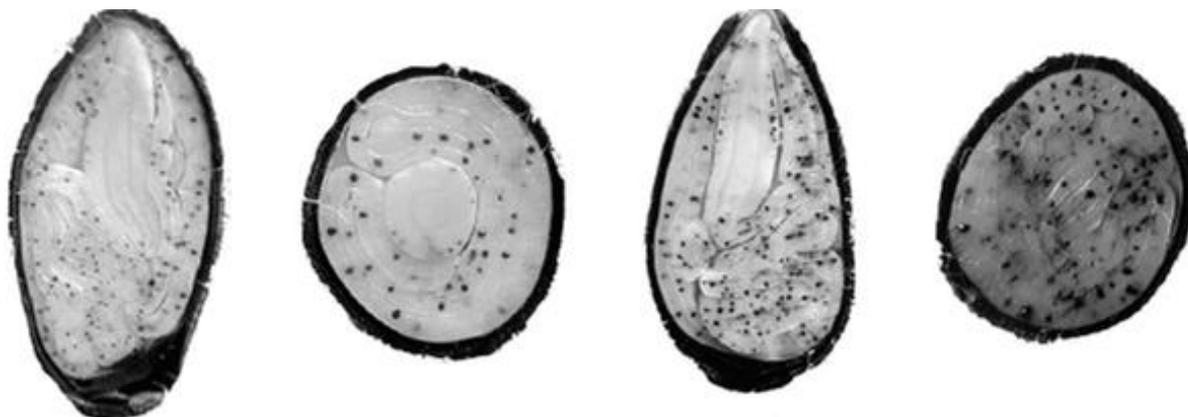


Figure 1. The appearance of seed kernels in shears

The appearance of the cottonseed core in the shears is shown in Figure 1. Due to the high strength of the seed cell walls, the cell walls gradually break down as a result of the sequence of processes, the maximum destruction of the cell walls and the transition of the gossypol substance from the free state to the bound state are mainly carried out in moisture heat treatment (inactivator) and roasting processes [8].

Today, there are more than 100 state-registered varieties of cotton seeds in the country. Scientific research on the creation of new varieties in the selection of cotton focuses on increasing the yield of fibre and

improving the quality of fibre in accordance with international standards. In Central Asia, especially in the territory of the Republic of Uzbekistan, mainly two types of cotton are grown: medium (American) and fine (Egyptian). Technical cotton seeds extracted from such raw cotton are the main raw materials of the oil industry. At the same time, the chemical composition of these raw materials differs from each other, the fat content, the amount of gossypol and the fatty acid content of the oil depends on the area under cultivation of raw cotton, agrotechnical measures [8]. The following table shows the composition of some varieties of cotton seeds.

Table 1.

Composition of cotton seed varieties

Selection varieties	Ingredients, %					
	The kernel	The shell	oil	Humidity	Gossypol	Protein (in the degreased kernel)
Buxoro-6	57,9	42,1	20,2-24,5	7,2-9,5	1,61	55,22
Namangan-77	56,3	43,7	18,2-23,11	7,5-9,5	1,46	58,73
C-6540	57,8	42,2	21,5-22,5	7,8-9,2	1,68	60,59
Navruz	58,1	41,9	19,7-24,1	7,9-8,6	1,72	61,28
C-4727	56,2	43,8	21,2-23,7	7,1-8,8	1,53	56,26
Andijon-60	56,8	43,2	19,3-21,2	7,4-8,5	1,65	57,34
108-F	57,3	42,7	20,7-24,5	7,2-8,3	1,42	60,66

Under the supervision of Professor I.R. Askarov, N.Kh. has an academic degree [9]. Although gossypol is a toxic substance, the production of gossypol-based targeted drugs in pharmaceuticals is increasing year by year. Their use allows to increase the effectiveness of treatment, increase the target effect of substances and produce the necessary drugs for diseases that are difficult to treat. Cotton is one of the most important oilseeds among oilseeds. Academician A.S. Sadykov described raw cotton as a "miracle plant". A number of researches have been carried out by world scientists in the field of cotton selection. Such cotton varieties are reported to be susceptible to disease and have low yields [11].

Gossypol is a natural polyphenol compound with a molar mass of 518.563 g/mol, which is highly soluble in water-insoluble organic solvents (methanol, ethanol, acetone, etc.) and oil, has high chemical activity, exhibits toxicity. The chemical systematic nomenclature of gossypol is called 1,7,8-tri-oxy-3-methyl-6-isopropyl-9-naphthaldehyde [12].

