

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(69)

Март 2020

Часть 2

Москва
2020

УДК 54+57
ББК 24+28
U55

Главный редактор:

Ларионов Максим Викторович, д-р биол. наук;

Члены редакционной коллегии:

Аронбаев Сергей Дмитриевич, д-р хим. наук;

Безрядин Сергей Геннадьевич, канд. хим. наук;

Борисов Иван Михайлович, д-р хим. наук;

Винокурова Наталья Владимировна – канд. биол. наук;

Гусев Николай Федорович, д-р биол. наук;

Ердаков Лев Николаевич, д-р биол. наук;

Козьминых Владислав Олегович, д-р хим. наук;

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

Кунавина Елена Александровна, канд. хим. наук;

Левенец Татьяна Васильевна, канд. хим. наук;

Муковоз Пётр Петрович, канд. хим. наук;

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(69). Часть 2. М.,
Изд. «МЦНО», 2020. – 68 с. – Электрон. версия печ. публ. –
<http://7universum.com/ru/nature/archive/category/3-69>

ISSN : 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2020.69.3-2

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2020 г.

Содержание

Химические науки	5
Неорганическая химия	5
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ d-МЕТАЛЛОВ 1-АЦЕТИЛ-1,2,3-БЕНЗТРИАЗОЛОМ	5
Алиева Гулой Камиловна	
Кадирова Шахноза Абдухалиловна	
Гапурова Лобар Нарзуллаевна	
Рахмонова Дилноза Саламовна	
Садуллаева Гуландом Баходировна	
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУЛЬФАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С 2-АМИНОБЕНЗИМИДАЗОЛОМ	11
Гапурова Лобар Нарзуллаевна	
Кадирова Шахноза Абдухалиловна	
Рахмонова Дилноза Саламовна	
Олимова Манзура Илхомовна	
Амонова Матлуба Сувон қизи	
СИНТЕЗ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА С ГИДРАЗИДАМИ МОНО- И ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	19
Умаров Бако Бафаевич	
Сулаймонова Зилола Абдурахмановна	
Тиллаева Дильдора Мурадуллаевна	
Органическая химия	22
ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СОЕДИНЕНИЯ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ГЛИЦИНОМ	22
Гапуров Умурбек Улугбекович	
Ниязов Лазиз Нурхонович	
СИНТЕЗ НОВОГО БИС-АЗОКАРБАМАТА И ЕГО ПАРАМЕТРЫ	25
Джураева Шохиста Дилмурадовна	
Хидирова Зулхумор Ураловна	
СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ N'-((АЛКИЛСУЛЬФАНИЛ)КАРБОНИЛ) БЕНЗОГИДРАЗИДОВ	30
Зияев Абдухаким Анварович	
Махмудов Утқурбек Собиржон угли	
Зияева Мавлюда Абдуллаевна	
Баходир Ташходжаев	
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПРОИЗВОДНОЙ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ПИРИМИДИНОМ	36
Бахромов Хасан Каюмович	
Ниязов Лазиз Нурхонович	
Физическая химия	39
ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ВОДОРАСТВОРИМОЙ АЦЕТАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И Na-КАРБОКСИЛМЕТИЛКРАХМАЛА	39
Сагдуллаев Бахтияр Убайдуллаевч	
Мурадов Суннатилло Абдирашидович	
Яркулов Ахрор Юлдашевич	
Зияева Манзура Рахматжоновна	
Акбаров Хамдам Икромович	
ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КРИОИЗМЕЛЬЧЕНИЯ И КРИОСЕПАРАЦИИ	42
Мухаммадиев Баходир Темирович	
Рузиева Комила Эрназаровна	
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НИЗКОЙ ЧАСТОТЫ В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	45
Мухаммадиев Баходир Темурович	
Гафурова Гулноз Алихоновна	

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ГИБРИДНЫМИ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ДИАЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗА-КРЕМНЕЗЕМ Яркулов Ахрор Юлдашевич Сагдуллаев Бахтиёр Убайдуллаевич Сманова Зулайхо Асаналиевна Акбаров Хамдам Икромович	48
АДСОРБЦИОННЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕХАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ И НАНОКОМПОЗИЦИЙ ХИТОЗАН-КРЕМНЕЗЕМ Яркулов Ахрор Юлдашевич Умаров Бахром Сманович Зияева Манзура Рахматжановна Акбаров Хамдам Икромович	54
Химия элементоорганических соединений	61
СИНТЕЗ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МОРФОЛИНОБЕТАИНА Абдурахимов Комилжон Анвар угли Максумова Айтура Ситдиковна	61

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ****СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
d-МЕТАЛЛОВ 1-АЦЕТИЛ-1,2,3-БЕНЗТРИАЗОЛОМ****Алиева Гулой Камилловна**

*мл. науч. сотр., институт общей и неорганической химии АН РУз.,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: alievaguloy@mail.ru*

Кадирова Шахноза Абдухалиловна

*профессор химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз.
E-mail: sha.kadirova@nuu.uz*

Гапурова Лобар Нарзуллаевна

*базовый докторант химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз.
E-mail: lobar_gapurova@mail.ru*

Рахмонова Дилноза Саламовна

*доцент химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз.
E-mail: d.rahmonova@nuu.uz*

Садуллаева Гуландом Баходировна

*преподаватель химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз.
E-mail: gulandombaxodirovna@gmail.com*

**SYNTHESIS AND STUDY OF COMPLEX COMPOUNDS
/d-METALS 1-ACETYL-1,2,3-BENZTRIAZOL****Guloy Aliyeva**

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

Shakhnoza Kadirova

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

Lobar Gapurova

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

Dilnoza Rakhmonova

*Associate of the Chemistry Department, the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU*

Gulandom Sadullayeva

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

АННОТАЦИЯ

Синтезированы новые комплексные соединения хлоридов, ацетатов и нитратов Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) на основе 1-ацетил-1,2,3-бензтриазола и изучены их строение и свойства в твердом виде современными физико-химическими методами исследования.

ABSTRACT

New complex compounds of the chlorides, acetates and nitrates of Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) based on 1-acetyl-1,2,3-benzotriazole were synthesized and their solid structure and properties were studied modern physicochemical research methods.

Ключевые слова: координационные соединения, переходные металлы бензтриазол, синтез, квантово-химический расчет, спектр, термолиз.

Keywords: coordination compounds, transition metals benzotriazole, synthesis, quantum chemical calculation, spectrum, thermolysis.

ВВЕДЕНИЕ

Всестороннее изучение реакции комплексообразования, установление механизма реакции, формирование комплексных соединений в растворе и выделение их в твердом виде представляет несомненный теоретический и практический интерес. Кроме того, теоретические и практические результаты реакций комплексообразования с различными классами лигандов дают возможность создавать новые лиганды, получать особо чистые вещества и разрабатывать новые способы определения металлов, а также получать соединения с биоактивными свойствами.

Во второй половине двадцатого века химия гетероциклических соединений превратилась в интенсивно развивающуюся область органической химии. Когда стало известно, что многие азотсодержащие гетероциклы являются высокоэффективными лекарственными препаратами, интерес к ним сильно возрос не только со стороны химиков, но и биологов и медиков. Среди азотсодержащих гетероциклов постепенно завоевывают свое достойное место 1,2,3-триазолы, которые до недавнего времени считались

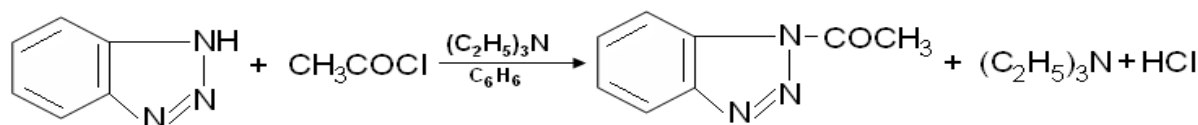
малоперспективными соединениями. Среди них выявлены соединения с гербицидными, фунгицидными, росторегулирующими, фармакологическим и другим действием [1-4]. В то же время необходимо отметить, что многие препараты, применяемые в настоящее время на практике, не отвечают высоким требованиям из-за токсичности для окружающей среды и малой эффективности действия, что и требует постоянного обновления их ассортимента.

Целью данной работы явился синтез лиганда 1-ацетил-1,2,3-бензтриазола и комплексов хлоридов, нитратов и ацетатов Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) на его основе; изучение строения синтезированных соединений физико-химическими методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали сульфаты кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II)- все марки «ч.д.а.». Использованные в работе органические реагенты и растворители очищали и высушивали известными методами [5].

Синтез лиганда 1-ацетил-1,2,3-бензтриазола (L). Синтез 1-ацетил-1,2,3-бензтриазола проводили по следующей схеме реакции:



К раствору 1,2,3-бензтриазола в бензоле добавляли триэтиламин при комнатной температуре. Затем однородный раствор охлаждали до 10°C и из капельной воронки каплями добавляли ацетилхлорид с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала 20°C. После добавления всего количества ацетилхлорида реакционную смесь перемешивали в течение 5 часов и оставляли на ночь. Бензол отгоняли на водоструйном насосе досуха, к остатку добавляли 100 мл воды. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, перекристаллизовывали из гексана и получали 13,68 г (85%) 1-ацетил-1,2,3-бензтриазола (L) с т.пл. 51°C.

Синтез комплекса CuL₂Cl₂. В колбу, снабженную обратным холодильником, вливали горячий раствор 0,171 г (0,001 моль) хлорида меди(II) в 15 мл этанола. К раствору соли металла при постоянном перемешивании по каплям добавляли горячий раствор 0,322 г (0,002 моль) лиганда в 20 мл этанола. Смесь кипятили в течение 1,5 ч, отфильтровывали в горячем виде и оставляли на кристаллизацию. Через 4 суток выпадал светло-зелёный мелкокристаллический осадок, который отфильтровывали несколько раз промывали этанолом и сушили на воздухе. Выход 68 %, т.пл. 250-251°C.

Аналогично получены комплексные соединения хлоридов, нитратов и ацетатов Co(II), Ni(II), Cu(II) и

Zn(II). Основные характеристики синтезированных соединений и результаты элементного анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Характеристики синтезированных комплексных соединений на основе лиганда L

Соединение	Выход %	T _{пл} °С	Найдено, %				Вычислено, %				
			C	N	O	M	Брутто формула	C	N	O	M
L	85	50-51	60.1	26.5	10.3	-	C ₈ H ₇ N ₃ O	59.6	26,1	9,9	-
CuL ₂ Cl ₂	59	251-253	42.6	18.9	7.4	14.3	CuC ₁₆ H ₁₄ N ₆ O ₂ Cl ₂	42.1	18,4	7,0	13,8
CuL ₂ (NO ₃) ₂	66	235-237	38.3	22.5	25.7	12.9	CuC ₁₆ H ₁₄ N ₈ O ₈	37.7	22,0	25,2	12,4
CuL ₂ (CH ₃ COO) ₂	65	278-280	48.2	17.3	19.5	13.1	CuC ₂₀ H ₂₀ N ₆ O ₆	47.7	16,7	11,9,1	12,5
CoL ₂ Cl ₂	71	247-249	43.1	19.1	7.5	13.3	CoC ₁₆ H ₁₄ N ₆ O ₂ Cl ₂	42.6	18,6	7,1	12,8
CoL ₂ (NO ₃) ₂	64	263-265	38.6	25.2	29.1	13.5	CoC ₁₆ H ₁₄ N ₈ O ₈	38.1	24,8	28,4	12,9
CoL ₂ (CH ₃ COO) ₂	58	271-273	48.7	17.4	19.7	12.2	CoC ₂₀ H ₂₀ N ₆ O ₆	48.2	16,9	19,3	11,7
NiL ₂ Cl ₂	70	294-296	43.0	19.3	7.5	13.6	NiC ₁₆ H ₁₄ N ₆ O ₂ Cl ₂	42.5	18,6	7,0	13,1
NiL ₂ (NO ₃) ₂	87	301-302	38.5	22.7	25.9	12.3	NiC ₁₆ H ₁₄ N ₈ O ₈	38.0	22,2	25,4	11,7
NiL ₂ (CH ₃ COO) ₂	69	289-291	48.6	17.2	19.7	12.4	NiC ₂₀ H ₂₀ N ₆ O ₆	48.1	16,8	11,9,2	11,8
ZnL ₂ Cl ₂	64	277-279	42.4	18.5	7.4	14.7	ZnC ₁₆ H ₁₄ N ₆ O ₂ Cl ₂	41.9	18,3	6,9	14,2
ZnL ₂ (NO ₃) ₂	52	286-288	38.1	22.3	25.6	13.2	ZnC ₁₆ H ₁₄ N ₈ O ₈	37.6	21,9	25,1	12,7
ZnL ₂ (CH ₃ COO) ₂	48	293-295	48.0	17.1	19.5	13.4	ZnC ₂₀ H ₂₀ N ₆ O ₆	47.5	16,6	19,0	12,9

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

Квантово-химический расчет реакционной способности лигандов проводили полуэмпирическими квантово-химическими методами расчета CNDO и PM3 приведенном в комплексе программ HyperChemData.

ИК-спектры поглощения соединений регистрировали в области 400-4000 см⁻¹ на спектрофотометре Avatar System 360 FT- IR и Protege 460 Magna-IR technology фирмы "Nicolet Instrument Corporation" (США), используя образцы в виде таблеток с KBr диаметром 7 мм и с разрешением - 4 см⁻¹.

Термический анализ регистрировали на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей со скоростью 10 град/мин и навеской 0,10 г при чувствительности гальванометров Т-900 °С, ТГ-200, ДТА-1/80, ЦТГ-1/10. Запись проводили при атмосферных условиях с постоянным использованием насоса. Держателем служил платиновый тигель с диаметром 10 мм без крышки. В качестве эталона использовали Al₂O₃.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплота образования соединения в различных приближения полуэмпирического метода (градиент сходимости 0,03 ккал/А.моль)

Таблица 2.

Метод	Теплота образования
CNDO	-4494.17
INDO	-4157.23
MINDO3	-37.21
MNDO	27.16
AM1	76.28
PM3	45.61

Сопоставление значений электронных зарядов в молекуле 1-ацетил-1,2,3-бензтриазола полученных

при использовании расчетного метода CNDO показало, что наибольшее количество отрицательного заряда в рассчитанной молекуле сконцентрировано на атоме азота N(3) и на атоме кислорода O(3) -0,115 и -0,321 eV, соответственно. Отсюда можно сделать вывод, что комплексообразование с ионом металла будет происходить по этим атомам. На атомах азота N(1) и N(2) сконцентрирован положительный заряд, что говорит о том, что эти атомы в комплексообразовании участвовать не будут. Изучение диаграммы распределения электронной плотности верхних занятых молекулярных орбиталей (МО) так же дает представление, что указанные атомы азота и кислорода будут являться донорными центрами при реакции комплексообразования. Потенциально тетрадентатный лиганд должен проявлять бидентатность. При этом будет образовываться устойчивый шестичленный металлоцикл.

В ИК спектрах комплексов в области средних частот наблюдается смещение полос поглощения C-N,

N-N триазольного кольца в высокочастотную область на $\sim 20-40 \text{ см}^{-1}$ и в низкочастотную на $\sim 30-40 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с их положением в спектре свободного лиганда (табл.3). Так же смещаются положения полос поглощения валентных колебаний карбонильной группы на $\sim 14-61 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о происходящих взаимодействиях. В ИК-спектрах комплексов в области коротких волн при $455-486 \text{ см}^{-1}$ и $513-560 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы, обусловленные валентными колебаниями связей N-M и O-M [7], что так же свидетельствует о комплексообразовании лиганда через атом кислорода карбонильной группы и атом азота триазольного кольца, что было предсказано на основании квантово-химического расчета определения вероятного донорного центра в молекуле лиганда. Колебания СН - групп бензольного ядра остаются почти неизменными.

Таблица 3.

Характеристические частоты и их отнесения в ИК спектрах лиганда L и его комплексов, см^{-1}

Соединения	C=O	C-N	N-N	N=N	O-M	N-M
L	$\nu_{\text{as}} 1736, \nu_{\text{s}} 1655$	$\nu_{\text{as}} 1622, \nu_{\text{s}} 1596$	1079	1208	-	-
ZnL ₂ Cl ₂	1722	1555	1046	1256	550	465
ZnL ₂ (NO ₃) ₂	1740	1578	1052	1248	553	460
ZnL ₂ (CH ₃ COO) ₂	1752	1577	1056	1275	556	467
CuL ₂ Cl ₂	1685	1576	1030	1272	560	466
CuL ₂ (NO ₃) ₂	1675	1573	1035	1238	558	465
CuL ₂ (CH ₃ COO) ₂	1672	1580	1040	1225	557	455
NiL ₂ Cl ₂	1716	1574	1045	1220	556	463
NiL ₂ (NO ₃) ₂	1706	1573	1048	1214	560	472
NiL ₂ (CH ₃ COO) ₂	1686	1576	1052	1212	558	474
CoL ₂ Cl ₂	1701	1578	1055	1200	521	486
CoL ₂ (NO ₃) ₂	1706	1566	1058	1268	517	482
CoL ₂ (CH ₃ COO) ₂	1685	1562	1031	1271	513	483

Сопоставление ИК-спектра комплекса NiL₂(NO₃)₂ со спектром лиганда L показало, что в спектре комплекса имеется полоса при 749 см^{-1} , отсутствующая в ИК-спектре лиганда, и, отнесенная, согласно [7], к колебаниям, ответственным за валентные колебания связи M-O. Кроме того, новая проявившаяся в ИК спектре комплекса полоса при 911 см^{-1} , отнесена к внеплоскостным деформационным колебаниям координированной нитратной группы. Согласно [7], при координации валентные колебания этой группы должны расщепляться на две полосы. Найденная в ИК спектре комплекса полоса при 1418 см^{-1} также свидетельствует в пользу того, что нитратный ацидолиганд является внутрисферным.

Анализ ИК спектра комплекса ZnL₂(CH₃COO)₂ показал, что ацетатный ацидолиганд так же является координированным. Этот вывод сделан на основе

нахождения в ИК-спектре комплекса новых отсутствующих в спектре свободного лиганда полос поглощения при 1449 и 644 см^{-1} отнесенные, согласно [8], к симметричным валентным колебаниям связи COO-группы и валентным колебаниям связи M-O.

Для дополнения результатов, полученных методом ИК-спектроскопии, нами проведено термическое исследование строения синтезированных комплексов (табл.4).

Кривая нагревания 1-ацетил-1,2,3-бензтриазола характеризуется двумя эндотермическим эффектами при 117 и 263°C и двумя экзотермическими эффектами при 498 и 753°C . Появление второго эндоэффекта обусловлено плавлением органического лиганда. Интенсивный эндотермический эффект при 257°C связан разложением 1-ацетил-1,2,3-бензтриазола. Два последних экзотермических эффекта соответствуют горению продуктов термораспада.

Таблица 4.

Данные термогравиметрического анализа для лиганда и его металлокомплексов

Соединения	T, °C	TГ, мг	Убыль массы %	Пик эффект
L	117	0	0	Эндо
	263	2	1,79	Эндо
	498	47	41,96	Экзо
	753	78	69,64	Экзо
CoL ₂ (CH ₃ COO) ₂	122	5	4,03	Экзо
	280	61	49,2	Экзо
	305	96	77,42	Эндо
	340	98	79,0	Эндо
	538	112	90,32	Экзо
	687	113	91,13	Экзо
CuL ₂ Cl ₂	95	1	0,89	Эндо
	370	19	16,96	Экзо
	622	49	43,75	Экзо
NiL ₂ (NO ₃) ₂	130	7	6,66	Эндо
	507	52	49,5	Экзо
	643	75	71,43	Экзо
ZnL ₂ (CH ₃ COO) ₂	210	2	2,5	Экзо
	451	12	15,19	Экзо
	598	36	45,57	Экзо
	738	49	62,03	Эндо

Кривая нагревания комплекса Co(CH₃COO)₂L₂·H₂O характеризуется двумя эндотермическими эффектами при 305 и 340°C и четырьмя экзотермическими эффектами при 122, 280, 538 и 687°C. Природа второго экзоэффекта обусловлена удалением одной молекулы воды. Анализируя данные термолитиза, можно заключить, что характеры эндотермических эффектов наблюдаемых в термограмме комплекса соответствуют началу разложения комплекса. Остальные термоэффекты соответствуют горению продуктов термораспада и образованию оксида кобальта(II).

Кривая нагревания комплекса Ni(NO₃)₂L₂·H₂O характеризуется одним эндотермическим эффектом при 130°C и двумя экзотермическими эффектами при 507 и 643°C. Экзоэффект, зафиксированный при 130°C, обусловлен удалением одной молекулы воды, которая является кристаллизационной. Повышение температуры приводит к интенсивному разложению комплексов

за счет распада органического лиганда и нитрат-ионов и образованию гидразина, оксидов азота, карбоната ангидрида и разложению карбида азота. Другие термоэффекты характеризуются разложением органической части лиганда и горением продуктов термораспада с образованием оксида никеля(II) [9,10].

Кривая нагревания комплексного соединения Zn(CH₃COO)₂L₂ характеризуется одним эндотермическим эффектом при 138°C и тремя экзотермическими эффектами при 210, 451 и 598°C. Эндоэффект протекает с удалением влаги около 32,03%. Потеря массы в интервале температур 138-144°C составляет 0,17%, что соответствует удалению одной молекулы воды. Характер эндотермического эффекта обусловлен дальнейшим разложением комплекса. Убыль массы в интервале температуры 168-210°C по кривой

TГ составляет 18,7%. Три экзотермических эффектов протекают в диапазонах температур 210-370, 370-458, 458-627°C и потеря массы при 627°C составляет 69,8%.

Кривая нагревания комплексного соединения CuCl₂L₂ характеризуется одним эндотермическим эффектом при 95°C и двумя экзотермическими эффектами при 370 и 622°C. Эндоэффект протекает с удалением влаги около 0,8%. Потеря массы в интервале температур 160-250°C составляет 4,20%. Два экзотермических эффекта протекают в диапазонах температур 396-458, 458-692°C и потеря массы при 692°C составляет 83,61%.

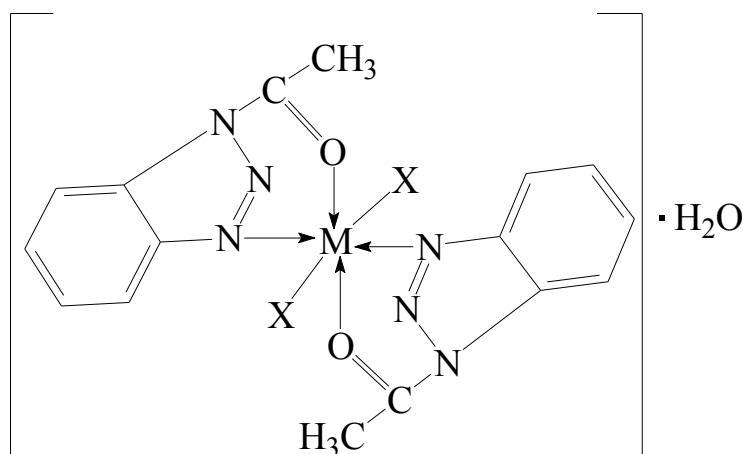
Таким образом, исходя из результатов проведенных исследований, следует заключить, что все соединения характеризуются индивидуальными эффектами разложения. Температуры плавления комплексов с 1-ацетил-1,2,3-бензтриазолом, в основном, выше таковой для исходного лиганда. Термическое поведение синтезированных комплексов на основе 1-ацетил-1,2,3-бензтриазола зависит от состава и природы органического и ацидолигандов. Во всех изученных комплексах присутствует влага, что было показано на основании спектроскопических данных. Молекулы воды во всех случаях комплексов являются кристаллизационными. Синтезированные комплексные соединения на основе 1-ацетил-1,2,3-бензтриазола являются кристаллогидратами.

ВЫВОДЫ

По результатам ИК- спектроскопии определены центры координации лиганда к ионам металлов, показано, что гетероциклический лиганд является монодентатным, координируясь донорным атомом, предсказанным квантово-химическим расчетом молекулы лиганда. Установлено, что все комплексы имеют состав 1:2 M:L. Ацидолиганды являются координированными и находятся во внутренней сфере

координационных полиэдров. Отсюда вытекает вывод, что влияние объемистого, в случае нитратного ацидолиганда, и разветвленного, в случае ацетатного ацидолиганда, строения анионов на реализацию определенного координационного узла не наблюдается. По результатам элементного анализа показано, что в реакциях комплексообразования участвуют две молекулы гетероциклического лиганда и один атом комплексообразователя, образуя моноядерные комплексы, где лиганды являются бидентатно-связанными. Вероятно, синтезированные комплексные полиэдры имеют октаэдрическое строение, где два

места в координационной емкости занимают молекулы гетероциклического лиганда с бидентатной координацией к центральному атому, пятое и шестое места, вне зависимости от своего строения, занимают ацидолиганды. При реакции комплексообразования образуются смешаннолигандные устойчивые шестичленные металлохелаты. Молекулы воды находятся во внешней сфере. При этом синтезированные комплексные соединения являются кристаллогидратами. Основываясь на полученных результатах физико-химического анализа, синтезированным комплексам предложено следующее строение:



где M = Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II)
 X = Cl⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻

Список литературы:

1. Rezaei Z., Khabnadideh S., Pakshir K. and et. al. Design, synthesis, and antifungal activity of triazole and benzotriazole // *Eur. J. Med. Chem.* -2009. -Vol44. -P. 3064-3067.
2. Trivedi S., Kubavat H., Parekh H. Synthesis of 2,5-disubstituted-1,3,4-thiadiazole and 1,5-disubstituted 2-mercapto-1,2,4-triazole derivatives as potential antimicrobial agents // *Ind. J. Chem.* -1994. -Vol.33B.-N.3.-P.295-297.
3. Shah J.J., Khedkar V., Coutinho E.C., Mohanraj K. Design, synthesis and evaluation of benzotriazole derivatives as novel antifungal agents // *Bioorg. Med. Chem. Lett.*-2015.-P.3064-3067.
4. Wan J., Lv P.C., Tian N.N., Zhu H.L. Facile synthesis of novel benzotriazole derivatives and their antibacterial activities // *J. Chem. Sci.*, -2010. -122(4), -P. 597-606.
5. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. М.: Мир, 2017. -704 с.
6. Барановский В.И. Квантовохимические расчеты повышенной точности. Учебное пособие. -2015. -С.89.
7. Накамото К. ИК-спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1996.- 204 с.
8. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: 2012. - С.55-60.
9. Сазанов Ю.Н. Термический анализ органических соединений. – Санкт-Петербург: Изд-во Политех. ун-та, - 2016. - С.367.
10. Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений.-М.: Изд-во МГУ, 1987.-190 с.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУЛЬФАТОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С 2-АМИНОБЕНЗИМИДАЗОЛОМ****Гапурова Лобар Нарзуллаевна**

базовый докторант химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз.
E-mail: lobar_gapurova@mail.ru

Кадирова Шахноза Абдухалиловна

профессор химического факультета Национального университета Узбекистана
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз.
E-mail: sha.kadirova@nuu.uz

Рахмонова Дилноза Саламовна

доцент химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз.
E-mail: d.rahmonova@nuu.uz

Олимова Манзура Илхомовна

младший научный сотрудник, институт химии растительных веществ АН РУз
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: olimova_manzura@gmail.com

Амонова Матлуба Сувон қизи

магистрант химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз.
E-mail: amonova-matluba@mail.ru

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF COMPLEX COMPOUNDS
OF SULFATE OF TRANSITION METALS WITH 2-AMINOBENZIMIDAZOLE****Lobar Gapurova**

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

Shakhnoza Kadirova

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

Dilnoza Rakhmonova

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

Manzura Olimova

Junior researcher, Institute of Chemistry of Plant Substances named after Academician S.Yu. Yunusov Academy of Sciences of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent

Matluba Amonova

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

АННОТАЦИЯ

Синтезированы комплексные соединения сульфатов некоторых 3d-металлов на основе 2-аминобензимидазола. Состав и строение синтезированных соединений изучены методами элементного, термического анализа и ИК-спектроскопии.