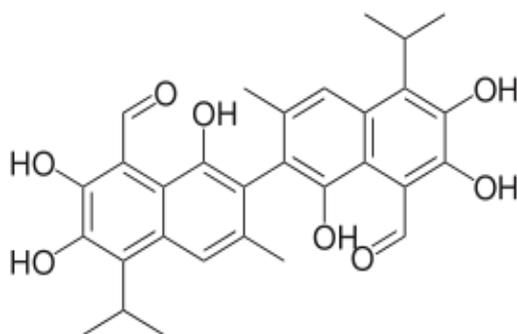


Figure 2. The chemical formula of gossypol

Gossypol in its free form demonstrates the ability to protect the cotton plant from various pests and diseases. Due to the fact that gossypol is a natural polyphenol compound with high biological activity, drugs in the form of ointments and tablets such as Megosin, Batriden, Gozalidon, Ragosin, Kagotsel are being developed for the treatment of diseases that are difficult to treat [13].

A number of studies have been conducted on the production of high-gossypol cottonseed oil with a high content of native gossypol in the composition of raw

gossypol, which is a raw material for the separation of gossypol as a separate commodity by converting gossypol in cottonseed oil to retain its effectiveness [14-20]. Gossypol in cottonseed oil is a toxic substance that poisons nerve fibres and blood. Processed products from cottonseed: the colour of gossypol in oil, kunjara and shrot varies depending on the toxicity. In the processing of cotton seeds, the gossypol in the core is transferred from the native state to the bound state, thereby reducing its toxicity. The Nomenclature of Goods, developed in 2017 in cooperation with the Ministry of Foreign Trade of the Republic of Uzbekistan and the State Customs Committee of the Republic of Uzbekistan, consists of 21 sections and 97 groups. In the developed nomenclature of goods 1512- international code numbers for commodity items called refined and refined sunflower, safflower and cottonseed oils and their fractions, the chemical composition of which has not changed. The developed code numbers are marked with the position 151221 - crude oil, purified or unrefined from the gossypol. Including the code number for cottonseed oil intended for technical or industrial purposes with the position 151221100 0.

In addition, other types of fractions of cottonseed with the position 151221900 0 are given code numbers [7]. The study of the code numbers assigned to cottonseed oil and its fractions according to NG FEA is important for the classification and certification of goods by chemical composition in export-import operations. Our research consisted of the development of a proposal to assign code numbers to each of them based on the amount of gossypol it contains, based on the purpose of using the gossypol refined or unrefined crude oils.

In addition, in addition to the code numbers 151229900 0 -others assigned to the fractions of cottonseed oil to accept technical gossypol isolated from cottonseed oil as a separate commodity and carrying out export-import operations for the production of pharmacopoeial gossypol for the production of certain types of drugs based on its proposals were made to assign separate code numbers specifically for gossypol. In the formation of code numbers, the degree of purity of the technical gossypol was selected as the main criterion. In particular, the table below shows the proposals based on the degree of purity, i.e. the proportion of the main substance in the composition.

Table 2.

NG FEA recommendations on the degree of purity of technical gossypol

№	The share of the main substance in the technical gossypol, % (gossypol)	Code numbers available on NG FEA	Code numbers according to the proposed NG FEA
1	80-84		151229900 1
2	84-87		151229900 2
3	88-91	151229900 0	151229900 3
4	92-94		151229900 4
5	95-98		151229900 5

As can be seen from Table 2, as the share of gossypol, the main ingredient in technical gossypol, increases, the code numbers of gossypol, the fraction of cottonseed oil in the export-import operations on NG FEA, change accordingly. When the share of gossypol in the technical gossypol is 80-84%, code number 151229900 1 is given, and when the share of gossypol is 95-98%, the code number is 151229900 5. Also, depending on the share

of gossypol in the technical gossypol, the state duty paid on the goods will change.

Conclusion. In conclusion, the regulation of the code numbers assigned to NG FEA for cottonseed oil and its fractions, the development of individual code numbers for each fraction of cottonseed oil will provide practical assistance in highlighting some uncertainties in export-import operations.

References:

1. Абдуғаниев Б.Ё. Божхона экспертизаси, Товарларни халқаро сертификатлаш. – Т.: Дарслик. Давлат божхона кўмитаси нашриёти, 2014. – 349 б.
2. Каримкулов К., Абдуганиев Б., Ҳамроқулов Ғ. Ташқи иқтисодий фаолият товарлар номенклатураси. Дарслик. – Т.: «Фан ва технологиялар» Маркази, 2008. –167 б.
3. Шорахмедов Ш., Каримкулов К. Товарларни таснифлаш. -Т.: 2005.–106 б.
4. И.Р. Асқаров. Товарлар кимёси. Монография. Фан ва технологиялар нашриёт-матбаа уйи. -Т. 2021. 776 бет.
5. Тўхтабоев Н.Х., Асқаров И.Р. Халқаро иқтисодий муносабатларда пахта мойининг божхона кимёвий экспертизаси // Узб. кимё журн. 1999. - № 3. – Б. 63-66.
6. И.Р. Асқаров. Товарлар кимёси. Монография. Фан ва технологиялар нашриёт-матбаа уйи. – Т. – 2019. – 1001 б.
7. Тўхтабоев Н.Х., Асқаров И.Р., Ибрагимов А.А. Ташқи иқтисодий фаолият миллий товарлар номенклатурасида рафинацияланган ва қисман рафинацияланган пахта мойи код рақамларини аниқлаш ва тадқиқ қилиш // Узб.кимё журн. 1999. - № 4. – Б. 63-67.
8. Щербиков В.Г. Биохимия и товароведение масличного сырья. –М.: Колос. -2003. -359 с.
9. Тухтабоев Н.Х. Пахта мойининг халқаро иқтисодий муносабатларда товар кодларини кимёвий таркиби асосида тадқиқ этиш: Автореф.... техн. фан. номзоди. – Т.: 2001. – 18б.
10. Назиров Н. Наука и хлопок. Изд-во «Узбекистан». – Ташкент. – 1977 г. – 276 с.
11. Симонгулян Н.Г., Мухамедханов С., Шафрин А. Генетика, селекция и семеноводство хлопчатника // Ташкент: Мехнат. – 1987. – С. 317.
12. Yin J. Chemical modification and biological activity exploration of the natural product-gossypol. – 2010.
13. Wang X. et al. Gossypol-a polyphenolic compound from cotton plant //Advances in food and nutrition research. – 2009. – Т. 58. – С. 215-263.
14. Ёулчиев А.Б., Норматов А.М. Свч-установка для влаготепловой обработки хлопковой мятки //Universum: технические науки. – 2020. – №. 7-2 (76). – С. 51-57.
15. Ёулчиев А.Б. Влияние СВЧ-обработки хлопковой мятки на показатели прессового масла и жмыха // Масло-жировая промышленность. – 2015. – №. 3. – С. 13-17.
16. Ёулчиев А.Б. Механизм получения прессового высокогосипольного хлопкового масла с использованием СВЧ-нагрева //Universum: технические науки. – 2018. – №. 4 (49). – С. 10-10.
17. Ёулчиев А.Б. Оптимизация процесса получения высокогосипольного хлопкового масла с использованием СВЧ-обработки мятки //Масложировая промышленность. – 2015. – №. 5. – С. 20-22.
18. Ёулчиев А.Б., Абдурахимов С.А., Серкаев К.П. Исследование способа гидротермической обработки хлопковой мятки с использованием СВЧ-излучения // Кимёвий технология назорат ва бошқарув. – 2011. – №. 2. – С. 47-50.
19. Ёулчиев А.Б., Норматов А.М. Свч-установка для влаготепловой обработки хлопковой мятки //Universum: технические науки. – 2020. – №. 7-2 (76). – С. 51-57.
20. Ёулчиев А.Б. Экспериментальные результаты и оптимизация переработки хлопковой мятки в СВЧ-установке // Universum: технические науки. – 2020. – №. 7-2 (76). – С. 46-50.

**THE OPERATOR MODEL OF HIGH GOSSYPOL COTTON OIL EXTRACTION,
FUNCTIONAL SCHEME OF TECHNICAL GOSSYPOL EXTRACTION AND OIL REFINING****Aslbek Yulchiev**

*Doctor of Philosophy (PhD),
Associate Professor of the Department of Chemistry,
Andijan State University,
Republic of Uzbekistan, Andijan
E-mail: asilbek2020126@gmail.com*

Qamar Serkayev

*Doctor of Technical Sciences (DSc), Professor,
Department of Food Technology,
Tashkent Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent
E-mail: serkayev@mail.ru*

Abdugappor Mirzaev

*Researcher,
Tashkent State Technical University named after I. Karimov,
Republic of Uzbekistan, Tashkent
E-mail: serkayev@mail.ru*

**ОПЕРАТОРНАЯ МОДЕЛЬ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОПКОВОГО МАСЛА
С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ГОССИПОЛА, ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ СХЕМА
ПОЛУЧЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО ГОССИПОЛА И РАФИНИРОВАНИЯ МАСЛА****Юлчиев Аслбек Бахтиёрбекович**

*PhD, доц. кафедры химии,
Андижанского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: asilbek2020126@gmail.com*

Серкаев Камар Пардаевич

*д-р техн. наук,
проф. кафедры технологии пищевых продуктов
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

Мирзаев Абдугаппор Назиржанович

*науч. сотр.,
Ташкентский государственный технический университет им. И. Каримова,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: serkayev@mail.ru*

ABSTRACT

This article presents a functional scheme for the production of high-density cottonseed oil using ultra-high-frequency beam processing of cottonseed meal, indicators of stability and integrity of production models of the operator model. The integrity of the technological system increased from 0.04 to 0.26, ie by 21%, due to the extremely high-frequency processing of cotton seeds.