ABSTRACT

The complex compounds of sulfate of some 3d-metals based on 2-aminobenzimidazole were synthesized. The structure and composition of obtained compounds were determined by methods of elemental and thermal analysis and IR-spectroscopy.

Ключевые слова: 2-аминобензимидазол, ИК-спектроскопия, элементный анализ, термический анализ, состав, структура, свойства, комплексное соединение.

Keywords: 2-aminobenzimidazole, IR- spectroscopy, elemental analysis, thermal analysis, composition, structure, properties, complex compound.

ВВЕДЕНИЕ

На стыке химии и биологии развивается сравнительно новая наука – бионеорганическая химия. Комплексные соединения азотосодержащих гетероциклов являются важнейшими биохимическими объектами, играющими существенную роль в направленном синтезе физиологически активных препаратов, при этом у химиков - неоргаников имеются большие возможности для изучения различных биологически важных реакций с помощью модельных систем.

Производные бензимидазола являются перспективными лигандами для изучения их комплексообразующих свойств. Наличие нескольких гетероатомов и функциональных групп делает их способными образовывать комплексы с d-металлами в различных таутомерных формах. Также, изначально, они обладают достаточно высокой биологической активностью, что позволяет ожидать в комплексах с биометаллами проявление синергетического эффекта.

Диапазон применения производных бензимидазолов очень широк, что вызывает значительный интерес у исследователей к данному классу лигандов. Так, эти вещества способны восстанавливать функции поврежденной нервной системы. При профилактическом применении проявляют гипотензивное действие. Некоторые из них способны лечить кожные болезни, в частности, псориаз. Широко известны препараты на основе производных бензимидазолов, обладающие иммуностропными, противовоспалительными, антигельминтными, противовирусными, гербицидными, фунгицидными свойствами [1-6].

С целью расширения ассортимента биологически активных соединений этого класса был синтезированы комплексные соединения сульфатов переходных металлов с 2-аминобензимидазолом (L). Структура синтезированных соединений изучены методами элементного, термического анализа и ИК- спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали сульфаты марганца(II), кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II) - все марки «ч.д.а.». Использованные в работе органические реагенты и растворители очищали и высушивали известными методами [7].

Синтез комплекса $[\text{CoL}_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В колбе, снабженной обратным холодильником и магнитной мешалкой, при постоянном перемешивании при 60-70°C нагревали реакционную смесь, содержащую этанольные растворы 0,001 моль сульфата Co(II) и 0,002 моль лиганда. Реакцию проводили в течение 1,5 часа, после реакционную смесь отфильтровывали и оставляли для кристаллизации. Через трое суток наблюдалось выпадение осадка. Осадок отфильтровывали, промывали этанолом и сушили на воздухе. Выход основного продукта составил 77%, $T_{\text{пл.}} = 238-240^\circ\text{C}$.

Аналогично синтезированы комплексы с марганца(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II). Выходы, температуры плавления и результаты элементного анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Результаты элементного анализа и некоторые свойства комплексов переходных металлов с L

Соединение	Выход, %	Т.пл. °C	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
			C	N	H	M		C	N	H	M
L	95	229-231	63.0	31.5	5.22	-	$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$	63.2	31.57	5.26	-
$[\text{MnL}_2\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	84	238-240	37.1	18.2	4.61	12.0	$\text{MnC}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{SO}_6$	37.2	18.5	4.64	12.1
$[\text{CoL}_2\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	77	243-245	36.7	18.3	4.56	12.7	$\text{CoC}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{SO}_6$	36.8	18.4	4.60	12.9
$[\text{CuL}_2\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	57	240-242	36.2	18.0	4.52	13.5	$\text{CuC}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{SO}_6$	36.3	18.2	4.55	13.8
$[\text{NiL}_2\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	58	257-259	36.6	18.3	4.58	12.8	$\text{NiC}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{SO}_6$	36.8	18.4	4.60	12.9
$[\text{ZnL}_2\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	67	262-264	36.0	18.0	4.52	14.0	$\text{ZnC}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{SO}_6$	36.1	18.1	4.54	14.1

Исследования структуры. Анализ синтезированных комплексных соединений на содержание металла проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Perkin-Elmer-432» (США). Элементный анализ на содержание углерода, водорода, азота и

серы - на приборе «EA 1108» фирмы Carlo-Erba (Италия).

Для установления индивидуальности некоторых синтезированных комплексных соединений снимались дифрактограммы веществ и комплексов на дифрактометре ДРОН-2 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением.

Квантовохимические расчеты молекулы лиганда проведены с использованием программы Gaussian 09 с полной оптимизацией геометрических параметров [8].

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

Термический анализ регистрировали на дериватографе анализатор NetzshSimult STA 409 PG (Германия), К-тип (Low RG Silver). Держателем служил алюминиевый тигель. Все измерения проводились в атмосфере инертного азота со скоростью 50 мл/мин. Температурный интервал анализа составлял $20\text{--}700^\circ\text{C}$, и нагревание проводили со скоростью 5 К / мин. Размер образца в одном измерении составляет 6-10 мг. Стандартный набор

измерений вибрировал с использованием KNO_3 , In, Bi, Sn, Zn, CsCl. Одновременно обнаружено, что масса образца, масса распада комплексов и термическая стабильность комплексов изменяются с ростом температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированный лиганд характеризуется наличием в его составе различных функциональных групп, обладающих несколькими донорными атомами. Для того, чтобы вести целенаправленный синтез комплексов, проведен квантово-химический расчет реакционной способности синтезированного лиганда квантово-химическим методом в пакете программ Gaussian 09 [8].

Установлено, что в реакциях комплексообразования лиганд будет координироваться преимущественно через атомы азота с наибольшей локализацией отрицательного заряда. Полученные на основании зарядового и орбитального контроля данные, указывают, что комплексообразование может идти по атомам, имеющим максимальный отрицательный заряд, атому гетероциклического эндо- азота (рис.1,2).

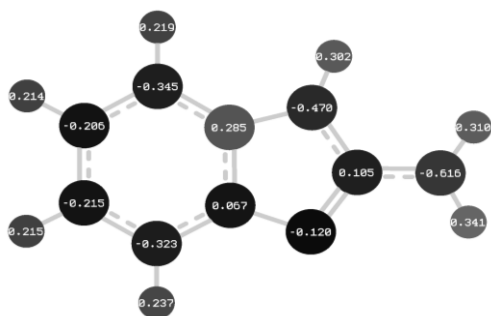


Рисунок 1. Распределение зарядов в молекуле L

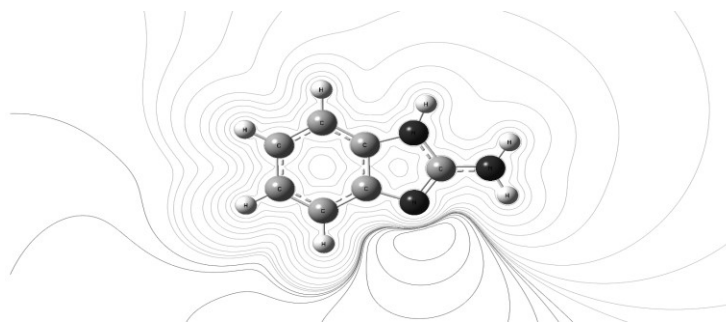


Рисунок 2. Локализация волновой функции на ВЗМО в молекуле L

Указанные теоретические выкладки были подтверждены экспериментально при синтезе комплексов 2-аминобензимидазола с сульфатами переходных металлов.

Взаимодействием этанольных растворов лиганда L с соответствующими сульфатами металлов в мольном соотношении L:M 2:1 получены комплексы с формулой ML_2X для комплексов где: M – Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II); L – 2-аминобензимидазол; X – SO_4^{2-} .

С целью определения центров координации лиганда к центральному атому сняты ИК- спектры синтезированных комплексных соединений. В табл.2 и рис. 3 приведены результаты ИК спектроскопических исследований комплексов металлов на основе лиганда L.

В ИК спектре лиганда 2-аминобензимидазола обнаружены характеристические полосы поглощения симметричных валентных колебаний $\text{C}=\text{N}$ группы имидазольного кольца при 1481 см^{-1} . Ассиметричное валентное колебание $\text{C}=\text{N}$ связи в ИК спектре лиганда обнаружено при 1562 см^{-1} [9]. В длинновол-

новой области при $2520\text{--}2756\text{ см}^{-1}$ проявляются полосы различной интенсивности, отнесенные к валентным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ бензольного кольца. Валентные колебания иминогруппы идентифицированы в виде широкой полосы при $3028\text{--}3375\text{ см}^{-1}$.

Сопоставление ИК спектров L и его комплексов с сульфатами Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) показало, что, значительным изменениям подвергается положение полос поглощения симметричных валентных колебаний связи $\text{C}=\text{N}$ и валентных колебаний связи $-\text{C}=\text{C}-$ гетероцикла, которые при переходе от L к комплексам смещаются на $9\text{--}23\text{ см}^{-1}$ (табл.2) соответственно. Кроме того, наблюдается смещение полос поглощения группы $\text{N}-\text{H}$ ($\Delta=5\text{--}70\text{ см}^{-1}$), уширение и расщепление этих сигналов в спектрах. Появление полос поглощения при $501\text{--}563\text{ см}^{-1}$ и $406\text{--}457\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах комплексов, отсутствующих в спектре лиганда L, отнесенных согласно [10] к валентным колебаниям связей $\text{O}-\text{M}$ и $\text{N}-\text{M}$, свидетельствует о координации гетероциклического лиганда к центральному иону атомами азота бензимидазольного цикла, предсказанными квантово-химическим методом

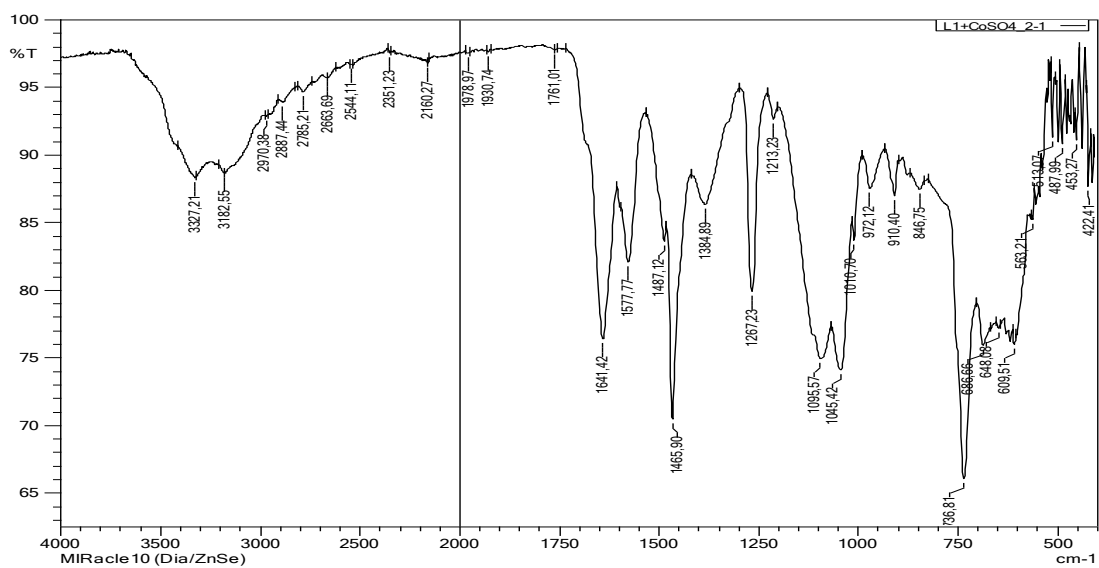
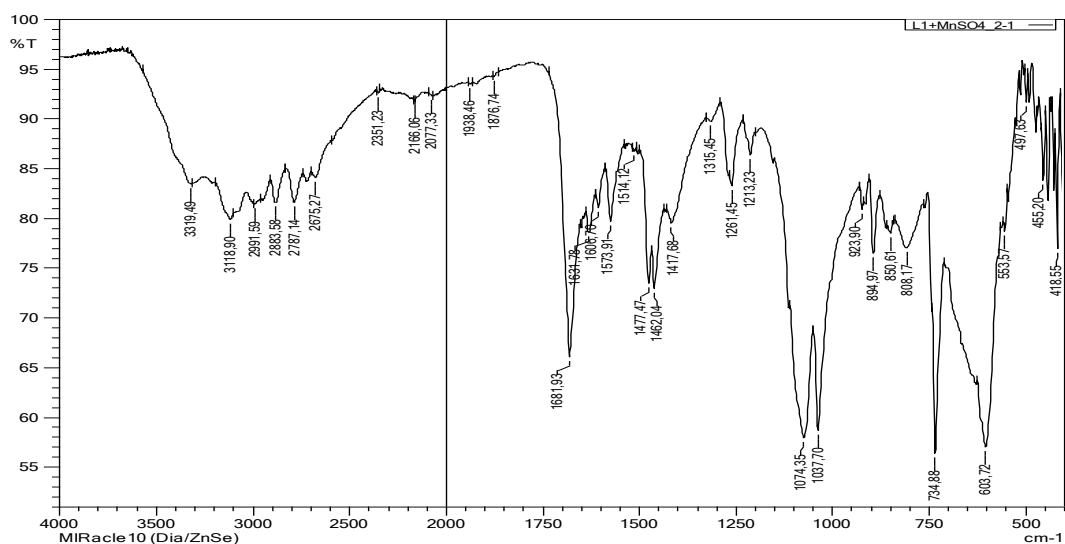
расчета донорных центров в молекуле лиганда. В случае сульфатов образуются полиядерные комплексы с бидентатной координацией сульфатного аниона и мостиковой координацией L, о чем свидетельствует сложная расщепленная полоса асимметричных валентных колебаний $\nu_{as}(\text{SO}_4)$

(табл.2). Подобное расщепление является характерным для бидентатной координации сульфата и подтверждается нормально-координатным анализом различных сульфатных комплексов, приведенным в работе [9].

Таблица 2.

Основные частоты в ИК спектрах лиганда L и его комплексов, см⁻¹

№	Название	νNH	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{O}-\text{M}$	$\nu\text{N}-\text{M}$	Другие частоты
1.	L	3375	1562	-	-	-
2.	$[\text{MnLSO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3319	1574	553	455	$\nu_{as}(\text{SO}_4)= 1074, 1037,$ $\nu_s(\text{SO}_4)=923 \text{ см}^{-1}$
3.	$[\text{CoLSO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3327	1577	563	453	$\nu_{as}(\text{SO}_4)= 1095, 1045, 1010,$ $\nu_s(\text{SO}_4)=972 \text{ см}^{-1}$
4.	$[\text{NiLSO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3305	1591	501	406 457	$\nu_{as}(\text{SO}_4)= 1215, 1064, 975,$ $\nu_s(\text{SO}_4)=918 \text{ см}^{-1}$
5.	$[\text{CuL}_2\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3370	1573	553	457	$\nu_{as}(\text{SO}_4)= 1110, 1035, 1006,$ $\nu_s(\text{SO}_4)=967 \text{ см}^{-1}$
6.	$[\text{ZnLSO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3329	1581	543	422	$\nu_{as}(\text{SO}_4)= 1118, 1043, 964,$ $\nu_s(\text{SO}_4)=910 \text{ см}^{-1}$

Рисунок 3. ИК-спектры а) $[\text{MnL}_2\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; б) $[\text{CoL}_2\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Полученные ИК-спектроскопические результаты подтвердили координацию донорных центров в молекуле полифункционального лиганда, полученных при квантово-химическом расчете.

Рентгенофазовый анализ нами применен для установления новизны, чистоты и индивидуальности синтезированных соединений. Рентгенограммы лиганда и их комплексов приведены на рис.4.

Анализ данных, полученных при расшифровке дифрактограмм, показал, что синтезированные ком-

плексы обладают индивидуальностью. Чистоту комплексов определяли по сравнению дифрактограмм свободного лиганда и соответствующего комплекса. Из сопоставления дифрактограмм комплексов с лигандом установлено, что сульфатные комплексы Cu(II) и Zn(II) с лигандом являются изоструктурными. Сульфатные комплексы Co(II) и Ni(II) отличаются от вышеуказанных комплексов, однако, они в сравнении друг с другом являются изо-структурными [11].

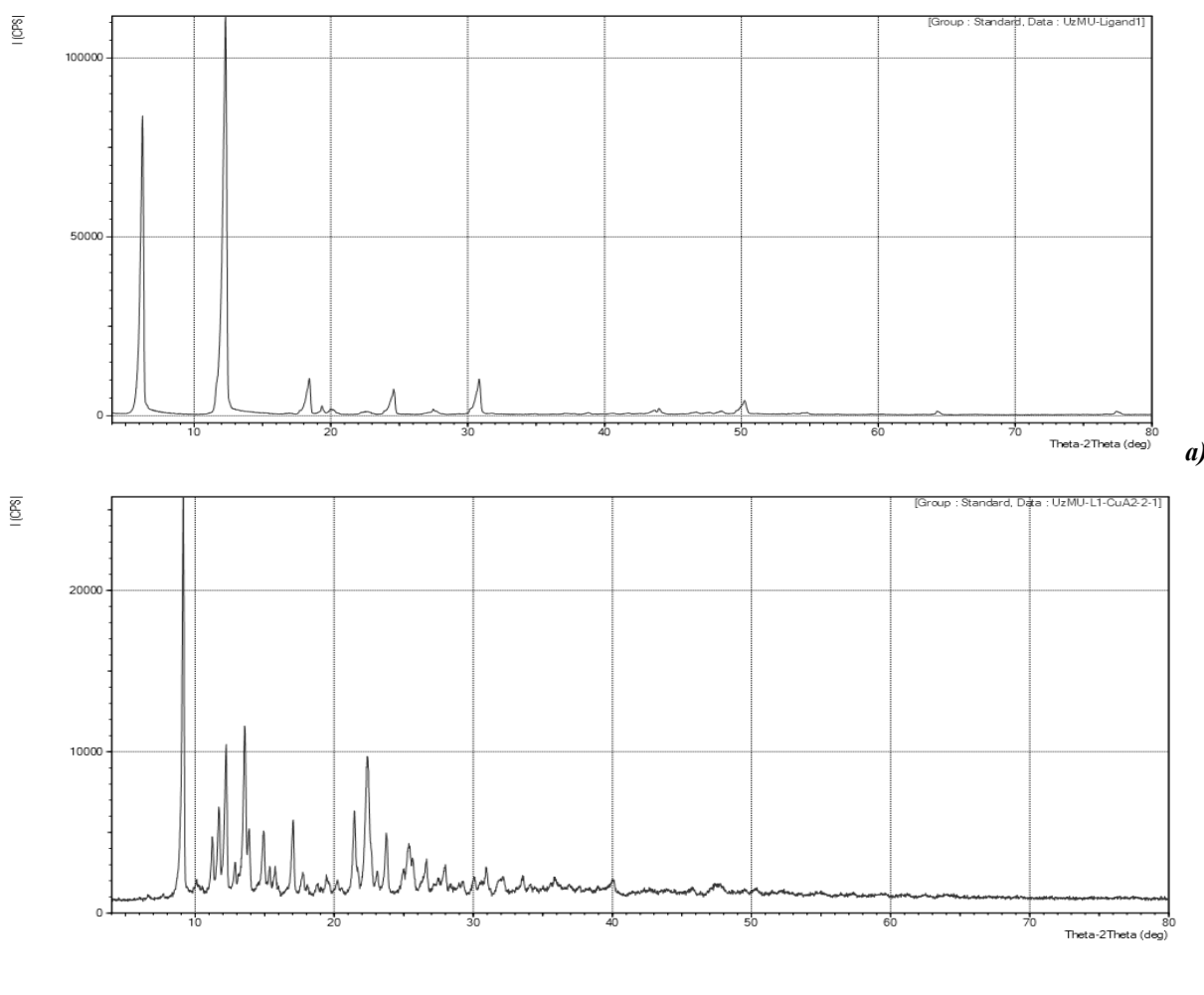


Рисунок 4. Рентгенограммы: лиганда L (а) и (б) комплексного соединения $[CuL_2SO_4] \cdot 2H_2O$

Индивидуальность синтезированных комплексных соединений, их удельная кристаллическая решетка, расстояние между плоскостями и чувствительность исходных и синтезированных соединений были изучены методом рентгенофазового анализа. Результаты анализа, полученные из результатов расчета дифрактограмм, показывают, что синтезированные комплексные соединения имеют индивидуальные кристаллические решетки. Рентгенограммы показали, что комплексы являются изоструктурированными. Для установления термической устойчивости синтезированных соединений был проведен дифференциальный термический анализ [12]. Температурные интервалы эффектов, сопровождающиеся термическим разложением соединений, а

также потеря массы в процентах в интервале наблюдаемых эффектов, приведены в табл.3-4 и на рис.5-6.

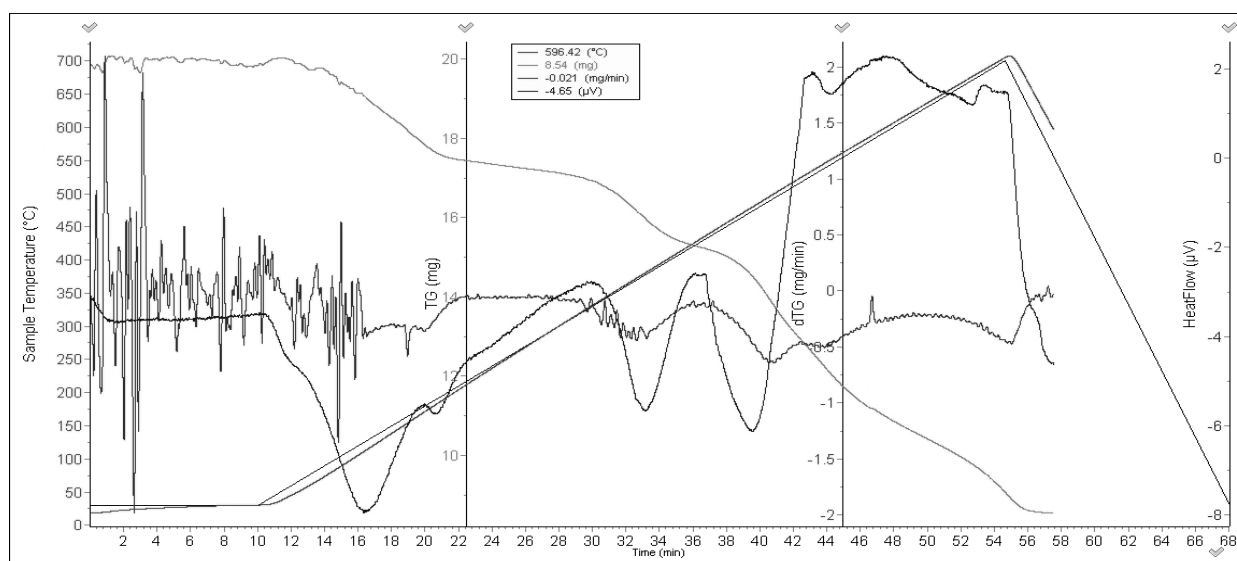
Дериватограмма соединения $[CoL_2SO_4] \cdot 2H_2O$ состоит из 4 кривых. Интервал первого распада соответствует температуре 55-218°C, а второго - 250-670°C. Анализ показывает, что в течение первого интервала распад интенсивный. На этом интервале потеря массы составляет 11,2% [13]. Появление первого эффекта связано с удалением двух молекул кристаллогидратной воды. Термоэффекты характеризуются разложением органической части лиганда и горением продуктов термоллиза. Последующие термоэффекты сопровождаются разложением сульфата кобальта и образованием оксида CoO и его фазовыми переходами. Таким образом, термоллиз комплекса

идет по ступенчатому механизму, отражая структурные перестройки, происходящие в процессе нагревания. Общая убыль массы при 650^oC по кривой ТГ составляет 42,1%.

Таблица 3.

Анализ результатов кривой ДТГ и ДСК [CoL₂SO₄] · 2H₂O

№	Температура, °C	Потеря массы (начальная масса), мг	Потеря массы, %	Количество потребляемой энергии (μV*s/mg)
1	50	19,603	1,985	2,45
2	100	19,009	4,970	1,91
3	200	17,609	11,95	3,09
4	300	17,406	12,97	4,08
5	400	16,896	15,52	5,93

Рисунок 5. Дериватограмма [CoL₂SO₄] · 2H₂O

1-кривая температуры; 2- кривая термогравиметрического анализа (ТГА); 3-дифференциальная кривая термогравиметрического анализа (ДТГ); 4-ДСК кривая.

На дериватограмме комплексного соединения [MnL₂SO₄]·2H₂O, появление первых двух эндотермических эффектов обусловлено удалением двух молекул кристаллогидратной воды (рис.6). Разложение комплексного соединения характеризуется двумя интервалами. На первом

интервале при 45-220^oC, потеря массы составляет 9,07%, то есть 3,06 мг. Второй распад происходит более интенсивно при 255-680^oC, убыль массы равна 47,1%, то есть 16 мг. При нагревании выше 680^oC наблюдается разложение сульфата марганца с образованием оксида марганца (II).

Таблица 4.

Анализ результатов кривой ДТГ и ДСК [CoL₂SO₄] · 2H₂O

№	Температура, °C	Потеря массы (начальная масса), мг	Потеря массы, %	Количество потребляемой энергии (μV*s/mg)
1	50	33,903	0,285	1,45
2	100	33,009	0,292	2,91
3	200	31,609	4,215	4,09
4	300	30,406	10,57	5,08
5	400	27,896	17,95	6,93
6	500	25,696	24,42	8,07
7	600	21,996	35,30	4,70
8	700	16,01	47,1	4,32

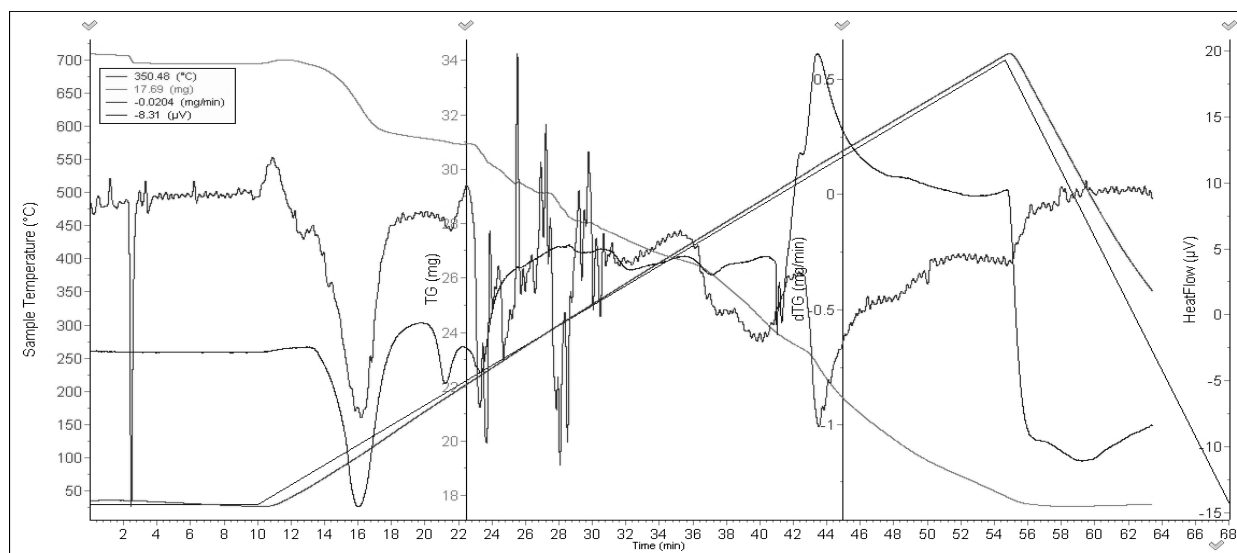


Рисунок 6. Дериватограмма $[MnL_2SO_4] \cdot 2H_2O$

1-кривая температуры; 2- кривая термогравиметрического анализа (ТГА); 3-дифференциальная кривая термогравиметрического анализа (ДТГ); 4-ДСК кривая.