Functional schemes for the use of monoethanolamine in the separation of gossypol from high-gossypol cottonseed oil and the use of urea solution in the gradual forfinization of gossypol oil are also reflected. The use of a solution of monoethanolamine and urea in the refining process has been shown to have a significant effect on improving the quality and yield of the oil.

АННОТАЦИЯ

В данной статье представлены функциональная схема производства хлопкового масла высокой плотности с использованием ультравысокочастотной лучевой обработки хлопкового шрота, показатели стабильности и целостности производственных моделей операторной модели. Целостность технологической системы увеличилась с 0,04 до 0,26, т. е. на 21%, за счет чрезвычайно высокой частоты обработки семян хлопчатника.

Отражены также функциональные схемы использования моноэтаноламина при выделении госсипола из высокогоссиполового хлопкового масла и применения раствора мочевины при поэтапной форфинизации госсиполисоляного масла. Показано, что использование раствора моноэтаноламина и мочевины в процессе рафинации оказывает значительное влияние на улучшение качества и выхода масла.

Keywords: monoethanolamine, forrafination, cottonseed oil, gossypol, acid count, ultra-high frequency rays, free gossypol, protein, amino acid, hydration.

Ключевые слова: моноэтаноламин, форрафинат, хлопковое масло, госсипол, кислотность, ультравысокочастотные лучи, свободный госсипол, белок, аминокислота, гидратация.

Introduction. Fatty raw materials contain substances that act as raw materials for several other industries, such as oil and protein. In particular, cottonseed contains the valuable raw material for the medical and pharmaceutical industries, namely gossypol. Based on Gossypol, various drugs for difficult-to-treat diseases are produced, which are in great demand all over the world. Today's traditional technology for extracting cottonseed oil is designed to separate the oil as much as possible by force-extraction, in which gossypol is mainly transferred to the composition of the husk. Also, by binding to various components in the core, the toxicity of gossypol is reduced [1]. This technology does not allow to separate the gossypol in the native state because when the mill is treated hydrothermally in humidifying-evaporating augers and frying pans, the main part of it loses its nativity and remains in contact with the protein in the casing. In this case, the main part of free gossypol is bound to the proteins, carbohydrates, amino acids and other stable structural components of the cell.

Materials and methods. Based on laboratory and experimental research, we have developed a new high-frequency processing technology for the production of high-pressure cottonseed oil instead of moisture-heat treatment in a six-grain frying pan for cottonseed meal. To give a clear example and present the physicochemical nature of our proposed technology, we have developed

its operator model. In it, each element reflects a defined sample process and demonstrates the interaction of input material and energy flows with output currents. Based on the operator model of the proposed technology for the production of high-pressure cottonseed oil, it is possible to distinguish between the main and auxiliary process operators, as well as the directions of recirculation of material and energy flows. Based on the developed operator model, it is possible to model the structure of the technological system of processing of cotton seed pulp using ultra-high frequency beams and perform a systematic analysis and synthesis of the scheme under consideration [2].

Operator models of treatment of oil with monoethanolamine for separation of technical gossypol from isolated high gossypol cotton oil and treatment with urea solution for complete purification of gossypol from the obtained oil have been developed. With the help of the developed operator model, it was possible to improve the technology of separation of technical gossypol and oil refining. Based on the operator model, the modelling of the structure of the technological systems of extraction and refining of technical gossypol and the synthesis of the process, ie the theoretical and practical analysis of the process were analyzed. The operator model implies the use of three basic concepts: input, process, and output, i.e., a combination of quantitative and qualitative descriptions that define a particular technological system of production.