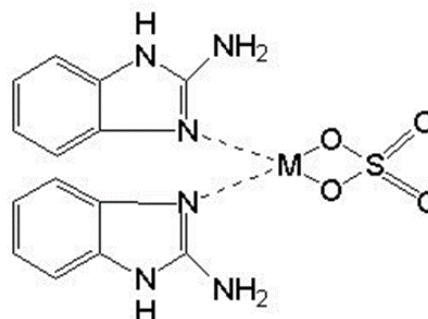
Обобщение результатов термического анализа показывает, что термическое разложение данных комплексов протекает однотипно и ступенчато в несколько стадий с разложением соли с одновременным выгоранием органической части молекулы и окислением продуктов разложения, и формированием оксидов металлов. Из экспериментальных данных следует, что температура начала разложения органической части комплексов увеличивается в ряду: Co, Cu, Ni. При этом комплексы, благодаря наличию в молекуле лиганда нескольких донорных центров, способствующих образованию широкой сети межмолекулярных взаимодействий, разлагаются при достаточно высоких температурах.

ВЫВОДЫ

Таким образом, на основании данных элементного и термического анализа, ИК-спектроскопического изучения лиганда и его комплексов можно сделать вывод, что лиганд при синтезе комплексов с сульфатами Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) образует полиядерные плохорастворимые комплексы с бидентатной координацией сульфатного аниона и мостиковой

координацией лиганда 2-аминобензимидазола. В ИК-спектрах, соответственно, наблюдаются группы полос, характерных для ассиметричных и симметричных валентных колебаний сульфатного ацидолиганда.

На основании проведенных исследований синтезированным комплексам предложено следующее строение:



где M – Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II)

Список литературы:

1. Умаров А.А. Бензимидазолы, их регуляторные свойства и функции. -Ташкент: Фан, 1990.-132с.
2. Schuecker R., John R.O., Jakupec M.A. Arion V.B., Keppler B.K. Water-Soluble Mixed-Ligand Ruthenium(II) and Osmium(II) Arene Complexes with High Antiproliferative Activity // Organomet. Chem. - Washington, 2008.- № 24(27).-P.6587-6595.
3. Lopez-Sandoval H., Londono-Lemos M.E., Garza-Velasco, Raul; Poblano-Melendez I., Granada-Macias P., Gracia-Mora I., Barba-Behrens N. Synthesis, structure and biological activities of cobalt(II) and zinc(II) coordination compounds with 2-benzimidazole derivatives // J. Inorg. Biochem. - New York, 2008.-№ 5-6(102).-P.1267-1276.
4. Garg Y., Samota M.K., Seth G. Synthesis and antifungal activity of some metal complexes of 2-(2'-hydroxybenzylidene) aminophenyl benzimidazole // Asian J. Chem.- Sahibabad, Ghaziabad, 2005.-№1(17).-P.615-617.
5. Oehlers L., Mazzitelli C.L., Brodbelt J.S., Rodriguez M., Kerwin S. Evaluation of complexes of DNA duplexes and novel benzoxazoles or benzimidazoles by electrospray ionization mass spectrometry // J. Am. Soc. Mass. Spectrom. - New York, 2004.-№ 11(15).-P.1593-1603.

6. Bhaskar G., Prabhakar S., Raju N. P., Ramanjaneyulu G.S. Matrix-assisted laser desorption ionization studies on transition metal complexes of benzimidazole thiosemicarbazones // Eur. J. Mass Spectrom. - Chichester, 2007.- № 2(13).-P.135-145.
7. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. М.: Мир, 2017. -704 с.
8. Серба П.В., Блинов Ю.Ф., Мирошниченко С.П. Квантово-химические расчеты в программе Gaussian по курсу “Физика низкоразмерных структур”. -Таганрог: Издательство ТТИ ЮФУ, -2012. -С.100.
9. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. - М.: Мир, 1991. - 344 с.
10. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: 2012. - С.55.
11. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Индексирование рентгенограмм. Справочное руководство. М.: Мир, 1981. - С. 494.
12. Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. Москва: Издательство МГУ, 1987. - С.190.
13. Шаталова Т.Б., Шляхтин О.А., Веряева Е. Методы термического анализа. - Москва: 2011. -72 с.

СИНТЕЗ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА С ГИДРАЗИДАМИ МОНО- И ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Умаров Бако Бафиевич

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

Сулаймонова Зилола Абдурахмановна

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

Тиллаева Дильдора Мурадуллаевна

*преподаватель Бухарского государственного университета,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: tillayeva91@list.ru*

SYNTHESIS OF LIGANDS BASED ON DERIVATIVES OF FERROCENE WITH MONO- AND DICARBOXYLIC HYDRAZIDES ACIDS

Bako Umarov

*Professor, doctor of chemical sciences of Bukhara state University
Uzbekistan, Bukhara*

Zilola Sulaymanova

*Teacher of Bukhara state University,
Uzbekistan, Bukhara*

Dildora Tillayeva

*Teacher of Bukhara state University,
Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

Синтезирована серия новых лигандов на основе производных ферроцена с гидразидами моно-, дикарбоновых кислот. Методами элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии установлены состав и строение полученных лигандов.

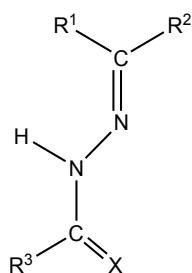
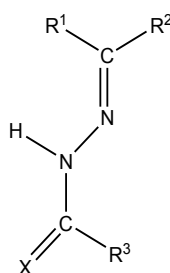
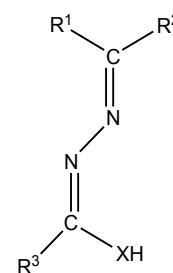
ABSTRACT

Synthesized series of new ligands based on derivatives of ferrocene with hydrazide mono-, dicarboxylic acids. Methods elemental analysis, IR and PMR spectroscopic methods established the composition and structure of the obtained ligands.

Ключевые слова: лиганд, производные ферроцена, реакция конденсации, гидразиды карбоновых кислот.

Keywords: ligand, derivatives of ferrocene, condensation reaction, hydrazides of carboxylic acids.

Нами конденсацией Кляйзена моноацетилферроцена с гидразидами карбоновых кислот синтезированы новые лиганды. Установлено, что эти соединения преимущественно существуют в виде двух потенциальных конфигураций ZE^1Z^{II} (А), ZE^1E^{II} (Б) гидразонной формы и в процессе комплексобразования вступают в реакцию в виде α -оксиазинной формы (В) [1,2].

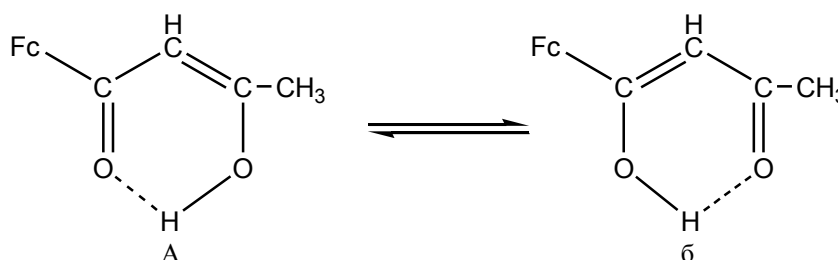
A_(ZE'z')B_(ZE'E'11)

B

$R^1=CH_3$, $R^2=Fc$, $X=O$; $R^3=CH_3$ (HL₁), 3-NO₂-C₆H₄ (HL₂), C₆H₅-CH₂ (HL₃); $R^3=NH_2$, $X=S$ (HL₄).

В кристаллах β-дикарбонильных производных ферроцена имеется внутримолекулярная водородная связь. В ацетоацетильном заместителе четыре атома углерода компланарны двум атомам кислорода. Длины связей C-C и C=O значительно отличаются от

длины связи в других 1,3-дикетонах (C-C 1,522 Å⁰, а C=O 1,217 Å⁰), существование которых доказано в кето-форме. Это определяет возможность енолизации и образования двух таутомерных форм:



В молекуле ферроцеаноацетона карбонильная группа, находящаяся на более далеком расстоянии от донорной ферроценильной группы, является более

стабильной, поэтому таутомерная форма (б) – более вероятной. Длина внутримолекулярной водородной связи составляет 2,462 Å⁰.

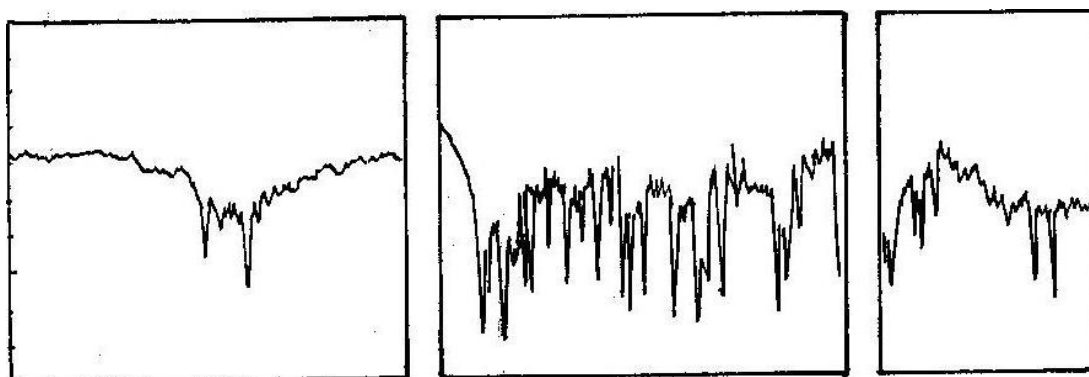
Таблица 1.

Выходы, температуры плавления и результаты элементного анализа лигандов

HL	Выход %	Т _{плав.} °C	Брутто-формула	Найдено/Вычислено, %			
				C	H	N	Fe
HL ¹	35	168-170	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ OFe	59,01/59,18	5,37/5,68	10,23/9,86	19,22/19,65
HL ²	43	102-104	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₃ Fe	58,46/58,33	4,31/4,38	10,95/10,74	14,01/14,28
HL ³	57	155-157	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ OFe	66,31/66,68	5,25/5,60	8,07/7,78	15,37/15,50
HL ⁴	49	151-153	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ SFe	51,49/51,84	5,14/5,02	14,23/13,95	18,62/18,54

В ИК спектрах всех лигандов зафиксированы полосы поглощения около 3215-3225, 1630-1645, 1285-1290 и 1025-1035 см⁻¹, отнесенные к γ_s и γ_{ас} колебаниям N-H, C=N, C-N, N-N-связей, соответственно (табл.1). Также характерными являются полосы поглощения при

835-850 см⁻¹ γ C=S лиганда HL₄ с фрагментами тиосемикарбазона [3].

Рисунок 1. ИК спектры лиганда HL⁴.

В ИК спектрах лигандов помимо основных характеристичных полос имеются полосы поглощения средней интенсивности около 470-480 и

500-505 см⁻¹, соответствующие вращению цикlopentаденильных колец вокруг связи Fe-кольцо в радикале Fc (C₅H₅-Fe-C₅H₄) [4,5].

Таблица 2.

Отнесение частот валентных колебаний (ν , см⁻¹) в ИК спектрах лигандов

HL	NH ₂	N-H	C-H	C=O	C=N	C-N	N-N	C=S	NO ₂	Fe-Cp
HL ¹	-	3230	3030	2655	1535	1285	1065	-	-	470/500
HL ²	-	3190	3025	1680	1590	1295	1080	-	1535/1350	475/502
HL ³	-	3180	3035	1685	1600	1300	1040	-	-	465/503
HL ⁴	3425	3230	2975	-	1590	1295	1050	825	-	470/505

ПМР спектры лигандов в растворе однозначно указывает на их гидразонное строение. Протоны радикала C₅H₄ ферроценового остатка становятся стереохимически неэквивалентными и резонируют

при δ 4,31 и 4,75 м.д. в виде триплетов равной интенсивности. Несколько уширенный сигнал при δ 9,89 м.д. соответствует одиночному протону N-H группы.

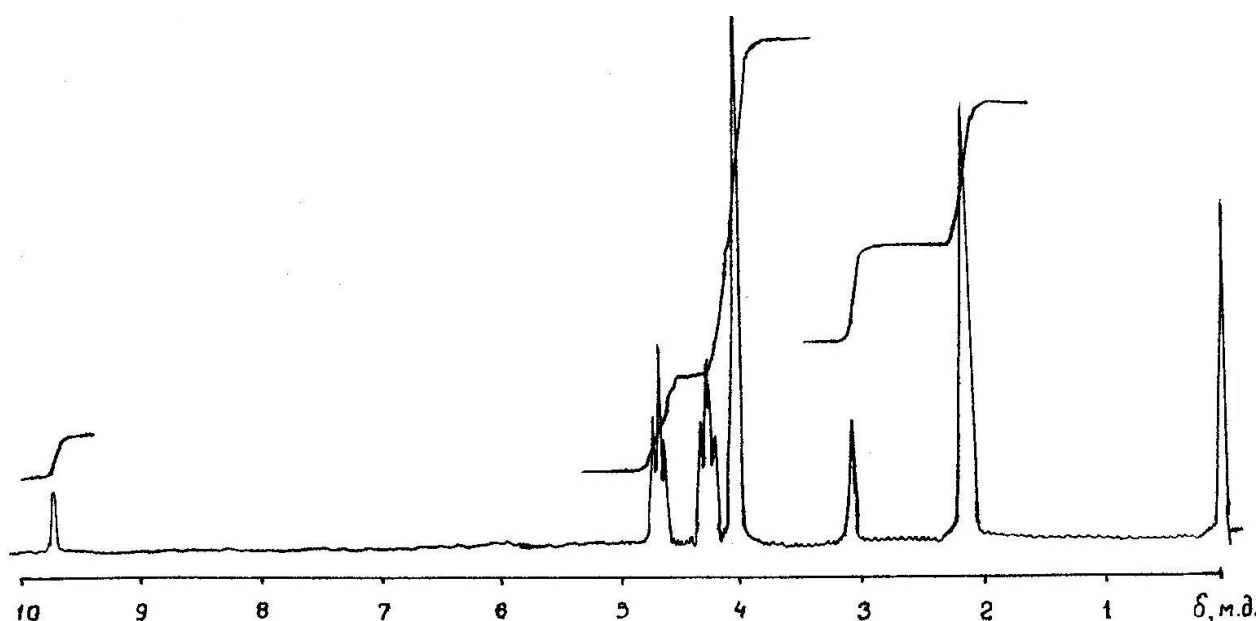


Рисунок 2. Спектр ПМР лиганда HL⁴ – в растворе тиосемикарбазона ацетилферроцена в растворе ДМСО-d₆.

Таким образом, установлены состав и строение синтезированных лигандов.

Список литературы:

1. Тошев М.Т., Юсупов В.Г., Дустов Х.Б., Парпиев Н.А. Кристаллохимия комплексов металлов с гидразидами и гидразонами – Ташкент. – Фан. – 1994. -265 с.
2. Юсупов В.Г. Комплексные соединения переходных металлов на основе ацил-, тиоацилгидразонов и их циклических таутомеров. Дис. на соиск. учен. степ. докт. хим. наук – Ташкент.-ИХ АН РУз. -1990.
3. Каримов М.М. Координационные соединения переходных металлов на основе ацил-, тиоацилгидразонов α -, β -дикетонных и их циклических таутомеров. Дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук – Ташкент. – ИХ АН РУз. -1990.
4. Шокова Э.А., Ким Дж. К., Ковалев В.В. 1,3-дикетоны. Синтез и свойства // Журн. орг. химии.- 2015.- Т. 51.- № 6.- С. 773-847.
5. Турсунов М.А., Аvezов К.Г., Умаров Б.Б., Севинчов Н.Г., Сулаймонова З.А., Парпиев Н.А. Таутомерия в ряду бензоилгидразонов жирноароматических кетоальдегидов // Материалы Республиканской научно-практической конференции: «Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане» (к 100-летию со дня рождения академика К.С. Ахмедова) Ташкент. 24-25 ноября 2014. С. 130-131.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
СОЕДИНЕНИЯ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ГЛИЦИНОМ*Гапуров Умурбек Улугбекович**соискатель, ассистент кафедры медицинской химии, Бухарский государственный медицинский институт,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: umurbekgafurov@mail.ru**Ниязов Лазиз Нурхонович**PhD, заведующий кафедрой медицинской химии, Бухарский государственный медицинский институт,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: laziz_niyazov@bsmi.uz*RESEARCH OF SOME QUANTUM-CHEMICAL BONDING CHARACTERISTICS
OF SALICYLIC ACID WITH GLYCINE*Umurbek Gapurov**Degree-seeking student, Assistant of Medical Chemistry Chair, Bukhara State Medical Institute,
Uzbekistan, Bukhara**Laziz Niyazov**PhD, Head of Medical Chemistry Chair, Bukhara State Medical Institute,
Uzbekistan, Bukhara**Авторы выражают благодарность профессору ВолГМУ А.К.Брелю.*

АННОТАЦИЯ

Для определения пространственной и электронной структуры N-(4-ацетоксибензоил)глицината калия были проведены квантово-химические расчеты.

ABSTRACT

To determine the spatial and electronic structure of N-(4-acetoxybenzoyl) potassium glycinate, quantum chemical calculations were performed.

Ключевые слова: салициловая кислота, глицин, соединение, структура, квантово-химические параметры.
Keywords: salicylic acid, glycine, compound, structure, quantum chemical parameters.

Гидроксibenзойные кислоты и их производные известны уже более ста лет. Имея широко известные функциональные группы фармакологических соединений, они по сей день остаются значимыми лекарственными средствами, применяющимися в практической медицине. Так как большинство производных гидроксibenзойных кислот отличаются широким диапазоном терапевтического действия и низкой токсичностью, перспективным является синтез и исследование новых соединений. В последнее время вырос интерес к изучению существующих производных, а также синтезу новых производных гидроксibenзойных кислот [1-3]. Несмотря на этого на сегодняшнее время мало систематизированных работ изучению физико-химических и фармакологических свойств.

Так, диапазон применения производных 2-гидроксibenзойной кислоты (салицилаты), особенно ацетилсалициловой кислоты, огромен. Сами по себе либо в сочетании с другими средствами они широко используются в целях лечения и профилактики при разнообразных болезненных процессах.

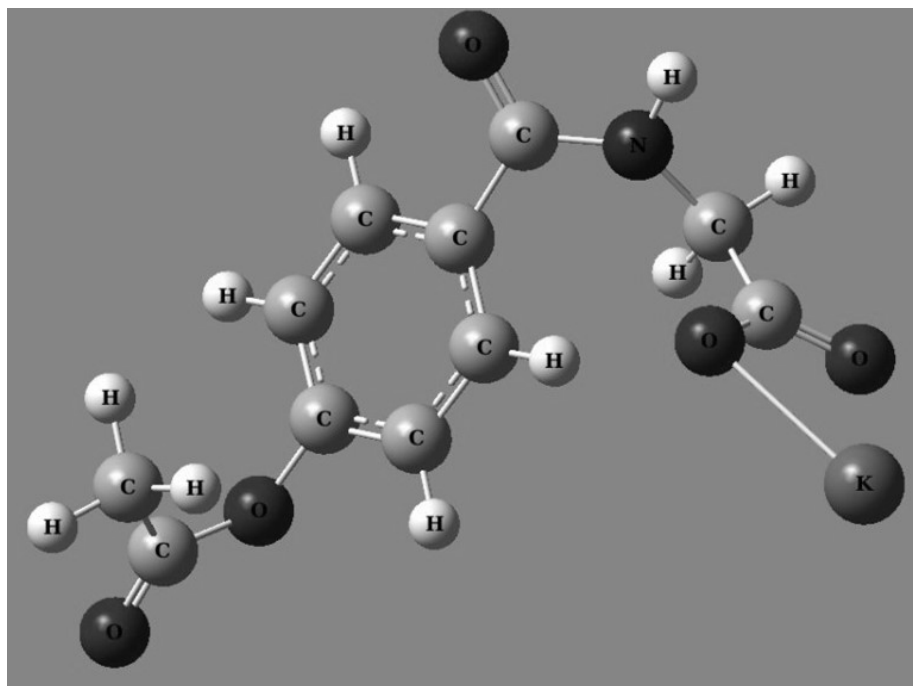
Среди используемых салициламидами известных в медицинской практике, как салициламид, который назначают внутрь в качестве болеутоляющего и жаропонижающего средства; оксафенамид – усиливает образование и выделение желчи, оказывает спазмолитическое действие и снимает или уменьшает спазмы желчевыводящих путей; тиаприд и султоприд, оказывающие антидофаминергическое действие, применяют наружно в качестве обезболивающих и противовоспалительных средств [4].

Проведенные в [1] экспериментальные исследования вскрыли до этого неизвестные стороны действия натриевых и литиевых гидроксibenзамидов на основе аминокислот.

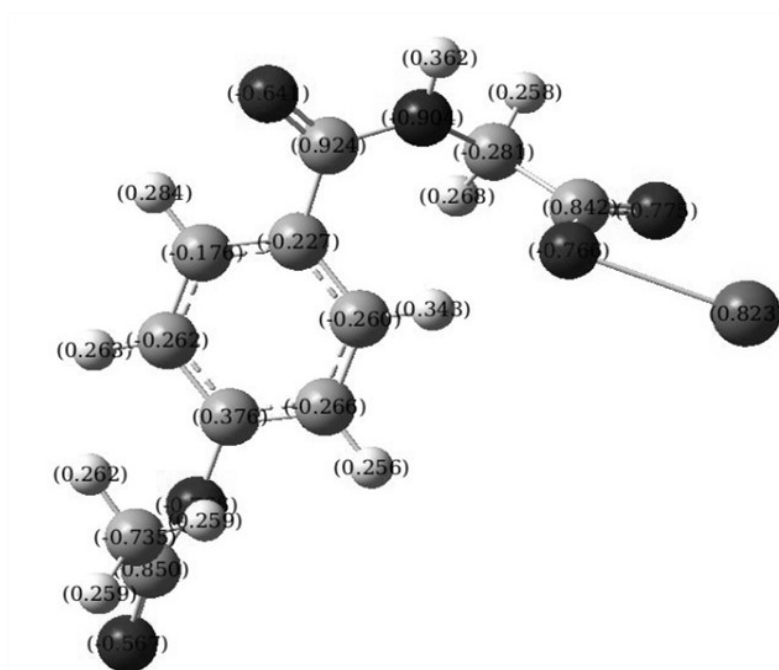
Под действием ферментов фрагменты молекул производных салициловой кислоты, соединенные с амидными и/или сложноэфирными связями, также содержащие катиона калия легко расщепляются и растворяются в организме. При этом введение в состав молекулы катионов приводит к увеличению растворимости в воде, позволяет создать более удобную форму с точки зрения фармакологии и возможности

самостоятельного фармакологического действия самого катиона. Исходя из этого, можно предположить что, попадая в организм подобные молекулы, могут оказывать самостоятельное фармакологическое действие или усиливают одну из функциональных групп.

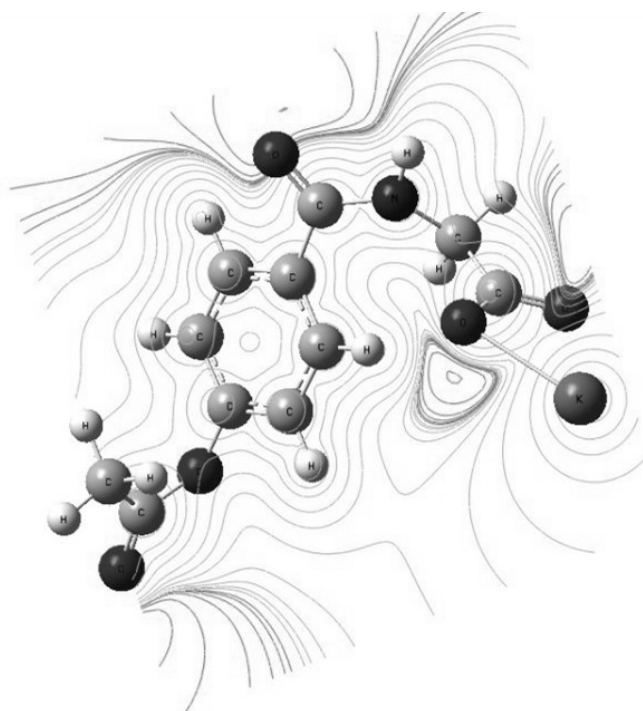
Вследствие перспективности и мало изученности солей амидов оксibenзойных кислот с аминокислотами, были проведены квантово-химические расчеты параметров при помощи программы GaussView на примере N-(4-ацетоксibenзоил)глицината калия.



(a)



(б)



(в)

Рисунок 1. 3D структура (а), распределение зарядов (б) и электронной плотности (в) молекуле N-(4-ацетоксибензоил)глицината калия

Из полученных данных видно, что распределение зарядов в молекуле N-(4-ацетоксибензоил)глицината калия имеет своеобразный характер. В бензольном кольце имеется четыре углерода связанные с водородами, из которых у троих (C_2, C_3 и C_5) практически идентичный отрицательный заряд (-0,260; -0,266; -0,262). Но у одного углерода (C_6) заряд отличается (-0,176), что по-видимому является следствием влияния карбоксильной группы связанной с первым углеродом. Наивысший заряд углерода (0,924) у углерода связанной с C_1 . Этот углерод связан с кислородом и азотом. Также из рисунка (в) можно увидеть что, несмотря на максимальное значение отрицательного заряда азота (-0,90), отрицательные центры распределены у атомов кислорода. Это можно объяснить «изолированностью» атома азота соседними атомами водорода. Максимальные положительные заряды водородов можно наблюдать связанных с азотом (0,362) также углеродом (0,343) бензольного кольца C_2 . Это дает молекуле преимуще-

ство образовывать комплексные соединения. Эти полученные теоретические данные квантово-химических расчетов подтверждается информацией полученной на практике.

На основе исследований в [1] получены данные о связи между природой катионов щелочного металла и биологическим действием их солей с амидами оксibenзойных кислот с аминокислотами и аминами, что позволяет использовать эти данные для направленного конструирования структур новых потенциальных нейротропных и антимикробных средств обладающих низкой токсичностью, по сравнению с существующими аналогами.

Таким образом, проведенные квантово-химические расчеты N-(4-ацетоксибензоил)глицината калия показывают активность структуры молекулы и возможность получить перспективные вещества которые обладают антибактериальной и противогрибковой активностью. Кроме этого вещество является очень удобным для получения комплексных соединений.

Список литературы:

1. Брель А. К. и др. Натриевые и литиевые соли гидроксibenзамидов и их биологическая активность // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2014. – №. 7. – С. 63-66.
2. Брель А. К., Лисина С. В., Будаева Ю. Н. Производные гидроксibenзойных кислот и их соли: Синтез и фармакологическая активность // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85. – №. 2. – С. 213-218.
3. Брель А. К. и др. Синтез 4-гидроксibenзамидов и их солей // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85. – №. 9. – С. 1561-1563.
4. Машковский, М. Д. Лекарственные средства: пособие для врачей в 2 т. Т. 1–2 / М. Д. Машковский. – М.: Новая волна, 2002.

СИНТЕЗ НОВОГО БИС-АЗОКАРБАМАТА И ЕГО ПАРАМЕТРЫ

Джурова Шохиста Дилмуродовна

*старший преподаватель,
Каршинский инженерно-экономический институт, факультет «Технология», кафедра «Химия»,
Республика Узбекистан, г. Карши*

Хидирова Зулхумор Ураловна

*старший преподаватель,
Каршинский инженерно-экономический институт, факультет «Технология», кафедра «Химия»,
Республика Узбекистан, г. Карши
E-mail: enegma-10@inbox.ru*

THE SYNTHESIS OF BIS-AZOCARBAMATE AND ITS PARAMETERS

Shokhista Jurayeva

*Senior Lecturer, Karshi Engineering Economic Institute, "Technology" Department, "Chemistry" Chair,
Uzbekistan, Karshi*

Zulhumor Hidirova

*Senior Lecturer, Karshi Engineering Economic Institute, "Technology" Department, "Chemistry" Chair,
Uzbekistan, Karshi*

АННОТАЦИЯ

В статье отражены исследования по разработке способа синтеза N,N'-гексаметилен бис [(4-нитрофенил-азо-5'-гидроксифенил-карбоксо-3'-ило) карбамата] и изучены его физико-химические параметры.