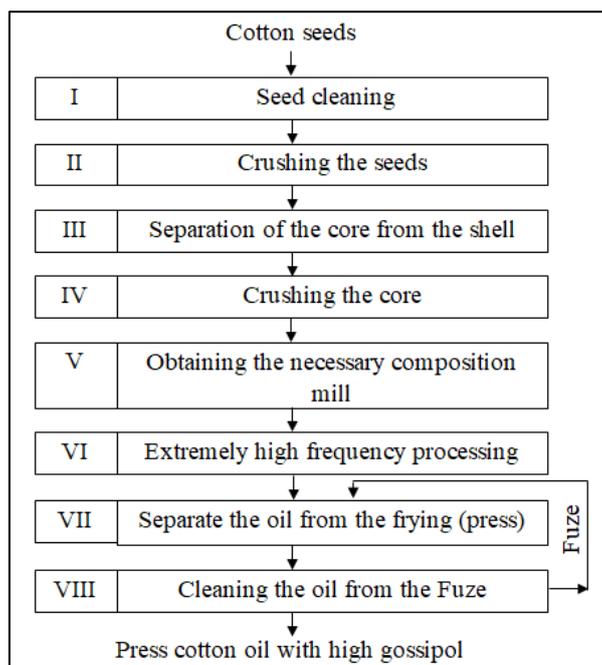


Figure 1. Functional scheme of high gossypol press cotton oil extraction technology

The technology developed for the production of high-gossypol press cottonseed oil using ultra-high-frequency light processing requires the application of many functional technological operations. Figure 1 shows a functional diagram of the technology developed for the production of high-gossypol cotton oil by grinding using ultra-high-frequency processing.

As can be seen from Figure 1, the proposed technology for obtaining high-gossypol press cottonseed oil consists of 8 functional operations covering various technological processes. Imaging them by separate operator models allows revealing their physical and physicochemical nature, to identify the same types of processes and their interaction in the topology of the developed technological scheme [3-5].

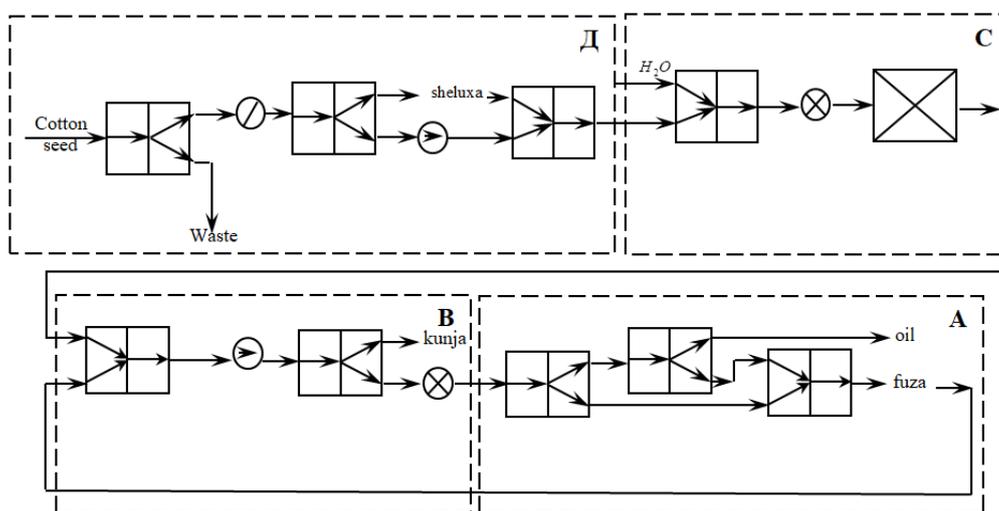


Figure 2. Operator model of high-frequency cottonseed oil extraction technology using ultra-high-frequency processing

Figure 2 shows the operator model of the technology for obtaining high-gossypol cottonseed oil by ultra-high-frequency processing. As can be seen from Figure 2, the proposed model includes technological operators for complex chemical changes, phase shifts, mixing and separation. In addition, auxiliary process operators such as heating, cooling and compression are often used. It is known that the rational method of synthesizing a

technological system is to develop an operating model based on its objectives and subsystems. In our example, subsystems have the following objectives:

- A - high gossypol press cotton oil cleaning;
- B - pressing of cotton with high gossypol;
- C - ultra-high frequency processing of cotton yarn;
- D - Grinding of cotton seeds.

The operator's model differs from the traditional model in that the C-system, ie high-frequency processing of the cotton mill, transfer of the fuze from the sub-system A to the B-system before pressing the roast, as well as the moisture-heat treatment of the mill are sharp. lack of steam transmission line. All these changes have made it possible to process cottonseed in "soft" modes and increase the amount of gossypol in the obtained press oil [6-9].