ABSTRACT

The article reflects research on the development of a method for the synthesis of N, N'-hexamethylene bis [(4-nitrophenyl-azo-5'-hydroxyphenyl-carboxy-3'-yl) carbamate], and its physical-chemical parameters are studied.

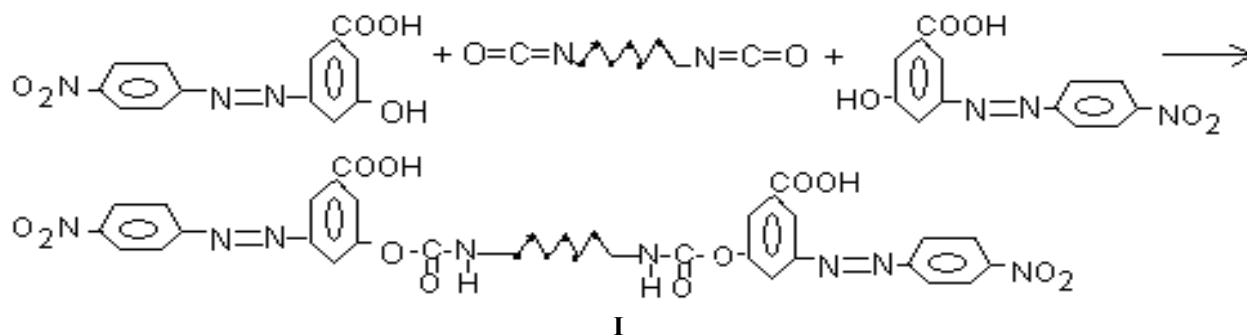
Ключевые слова: азосоединения, азокарбамад, бис-азокарбамад изоцианат, азофенол, диизоцианат, диметилформамид, азокраситель, нуклеофильного реакция, бис-азофенолов-карбаматов.

Keywords: azo compounds; azocarbamad; bis-azocarbamad isocyanate; azo-phenol; diisocyanate; dimethylformamide; azoic dye; nucleophilic reaction; bis-azo-phenol-carbamates.

Многочисленные исследования в области производных азосоединений и азокарбаматов, проводимых в настоящее время, побуждаются не только теоретическими, но и практическими потребностями. С этой точки зрения производные азосоединений представляют несомненный интерес как вещества, обладающего технической и биологической активностью. Они успешно применяются почти во всех отраслях экономики, в частности в технике, в химической и фармацевтической промышленности для окрашивания природных, синтетических полимеров, волокон, а также для крашения таблеток [7, 1, 6, 4]. Кроме того, азокарбаматы применялись в качестве фунгицидных средств для обработки текстиля, кожи шкур, мехов, а также в составе моющих и чистящих

средств. Этот список может быть продолжен, так как область применения производных азокарбаматов и полиуретанов широкая. Поэтому поиск и синтез, а также технологии получения производных бис-азокарбаматов являются актуальной задачей современной органической химии и органического синтеза.

В связи с этим нами продолжены ранее проводимые исследования в области синтеза новых производных бис-азокарбаматов и изучение их химических свойств. Так взаимодействием 4-нитрофенил-азо-5'-гидроксифенил-карбоксо-3' с диизоцианатом были получены производные бис-азоциклокарбамата по следующей схеме реакции:



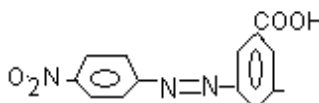
Взаимодействие диизоцианата с 4-нитрофенил-азо-5'-гидроксифенил-карбокси-3'-илом проводилось при мольном соотношении реагентов 1:2 при температуре 28–34 °С в течение 3,5 часа. В результате реакции образуется N,N'-гексаметилен бис [(4-нитрофенил-азо-5'-гидроксифенил-карбокси-3'-ило)-карбамат] (I), представляющий собой окрашенный

высокоплавный порошок, труднорастворимый в воде и других доступных органических растворителях, что подтверждает наличие двух (-NHCOO) карбаматных, а также полиуглеводородов алифатического, с замещенными ароматического рядов.

Физико-химические параметры полученного азокрасителя приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Физико-химические параметры производного бис-азокарбамата R'-OOCNH-R-NHCOOR'

R'-	-R-	Вых. %	Т. пл. °С	R _f	Вычис., %	Брутто Формула	Найд. %	M _m
					N		N	
	-(CH ₂) ₆ -	92,7	296–297	0,74	15,09	C ₃₄ H ₃₀ N ₈ O ₁₂	14,83	742

Для доказательства строения полученного азокрасителя, кроме элементного анализа, сняты ИК-спектры (табл. 2)

Таблица 2.

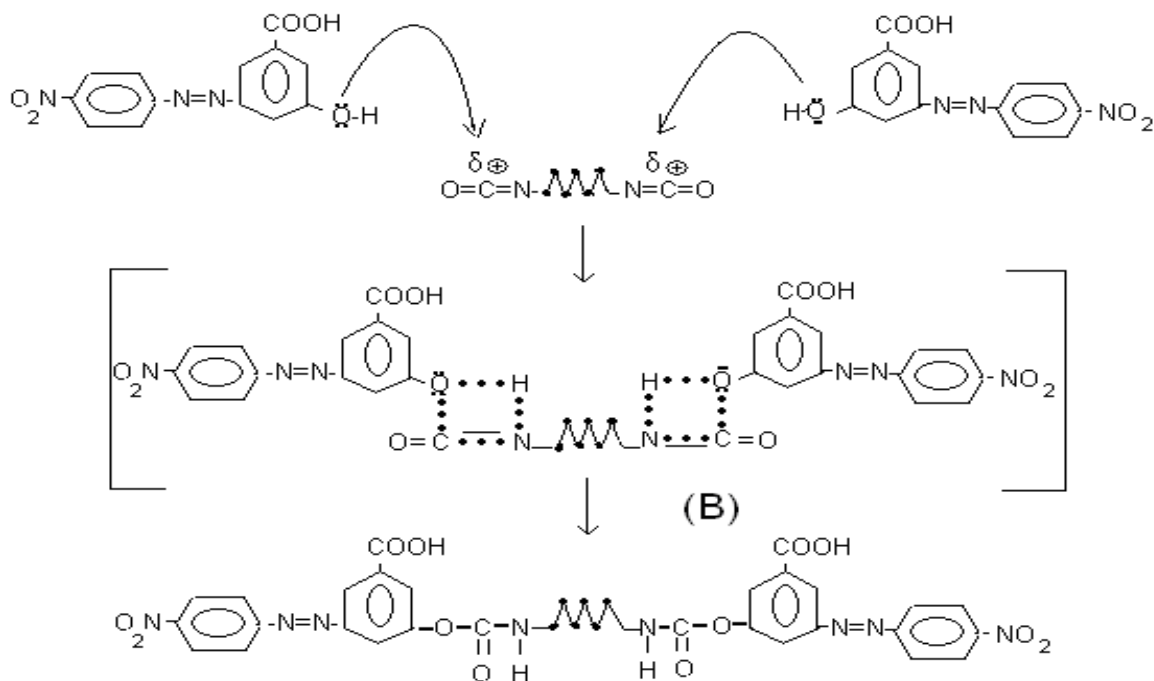
ИК-спектры производного азо-соединений

№	ИК-спектр, ν, см ⁻¹							
	-CH ₂ -				-(CH ₂) ₆ -	Аромат. кольца		
I	2866	3294	1692	1610–1550	720–756	1572	1441	1582–1560

В ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения для всех характерных групп связей.

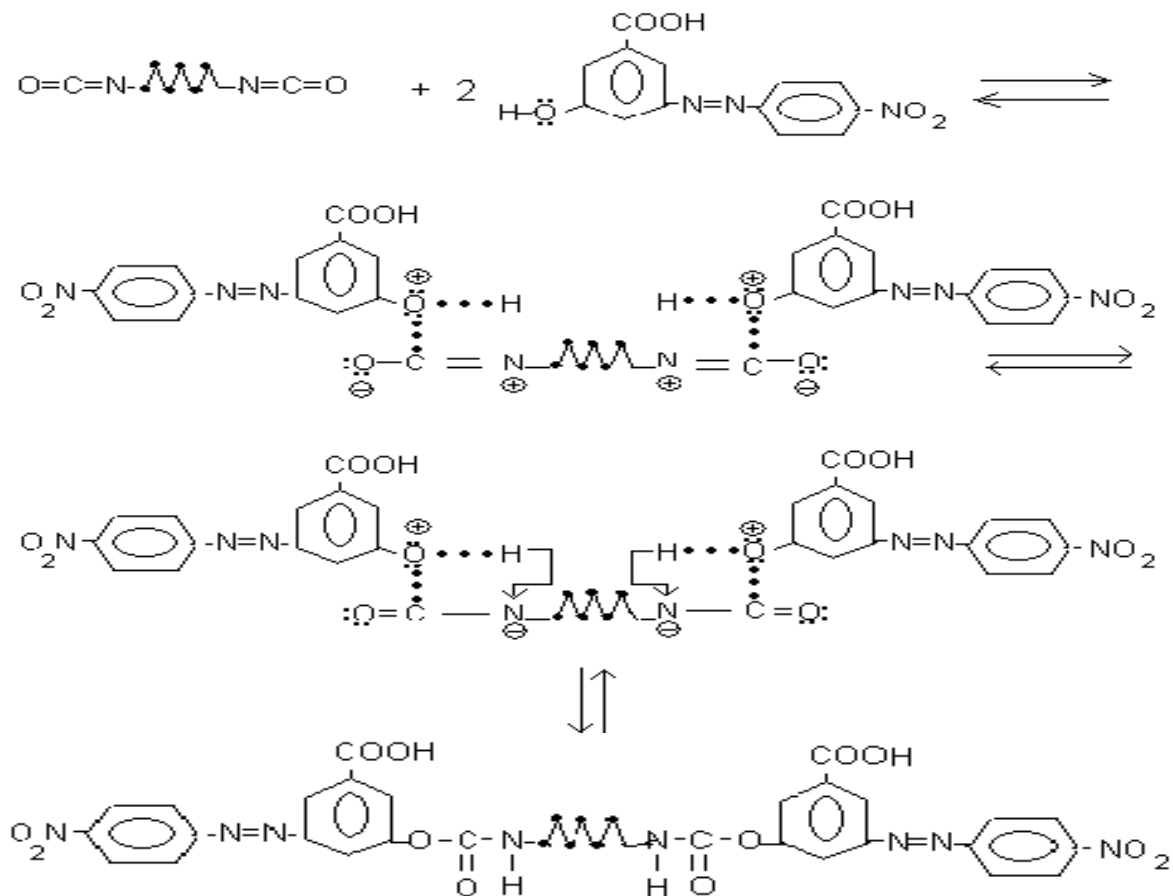
На основе наших предположений и литературных [5, 3, 2] экспериментальных данных вероятный

механизм взаимодействия $\text{-}\ddot{\text{O}}\text{-}$ групп 4-нитрофенил-азо-3'-карбокси-5'-гидроксифенила с диизоцианатом можно представить следующей схемой:



С увеличением нуклеофильности $\text{-H}\ddot{\text{O}}^-$ групп (в присутствии ТЭА или Р_у) скорости присоединения и выходы конечных продуктов возрастают, с уменьшением основности возрастанием стерических факторов радикалов скорости выхода конечных продуктов немного падают. Еще в другой предполагаемой схеме реакции $\text{-H}\ddot{\text{O}}^-$ производного азофенола с

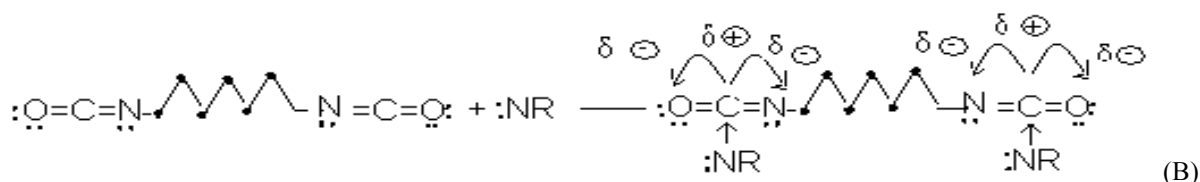
ГМДИ можно представить путь реакции нуклеофильного присоединения (A_N)- азофенол-диизоцианат: предварительное обратимое присоединение диизоцианата к $\text{-H}\ddot{\text{O}}^-$ -азофенола с образованием промежуточного комплекса (В) ионной структуры с дальнейшим мономолекулярным превращением его в бис-карбамату путем протонной перегруппировки:



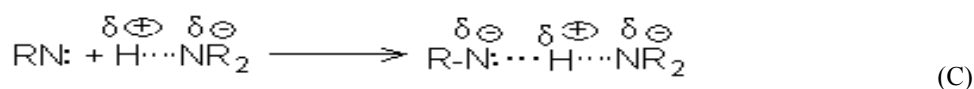
Так как в нашем случае реакция между диизоцианатами и гидроксильной группой азофенола протекает в присутствии растворителя, в частности в среде диметилформамида, то, по-видимому, здесь существенную роль в действии растворителя на скорость реакции гидроксила с диизоцианатом играют, помимо полярности, специфические взаимодействия молекул растворителя с молекулами азофенола и диизоцианата. Как правило, наличие этого взаимодействия к активации молекул реагентов, так как ДМФА играет роль не только растворителя, но и катализатора. Многие

авторы объясняют действия катализатора наличием комплексообразования, однако недостаточно предположить, что катализатор дает комплекс с одним реагентом. В нашем случае механизм реакции образования бис-азокарбаматов представляется нам следующим образом. Взаимодействие диизоцианата, гидроксила азофенола и ДМФА происходит одновременно и синхронно.

I. Образуется донорно-акцепторный комплекс (B) между диизоцианатом и диметилформамидом (:NR):

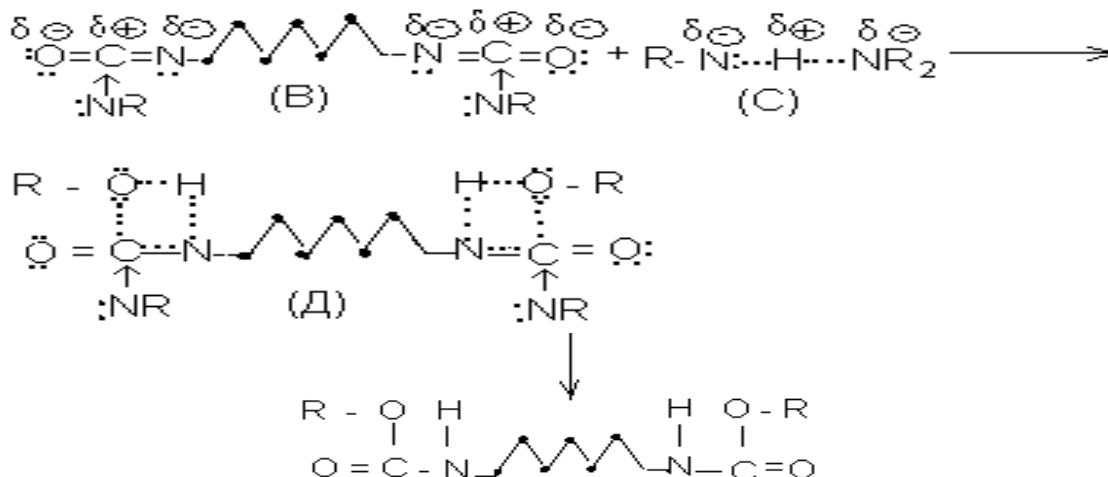


II. Образуется комплекс (C) между гидроксильной группой азофенола и диметилформамидом за счет донорно-акцепторной связи:



III. Взаимодействие (B) и (C) приводит к образованию четырехчленного активированного комплекса

(D), переходящего в производное бис-азофенол-карбаматов.



Здесь: RN: – диметилформамид; R-OH – замещенный азофенол.

При таком механизме основным результатом взаимодействия производного азофенола с диметилформамидом, оказывающим ускоряющее действие на реакцию, является, по-видимому, активация $-\text{H}\ddot{\text{O}}-$ группы азофенола. Во-первых, возрастает дипольный момент связи за счет перераспределения электронной плотности при образовании связи донорно-акцепторного типа между азотом ДМФА и атомом водорода $-\text{H}\ddot{\text{O}}-$; во-вторых, происходит удлинение $-\text{H}\ddot{\text{O}}-$ связи из-за уменьшения плотности облака валентных электронов. В отличие от некаталитической реакции, результатом взаимодействия комплексов

(B) и (C) является образование четырехчленного активированного комплекса (D), где на первом этапе происходит электрофильная атака азота изоцианата кислородом водорода комплекса производного азофенол-катализатора с предварительным образованием водородной связи. На втором этапе вследствие конкурентной нуклеофильной атаки кислородом азофенола углерода изоцианата образуется временная связь между кислородом и углеродом. По ходу перехода комплекса (D) к устойчивому состоянию осуществляется разрыв донорно-акцепторных связей в комплексах азофенол-катализатор, диизоцианат-катализатор и водородная связь между азотом и водородом переходит в ковалентной связи C-N. Так как $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -группы выступают в реакции по отношению к гидроксильной группе азофенола как электрофильно (атома

углерода) –нуклеофильный (атома кислорода) реагент, то следует, что нуклеофильный характер присоединения гидроксила к изоцианату в зависимости от условий проведения реакции может быть выражен в большей или меньшей степени. Это, несомненно, яв-

ляется следствием двойственной природы реакционного центра изоцианата, способного к присоединению как электронодонорного атома к углероду, так и электроноакцепторного атома к азоту –N=C=O- группы.

Список литературы:

1. Баркан Я.Г. Органическая химия. – М. : Высшая школа, 1973. – С. 447.
2. Ибрагимов А.А., Махсумов А.Г. Синтез нового производного бис-карбамата азокрасителя тимола и его предполагаемый механизм образования // Труды РНТК Молодых ученых. – Ташкент, 2010. – Т. 1. С. 132–134.
3. Ибрагимов А.А., Махсумов А.Г. Эффективный, перспективный, рентабельный простой метод синтеза производного нового красителя ИАА-14 // Труды РНТК Молодых ученых. – Ташкент, 2010. – Т. 1. С. 135–137.
4. Кано Такэси, Вага Сюити. Антифоулинговое средство, предупреждающее загрязнение стекол и метау очистки стекол // Заявка Японии № 1301536; опубл. 15.12.1989.
5. Синтез новых сопряженных диенов, содержащих карбаматные группы и изучение их свойств / С.Ю. Вязьмин, С.Е. Березина, Л.А. Ремизова, И.Н. Дамнин [и др.] // Орган. химия. – 2002. – Т. 38. – № 6. – С. 817–829.
6. Asa Shinji, Noguchi Takeshi, Ogawa Shingi. Uretane compound and process for producing polycyclic aliphatic diisocyanate // Патент США. № 6204409; опубл. 20.03.2001.
7. Motile Magati, Saniere Laurens, Nicolai Eric, Polin Domineque. Получение арилкарбаматов, применение и использование // Заявка Франции № 2843750; опубл. 27.02.2004.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ N'-((АЛКИЛСУЛЬФАНИЛ)КАРБОНИЛ)БЕНЗОГИДРАЗИДОВ

Зияев Абдухаким Анварович

*ст. науч. сотр., Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: aziyaev05@rambler.ru*

Махмудов Уткурбек Собиржон угли

*начальник организационно-аналитического отдела АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент*

Зияева Мавлюда Абдуллаевна

*ст. преп., Ташкентский Государственный технический университет им. И. Каримова,
Узбекистан, г. Ташкент*

Баходир Ташходжаев

*профессор, Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент*

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURES OF N'-((ALKYLSULFANYL)CARBOXYL)BENZOHYDROZIDE

Abdukhakim Ziyaev

*senior scientific researcher, Acad. S.Yu. Yunusov Institute of the Chemistry of Plant Substances,
Academy Sciences of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

Utkurbek Makhmudov

*Head of organizational-analytical department Academy Sciences of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

Mavlyuda Ziyaeva

*senior teacher Tashkent state Technical University named after I. Karimov,
Uzbekistan, Tashkent*

Bakhodir Tashkhodjaev

*professor, Acad. S.Yu. Yunusov Institute of the Chemistry of Plant Substances, Academy Sciences of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

При проведении алкилирования 5-арил-1,3,4-оксадиазол-2-тионов алкилгалогенидами, вместо ожидаемых 2-алкилтио-5-арил-1,3,4-оксадиазолов были получены N'-((алкилсульфанил)карбонил)бензогидразиды, имеющие линейную структуру без оксадиазольного кольца. Медленным испарением при комнатной температуре были получены кристаллы N'-((этилсульфанил)карбонил)-2-оксиметилбензогидразида **7** из этанола, N'-((пропилсульфанил)карбонил)бензогидразида **8** из этанола, N'-((пентилсульфанил)карбонил)бензогидразида **9** из системы метанол-хлороформ и N'-((гексилсульфанил)карбонил)бензогидразида **10** из ацетонитрила.

ABSTRACT

Alkylation of 5-aryl-1,3,4-oxadiazole-2-thiones with alkyl halides was carried out, where instead of the expected 2-alkylthio-5-aryl-1,3,4-oxadiazoles obtained N'-((alkylsulfanyl) carbonyl)benzohydrazides having a linear structure without an oxadiazole ring. By slow evaporation of solvents at room temperature were obtained crystals of N'-((ethylsulfanyl)carbonyl)-2-oxymethylbenzohydrazide **7** from ethanol, N'-((propylsulfanyl)carbonyl)benzohydrazide **8** from ethanol, N'-((pentylsulfanyl)carbonyl)benzohydrazide **9** from methanol:chloroform and N'-((hexylsulfanyl)carbonyl)benzohydrazide **10** from acetonitrile.

Ключевые слова: пятичленные гетероциклы, 1,3,4-оксадиазолы, N'-((алкилсульфанил)карбонил)бензогидразиды, рентгеноструктурный анализ, кристаллические структуры.

Keywords: five-membered heterocycles, 1,3,4-oxadiazoles, N²-((alkylsulfanyl)carbonyl)benzohydrazides, X-ray analysis, crystal structure

Введение

Обладающие двойственной реакционной способностью 5-замещенные-1,3,4-оксадиазол-2-тионы относятся к очень интересной группе пятичленных гетероциклических соединений. Присутствие в их молекуле амбифункциональной тиоамидной группировки NH-C=S и других функциональных групп дает оксадиазолтионам возможность проявлять множественную реакционную способность, благодаря которому в зависимости от условий реакции и природы реагентов могут быть получены изомерные S- или N- продукты. Многочисленные соединения этого класса представляют также практический интерес для исследователей, обладая широким спектром биологической активности, таких как пестициды, антибиотики, противораковые, антигипертензивные, антидепрессивные, анальгетики, противоспалительные и другие [1-4].

Продолжая исследования по изучению влияния природы алкилирующего агента, условий взаимодействия и с целью расширения ряда алкилпроизводных 5-арил-1,3,4-оксадиазол-2-тионов, нами были проведены реакции алкилирования 5-фенил- и 5-(2-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-тионов **1,2** с галоид алкилами (алкил = этил, пропил, амил, гексил) при условиях ранее изученных нами других оксадиазолтионов [6,7].

Экспериментальная часть

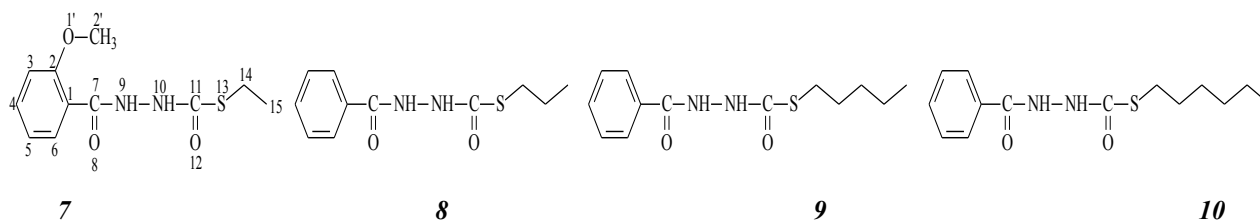


Рисунок 1. Схематические формулы и нумерация атомов в структурах 7 - 10.

Рентгеноструктурный анализ

Параметры элементарной ячейки кристаллов определены и уточнены на дифрактометре CCD Xcalibur Ruby (Oxford Diffraction) с использованием CuK α -излучения, графитового монохроматора (T=293 K). Трехмерный набор отражений получен на соответствующем дифрактометре. Поправка на поглощение вводилась методом Multi-scan [8]. В табл. 1 приведены основные параметры рентгеноструктурных экспериментов и расчетов уточнения структур 7-10.

Структуры расшифрованы прямыми методами в рамках комплекса программ SHELXS-2014, расчеты по уточнению структур выполнены по программе

ИК-спектры синтезированных соединений были получены на ИК фурье преобразующем спектрометре System-2000 (Perkin-Elmer) в таблетках с KBr.

Параметры элементарной ячейки кристаллов определены и уточнены на дифрактометре CCD Xcalibur Ruby (Oxford Diffraction) с использованием CuK α -излучения, графитового монохроматора (T=293 K). Трехмерный набор отражений получен на соответствующем дифрактометре.

Алкилирование 5-фенил- и 5-(2-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-тионов 1,2 алкилгалогенидами (общая методика).

Смесь по 5 ммоль оксадиазолтиона (**1,2**), галоидалкила и K₂CO₃ кипятят в 15 мл сухого ацетона 4-5 ч. Затем из смеси удаляют растворитель, остаток растворяют в хлороформе и промывают водой, 15-20% раствором NaOH для удаления остатков тиона, далее промывают водой до нейтральной реакции. После упаривания на фарфоровой чашке получают продукты **7-10** взаимодействия.

Выращивание кристаллов

Медленным испарением при комнатной температуре были получены кристаллы N²-((этилсульфанил)карбонил)-2-оксиметилбензогидразида **7** из этанола, N²-((пропилсульфанил)карбонил)бензогидразида **8** из этанола, N²-((пентилсульфанил)карбонил)бензогидразида **9** из смеси метанол:хлороформ и N²-((гексилсульфанил)карбонил)бензогидразида **10** из ацетонитрила.

SHELXL-2014 [9]. Все неводородные атомы уточнены методом наименьших квадратов (по F²) в полноматричном анизотропном приближении. Положения атомов водорода установлены геометрически по принципу «наездника» и уточнены с фиксированными параметрами изотропного смещения $U_{iso}=nU_{eq}$, где n=1.5 для метильных групп и 1.2 для остальных, а U_{eq} – эквивалентный изотропный параметр смещения соответствующих атомов углерода.

Материалы рентгеноструктурного анализа в виде CIF файла депонированы в Кембриджском центре кристаллоструктурных данных (CCDC), откуда могут быть свободно получены по запросу по следующей ссылке: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Таблица 1.

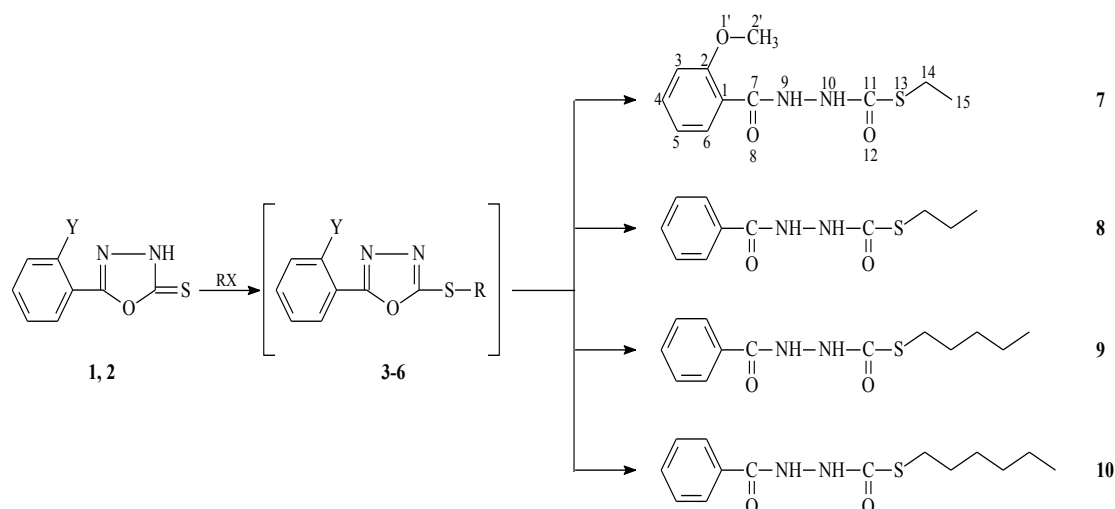
Основные кристаллографические параметры и характеристики рентгеноструктурного эксперимента для кристаллических структур 7-10

Кристаллическая структура	7	8	9	10
Молекулярная формула	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₂ S	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₂ S
MW/гмол ⁻¹	254.30	238.30	266.35	280.38
Сингония	Моноклинная	Ромбическая	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P2 ₁ /c	Pbca	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Z	4	8	8	4
a, Å	12.7777(14)	11.8572(10)	13.3174(19)	13.6078(10)
b, Å	4.7384(5)	9.7801(8)	11.6046(10)	11.8731(5)
c, Å	21.215(2)	21.938(4)	19.101(2)	9.8109(7)
α, °	90	90	90	90
β, °	105.428(11)	90	91.406(14)	91.827(7)
γ, °	90	90	90	90
V, Å ³	1238.2(2)	2544.0(6)	2951.0(6)	1584.31(18)
ρ, г/см ³	1.364	1.244	1.199	1.175
Размеры кристалла (мм)	0.35x0.48x0.55	0.35x0.45x0.50	0.40x0.45x0.55	0.30x0.35x0.35
Область сканирование 2θ	3.588≤θ≤76.135°	4.030≤θ≤76.648°	3.320≤θ≤77.131°	3.249≤θ≤76.278°
μ _{exp} (см ⁻¹)	2.334	2.177	1.926	1.817
Число отражений	2471	2636	6078	3259
Число отражений с I>2σ(I)	1528	1149	2800	2136
R ₁ (I>2σ(I) и общее)	0.0641 (0.0965)	0.0995 (0.1710)	0.0779 (0.1556)	0.0793 (0.1026)
wR ₂	0.1616 (0.1886)	0.2992 (0.3539)	0.2025 (0.2656)	0.2478 (0.2864)
GOOF	0.948	1.060	1.031	1.043
Разностные пики электронной плотности (e Å ⁻³)	0.417 and -0.334	0.356 and -0.273	0.631 and -0.425	0.446 and -0.384
CCDC	1985943	1985945	1985949	1985951

Обсуждение результатов

Опыты проводились при условиях ранее изученных [6,7] нами других оксадиазолинттионов (кипячением в ацетоне эквимольных количеств оксадиазолинттионов, галоидалкилов и K₂CO₃). Ход реакции контролировалось ТСХ. После удаления ацетона из реакционной смеси остаток растворили в хлороформе и его промывали водой, 15-20% раствором щелочи для удаления непрореагировавшего тиона, затем еще водой до нейтральной реакции. После этого на фарфоровой чашке упариванием был удален хло-

роформ. При этом на дне чашки образовались продукты взаимодействия в виде кристаллов. Далее медленным испарением из соответствующих растворителей при комнатной температуре были получены монокристаллы соединений **7,8** (этанол), **9** (метанол:хлороформ) и **10** (ацетонитрил). Рентгеноструктурный анализ (РСА) этих кристаллов дал неожиданный результат, а именно вместо ожидаемых продуктов 2-алкилтио-5-арил-1,3,4-оксадиазолов **3-6** были получены вещества без оксадиазольного кольца и они имели линейный вид следующего строения **7-10**:



1 Y=OCH₃; 2 Y=H; 3 Y=OCH₃, R=C₂H₅; 4 Y=H, R=C₃H₇; 5 Y=H, R=C₅H₁₁; 6 Y=H, R=C₆H₁₃; X=J, Br.

Данные ИК спектров также подтверждают такое строение полученных кристаллов, так имеются сигналы соответствующие C=O и -NH-NH- группам в районе 1668-1692 и 3178-3291 cm^{-1} соответственно, которые отсутствуют в спектрах исходных тионов.

В независимой части кристаллических структур **7**, **8**, **10** содержится одна молекула, но в кристаллической структуре **9** содержатся две молекулы, которые различаются значениями торсионного угла C11-

S13-C14-C15 (-104.53 и 94.94° для **9a** и **9b**, соответственно). Шестичленное кольцо в молекулах структур **7**, **8**, **9a**, **9b** и **10** плоские (с точностью ± 0.003 , ± 0.003 , ± 0.005 , ± 0.002 и ± 0.009 Å соответственно). Расположение фенильного кольца относительно алкилсульфанильной группы характеризуется расположением бикарбогидразидного фрагмента -CO-NH-NH-CO- (значение торсионного угла C7-N9-N10-C11 71.86 , -106.16 , 91.15 , -86.76 и -101.70° для **7**, **8**, **9a**, **9b** и **10**, соответственно) (Рис.2.).

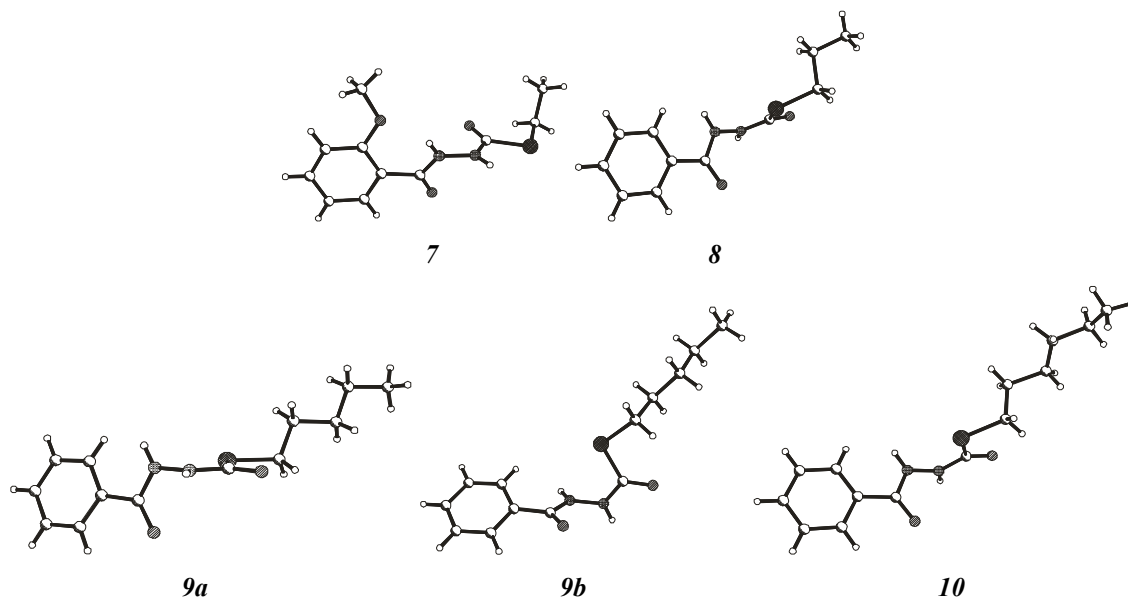


Рисунок 2. Кристаллические структуры 7-10.

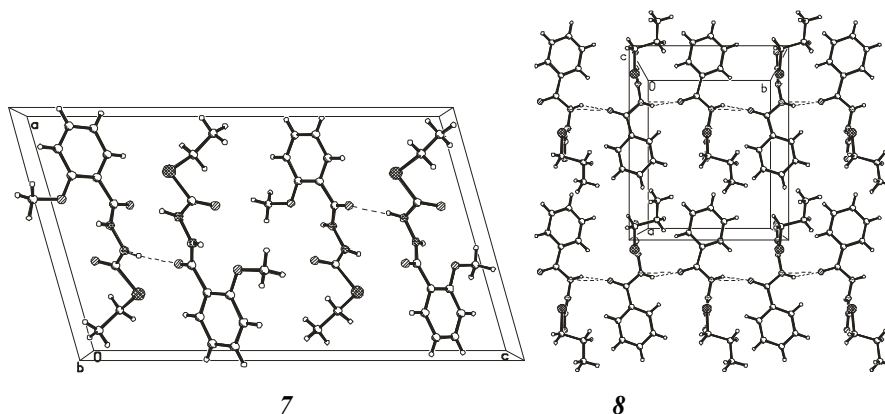
Кристаллические структуры **7-10** образуют межмолекулярные Н-связи [10] (Рис.3.)

В кристаллической структуре **7** C=O группа и NH группа образуют межмолекулярные Н-связи. В кристалле между молекулами образуются водородные связи типа N-H...O, приводящие к образованию цепи вдоль оси *b* с мотивом граф сети $C_1^2(5)$.

В кристаллической структуре **8** C=O группа и NH группа образуют межмолекулярные Н-связи. В кристалле между молекулами образуются водородные связи типа N-H...O, приводящие к образованию сети параллельной к плоскости *bc* с мотивом граф сети $R_6^6(28)$.

В кристаллической структуре **9** C=O группа и NH группа образуют межмолекулярные Н-связи. В кристалле между молекулами образуются водородные связи типа N-H...O, приводящие к образованию сети параллельной к плоскости *bc* с мотивом граф сети $R_4^4(20)$.

В кристаллической структуре **10** C=O группа и NH группа образуют межмолекулярные Н-связи. В кристалле между молекулами образуются водородные связи типа N-H...O, приводящие к образованию сети параллельной к плоскости *bc* с мотивом граф сети $R_6^6(28)$.



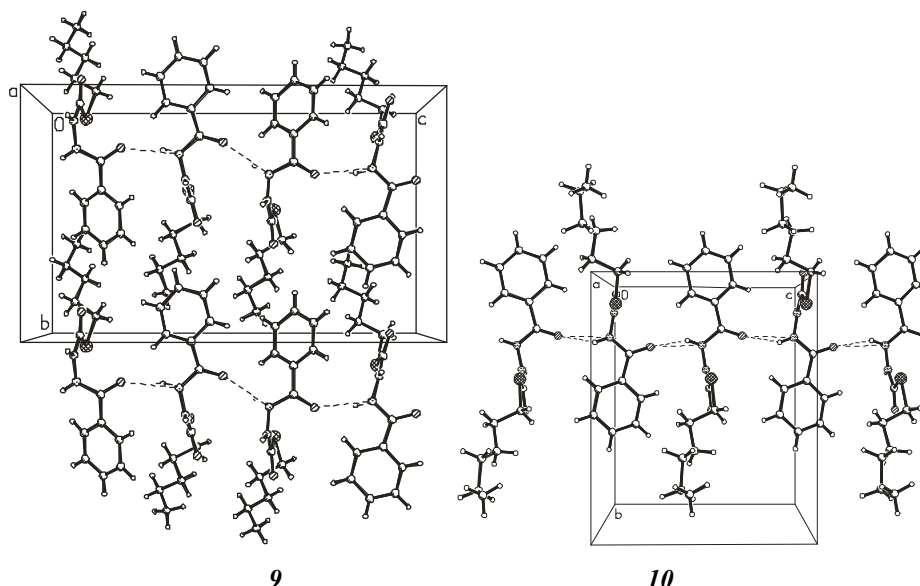


Рисунок 3. Упаковка молекул в кристаллических структурах 7-10

В таблице 2 приведены параметры водородных связей, полученные в результате рентгеноструктурного эксперимента.

В кристаллических структурах 8 и 10 наблюдается образование слабых $\pi \dots \pi$ взаимодействий

между шестичленными ароматическими кольцами (атомы C1, C2, C3, C4, C5, C6) молекул, связанными симметрией $-x, 1-y, 1-z$; $2-x, 2-y, 1-z$ и центроид-центроид дистанцией 3.803(5), 3.784(3) Å, соответственно [11].

Таблица 2.

Геометрические параметры межмолекулярных водородных связей в кристаллических структурах 7-10

№	D-H...A	d(D-H) Å	d(H...A) Å	d(D...A) Å	<(DHA) град	Симметрия
7	N9-H9A...O1'	0.86	2.04	2.650(4)	127	
7	N9-H9A...O8	0.86	2.58	3.120(4)	122	$x, -1+y, z$
7	N10-H10A...O8	0.86	1.99	2.822(4)	162	$1-x, -1/2+y, 3/2-z$
7	C6-H6A...O8	0.93	2.42	2.754(5)	101	
7	C14-H14B...O12	0.97	2.42	2.869(6)	108	
8	N9-H9A...O8	0.86	2.05	2.759(5)	139	$1/2-x, 1/2+y, z$
8	N10-H10A...O12	0.86	2.04	2.871(8)	162	$1-x, 1-y, 1-z$
8	C4-H4A...O12	0.93	2.58	3.421(7)	150	$-1+x, y, z$
8	C14-H14B...O12	0.97	2.43	2.869(12)	107	
9	N9B-H9BA...O8A	0.86	2.10	2.827(5)	142	$1-x, 1-y, 1-z$
9	N9A-H9AA...O8B	0.86	2.08	2.895(5)	159	$1-x, 1/2+y, 3/2-z$
9	N10A-H10A...O12B	0.86	2.07	2.916(6)	169	
9	N10B-H10B...O12A	0.86	2.10	2.888(6)	153	
9	C6A-H6AA...O8B	0.93	2.59	3.373(6)	142	$1-x, 1/2+y, 3/2-z$
9	C14B-H14B...O12B	0.97	2.40	2.878(8)	110	
9	C14A-H14C...O12A	0.97	2.28	2.828(8)	115	
10	N9-H9A...O8	0.86	2.07	2.772(3)	138	$x, 3/2-y, 1/2+z$
10	N10-H10A...O12	0.86	2.02	2.871(4)	168	$2-x, 1-y, 1-z$
10	C4-H4A...O12	0.93	2.59	3.433(4)	151	$x, 1+y, z$
10	C14-H14B...O12	0.97	2.38	2.835(6)	108	

(d – дистанция, D – донор, A – акцептор)

Таким образом, после обработки реакционных смесей реакций алкилирования растворами щелочи произошло раскрытие оксадиазольного цикла с образованием N'-((алкилсульфанил)карбонил)бензогид-

разидов имеющие линейную структуру, что было доказано данными рентгеноструктурного анализа (РСА). Такие результаты не наблюдались в аналогичных опытах проведенных нами ранее, где были получены и охарактеризованы соответствующие S-алкилпроизводные [6,7].

Список литературы:

1. Rakesh RS, Prabhakar Y, Shirodkar Oxadiazole: A biologically important heterocycle // *Der Pharma Chemica*. - 2009. - 1. -P. 130-140.
2. Kharb R, Kaur R, Sharma AK. Vistas on antimicrobial potential of novel oxadiazole derivatives in modern medicinal chemistry // *European Journal of Biomedical and Pharmaceutical Sciences*. -2014. -1.-P. 401-420.
3. Kumar B, Kumar A, Beheraand AK, Raj V. Latest update on pharmacological activities of 1,3,4-oxadiazole derivatives. // *J. Cell. Sci.Ther.* -2016. -7. -P. 233-239.
4. Jagadeesh PD, Shivarama HB, Nalilu SK, Laxmana K, Kumara Ch. Synthesis and antimicrobial evaluation of some new mannich bases bearing 1,3,4-oxadiazoline ring system. // *International Journal of Advanced Research in Chemical Science*. -2015. - 2. -P. 7-14.
5. Ziyaev AA, Tozhiev IF, Shakhidoyatov KhM. 5-Aryl-1,3,4-oxadiazolin-2(3H)-thiones in reactions with of α -haloacetic acid esters. // *Chem. Heterocycl. Comp.* -2012. - 48. -P. 488-491.
6. Galust'yan GG, Ziyaev AA. Interaction of 5-Aryl-1,3,4-oxadiazoline-2(3H)-thiones with N-Substituted Chloroacetamides. // *Chem. Heterocycl. Comp.* -2002. - 38. -P. 1104-1109.
7. Ziyaev AA, Makhmudov US, Ziyaeva MA, Tashkhodjaev B. Synthesis, crystal structures of S- and N-benzyl derivatives of 5-phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-thione *American Journal of Current Organic Chemistry*. // *American Journal of Current Organic Chemistry*. - 2017. - 3. -P. 1-8
8. Oxford Diffraction. CrysAlisPro. 2007. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxfordshire, England.
9. Sheldrick GM. A short history of SHELX // *Acta Crystallogr. A*. -2008. -64.-P. 112-122.
10. Etter MC, MacDonald JC. Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals. // *Acta Crystallogr. B*. -1990. - 46. -P. 256-262.
11. Estarellas C, Escudero D, Frontera A, Quinonero D, Deya P. // *Theor. Chem. Account. Theoretical ab initio study of the interplay between hydrogen bonding, cation- π and π - π interactions*. -2009. -122. -P. 325-332.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПРОИЗВОДНОЙ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ПИРИМИДИНОМ

Бахромов Хасан Каюмович

соискатель, ассистент кафедры медицинской химии, Бухарский государственный медицинский институт,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: xasan.baxromov@bsmi.uz

Ниязов Лазиз Нурхонович

PhD, заведующий кафедрой медицинской химии, Бухарский государственный медицинский институт,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: laziz_niyazov@bsmi.uz

QUANTUM CHEMICAL CALCULATION OF SALICYLIC ACID DERIVATIVE WITH PYRIMIDINE

Hasan Bakhromov

Applicant, Assistant, Medical Chemistry Department, Bukhara State Medical Institute,
Uzbekistan, Bukhara

Laziz Niyazov

PhD, Head of the Medical Chemistry Department, Bukhara State Medical Institute,
Uzbekistan. Bukhara

Авторы выражают благодарность профессору ВолгМУ А.К.Брелю

АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты квантово-химических расчетов проведенных для выяснения пространственной, а также электронной структуры 1,3-Бис(4-метоксибензоил)пиримидин-2,4(1H,3H)-диона. Выявлено, что заряды азота в пиримидиновом остатке практически одинаковы (-1,156 и -1,160). При этом у углеродов связывающих метоксибензоиловые остатки с азотом заряды отличаются 0,702 и 0,948. Это, по-видимому, связано с кислород-кислородным взаимодействием. Результаты исследования показывают сложный характер взаимодействия атомов в молекуле.

ABSTRACT

The article presents the results of quantum chemical calculations carried out to elucidate the spatial as well as electronic structure of the 1,3-Bis(4-methoxybenzoyl)pyrimidine-2,4(1H,3H)dione. It was revealed that the nitrogen charges in the pyrimidine residue are almost the same (-1.156 and -1.160). At the same time, for carbons bonding methoxybenzoyl residues with nitrogen, the charges differ 0.702 and 0.948. This, apparently, is associated with oxygen-oxygen interaction. The results of the study show the complex nature of the interaction of atoms in a molecule.

Ключевые слова: квантово-химический расчет, молекула, заряд, пиримидин, салициловая кислота, соединение, структура.

Keywords: quantum chemical calculation, molecule, charge, pyrimidine, salicylic acid, compound, structure.

Обычно синтез новых потенциальных лекарственных средств и препаратов из сложных органических молекул осуществляется многоступенчатыми химическими реакциями. В последнее время актуальной является получение соединений на основе существующих биологически активных соединений или соединений во фрагменты, которых входят лекарственные молекулы. При этом обращается внимание на создание структур с фармакологическими свойствами. Данный путь обладает рядом преимуществ, так как соединения входящие в состав этих молекул

являются промышленно доступными и их реализация в фармацевтической промышленности является достаточно простой [1].

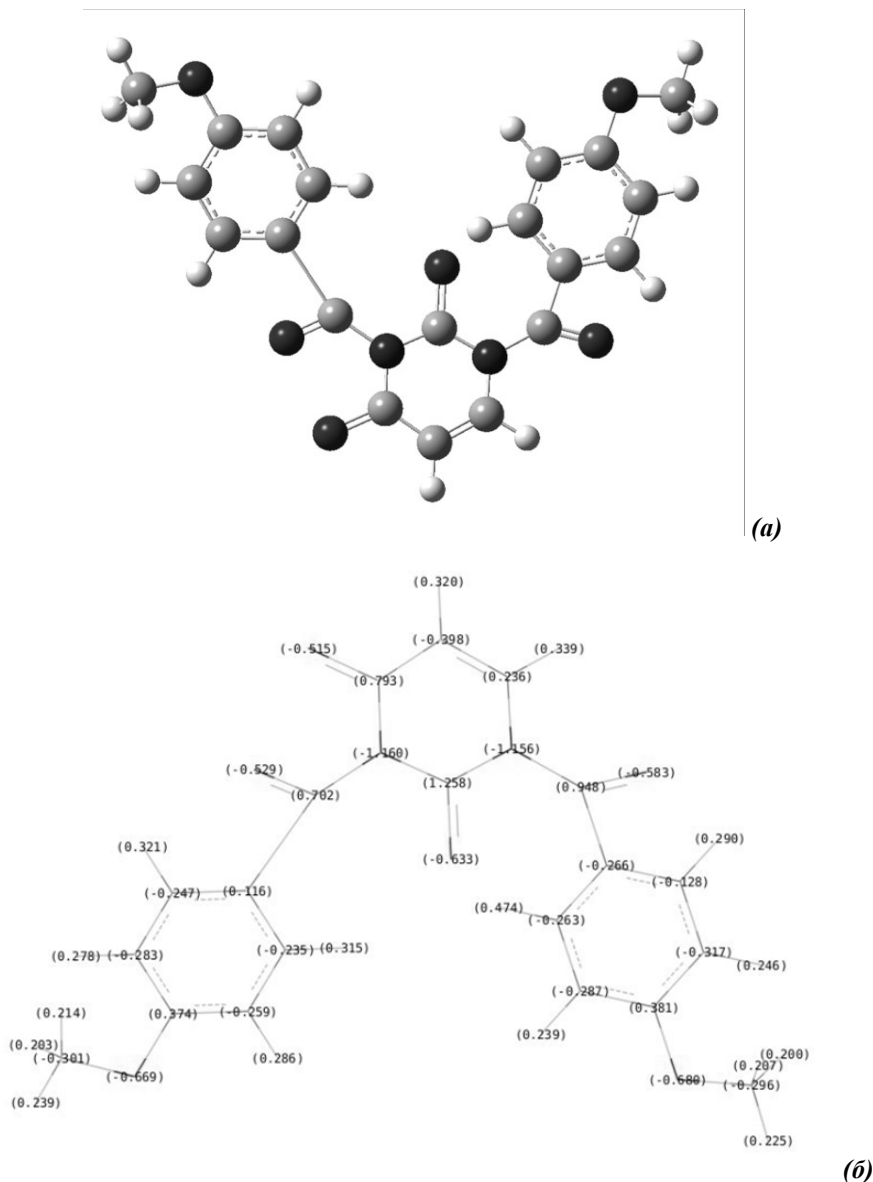
Так как в молекулах этих веществ имеются фрагменты амидных и простых эфирных связей они могут легко расщепляться в организме под действием ферментов. Тем самым, эти молекулы могут либо оказывать самостоятельное фармакологическое действие после доставки их к соответствующим органам в организме человека, либо усиливать действие друг друга, проявляя синергизм [1]. Тем самым попадая в организм эти вещества, могут проявить определенную активность. Как известно, подобные

вещества проявляют непредсказуемые виды биологической активности, которые зачастую связаны с методикой и условий синтеза, степенью очистки и т.д.

Известно что, производные 4-гидроксibenзойной кислоты обладают антимикробным действием, также была доказана противоопухолевая активность ее производных [2]. Производные 4-гидроксibenзойной кислоты с гетероциклическими соединениями и их соли применяются в качестве препаратов, способствующих выведению мочевой кислоты из организма [3]. Авторы в [4] указывают, что 1,3-Бис(4-метоксibenзоил)пиримидин-2,4(1H,3H)-дион обладает разрывающую поперечные шивки гликированных белков активностью и может найти применение при лечении диабета и болезней, связанным со старением и нейродегенеративной амилоидной болезнью, такой как болезнь Альцгеймера. Это в свою очередь указывает на актуальность и перспективность дальнейших исследований данного вещества. Исходя из этого, нами впервые были изучены квантово-химические параметры производной гидроксibenзойной кислоты

на примере конкретного вещества, 1,3-Бис(4-метоксibenзоил)пиримидин-2,4(1H,3H)-дион. Для вычислений использовали программное обеспечение GaussView.

Из полученных результатов квантово-химических расчетов молекулы 1,3-Бис(4-метоксibenзоил)пиримидин-2,4(1H,3H)-дион видно, что несмотря на то что порядок окружения атомами кислорода в азотах пиримидиновом остатке отличается, заряды азота в практически одинаковы (-1,156 и -1,160). При этом у углеродов связывающих метоксibenзоиловые остатки с азотом заряды отличаются 0,702 и 0,948. Это, по-видимому, связано с кислород-кислородным взаимодействием у азота 3 пиримидинового остатка. Так как заряды кислорода у углерода 4 пиримидина (-0,513), а у побочного карбонильного углерода заряд кислорода (-0,525). Максимальный заряд наблюдается у карбонильного углерода связанного с первым азотом пиримидина (0,948). В этом случае, из рисунка 1в можно наблюдать образование внутримолекулярной водородной связи.



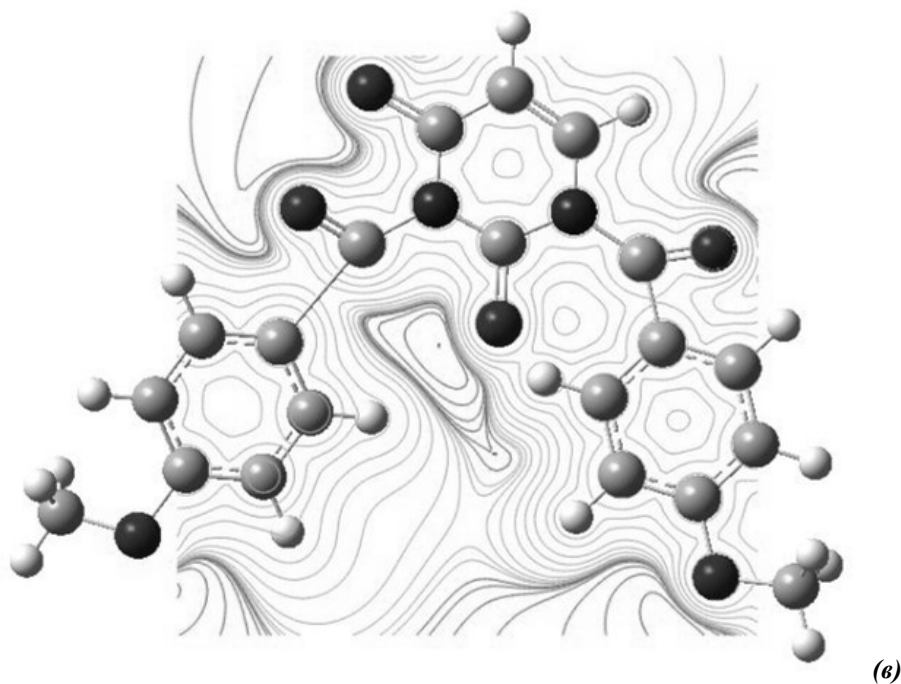


Рисунок 1. 3D структура (а), распределение зарядов (б) и электронная плотность (в) молекулы 1,3-Бис(4-метоксибензоил)пиримидин-2,4(1H,3H)-диона

Кроме этого можно увидеть наименьший положительный заряд углерода в молекуле пиримидина у C_2 (1,258). Также в связанном с азотом 1 пиримидина в метоксибензоиле, во втором углероде водород имеет наивысший положительный заряд 0,474. Из рисунка 1в видно, что этот водород образует внутримолекулярную водородную связь и более близко находится относительно аналогичного водорода соседнего метоксибензоила, хотя электронная плотность кислорода направлена на отдаленный водород.

Это в свою очередь связано с выгодой с точки зрения энергии конформации молекулы.

Таким образом, проведенные квантово-химические расчеты молекулы 1,3-Бис(4-метоксибензоил)пиримидин-2,4(1H,3H)-диона показывают сложный характер взаимодействия атомов, что подтверждает ее фармакологическую активность. Вычисленная квантово-механическая структура молекулы указывает на хелатообразующую способность вещества, что подтверждается в исследованиях [4].