It is known that the main technical definition of such processes is stability as a factor of system integrity. Here, the concept of stability has a broader meaning than the concept of stagnation. A process of the same rhythm is a process of stagnation that has changed to a certain extent and has reached a peaceful rhythm. At the same time, stagnation characterizes the quality of the system's performance and level of development. Hence, the stability of a subsystem of a technological system is evaluated by an indicator shown in the following example for a binary subsystem (a subsystem with two possible states of the process on a parameter that is important for the next subsystem state):

$$\eta_i = \frac{1 - H_i}{1}; \quad (1)$$

There, η_i и H_i – i- stability and entropy of a number subsystem

The degree of integrity of the technological system under consideration can be calculated as follows:

$$\theta_{ДСВА} = \eta_Д + \eta_{С/Д} + \eta_{В/ДС} + \eta_{А/ДСВ} - 3 \quad (2)$$

The type of formula for calculating the degree of integrity of a system is determined by the number of subsystems and their structure. Both the stability of small systems and the integrity of the processing system are measured in relative units (bits/bits). Moreover, the main condition for the description of this technological system is to ensure that it is $0 < \eta_i < 1,0$ and $0 < \theta_i < 1,0$. Table 1 shows the results of calculating the stability and integrity of the studied technologies for the production of cottonseed oil [3-7].

Table 1.

Indicators of stability and integrity of cottonseed oil production technologies

The name of the technological system	Indicators of small system stability				System integrity (θ)
	$\eta_Д$	$\eta_{С/Д}$	$\eta_{В/ДС}$	$\eta_{А/ДСВ}$	
Traditional technology of cottonseed oil production (control)	0,77	0,69	0,78	0,80	0,04
High gossypol oil production technology using ultra-high frequency processing of cotton seed pulp (experiment)	0,79	0,81	0,84	0,82	0,26

As can be seen from Table 1, the stability of the "S" subsystem increased from 0.69 to 0.81 due to the very high-frequency processing of the crusher (instead of the traditional six-pan frying pan). This had a positive effect on the performance of the next sub-systems V and A. In general, the integrity of the technological system increased from 0.04 to 0.26, ie by about 21%, due to the extremely high-frequency processing of the grind.

The low stability of a traditional six-pot frying pan can thus be explained. In it, along with convective heat exchange, the high-pressure steam transmitted to the inside of the apparatus dramatically changes the quality of grinding. Proteins are digested, several complex physicochemical processes occur in which gossypol form complex compounds with proteins, phospholipids and other substances. Uneven heating of the material leads to over-frying of the grinder on the one hand, and under-frying on the other. All this has a negative impact on the quality of the oil and kunjara obtained.

Studies have shown that ultra-high frequency machining of the material allows the material to be heated uniformly over its entire volume by the induction

method. In addition, there is no need to raise the crushing temperature above 75 °C, which minimizes the formation of gossypol derivatives in the crushing. In addition, the very high-frequency processing of the grinding increases its ability to open pores that are difficult to extract and to extract oil, gossypol and other substances from them [10-12].

It is important to separate gossypol from high-gossypol cotton oil, which serves to separate gossypol with a high content of gossypol as a separate commodity and to establish a technology of full-cycle refining of gossypol oil. When using the oil extracted from gossypol for technical purposes or refining it qualitatively to the level of edible oils, it is necessary to process the oil sequentially from all technological processes of refining. The following figure shows a functional diagram of the technical gossypol extraction and high-gossypol oil refining technology from high-gossypol cotton oil.

It will be necessary to develop an operator model of technological processes in the organization of technical gossypol separation technology through step-by-step filtration of degassed oil and processing of the obtained fraction.

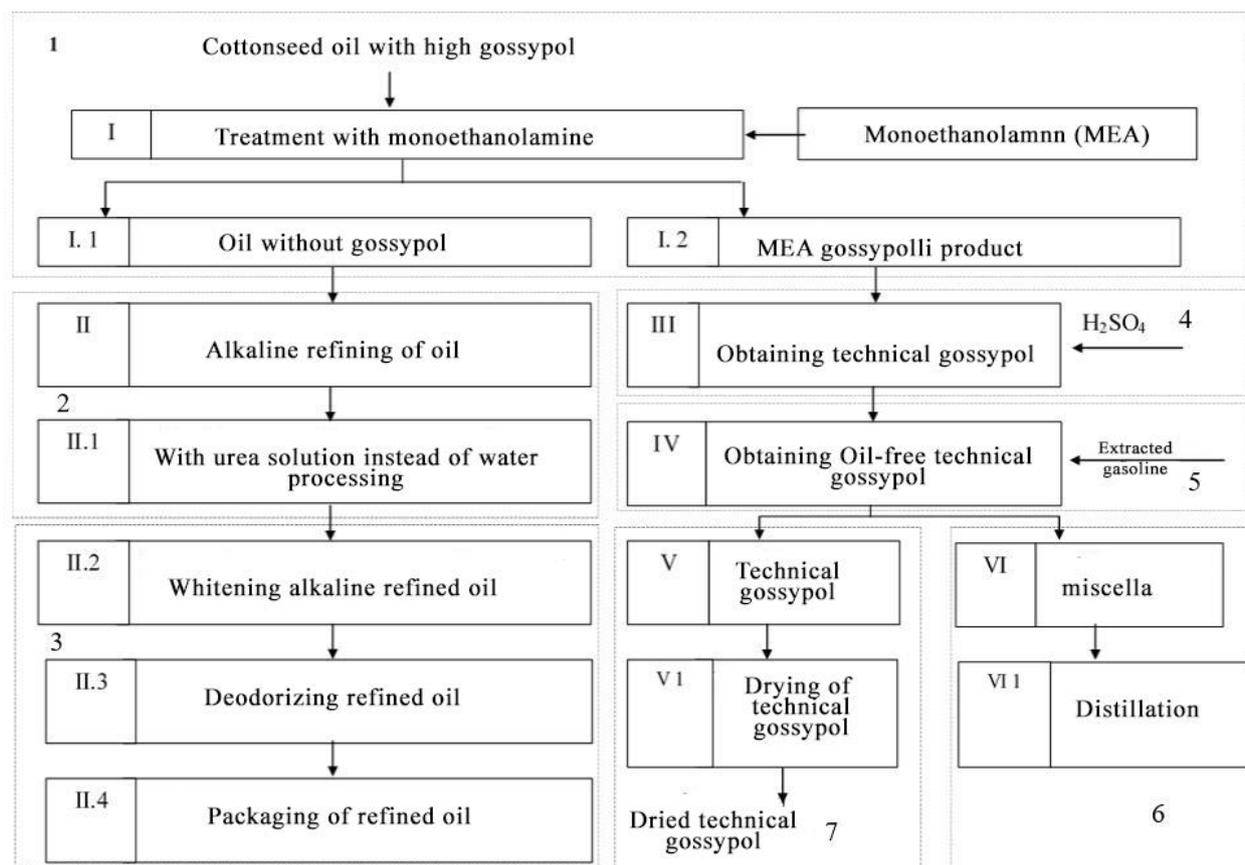


Figure 3. Functional scheme of technical gossypol extraction and oil refining from high gossypol cotton oil

As can be seen from Figure 3, the technology of obtaining technical gossypol from high-gossypol cottonseed oil and the stepwise fortification of the oil is conditionally divided into 7 small technological processes. These are 1-process of obtaining gossypol degreased oil and gossypol monoethanolamine fraction by treatment of high-gossypol cotton oil with monoethanolamine; 2-The process of using urea solution in the alkaline refining of degassed oil; 3-Adsorption refining process; 4-The process of exposure of Gossypol to a monoethanolamine derivative of sulfuric acid; 5-Degreasing process of technical gossypol; 6- The process of distillation of Mistsella; 7-Technical gossypol drying process. High gossypol cottonseed oil is first processed with monoethanolamine in process 1. As a result, 2 fractions are formed, i.e. gossypol degreased oil and gossypol with monoethanolamine. When it comes to this part, the functional scheme is divided into two major technological processes [12-15]. In this case, the decomposed oil is processed separately in the refining stages of the technological process. The main difference between the proposed technological scheme from the traditional technological scheme is the use of urea solution instead of water in the alkaline refining of oil. Therefore, this technological process is defined separately as technological process 2. Subsequent technological processes of the refining process are generally defined as a single technological process. These sub-processes of the refining process are proposed and carried out uniformly in traditional technology [16-18].

The technological process of separation of technical gossypol from the monoethanolamine derivative of the second fraction gossypol obtained by treatment of high-gossypol cotton oil with monoethanolamine was conditionally divided into 4 technological processes. In process 4, the monoethanolamine compound of gossypol is returned to gossypol by treating the product with sulfuric acid. We know that monoethanolamine also interacts with free fatty acids in fats. When treated with sulfuric acid, the compounds of free fatty acids formed with the monoethanolamine are also reacted with the acid and returned to the fatty acid. Separation of fatty acids from the resulting mixture of technical gossypol and fatty acids in the process of degreasing technical gossypol, i.e. process 5. During the degreasing process, it is necessary to use a solvent that does not act as technical gossypol in the purification of fatty acids and various other compounds. Extraction gasoline was used as such a solvent. The oil and fatty acids in technical gossypol dissolve in extraction gasoline to form mistsella. The mistsella formed for reuse of the extracted gasoline in the technological process is transferred from the distillation process to 6.1 processes. In order to obtain technical gossypol with a high content of native gossypol from the degreased technical gossypol, process 5.1 technical gossypol is dried and sent for storage.