Список литературы:

1. Лисина С. В. Синтез и исследование свойств производных салициловой кислоты // Автореф. дисс. канд. хим. наук. – Волгоградский ГПУ: Волгоград. – 2009.
2. Пат. US 5153353, A61K 31/19; A61K 31/235; A61P 3/06; C07C 51/353; C07C 65/21; C07C 65/24; C07C 69/92; C07D 317/24; C07D 319/00. p-Oxybenzoic acid derivatives, process for the preparation thereof and use thereof as drug / Friedemann R. [et al.]; Klinge Pharma GmbH, Munich.-1992.
3. Пат. US 8367843, A61K 31/428; C07D 277/62. Phenol derivative / Kobashi S. [et al.]; Fuji Yakuhin Co., Ltd. Japan. – 2013.
4. Брель А. и др. 1,3-Бис(4-метоксибензоил) пиримидин-2,4(1H, 3H)-дион, обладающий разрывающей поперечные шивки гликированных белков активностью. – 2017.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ВОДОРАСТВОРИМОЙ
АЦЕТАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И Na-КАРБОКСИЛМЕТИЛКРАХМАЛА****Сагдуллаев Бахтияр Убайдуллаевич***доцент кафедры физической химии Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок***Мурадов Суннатилло Абдирашидович***магистрант кафедры физической химии Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок
E-mail: sunnatillomuradov89@mail.ru***Яркулов Ахрор Юлдашевич***доцент кафедры физической химии Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок
E-mail: yaaxror@rambler.ru***Зияева Манзура Рахматжоновна***преподаватель кафедры физической химии Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок***Акбаров Хамдам Икромович***д-р хим. наук, профессор зав. кафедры физической химии
Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок***VISCOMETRIC PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF WATER-SOLUBLE
CELLULOSE ACETATE AND NA-CARBOXYLMETHYL STARCH****Baxtiyor Sagdullaev***docent of the Physical chemistry Chair of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok***Sunnatillo Muradov***master of the Physical chemistry Chair of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok***Akhror Yarkulov***docent of the Physical chemistry Chair of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok***Manzura Ziyayeva***Lecturer of the Physical chemistry Chair of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok***Khamdam Akbarov***Doctor of Chemical sciences, professor, Physical chemistry head of Chair
of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok*

АННОТАЦИЯ

Методом вискозиметрии исследовали совместности водорастворимого ацетата целлюлозы с Na – карбоксиметилкрахмалом в водной среде. Показано, что значения приведенной и характеристической вязкости растворов имеют отрицательные отклонение от аддитивности, что свидетельствует о не совместности данной системы в водных растворах.

ABSTRACT

By the method Viscosimetry was examined the compatibility of water-soluble cellulose acetate with Na-carboxymethyl starch in an aqueous medium. It is shown that the values of the reduced and characteristic viscosity of solutions have negative deviations from additivity, which indicates the incompatibility of this system in aqueous solutions.

Ключевые слова: ВРАЦ, Na-КМК, вискозиметр, приведенной и характеристической вязкости, вода.

Keywords: WSCA, Na-CM, viscometer, reduced and characteristic viscosity, water.

К настоящему времени в производстве широко применяются полимерные материалы на основе эфиров целлюлозы [5, 1-3]. Расширение областей их применения и создания новых композиционных материалов с новыми свойствами, легко разлагаемых в природе и живых организмах, является одним из основных актуальных вопросов полимерной химии. Поведение макромолекул различных полимеров в открытых системах и их применение связано со степенью взаимодействия исходных компонентов в водных средах и конденсированном состоянии.

Целью данной работы является изучение взаимной совместности водорастворимой ацетат целлюлозы (ВРАЦ) и Na-карбоксиметилкрахмала (Na-КМК) в водных растворах методом вискозиметрии.

Объектами исследования были ВРАЦ со степенями замещения и полимеризации 0,5- 0,6 и 300-600 и Na-КМК со степенью замещения 17,5-20. Вязкость растворов были измерены на вискозиметре типа Убеллоида, позволяющего проводить разбавление раствора в самом вискозиметре.

Физико-химические свойства многокомпонентных систем, состоящих из полимеров различной природы, в частности зависят от взаимной совместности компонентов в растворе и конденсированном состоянии, которое и определяет их область применения. Одним из методов оценки совместности макромолекул различной природы является изучение вязкости разбавленных растворов при различных условиях, которые широко представлены в работе [6]. По мнению авторов возможность отталкивания между макромолекулами способствует их более свернутой конформации, что проявляется в относительной отрицательном отклонении вязкости растворов от вычисленных.

Положительное же отклонение приведенной вязкости от линии аддитивности, в большинстве случаев свидетельствует о менее свернутой конформации, что имеет место положительное взаимодействие макромолекул. Следовательно, из вискозиметрических данных можно судить о совместности систем в растворе.

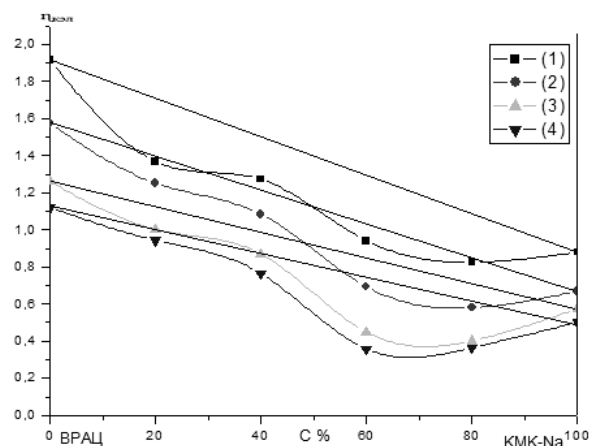


Рисунок 1. Зависимость приведенной вязкости от состава смеси ВРАЦ – Na-КМК при различных концентрациях раствора:
 1- 0,4%; 2-0,2%; 3- 0,1%; 4-0,05%

Результаты исследования вискозиметрических свойств водных растворов механических смесей ВРАЦ и Na-КМК приведены на рис.1. Согласно полученным данным, наличие Na-карбоксильных группы в Na-КМК в водных растворах в определенной степени придает ему полиэлектролитные свойства, что проявляется в значении приведенной вязкости в зависимости от состава смеси полимеров в растворе. Как видно из рисунка при малых содержаниях Na-КМК в смеси значения приведенной вязкости растворов во всех исследованных концентрациях проходит с незначительным отрицательным отклонением от аддитивности. Однако, при более высоких содержаниях Na-КМК в смеси (70-80%) отклонение становится более выраженным, что свидетельствует о переходе к более свернутой конформации последнего в водной среде по сравнению с ВРАЦ, что связано, по-видимому, с более сильной микрогидратацией Na-КМК молекулами воды. Подобные аномальные изменения вязкости растворов также были отмечены [4].

Для более подробной оценки степени взаимодействия ВРАЦ и Na-КМК в водной среде также были вычислены характеристической вязкости $[\eta]$ растворов с использованием изотонического раствора (0,1% водный раствор NaCl). Как видно из рис.2 зависимости $[\eta]$ от состава смесей ВРАЦ и Na-КМК имеет та-

кой же характер, как в случае зависимости приведенной вязкости от состава. Необходимо отметить, что присутствие молекул сильного электролита как NaCl в растворе способствует процессу экранизации взаимодействия молекул воды с молекулами Na-КМК, которое может привести к микрогетерогенному фазовому переходу, что приводит к более свернутой конформации макромолекул.

С изменением температуры, как это видно из рисунка, характер кривых остается почти идентичным, хотя, как и ожидалось, с увеличением температуры для всех концентраций растворов наблюдается относительное понижение вязкости.

Из полученных вискозиметрических данных можно предположить, что данная система ВРАЦ-Na-КМК в водных растворах является несовместимой.

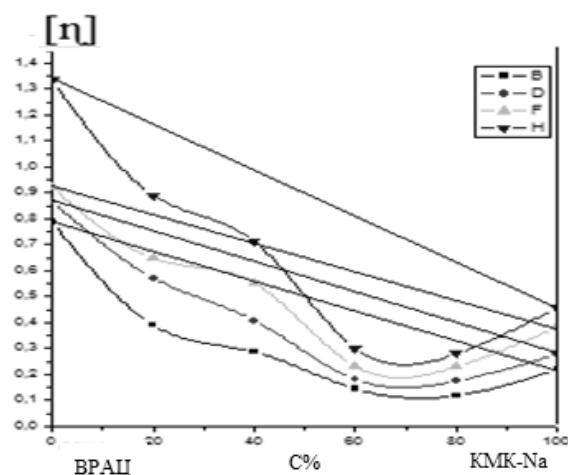


Рисунок 2. Зависимость характеристической вязкости растворов от состава смеси ВРАЦ – Na-КМК при различных температурах:
H=25^oC, F=30^oC, D=35^oC, B=40^oC

Список литературы:

1. Акбаров Х.И., Ибрагимова К.С., Умаров М.А., Сидиков А.С., Рахмонбердиев Г.Р. Процессы кластеризации в целлюлозы, ее ацетатов и ацетосмешанных эфиров. «Целлюлоза ва унинг ҳосилаларини кимёси ва технологиясини долзарб муаммолари» Республика илмий-техникавий конференция, Тошкент, 2018, С. 138.
2. Акмалова Г.Ю., Рахмонбердиев Г.Р., Кияев Д.И., Целлюлозанинг альдегид гурухларини микдори ва механик хоссаларига оксидланиш вақтининг таъсири. "Полимерлар фанининг хозирги замон муаммолари". Республика илмий-амалий конференция, Тошкент, 2011. С. 66.
3. Акбаров Х.И., Рахмонбердиев Г., Саъдуллаев Б.У., Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Маулянов С.А., Кабулова У.К., Сувда эрувчан целлюлоза эфирлари асосидаги композицияларнинг термодинамик хоссалари. "Целлюлоза ва унинг ҳосилаларини кимёси ва технологиясини долзарб муаммолари". Республика илмий-техникавий конференция, Тошкент, 2018, С. 128.
4. Алексеева О.В., Рожкова О.В., Родионова А.Н. Исследование физико-химических свойств водных растворов натрийкарбоксиметилцеллюлозы и метилоксипропилцеллюлозы. Кинетика и механизм кристаллизации для нанотехнологий, техники и медицины международная научная конф, Иваново, Россия. 2008г. С. 312.
5. Г.Р.Рахмонбердиев. Физиологически активные полимеры на основе водорастворимой ацетилцеллюлозы Респуб. конф. «Современные проблемы полимерной науки». Ташкент. 2011, С. 12.
6. J.Zelinger, I.Heidingsfeld Sb.Vys.Sk. Chem.Technol., Prare Org.Tech., 9, 63. 1966.

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КРИОИЗМЕЛЬЧЕНИЯ И КРИОСЕПАРАЦИИ**Мухаммадиев Баходир Темирович**

канд. биол. наук, доцент Бухарского инженерно-технологического института,
Узбекистан. г. Бухара
E-mail: b_sspo_devon@mail.ru

Рузиева Комила Эрназаровна

ст. преп. Бухарского инженерно-технологического института,
Узбекистан. г. Бухара

INNOVATIVE TECHNOLOGIES OF CRYOGRINDING AND CRYOSEPARATION**Bakhodir Muhammadiev**

Ph.D., associate professor of Bukhara Engineering and Technology Institute,
Uzbekistan. Bukhara

Komila Ruzieva

Senior Lecturer, Bukhara Engineering Institute of Technology,
Uzbekistan. Bukhara

АННОТАЦИЯ

В статье рассматривается существующий уровень криообработки продукции агропроизводства, уровень влияния криоконсервирования и других факторов на кристаллообразование в сельскохозяйственном сырье и продуктов, также влияние низких температур. Рассматриваются физико-химические процессы, лежащие в основе криообработки.

ABSTRACT

In the article are presented label of the criotechnological treatment agriculture raw materials and end-products. As well as influence of the law temperature and other factors in food products.

Ключевые слова: сырьё и продукция агропроизводства, низкая температура, криообработка, кристаллообразование.

Keywords: raw materials, end-products, agrifoods, law temperature, criotreatment, cristal production.

Инновационные технологии криообработки пищевых продуктов удовлетворяют самым жестким требованиям пищевой безопасности, основными из которых являются экологическая и бактерицидная безопасность, а сам технологический процесс является ресурсо- и энерго-сберегающими и хорошо менеджированным из-за того, что измельченные частицы компонентов продукта и растительных ингредиентов на этапе обработки в дисперсном сыпучем состоянии при отсутствии их агрегации. Помимо этого, технологический процесс криообработки нуждается в минимальном количестве природных ресурсов – вода для производственных целей и материальных затрат на конструирование вспомогательных систем- очистные сооружения, канализация [1, с.5].

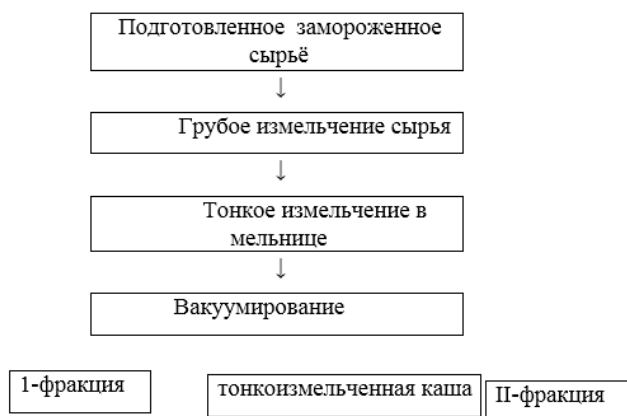
Имея в виду, что многие пищевые продукты являются много- в компонентными средами, в состав которых входят компоненты, имеющие биологическую ценность, а также вещества, обладающие самостоятельное значение как сырьё для кормовых, фармацевтических, технических и других целей, процесс

криообработки имеет наибольшие перспективы развития и применения в технологии.

Технология переработки пищевого сырья главным образом основана на механическом или кавитационном разрушении макроструктуры исходного многокомпонентного продукта или сырья с целью выделения определенных ингредиентов, имеющих питательную ценность. Главной перспективой инновационных способов пищевых криотехнологий является диверсификация производства за счет получения новых добавок и полуфабрикатов. Криосепарация является одним из инновационных способов получения их [2, с. 27].

Благодаря работам узбекских и зарубежных ученых-технологов произошел качественный прорыв в области криотехнологии, что позволяет использовать интегрированные знания в области пищевой холодильной технологии [3, с. 43, 4, с. 19].

Принципиальная схема фракционной криосепарации выглядит следующим образом:



Достижения в области крио измельчения и крио сепарации сырья дает возможность использовать их в безотходной технологии холодильной обработки биологического сырья. Процесс крио измельчения проводится после криозамораживания, после того как вся вода в сырье превращается в мелкодисперсный лёд с низкой температурой. Чем выше температура, тем трудно криоизмельчение. Кроме того, на крио измельчение влияет свойства сырья.

Физическое измельчение – разделение твердых частиц на части под влиянием механических сил. В том случае, когда получающиеся частицы в ходе измельчения имеют разные формы, то это называется

дроблением, а если им придается определенная форма, тогда процесс называется резанием.

Дробление проводится, в зависимости от степени сжатия, сдвига и деформации, раздавливанием, истиранием, ударом и раскалыванием, когда сырьё измельчают с заданными размерами и формой называется распыливанием, который является разновидностью резания. К дроблению сырья предъявляется меньше требований и они ограничены максимально допустимой крупностью измельченных частиц [5, с.9].

Измельчение пищевого сырья характеризуется степенью измельчения, которая по крупности делится на следующие классы.

Таблица 1.

Размеры частиц в зависимости от типа дробления

№	дробления	Размеры частиц, мм	
		до -	после дробления
1	Крупное	800-200	240-40
2	Среднее	200-20	30-10
3	Мелкое	40-20	10-2
4	Тонкое	20-4	2-0,5
5	Сверхтонное	3-0,3	до 0,1
6	коллоиды	0,3-0,1	до 0,001

Для многих пищевых полуфабрикатов самые интенсивные структурные перестройки происходят в интервале температур до -20°C , когда замораживается подавляющая часть структурно не связанной воды, что вызывает кроме того и соответствующее изменение плотности, такая температура вполне удовлетворяет процесс криоизмельчения.

Целью процесса крио измельчения пищевых полуфабрикатов является разрушение и вскрытие многокомпонентной структуры продукта на смесь измельченных однородных частиц. В этом процессе возможная степень измельчения компонентов продукта, в результате которого гарантируется однородность дисперсных частиц, можно будет определить анализируя структуру сырья, а иногда даже проведением чисто логических исследований.

Геометрические показатели многих объектов крио обработки не дают возможность проводить его однократное диспергирование. Крио измельчение продукта следует проводить в две стадии, состоящих

из его предварительного (грубое) и конечное (тонкое) измельчение частиц и предотвращающих их слипание и агрегацию. Цель предварительного измельчения сырья и продуктов заключается в их подготовке для конечного измельчения и заканчивается по достижении кусками размером порядка 0,01-0,04 мм. Процесс криоизмельчения сырья и продуктов, как в автономный процесс, вероятно проводится в целях достижения заданного технологическим регламентом определенного, конечного фракционного состава.

Проведение технологического процесса криоизмельчения с целью получения заданных показателей дисперсного состава тонкоизмельченных частиц, создает некоторые предпосылки для проведения последующего процесса криоразделения смеси на определенные компоненты и определяя селекцию подходящего метода для разделения.

Из растительного сырья наиболее целесообразными является крио-обработка лука и чеснока. Лишь

в мясной промышленности страны с целью производства колбасных изделий ежегодно используется около 2 тыс. тонн луковых овощей, что подтверждает актуальность проблемы их хранения. Кроме того известны сложности хранения таких видов продуктов. Тем не менее выработка замороженных овощей в мировом масштабе непрерывно растет. За границей выработка замороженных луковых овощей является широко распространенной технологией и только у Европы замороженный лук для общественного питания составляет 100 тыс. тон в год. В настоящее время в России разработана технология получения измельченных и замороженных луковых овощей, которые сохраняют свои товарные качества от 12 до 20 месяцев в зависимости от температуры замораживания (-18-30°C).

Для криоизмельчения луковицы чеснока его очищают, разделяют на дольки, осматривают, моют и замораживают в потоке воздуха (30-80°C). Замороженные дольки чеснока тонко измельчают в атмосфере

инертного газ (He, N₂) и хранят в фасованном виде при -18-30°C, при этом сохраняется биологическая активность и пищевая ценность продукта. Помимо этого, измельченные замороженные частицы легко дозировать при производстве колбас, т.е. чеснок равномерно распределяется при перемешивании фарша, долго сохраняет аромат и вкус при хранении в холодильнике. Таким способом выработанные колбасные изделия характеризуются отличными вкусовыми качествами.

Таким образом, криоизмельчение – технологический процесс, при котором измельчается сушеное растительное сырьё, замороженное при низких – от -100 до -190°C температурах и это дает возможность предотвращать процессы окисления, спекания и карамелизации частиц и отделять находящиеся в связанном с белками молекул БАВ для полного усвоения их организмом человека.

Список литературы:

1. Касьянов Г.И., Сязин И.Е., Кочерга А.В. “Инновационные технологии криогенной обработки сельскохозяйственного сырья”, Экоинвест, Краснодар, 2013
2. Ломачинский В.В., Касьянов Г.И. “Технология получения и применения плодоовощных криопорошков”, Экоинвест, Краснодар, 2009.
3. Сязин, И.К., Касьянов Г.И. “Техника и технология приобработки пищевого сырья”, Экоинвест, Краснодар, 2011, 1 часть, 2012 “.
4. Б.Т.Мухамадиев “Инновационные технологии криоизмельчения и криосепарации” 2020.
5. Б.Т.Мухамадиев “Использование криопорошков, обогащенных CO₂ экстрактами в производстве пищевых продуктов”, 2020.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НИЗКОЙ ЧАСТОТЫ В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Мухаммадиев Баходир Темурович

*канд. биол. наук, доцент, Бухарский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: b_sspo_devon@mail.ru*

Гафурова Гулноз Алихоновна

*ассистент, Бухарский инженерно-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Бухара*

USE OF THE ELECTROMAGNETIC FIELD OF A LOW FREQUENCY IN THE FOOD INDUSTRY

Bakhodir Muhamadiev

*Cand. biol. sciences, associate professor of the Bukhara Engineering and Technology Institute,
Republic of Uzbekistan, Bukhara*

Gulnoz Gafurova

*Assistant to the Bukhara Engineering and Technology Institute,
Republic of Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

В статье рассматриваются вопросы использования электромагнитного поля (ЭМП) низкой частоты (НЧ) в производстве продовольственных материалов – сырье и готовые продукты. Оказалось, что обработка ЭМП НЧ улучшает товарные качества и безопасность различных видов продукции (пиво, огурцы, помидоры и т.д.), также их микробную обсеменность. Обсуждаются проблемы влияния ЭМП НЧ на биологические структуры различного происхождения.

ABSTRACT

The article discusses the use of EMF (electromagnetic field) of low frequency low frequency in the production of food products – raw materials and finished products. It turned out that the processing of EMF LF improves the commercial quality and safety of various types of products (beer, cucumbers, tomatoes, etc.), as well as their microbial contamination. The problems of the influence of EMF NP on biological structures of various origins are discussed.

Ключевые слова: электромагнитное поле (ЭМП), низкая частота (НЧ), пищевые продукты, качество, безопасность, плодо-овощное сырье.

Keywords: EMF, NP, food products, quality, safety, fruit and vegetable raw materials.

Введение. В настоящее время энергия электромагнитного поля низкой частоты (ЭМПНЧ) применяется для обработки растительного и животного сырья, использующихся в различных областях пищевой промышленности. Например, применение ЭМПНЧ при обработке пива хорошо влияет на его физико-химические свойства. Оказалось, что количество микроорганизмов в пиве уменьшается, из-за чего его биологическая стойкость возрастает на 4–6 суток, а коллоидная стойкость – на 8–10 суток. Из-за того, что ЭМПНЧ способствует нарушению равновесия коллоидов при коагуляции частиц лиофильных коллоидов с разными зарядами, улучшается качество фильтрации пива. Также следует указать на положительное действие ЭМПНЧ обработки на вспенивание пива: пеностойкость повысилась с 6,2% до 7,5% [1, с. 57].

Применение такой обработки диффузионных растворов различных сельскохозяйственных продуктов имело положительный эффект. Следовательно, интенсификация диффузионных процессов с применением ЭМПНЧ открывает новые перспективы для пищевой промышленности. Кроме этого, перспективным направлением пищевой промышленности является обработка сырья электроактивированной водой, обычно получаемой в двухкамерном электролизере, которая по-разному воздействуют на объекты [4, с. 19]. Цель настоящего исследования заключается в обзоре использования электромагнитного поля низкой частоты в пищевой промышленности.

Исследование стерилизующего эффекта такой воды на мойке плодо-овощного сырья (огурцы, помидоры и т.д.) показало, что этот метод дает возможность достаточного снижения уровня

микробной обсемененности поверхности этого сырья на 3–4 порядка, по сравнению с предельно допустимой численностью, добиться полного уничтожения микробов, а в некоторых случаях добиться полного бактерицидного эффекта [3, с. 22].

Применение электроактивированной воды (в форме анолита) в ходе переработки рыбы дает возможность добиться снижения микробной контаминации по сравнению с обычной мойкой водопроводной водой.

Обработанные электроактивированной водой зерна зеленого горошка полностью освобождаются от дрожжей и плесени, а содержание микроорганизмов в первые 24 часа хранения снижены до 21–24 клеток. После 48 часов хранения образцы зерен зеленого горошка практически стерильны, что дает возможность продлить срок хранения до 96 часов. Следовательно, с помощью обработки растительного сырья такой водой удастся продлить сроки его хранения и достаточно улучшить микробиологические характеристики.

В настоящее время находят широкое применение ЭМПНЧ-нагрев пищевого продукта, и это достаточно сложная техническая задача не только с позиции техники генерирования ЭМПНЧ, но и с точки зрения особенностей строения и свойств продуктов, т.е. в процессе тепловой обработки пищевые продукты подвергаются глубоким изменениям, так же как и их диэлектрические свойства, что ведет к нагреву обрабатываемого продукта.

Можно считать доказанным, что при воздействии МПНЧ происходит частотно-зависимый характер изменения вязкости, электропроводности и рН экстракционных растворов семян подсолнечника и диффузионного сока сахарной свеклы. Обнаруженные закономерности изменения вязкости, электропроводности и рН растворов являются частотно-зависимыми и хорошо прогнозируются при помощи метода измерения разности фаз между током и напряжением, который является индикатором адсорбционно-десорбционных процессов, происходящих на электродах измерительной ячейки [2, с. 5].

Следует отметить, что наблюдаемые в экстракционных растворах урезы изменения вязкости, электропроводности и рН, по сравнению с контролем, при воздействии амплитудно-модулированного магнитного поля (АМ МП) с различными модулирующими частотами существенно больше, чем изменение аналогичных величин в диффузионном соке и экстракционном растворе семян подсолнечника. Таким образом, вязкость этих растворов изменяется из-за наличия в них белков. Следовательно, изменение вязкости экстракционных растворов семян подсолнечника и диффузионного сока может быть объяснено изменением растворимости белков под влиянием АМ МП.

Обсуждение результатов. Обработка исследуемых биосистем МП КНЧ (магнитное поле крайне низкой частоты) приводит к существенному

резонансному отклику биосистемы на оказанное воздействие, причем наблюдаются как резонансные максимумы, так и минимумы. Резонансные частоты зависят от сорта сахарной свеклы и семян подсолнечника и являются общими для сахарной свеклы и диффузионного сока, приготовленного из корнеплодов сахарной свеклы этого сорта, и для семян подсолнечника и экстракционных растворов. Воздействие на исследуемые биосистемы АМ МП и ЧМ МП (частотно-модулированного магнитного поля), частота которого лежит в низкочастотном диапазоне 30–300 кГц, а модулирующие частоты лежат в пределах диапазонов КНЧ и СНЧ, приводит к аналогичным результатам, что и обработка МП с частотами, лежащими в диапазонах КНЧ и СНЧ. Результаты воздействия АМ и ЧМ МП практически не зависят от изменения частоты несущей (изменение не более 15%) в диапазоне от 30 до 300 кГц. Результаты влияния АМ МП и ЧМ МП на изученные биосистемы зависят от параметров модуляции: глубины модуляции для АМ МП и от отклонения частоты для ЧМ МП. Изменение всхожести семян подсолнечника, чистоты диффузионного сока от изменения величины магнитной индукции при их обработке МП, АМ и ЧМ МП имеют одинаковый вид. Аналогично изменение всхожести семян, чистоты сока от изменения времени обработки имеют одинаковый вид. МП в зависимости от времени обработки влияет на микрофлору семян диффузионного сока и носит циклический затухающий характер. Обработка экстракционных растворов семян МП на частотах, соответствующих увеличению всхожести, приводит к увеличению вязкости экстракционных растворов по сравнению с контролем. Такая же зависимость наблюдается и для диффузионного сока. Качественное рассмотрение обработки МП на частотах, соответствующих увеличению чистоты раствора, приводит к увеличению вязкости раствора. Увеличение вязкости экстракционных растворов семян подсолнечника и диффузионного сока сахарной свеклы сопровождается увеличением электропроводности и уменьшением рН. Изменение вязкости, электропроводности и рН экстракционных растворов семян подсолнечника и диффузионного сока сахарной свеклы определяется главным образом действием МП на белки, находящиеся в этих растворах.

Интересным является изучение взаимодействия ЭМП с биологическими системами не только в целом, но и с их отдельными структурами, а именно с клетками, липидами, белками, ДНК и РНК, а также их водными растворами. В водной среде функционируют большинство БАВ. Взаимодействие воды с мономерами определяет конфигурацию макромолекулы, а также и ее возможное поведение при воздействии определенных факторов, например ЭМП.

Важным является то, что ценность энергии миллиметрового диапазона высока и превышает для живых организмов значения для оптического или СНЧ (средне-низкой частоты) диапазонов [1, с. 67].