Conclusion. In summary, the technology developed for the production of high-gossypol press cottonseed oil, its operator model and the principal processes outlined in the functional schemes for the separation of gossypol from high-gossypol oil and stepwise forrafination of oil

serve as a basis for technological improvement and optimization. Exposure of cotton seed pulp to ultra-high frequency rays minimizes the formation of complex bonded derivatives of gossypol in hydrothermal treatment. A significant reduction of energy consumption compared to traditional technology is achieved, improving the quality of the extracted oil.

The use of monoethanolamine in the separation of gossypol from high-gossypol cottonseed oil and the use of urea solution in the gradual forrafination of gossypol degassed oil has a significant impact on improving the quality and yield of oil.

References:

1. Ржехин В.П. Исследование важнейших химических процессов при переработке масличных семян и некоторые новые растения в области улучшения использования масличного сырья и качества продукции //Л.: Труды ВНИИЖ. – 1964. – №. 32. – С. 16.
2. Панфилов В.А. Научные основы развития технологических линий пищевых производств. – М.: Агропромиздат, – 1986. – 245 с.
3. Йулчиев А.Б., Абдурахимов С.А., Серкаев К.П. Исследование способа гидротермической обработки хлопковой мятки с использованием СВЧ-излучения //Кимёвий технология назорат ва бошкарув. – 2011. – №. 2. – С. 47-50.
4. Йулчиев А.Б., Серкаев К.П., Абдурахимов С.А. Эффективность совмещенной тепловой и электромагнитной обработки композиции из хлопковой мятки с обратным товаром //Композицион материаллар. – 2011. – №. 2. – С. 37-39.
5. Йулчиев А.Б., Абдурахимов С.А., Серкаев К.П. Изменение пористости и размера пор хлопковой мятки до и после обработки СВЧ-излучением //Кимё ва кимёвий технология. – 2011. – №. 2. – С. 76-78.
6. Bahtiyorbekovich Y.A., Abdurakhmanov A.S., Pardayevich S.Q. The change of gossypol composition during the moisture heat processing of cottonseed cake by different methods //Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – 2015. – №. 1-2. – С. 118-121.
7. Yulchiev A.B., Abdurakhimov S.A., Serkaev Q.P. Operator models of technology for poducing cottonseed oil with high content of gossypol using //European applied sciences. – 2015. – №. 3. – С. 77-79.
8. Йулчиев А.Б. Влияние СВЧ-обработки хлопковой мятки на показатели прессового масла и жмыха // Масло-жировая промышленность. – 2015. – №. 3. – С. 13-17.
9. Йулчиев А.Б. Оптимизация процесса получения высокогоссипольного хлопкового масла с использованием СВЧ-обработки мятки //Масложировая промышленность. – 2015. – №. 5. – С. 20-22.
10. Yulchiev A.B. Gossypol localization modification in cotton mash during the process of microwave manufacturing //Europaische Fachhochschule. – 2015. – №. 9. – С. 55-57.
11. Йулчиев А.Б. Об экономической эффективности внедрения технологии получения высокогоссипольного прессового хлопкового масла СВЧ-излучением //Приволжский научный вестник. – 2015. – №. 7 (47). – С. 35-38.
12. Йулчиев А.Б. Экспериментальные результаты и оптимизация переработки хлопковой мятки в СВЧ-установке //Universum: технические науки. – 2020. – №. 7-2 (76). – С. 46-50.
13. Йулчиев А.Б., Серкаев К.П., Еркариев А.Ж. Исследование температурных режимов получения высокогоссипольного масла //Региональная Центрально-Азиатская международная конференция «Химическая технология–ХТ. – 2012. – Т. 12. – С. 74-76.
14. Йулчиев А.Б., Норматов А.М. Свч-установка для влаготепловой обработки хлопковой мятки //Universum: технические науки. – 2020. – №. 7-2 (76). – С. 51-57.
15. Йулчиев А.Б. Механизм получения прессового высокогоссипольного хлопкового масла с использованием СВЧ-нагрева //Universum: технические науки. – 2018. – №. 4 (49). – С. 10-10.
16. Johnson L.A. et al. Recovery, refining, converting, and stabilizing edible fats and oils //food science and technology-new york-marcel dekker-. – 1998. – С. 181-228.
17. Йулчиев А.Б., Рахманов Д.Т., Джамолов К.Ш. У. Влияние карбамидного раствора на очищение подсолнечного масла //Universum: технические науки. – 2021. – №. 7-2 (88). – С. 37-41.
18. Kumar M. et al. Extraction of ultra-low gossypol protein from cottonseed: Characterization based on antioxidant activity, structural morphology and functional group analysis //Lwt. – 2021. – Т. 140. – С. 110692.

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 3(93)
Март 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+