Строение различных живых организмов, начиная от микробов, кончая человеком, на функционирование которых ЭМП НЧ могут оказать влияние, совершенно различно. Тем не менее очевидно, что механизм реализации многообразия изменений, вызываемых ЭМП НЧ, не может быть общим.

С точки зрения биоинформации этот факт объясняется тем, что независимо от способа и механизма воздействия на систему ее сигнальные функции и отклик должны оставаться адекватными этим воздействиям [6, с. 116; 5, с. 148; 7, с. 17].

Выводы. Таким образом, биологические системы растительного, животного или микробиологического происхождения являются очень чувствительными к действию МП НЧ. Наиболее адекватно наблюдаемые магнитобиологические эффекты в растительных биосистемах объясняются с помощью следующих гипотез: перераспределение температурных колебаний в макромолекулах параметрического резонанса, ионного циклотронного резонанса и диссипативного резонанса.

Из-за того, что микроорганизмы, как и все остальные живые системы, в ходе жизнедеятельности получают, обрабатывают и используют информацию об окружающей среде и обладают определенной чувствительностью к ЭМП НЧ, допустимо предположить наличие у них каналов

коммуникации, называемых дистанционным взаимодействием. Возможно, что ведущая роль в дистанционном взаимодействии принадлежит именно слабым ЭМП НЧ. Локальные изменения общего электромагнитного фона необходимо рассматривать как экологический фактор, имеющий такое же значение в жизнедеятельности бактерий, как и термодинамические параметры: температура, давление, а также влажность, солнечная радиация и т.д.

Воздействие слабого ЭМПНЧ на бактерии носит характер стресса, в результате которого резко уменьшается численность колоний, по прошествии определенного периода времени численность бактерий восстанавливается. Кроме того, после резкого уменьшения численности наблюдается увеличение популяции микробов в 2–4 раза по сравнению с обычным уровнем. Под воздействием неблагоприятного фактора происходит уменьшение численности с последующей адаптацией к нему выживших особей, что обычно сопровождается активным размножением, в результате которого численность популяции превышает оптимальную, что вызывает уменьшение размножения.

В результате обобщения имеющихся в литературе работ показано, что ЭМП НЧ существенным образом может изменять скорость и характер роста микробов.

Список литературы:

1. Касьянов Г.И., Сязин И.Ф., Кочерга А.В. Инновационные технологии обработки сельскохозяйственного сырья. – Краснодар : Экоинвест, 2013.
2. Мухамадиев Б.Т. Влиянии магнитных полей на молекулу белка. – Бухара, 2020.
3. Помагинский В.В., Касьянов Г.И. Технология получения и применения плодоовощных консервов. – Краснодар : Экоинвест, 2009.
4. Применении электромагнитного поля низкой частоты в технологии пищевых производств / Г.И. Касьянов, Р.С. Решетова, В.Т. Христюк, И.А. Хрипко. – Краснодар, 2018.
5. Решетова Р.С., Барышев М.Г. Применение электромагнитного поля в свеклосахарном производстве. – Краснодар : КубГТУ, 2002. – 147 с.
6. Христюк В.Т., Бережная А.В. Обработка коньяков ЭМП // Известия вузов. Пищевая технология. – 2003. – № 4. – С. 114.
7. Шакун М.М., Христюк В.Т., Узун Л.Н. Влияние электромагнитного поля на микробиологические процессы при производстве виноматериалов // Изв. вузов. Пищевая технология. – Краснодар, 2005. – № 2–3. – С. 16–19.

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ГИБРИДНЫМИ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ДИАЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗА-КРЕМНЕЗЕМ

Яркулов Ахрор Юлдашевич

доцент кафедры физической химии Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок
E-mail: yaaxror@rambler.ru

Сагдуллаев Бахтиёр Убайдуллаевич

доцент кафедры физической химии Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок

Сманова Зулайхо Асаналиевна

д-р хим. наук, профессор зав. кафедры аналитической химии
Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок

Акбаров Хамдам Икромович

д-р хим. наук, профессор зав. кафедры физической химии
Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок

ADSORPTION OF HEAVY METAL IONS BY HYBRID NANOCOMPOSITION MATERIALS DIACETATCELLULOSE-SILICA

Akhror Yarkulov

docent of the Physical chemistry Chair of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok

Bakhtiyor Sagdullaev

docent of the Physical chemistry Chair of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok

Zulaykho Smanova

Doctor of Chemical sciences, professor, analytical chemistry head of Chair
of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok

Khamdam Akbarov

Doctor of Chemical sciences, professor, Physical chemistry head of Chair
of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok

АННОТАЦИЯ

В статье приведены закономерности сорбции ионов кадмия, ртути и свинца нанокomпозиционными сорбционными гибридными материалами ДАЦ-кремнезем в статических условиях. Исследовано влияние pH среды на адсорбционное равновесие в системе металл–раствор. Изотермы соответствуют уравнению Лэнгмюра и мономолекулярной сорбции. Вычислены константы сорбционного равновесия, предельные емкости монослоя и стандартную энергию Гиббса сорбентов на основе гибридных нанокomпозиций по ионам тяжелых металлов. Показано, что меняя кислотность среды, можно добиться селективного извлечения ионов кадмия, ртути и свинца из водных растворов.

ABSTRACT

The article describes the regulars of sorption of cadmium, mercury and lead ions by nanocomposite sorption hybrid materials DAC-silica under static conditions. The influence of the pH of medium on the adsorption equilibrium in the metal – solution system was investigated. Isotherms have corresponded to the Langmuir equation and to monomolecular sorption. The sorption equilibrium constants, the limiting capacities and standard energy Gibbsa of the monolayer of

sorbents based on hybrid nanocompositions relatively of heavy metal ions are calculated. It is shown that changing acidity of the medium it is possible to achieve selective extraction of cadmium, mercury and lead ions from aqueous solutions.

Ключевые слова: изотерма, наноконпозиция, диацетатцеллюлоза-кремнезем, ионы тяжелых металлов, ёмкость сорбента, уравнение Ленгмюра, энергия Гиббса.

Keywords: isotherm, nanocomposition, diacetatcellulose-silica, heavy metal ions, sorbent capacity, equation of Langmuir, Gibbs energy.

Электрохимические производства и особенно процессы нанесения гальванических покрытий остаются наиболее проблемными с точки зрения охраны окружающей среды. Ртуть, свинец, кадмий входят в общий перечень наиболее важных загрязняющих веществ окружающей среды, согласованный странами, входящими в ООН. В зависимости от происхождения, состава и качественных характеристик загрязнений (примесей) сточные воды подразделяются на три основные категории: производственные (промышленные), бытовые (хозяйственно-локальные), атмосферные [4].

Промышленные сточные воды многих химических, текстильных, машиностроительных, электротехнических заводов, предприятий цветной металлургии и других отраслей промышленности в большей или меньшей степени загрязнены солями цветных и тяжелых металлов. Наиболее часто они загрязнены солями меди, цинка, кадмия, хрома, свинца, никеля, ртути и железа. Для сепарации и концентрирования микро- и макроколичеств ионов многих металлов при анализе различных объектов, при выделении металлов из отходов тех или иных производств, а также при очистке окружающей среды от загрязнений высокотоксичными соединениями все более широкое применение находят кремнийорганические материалы. Среди них в последнее время обращают на себя внимание функционализированные нанопористые кремнеземы, для синтеза которых используются одностадийные золь-гель или темплатный методы, основывающиеся на реакции гидролитической поликонденсации три- и тетрафункциональных силанов. С помощью этих методов можно получить широкую палитру сорбентов, отличающихся своей морфологией, текстурными и механическими характеристиками.

Современные требования, предъявляемые к анализу объектов окружающей среды предусматривают разработку новых высокочувствительных и экспрессных методов определения токсичных металлов с помощью синтезированных гибридных наноконпозиционных материалов. Многокомпонентность объектов анализа, низкие концентрации металлических загрязнителей для решения такого рода задач, обуславливают необходимость использования комбинированных методов анализа, включающих стадию концентрирования. Одним из перспективных методов концентрирования металлов в сложных по природе объектах являются гибридные наноконпозиции. Нами предлагается использование гибридных сорбционных материалов для сорбционно-спектрофотометрического определения ртути [2, 3 7], кадмия

и свинца [8, 9, 11] с целью увеличения чувствительности и селективности. Поэтому разработка высокочувствительных методов аналитического контроля за содержанием этих металлов в различных объектах актуальна, так как свинец, кадмий и ртуть - один из наиболее токсичных металлов и опасных загрязнителей окружающей среды [6, 10].

В данной работе для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с использованием гибридного наноконпозиционного материала диацетатцеллюлоза-кремнезема (ГНМДАЦК) нами предлагается сорбционно - спектрофотометрическая методика определения свинца, ртути и кадмия. Определены оптимальные условия сорбционного извлечения ионов тяжелых металлов (кадмия, ртути и свинца) гибридным наноконпозиционным сорбентом диацетатцеллюлоза-кремнезем.

Экспериментальная часть

Объекты исследованы: Индивидуальные и смешанные модельные растворы, содержащие различные тяжелые металлы (Pb (II), Cd (II), Hg (II)), имитирующие реальные объекты; сточные воды гальванических процессов.

Приготовление рабочих растворов

Растворы свинца, ртути и кадмия готовили растворением при нагревании точных навесок соответствующих металлов в азотной кислоте и с последующим разбавлением дистиллированной водой. Их титр равен 1 мг/см³. Растворы металлов меньшей концентрации готовили разбавлением соответствующих концентрированных растворов.

Равновесную концентрацию ионов металлов в фазе сорбента рассчитывали по разности между исходной и равновесной концентрациями ионов в водной фазе спектрофотометрическим методом.

Спектрофотометрический метод в ультрафиолетовой и видимой области спектра позволяет индивидуально определять двух- и трехкомпонентные смеси веществ. Количественное определение компонентов смеси основано на том, что оптическая плотность любой смеси равна сумме оптических плотностей отдельных компонентов. Длина волны для определения Cd²⁺ 495 нм, Hg²⁺ 500 нм, Pb²⁺ 510 нм [5].

Процесс сорбции ионов кадмия, ртути и свинца изучали в статических условиях водных растворов солей кадмия, ртути и свинца при перемешивании до установления сорбционного равновесия. Кинетику сорбции исследовали путем отбора и анализа ограниченного объема раствора в установленном интервале времени.

В каждую колбу, содержащую 1.0 г сорбента, заливали по 100 мл водных растворов Cd²⁺, Hg²⁺ и Pb²⁺,

выдерживали от 10 мин до 90 мин. Через определенные промежутки времени растворы отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в них концентрацию ионов Cd^{2+} , Hg^{2+} и Pb^{2+} , спектрофотометрическим методом.

По полученным результатам анализа рассчитывали значения статические емкости (A , мг/г) сорбентов по формуле:

$$A = (C_0 - C_p)V/m$$

где C_0 и C_p – исходные и равновесные концентрации ионов металлов,

V – объем водной фазы, m – навеска сорбента

Одним из основных факторов, влияющих на сорбцию ионов металлов из раствора, является кислотность среды, т.к. в зависимости от значений pH образуются различные соединения или комплексы металлов в растворе, которые по-разному взаимодействуют с поверхностью сорбента.

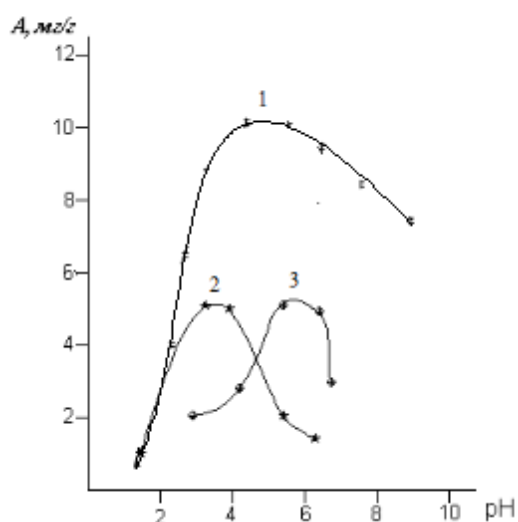


Рисунок 1. Зависимость сорбции ионов тяжелых металлов гибридным нанокпозиционным ДАЦ-кремнеземным сорбентом от pH среды: 1. Pb (II); 2. Hg (II); 3. Cd (II)

Из литературных источников известно, что изотермы растворов по классификации Чарльз Гильс, которые делятся на четыре класса (S, L, H, C) по форме начального участка изотермы и на пять типов по изменению форме кривой при более высоких концентрациях. Из рис. 2 видно, что изотермы по классификацию Чарльз Гильс относится к 2 типу и имеет L – образный вид.

Для определения изменения термодинамических функции гибридного нанокпозиционного сорбента были построены изотермы сорбции металлов используемым гибридным ДАЦ-кремнеземом рис.2. Из рисунках видно, что изотермы сорбции свидетельствует об обладании данного процесса Ленгмюровскими свойствами. Для описания изотермы

Исследование значение pH раствора на адсорбционное равновесие в системе раствор-ГНМДАЦК, показала что значение pH изменялось в интервале от 1,5 до 9 (рис. 1), исходные концентрации ионов металлов кадмия, ртути и свинца – от 1,0 до 50 мг/л.

На основании полученных данных показано, что сорбенты на основе гибридных нанокпозиций имеют максимальную сорбционную емкость для ионов Hg^{2+} , в кислой среде pH=3-4; в близкой к нейтральной среде для ионов Cd^{2+} pH=5-6, Pb^{2+} pH=4-8.

Полученные оптимальные условия сорбции можно объяснить кислотно-основными свойствами ионов с электрохимической точки зрения. Ионы Hg (II), Pb (II) и Cd (II) образуют катионные соединения, т.е. обладают основными свойствами. Свинец обладает амфотерными свойствами, но кислотные свойства свинца имеет слабые, чем основные свойства.

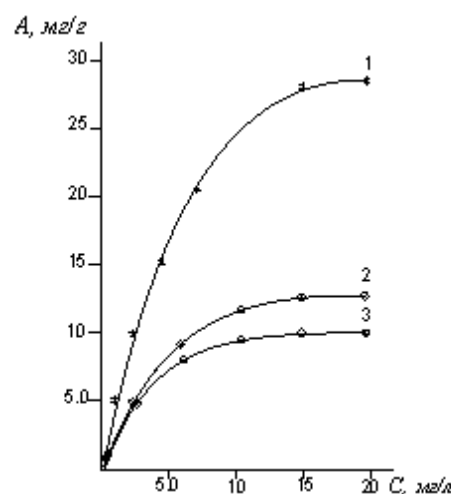


Рисунок 2. Изотермы сорбции тяжелых металлов гибридным нанокпозиционным ДАЦ-кремнеземным сорбентом: 1. Pb (II); 2. Hg (II); 3. Cd (II)

сорбции применено уравнение Ленгмюра в следующем виде:

$$a = a_m K_d (C/C_0) / (1 + K_d (C/C_0))$$

где a – величина адсорбции (моль/г), a_m – емкость адсорбционного монослоя или максимальная величина адсорбции (моль/г), C – равновесная концентрация (моль/л), C_0 – стандартная концентрация (моль/л), K_d – константа равновесия процесса взаимодействия адсорбата с адсорбентом (константа Ленгмюра). Обычно для величины K_d и a_m уравнение Ленгмюра приводят к следующему виду:

$$1/a = 1/a_m + 1/C_0 K_d a_m C$$

Строят график зависимости $1/a$ от $1/C$, тангенс уклона наклона данной прямой дает значение $1/K_d \cdot a_m$, а отрезок отсекаемый от оси ординат величину $1/a_m$.

Прямолинейный характер данной зависимости свидетельствует о подчинении данного процесса закономерностям мономолекулярной теории адсорбции.

Стандартную энергию Гиббса адсорбции $\Delta G_{адс}^0$ были определены из зависимости констант равновесия от 298 К. $\Delta G_{адс}^0 = -RT \ln K_d$ которые приведены в табл. 1.

Сорбционные исследования проведены в статических условиях. Рассчитаны значения максимальной емкости сорбентов. Расчеты показали, что при начальных концентрациях изотермы сорбции высокие, а с ростом концентрации устанавливаются бесконечное равновесие.

Вычислены константы сорбционного равновесия (K), предельные емкости монослоя (a_m) и стандартную энергию Гиббса адсорбции ($\Delta G_{адс}^0$) сорбента ГНМДАЦК по ионам тяжелых металлов (табл. 1).

Таблица 1.

Адсорбционные значения представленные в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

Металл	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺
K_d	21,10	21,46	47,17
a_m	16,14	17,15	45,02
$-\Delta G_{адс}^0$, кДж/моль	7,555	7,597	9,548

Величина константы адсорбционного равновесия K_d характеризует распределение металлов и между адсорбентом и водой. Чем больше величина константы, тем лучше извлекает адсорбент металлов из раствора.

Экспериментальные расчеты по уравнению Ленгмюра показали, что значения констант равновесия и предельные адсорбции уменьшаются в следующем ряду: $Pb^{2+} > Hg^{2+} > Cd^{2+}$.

Табл.1. показывает, что значение стандартной энергии Гиббса принимает отрицательные значения для адсорбции всех металлов. Если стандартная энергия Гиббса получает отрицательные значения, процесс может протекать самопроизвольно. Следовательно, адсорбция металлов на гибридном нанокompозите ДАЦ-кремнезем является самопроизвольным процессом.

Для изучения селективности сорбции ионов металлов и их взаимного влияния был исследован процесс сорбции в статических условиях при совместном присутствии. Исследования проводили на модельных растворах, состоящих из смеси Cd^{2+} , Hg^{2+} и Pb^{2+} с концентрацией 50 мг/л, в кислой среде при температуре $20 \pm 5^\circ C$. В качестве меры избирательности сорбции определяли коэффициенты распределения при конкретном соотношении компонентов. Как показали исследования, совместное присутствие ионов металлов оказывает существенное влияние на процесс сорбции. Экспериментальные данные показали, что в кислой и близкой нейтральной среде

наблюдается селективная сорбция ионов Pb^{2+} , Hg^{2+} и Cd^{2+} .

Сорбцию ионов тяжелых металлов из сточных вод можно рассматривать как сумму одновременно протекающих процессов диффузии и процессов закрепления молекул сорбируемого вещества вблизи активных центров сорбента ГНМДАЦК. Последний процесс вероятнее всего осуществляется за счет химической реакции ионного обмена, в котором участвуют карбоксильные и гидроксильные функциональные группы сорбента, подтверждением тому является изменение равновесного значения pH в процессе сорбции.

Изучение кинетики сорбции имеет важное практическое и теоретическое значение, так как позволяет установить время достижения равновесия, максимальную рабочую ёмкость и механизм протекания сорбции. Кинетические исследования показали, что сорбционное равновесие при извлечении тяжелых ионов металлов из водных растворов их солей с использованием ДАЦ-кремнеземного сорбента устанавливается, в течение 20-80 минут. При этом величины сорбционной емкости сорбента для тяжелых ионов различных металлов составляют 12-32 мг/г. По величине сорбционной емкости металлы располагаются в следующий ряд: $Pb^{2+} > Hg^{2+} > Cd^{2+}$.

Исследовано влияние температуры на кинетические и емкостные характеристики сорбентов. Определены энтальпии сорбции ионов Pb^{2+} , Hg^{2+} и Cd^{2+} .

Таблица 2.

Значения адсорбционных емкости и энтальпии адсорбции металлов

Сорбент	Me ²⁺	A, мг/г	ΔH , кДж/моль
ГНМДАЦК	Pb	31,40	7,82
	Hg	13,87	13,27
	Cd	12,23	24,78

Вычисленные значения показывают, что термодинамические характеристики сорбции ионов металлов уменьшаются, что связано активными центрами поверхности сорбента (табл. 2).

Таблица 3.

Влияние температуры на сорбционную емкость сорбента ГНМДАЦК

Сорбент	Me	Pb ²⁺	Hg ²⁺	Cd ²⁺
ГНМДАЦК	t, °C	A, мг/г		
	20	31,40	13,87	12,23
	40	20,25	11,14	11,14
	60	17,47	8,15	10,68
	80	14,24	-	9,04

Результаты расчета влияния температуры на емкость ГНМДАЦК сорбентов ионов тяжелых металлов ГНМДАЦК сорбентами представлены в табл. 3.

В табл. 3. показано, что с увлечением температуры в равновесном состоянии поглощение сорбента металлами емкости сорбента уменьшаются, это указывают что исследуемые процессы подчиняются законом физической адсорбции.

Возможно, что в начале сорбционного процесса ионы тяжелых металлов адсорбируются на поверхности до её полного заполнения, образуя мономолекулярный слой, а затем с увеличением концентрации начинают проникать вовнутрь, заполняя аморфные зоны структур, полученных из гибридных ДАЦ-кремнеземных материалов.

Таблица 4.

Сорбционная ёмкость сорбентов на основе целлюлозы и её гибридных наноконпозиция

№	Образцы	Сорбционные ёмкость
1	Гибрид целлюлозы -цирконий диоксида (ZrO ₂)	Ni (II) 4.95, Fe (III) 0.89, Zr (IV) 0.70, Cu (II) 0.58, Cd (II) 0.57, Cr (III) 0.45, Zn (II) 0.41, Co (II) 0.36 мг/г
2	Гибрид хитозан- кремнезем	V(V) 9.9, Mo(VI) 121.0-37.4, Cr(VI) 35.2 мг/г Co (II) 37.17, Ni (II) 36.54, Cd (II) 70.56, Hg (II) 93.45, Pb(II) 130.41 мг/г,
3	Гибрид целлюлоза- титан диоксида (TiO ₂)	Pb (II) 371.0 мг/г
4	Гибрид целлюлоза ацетат-кремнезем	Cr (VI) 19.46 мг/г
5	Целлюлоза/хитин	Pb (II) 62.1, Cd (II) 33.6 и Cu (II) 19.2 мг/г
6	Целлюлоза-СООН	Cu(II) 2.24, Zn(II) 0.13 мг/г
7	хлопковой целлюлозы	Cd (II) 57.12 Cu(II) 14.72, Fe (II) 11.2, Ni (II) 9.28 и Zn(II) 7.8 мг/г
8	Кремнезем	Cr (VI) 1.08 мг/г
9	Мезапористые кремнезем	Cu (II) 36.3, Pb(II) 57.7 и Cd (II) 32.3 мг/г
10	Хитозан	Cr (VI) 11.6, Cu(II) 24.13, Hg(II) 109.55, Pb(II) 58.71 и Zn(II) 47.15 мг/г
11	Хитин	Cr (VI) 2,3 мг/г

В табл. 4 для сравнения приведены значения сорбционных ёмкостей на целлюлозы и её гибридных наноконпозиций, откуда видно что для целлюлозы сорбционная ёмкость принимает малые значения, а для наногрибидов сорбционная ёмкость резко возрастает [1, 6].

Исследована десорбция ионов металлов с насыщенных сорбентов ГНМДАЦК растворами минеральных кислот при увеличении температуры с 20°C. Определены оптимальные условия процесса. Выявлено, что наилучшим элюентом для ионов тяжелых металлов является разбавленная 0,5 М азотная кислота; при этом степень извлечения 90 - 98%.

Таким образом, получены наноконпозиционные сорбционные гибридные материалы на основе ДАЦ-кремнезема. Обсуждены закономерности сорбции

ионов кадмия, ртути и свинца данными сорбентами в статических условиях. Подробно исследовано влияние pH среды на адсорбционное равновесие в системе металл-раствор. Показано, что изотермы принадлежат к изотермам мономолекулярной сорбции и соответствуют уравнению Лэнгмюра. Вычислены константы сорбционного равновесия, предельные емкости монослоя и стандартную энергию Гиббса сорбента на основе гибридных наноконпозиций по ионам тяжелых металлов. Показано, что, меняя кислотность среды, можно добиться селективного извлечения ионов кадмия, ртути и свинца из водных растворов.

Установлено, что синтезированные наноконпозиционные материалы являются перспективными

сорбентами для извлечения из минерализованных водных растворов металлов кадмия, ртути и свинца.

Список литературы:

1. Anum jamshaid, almas hamid, nawshad muhammad, ayesha naseer, moinuiddin ghauri, jibran iqbal, sikander rafiq, noor samad shah cellulose-based materials for the removal of heavy metals from wastewater – an overview. Chem bio eng rev 2017, 4, №4, 1–18.
2. Бабуев М.А., Басаргин Н.Н., Ахмедов С.А., Розовский Ю.Г. Сорбционно-фотометрическое определение ртути (II) в природных водах. «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» №12. 2006. Том 72. С. 12-14.
3. Иванов А.В., Вакштейн М.С., Хасанова Е.М., Чернышев И.А., Януж Н.Ю. Сорбция ионов переходных металлов и свинца на карбоксиметилцеллюлозном сорбенте см-52. Вестн. Моск. ун-та. сер. 2. химия. 2003. Т.44. №6. С. 412-416.
4. Корте Ф.М. Экологическая химия. - М.: Мир, 1997. -С. 13-306.
5. Коростылев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. - М. Наука, 1964. -С. 101.
6. Никифорова Татьяна Евгеньевна, Багровская Надежда Алексеевна, Козлов Владимир Александрович, Лилин Сергей Анатольевич. Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов. Химия растительного сырья. 2009, №1, С. 5-14.
7. Рединова Александра Владимировна, Грабельных Валентина Александровна, Леванова Екатерина Петровна, Гозбенко Валерий Ерофеевич. Новая технология извлечения ионов ртути (II) из водных растворов. Современные технологии. Системный анализ. Моделирование №4 (36) 2012. С. 85-88.
8. Сиракян М.А., Вардересян Г.Ц., Котикян С.Ю., Торосян А.Т. и Гаспарян Н.К. Сорбция ионов свинца и кадмия из водных растворов композиционными сорбентами. Химический журнал Армении 68, №1, 2015. С. 65-70.
9. Терек Сергей Викторович, Грабельных Валентина Александровна, Леванова Екатерина Петровна, Руссавская Наталья Владимировна. Новая адсорбционная технология очистки сточных вод от соединений свинца. Вестник ИрГТУ №7 (102) 2015. С. 121-126.
10. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию. - М.: Мир, 1997. -С. 116-143.
11. Шачнева Е.Ю., Поляков О.А. Сорбционно-фотометрическое определение свинца и кадмия в промышленных объектах. Вестник кемеровского государственного университета 2015 №2 (62) т.5. С. 172-175.

АДСОРБЦИОННЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕХАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ И НАНОКОМПОЗИЦИЙ ХИТОЗАН-КРЕМНЕЗЕМ

Яркулов Ахрор Юлдашевич

доцент кафедры физической химии Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
 Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок
 E-mail: yaaxror@rambler.ru

Умаров Бахром Сманович

преподаватель кафедры физической химии
 Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
 Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок

Зияева Манзура Рахматжановна

преподаватель кафедры физической химии
 Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
 Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок

Акбаров Хамдам Икромович

д-р хим. наук, профессор зав. кафедры физической химии
 Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека
 Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок

ADSORPTION AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF MECHANICAL MIXTURES AND NANOCOMPOSITIONS CHITOZAN-SILICA

Akhror Yarkulov

docent of the Physical chemistry Chair of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
 Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok

Bakhrom Umarov

Lecturer of the Physical chemistry Chair of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
 Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok

Ziyaeva Manzura

Lecturer of the Physical chemistry Chair of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
 Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok

Khamdam Akbarov

Doctor of Chemical sciences, professor, Physical chemistry head of Chair
 of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
 Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok

АННОТАЦИЯ

С помощью микровесов Мак-Бена исследована сорбция воды и бензола механическими смесями и гибридными наноконпозициями хитозан-кремнезем. На основании изотерм сорбции проведен анализ состояния в них воды и бензола по различным моделям сорбции. Определены значения энергии Гиббса, параметров Флори-Хаггинса и по Де Буру-Цвикеру определены «истинные» величины сорбции воды в механических смесях и гибридных наноконпозиционных материалах. По теории полимолекулярной адсорбции Брунауэр-Эммет-Теллер (БЭТ) определены «водная» и «истинная» поверхности и параметры капиллярно-пористой структуры исследованных образцов.

ABSTRACT

Mac-Ben microbalances were used to investigate the adsorption of water and benzol by mechanical mixtures and hybrid chitosan-silica nanocompositions. On the base of the sorption isotherms, the state of water and benzol in them and was analyzed using various sorption models. The Gibbs energy, the Flory-Huggins parameter were determined, and the "true" values of water sorption in various mechanical mixtures and hybrid nanocomposite materials were determined

from De Bur-Zwicker. According to the theory of polymolecular adsorption of Brunauer-Emmet-Teller (BET), the "water" and the "true" surfaces and the parameters of the capillary-porous structure of the studied samples have been determined.

Ключевые слова: хитозан, кремнезем, наноконпозиция, сорбция, изотерма, энергия Гиббса, теория БЭТ, параметр Флори-Хаггинса, теория Де Бура-Цвикера.

Keywords: chitosan, silica, nanocomposition, sorption, isotherm, Gibbs energy, theory BET, parameter Flory-Huggins, theory of De Bur-Zwicker.

Природный полисахарид хитозан, -производное хитина из-за большого количества amino- и гидроксильных групп, представляет большой интерес в качестве органического компонента в композитах, разработанных для очистки воды [2-9] что очень важно для процессов сорбции. Кроме того, хитозан обладает такими свойствами, как хорошая биосовместимость, высокая адгезия к поверхности, широкий диапазон стабильности pH и выраженные хелатирующие свойства. Было доказано, что хитозан является эффективным биоадсорбентом в отношении некоторых токсичных ионов, красителей и органических загрязнителей. Кремнеземы характеризуются повышенной стабильностью поверхности в кислой среде и высокоразвитой поверхностью, приемлемой кинетикой, термостабильностью, устойчивостью к воздействию микроорганизмов и низкой стоимостью [11, 12].

В работе [10] описана методика приготовления гибридного хитозан-кремнеземного сорбента для использования в высокоэффективной жидкостной хроматографии. Результаты хроматографии показали, что полученный сорбент и силикагель, инкапсулированный хитозаном, имеют сходные свойства по эффективности разделения.

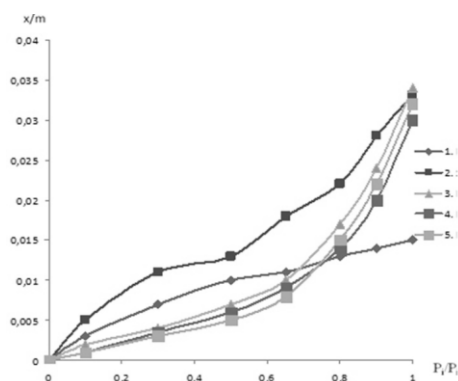


Рисунок 1. Изотермы сорбции паров воды исходными полимерами и образцами механических смесей при 298K. Хитозан (1); кремнезем (2); 40:60 (3); 50:50 (4); 5. 60:40 (5).

Из рис.1 видно, что наиболее высокой сорбционной способностью во всем диапазоне относительных давлений обладает исходный кремнезем. Резкое повышение сорбционной способности, очевидно, связано с капиллярной конденсацией. При сравнении механических смесей с исходными оказалось, что наибольшей сорбционной способностью обладает

Интерес к проблеме взаимодействия воды с полимерами и полимерными материалами обусловлен рядом причин, одна из которых заключается в практической значимости информации о взаимодействии воды с ними, другая связана со специфическим или аномальным характером изменения сорбционных параметров, возникающих за счёт возникновения водородных связей между молекулами воды и функциональными цепями полимера.

В данной работе изучена сорбция паров воды исходными хитозаном и кремнеземом их механическими смесями и хитозан-кремнеземными наноконпозициями. На рис. 1 представлены изотермы сорбции паров воды исходными хитозаном и кремнеземом и их механическими смесями различного композиционного состава. Изотермы для всех изученных образцов имеют S-образный вид, характерный для рыхлоупакованных жесткоцепных полимеров, что обусловлено одновременно происходящими процессами физической адсорбции сорбата в имеющихся полимерных неплотностях и его набуханием в сорбенте.

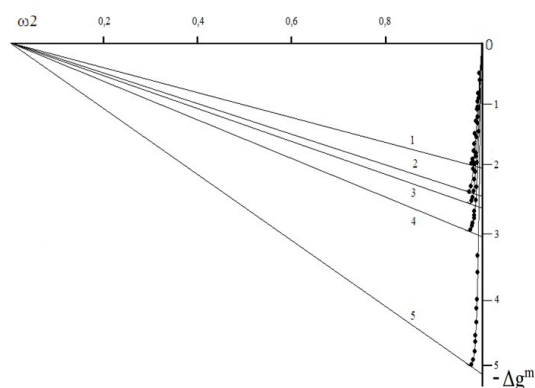


Рисунок 2. Концентрационная зависимость средней свободной энергии смешения исходных полимеров хитозан (1); кремнезем (2); и механических смесей хитозан-кремнезем: 40:60 (3); 50:50 (4); 60:40 (5).

композиция состава 40:60. С увеличением содержания хитозана сорбционная способность уменьшается, что возможно связано с уплотнением структуры и увеличением плотности упаковки полимерных компонентов.

Для количественной оценки термодинамической устойчивости механических смесей были рассчитаны средние свободные энергии смешения полимер-растворитель Δg^m на основе расчетов химических потенциалов растворителя $\Delta\mu_1$ и полимера $\Delta\mu_2$ и по концентрационной зависимости Δg^m найдены значения потенциала Гиббса ΔG_i (рис.2) для исходных кремнезема, хитозана и их смесей.

Из рис. 2 видно, что наиболее отрицательные значения энергии Гиббса ΔG_i наблюдаются для соотношения 60:40, но с увеличением содержания хитозана

в изученных смесях наблюдается закономерное увеличение абсолютных значений энергии Гиббса и средней свободной энергии смешения в системе композиционный полимер-растворитель.

На основании изотерм сорбции по методу БЭТ рассчитаны удельная поверхность $S_{уд}$, а по максимальному количеству сорбированного (при $P_i/P_i^0=1$) вещества определены суммарный объем и радиус пор (табл. 1).

Таблица 1.

Капиллярно-пористая структура хитозана, кремнезема и их механических смесей

Образец	Хитозан	Кремнезем	Хитозан- кремнезем 40:60	Хитозан- кремнезем 60:40	Хитозан- кремнезем 50:50
$\chi_m, \text{Г/Г}$	0,0142	0,0102	0,0022	0,0035	0,0061
$S_{уд}, \text{М}^2/\text{Г}$	49,84	36,03	7,84	12,22	21,68
$W_0, \text{СМ}^3/\text{Г}$	0,039	0,033	0,032	0,034	0,030
$r_{ср}, \text{Å}$	15,90	18,31	81,65	55,65	27,67

Из табл.1 видно, что значения ёмкости монослоя и удельной поверхности механических смесей по сравнению с исходными компонентами уменьшаются, суммарный объем пор имеет близкие значения, а радиус пор увеличивается.

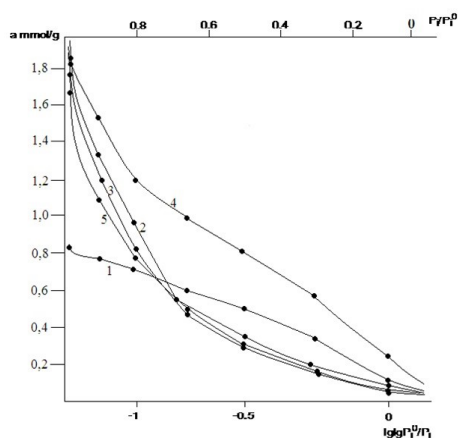


Рисунок 3. Изотермы сорбции паров воды для исходных полимеров хитозан (1); кремнезем (2); и механических смесей хитозан-кремнезем в координатах уравнения Де Бура-Цвикера: 40:60 (3); 50:50 (4); 60:40 (5)

Адсорбционная теория Де Бура и Цвикера [1], разработанная для описания процессов взаимодействия полярных сорбентов с полярными сорбатами,

может быть использована в случае композиционных систем хитозан-кремнезем-вода. Она применима к процессам связывания воды как по адсорбционному, так и абсорбционному механизмам. Результаты экспериментальной проверки уравнения Де Бура и Цвикера для исходных компонентов и их механических смесей приведены на рис.3. Линеаризация изотермы сорбции паров воды позволяет определить величину «истинной» сорбции, не осложненной капиллярной конденсацией и кластеризацией воды. Из рис. 3 видно, что для исходного хитозана и смесей хитозан-кремнезем при соотношении 50:50 изотермы являются практически линейными, это означает, что в указанном диапазоне активностей нет свободной воды, она вся сорбирована на активных группах полимера.

В последние годы возрос интерес к модифицированным кремнеземам на основе наногибридных функциональных полиорганокремнезёмов, полученных золь-гель методом, в связи с благоприятными перспективами их использования для различных видов хроматографического разделения. Одним из путей получения органо-неорганических нанокомпозитов на основе полисахаридов является золь-гель метод, который заключается в гидролизе и поликонденсации различных алкоксисиланов в полисахаридной матрице с формированием неорганической фазы оксида кремния.

В работе проведены сравнительные исследования сорбционных свойств механических смесей с нанокомпозитными полимер-кремнеземными материалами, полученными золь-гель методом *in situ* в среде хитозан-ТЭОС в различных соотношениях.

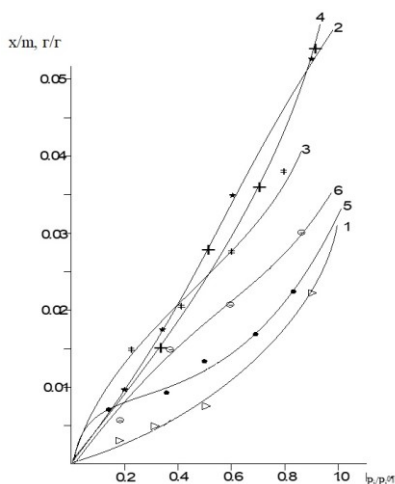


Рисунок 4. Изотермы сорбции паров воды гибридных нанокпозиционных образцов хитозан-кремнезем следующих составов: 50:50 (1), 60:40 (2), 80:20 (3), 30:70 (4), 40:60 (5), 70:30 (6).

На рис.4 представлены изотермы сорбции паров воды наноккомпозитных полимер-кремнеземных образцов различного композиционного состава: 50:50, 60:40, 30:70, 40:60, 70:30, 80:20. Из рис.4 видно, что наибольшей сорбционной способностью во всем диапазоне относительных давлений обладают образцы нанокпозиционного состава 30:70 и 60:40, а в других соотношениях с увеличением содержания хитозана сорбционная способность уменьшается. Процесс гелеобразования при этих соотношениях ускоряется вследствие гидрофильного взаимодействия между молекулами кремнезема и хитозана в присутствии глицерина, используемого в качестве темплата.

По изотермам сорбции паров воды были рассчитаны значения параметров взаимодействия Флори-Хаггинса, концентрационная зависимость, которой приведена на рис.5. Из рисунка видно, что гибридные нанокпозиции принимают более высокие значения параметра по χ_{is} , по сравнению с исходным образцом хитозана, что указывает на ухудшение взаимодействия с растворителем образцов различного композиционного состава. Эти результаты подтверждаются расчетами средней свободной энергии смешения полимер-растворитель и полимер-полимер-растворитель, концентрационная зависимость которой приведена на рис.6.

Для различных нанокпозиций Δg^m_{max} в концентрационной зависимости принимают высокие отрицательные значения по сравнению с взаимодействиями отдельных полимеров растворителем, т.е. при золь-гель синтезе образовавшаяся нанокпозиция лучше взаимодействует с растворителем. Найденные по концентрационной зависимости Δg^m значение энергии Гиббса ΔG_i для исходного хитозана менее отрицательна, а в системе нанокпозиция-растворитель интенсивность взаимодействия увеличивается

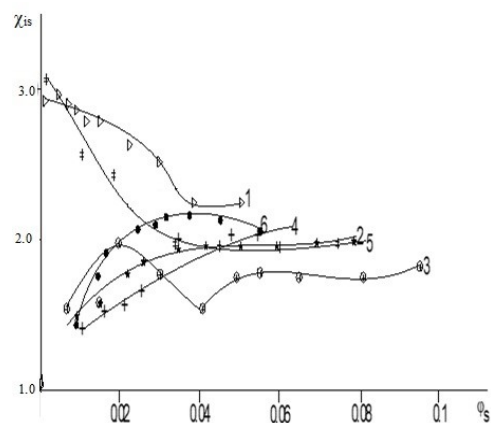


Рисунок 5. Концентрационная зависимость параметра Флори-Хаггинса гибридных нанокпозиционных образцов хитозан-кремнезем следующих составов: 50:50 (1), 60:40 (2), 80:20 (3), 30:70 (4), 40:60 (5), 70:30 (6).

ется. Такое поведение наногрида хитозан-кремнезем объясняется усилением межмакромолекулярных взаимодействий различной химической природы.

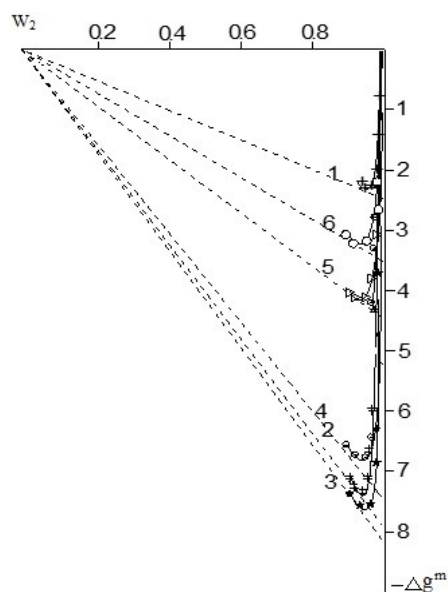


Рисунок 6. Концентрационная зависимость средней свободной энергии смешения гибридных хитозан-кремнеземных нанокпозиционных материалов следующих составов: 50:50 (1), 60:40 (2), 80:20 (3), 30:70 (4), 40:60 (5), 70:30 (6).

На основании изотерм сорбции по методу БЭТ рассчитаны удельная поверхность $S_{уд}$, а по максимальному количеству сорбированного при $P_i/P_i^0=1$ вещества, определены суммарной объем W_0 и радиус пор r_{cp} , (табл.2).

Таблица 2.

Характеристика «водной» поверхности и пористой структуры наноконпозиций хитозан-кремнезем по изотермам сорбции паров воды

Хитозан-кремнезем	X_m , г/г	$S_{уд}$, $см^2/г$	W_0 , $см^3/г$	$r_{ср}$, Å
50:50	0,01236	43,0237	0,0326	15,153
60:40	0,00316	11,1074	0,0601	10,821
80:20	0,00625	21,9688	0,0464	42,232
30:70	0,00709	24,9284	0,0614	49,285
40:60	0,00946	33,2520	0,0266	15,987
70:30	0,00598	21,0197	0,0464	44,139

Расчеты показали, что емкость монослоя и удельная «водная» поверхность для образцов хитозан-вода и наногрида хитозан-кремнезем (50:50)-вода имеют высокие значения, а суммарной объем и радиус пор наиболее близкие значения. Результаты исследований сорбции воды показали, что образцы можно расположить в ряд в порядке уменьшения емкости монослоя и удельной «водной» поверхности: хитозан; хитозан-кремнезем 50:50; 40:60; 30:70; 80:20; 70:30; 60:40. Отсюда следует, что гибридная хитозан-кремнеземная наноконпозиция при соотношении 50:50 обладает микропористой структурой с относительно большими значениями емкости монослоя и удельной поверхности.

Результаты экспериментальной проверки уравнения Де Бура и Цвикера приведены на рис. 7 и 8. Линеаризация изотермы сорбции паров воды позволяет определить величину «истинной» сорбции, не осложненной капиллярной конденсацией и кластеризацией воды. Из рис. 7 и 8 видно, что в области относительного давления 0,8 для систем гибридный хитозан-кремнеземный наноконкомпозит изотермы являются линейными. В соответствии с представлениями теории Де Бура и Цвикера это означает, что в указанном диапазоне активностей в наноконпозициях составов 30:70, 60:40 нет свободной воды, она вся сорбирована на активных группах.

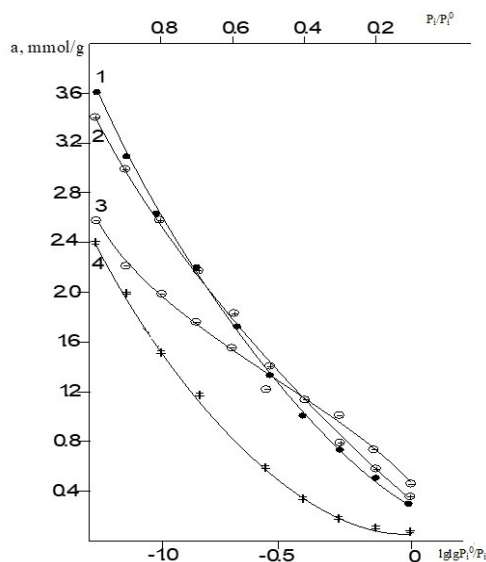


Рисунок 7. Изотермы сорбции паров воды для системы хитозан- кремнезем в координатах уравнения Де Бура-Цвикера при соотношениях: 30:70 (1), 60:40 (2), 80:20 (3), 70:30 (4).

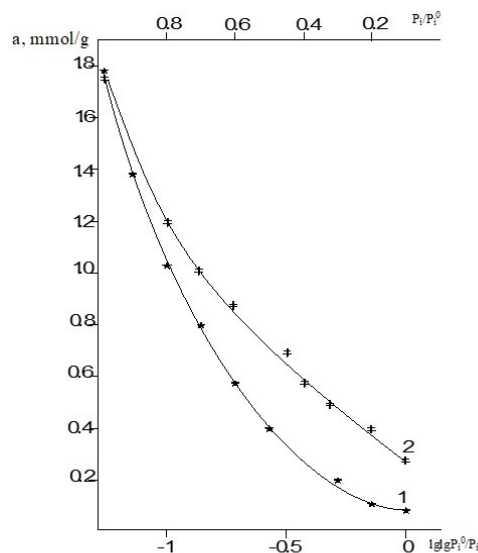


Рисунок 8. Изотермы сорбции паров воды для системы хитозан- кремнезем в координатах уравнения Де Бура-Цвикера при соотношениях: 50:50 (1); 40:60 (2)

Особый интерес представляет изучение сорбции бензола, молекулы которого вследствие квадруполь-дипольного взаимодействия с гидроксильными групп-

пами интенсивно сорбируются, в основном, на поверхности образцов. Своеобразие сорбции бензола позволяет использовать его для оценки удельной поверхности и пористости изученных материалов.

На рис.9 представлены изотермы сорбции паров бензола наноконпозициями хитозан-кремнезем различного состава: 20:80; 40:60; 50:50; 60:40; 80:20. Изотермы характерны для жесткоцепных полимеров.

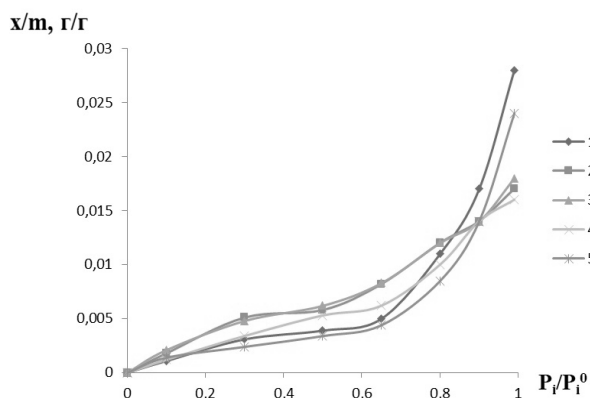


Рисунок 9. Изотермы сорбции паров бензола гибридных наноконпозиционных образцов хитозан-кремнезем следующих составов: 50:50 (1); 20:80 (2); 40:60 (3); 60:40 (4); 80:20 (5).

Теоретический анализ изотерм сорбции бензола различными полимерами позволяет охарактеризовать механизм взаимодействия с сорбентом, для чего было проведено сопоставление экспериментальных данных с расчетными моделями.

По изотермам сорбции паров бензола были рассчитаны значения параметров взаимодействия Флори-Хаггинса, концентрационная зависимость которой приведена на рис. 10. Из рисунка видно, что гибридные наноконпозиции принимают более высокие значения параметра по χ_{is} , что указывает на ухудшение взаимодействия наноконпозиций с растворителем.

Для количественной оценки термодинамической устойчивости гибридных наноконпозиционных материалов хитозан-кремнезем различного состава

Из рис.9 видно, что наибольшей сорбционной способностью во всем диапазоне относительных давлений обладают образцы наноконпозиций составов 50:50 синтезированных в присутствии темплата глицерина.

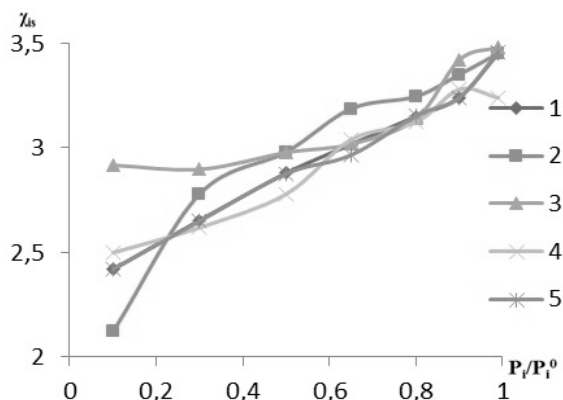


Рис.унок 10. Зависимость параметра термодинамического сродства χ_{is} от активности паров бензола для систем хитозан-кремнезем различных составов: 50:50 (1); 20:80 (2); 40:60 (3); 60:40 (4); 80:20 (5).

были рассчитаны средние свободные энергии смешения полимер-растворитель Δg^m на основе расчетов химических потенциалов растворителя $\Delta \mu_1$ и полимера $\Delta \mu_2$ и по концентрационной зависимости Δg^m найдены потенциалы Гиббса ΔG_i для всех изученных составов, которые приведены в табл. 3, из которых видно, что наиболее отрицательное значение энергии Гиббса ΔG_i наблюдается для смеси наноконпозиционного состава хитозан-кремнезем 20:80. С увеличением содержания хитозана гибридные наноконпозиции принимают менее отрицательные значения Δg^m и ΔG_i , что возможно связано с уменьшением гидрофобного взаимодействия.

Таблица 3.

Термодинамические функции взаимодействия в системах полимер-растворитель по данным сорбции паров бензола

№	Образцы хитозан-кремнезем различных составов	$-\Delta g^m$	$-\Delta G_i$
1	20:80	2,68	2,97
2	40:60	2,45	2,70
3	50:50	1,74	2,05
4	60:40	1,58	1,85
5	80:20	1,15	1,40

Таблица 4.

Характеристика капиллярно-пористой структуры образцов по изотермам сорбции паров бензола

№	Образцы хитозан-кремнезем различных составов	X_m , г/г	$S_{уд}$, м ² /г	W_0 , см ³ /г	$r_{ср}$, Å
1	20:80	0,0140	42,72	0,017	9,60
2	40:60	0,0095	23,64	0,018	17,57
3	50:50	0,0052	14,97	0,028	11,62
4	60:40	0,0046	10,26	0,016	8,24
5	80:20	0,0030	7,84	0,024	34,56

На основании изотерм сорбции по методу БЭТ рассчитаны удельная поверхность $S_{уд}$, а по максимальному количеству сорбированного (при $P_i/P_i^0=1$) вещества определены суммарной объем W_0 и радиус пор $r_{ср}$, (табл.4.)

Расчеты показали, что с увеличением содержания хитозана, емкость монослоя и удельная «истинная» поверхность для наногбрида хитозан-кремнезем-бензол принимают низкие значения, а суммарной объем и радиус пор наиболее высокие значения. Результаты исследований сорбции паров бензола показали, что образцы хитозан-кремнеземных нанокмпозиций можно расположить в ряд в порядке уменьшения емкости монослоя и удельной «истинной» поверхности: 20:80, 40:60, 50:50, 60:40, 80:20. Отсюда следует, что гибридная хитозан-кремнеземная нанокмпозиция при соотношении 20:80 обладает микропористой структурой с относительно большими значениями емкости монослоя и удельной поверхности.

На основании проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Изучена сорбционная способность паров воды и бензола исходными хитозаном, кремнеземом, их механическими смесями, а также гибридными нанокмпозициями хитозан-кремнезем.

2. Определены и сравнены такие термодинамические параметры как средняя свободная энергия смешения, энергия Гиббса, параметр Флори-Хаггинса механических смесей и гибридных нанокмпозиций в системе полимер-растворитель.

3. По теории Брунаура –Эммета-Теллера определена «водная» и «истинные» поверхности механических смесей и гибридных нанокмпозиций. Рассчитаны значения таких параметров как удельная поверхность, мономолекулярный слой, радиус и суммарный объем пор.

4. По теории Де Бура-Цвикера определены величины «истинной» сорбции механических смесей и гибридных хитозан-кремнеземных нанокмпозиций.

Список литературы:

1. Акбаров Х.И., Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Исакжанова Н.Р., Сагдуллаев Б.У. Термодинамические свойства механических смесей и нанокмпозиций диацетатцеллюлоза-кремнезем. Композиционные материалы. 2016. №3. С. 46-48.
2. Budnyak TM, Tetykh VA, Yanovska ES. Chitosan and its derivatives as sorbents for effective removal of metal ions. Surface. 2013;5 (Suppl 20):118–34.
3. Grini G. Recent development in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. Prog Polym Sci. 2005;30:38–70.
4. Kolodynska D. Adsorption characteristics of chitosan modified by chelating agents of a new generation. Chem Eng J. 2012;179:33–43.
5. Kolodynska D. Chitosan as an effective low-cost sorbent of heavy metal complexes with the polyaspartic acid. Chem Eng J. 2011;173:520–9.
6. Kumar R, Majeti N.V. A review of chitin and chitosan applications. React Funct Polym. 2000;46:1–27.
7. Lai SM, Yang Arthur JM, Chen WC, Hsiao JF. The properties and preparation of chitosan/silica hybrids using sol-gel process. Pol-Plast Tech Eng. 2006;45:997–1003.
8. Li CB, Hein S, Wang K. Biosorption of chitin and chitosan. Mater Sci Technol. 2008;24 (Suppl.9):1088–97.
9. Podust TV, Kulik TV, Palyanytsya BB, Gun'ko VM, Tóth A, Mikhalovska L, et al. Chitosan-nanosilica hybrid materials: preparation and properties. Appl Surf Sci. 2014;320:563–9.
10. Rashidova S.Sh., Shakarova D.Sh., Ruzimuradov O.N., Satubaldieva D.T., Zalyalieva S.V., Shpigun O.A., Varlamov V.P., Kabulov B.D. Bionanocompositional chitosan-silica sorbent for liquid chromatography. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci. 2004. 800(1-2):49-53.
11. Tetyana M Budnyak, Ievgen V Pylypchuk, Valentin A Tertykh, Elina S Yanovska, Dorota Kolodynska. Synthesis and adsorption properties of chitosan-silica nanocomposite prepared by sol-gel method. Nanoscale Research Letters volume 10, Article number: 87 (2015). P.1-10.
12. Zou H, Wu S, Shen J. Polymer/silica nanocomposites, preparation, characterization, properties, and applications. Chem Rev. 2008;108:3893–957.

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СИНТЕЗ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МОРФОЛИНОБЕТАИНА

Абдурахимов Комилжон Анвар угли

магистр Ташкентского Химико-Технологического Института,

Узбекистан г. Ташкент

E-mail: komiljon_249_95@mail.ru

Максумова Айтура Ситдиқовна

д-р хим. наук, проф. Ташкентского Химико-Технологического Института,

Узбекистан г. Ташкент

E-mail: omaksumovas@mail.ru

SYNTHESIS OF METAL-COMPLEX COMPOUNDS BASED ON MORPHOLINOBETAIN

Aytura Maksumova

Doctor of Chemical Sciences, Prof. of Tashkent Chemical-Technological Institute

Uzbekistan, Tashkent

Komiljon Abdurakhimov

Master of Tashkent Chemical-Technological Institute

Uzbekistan, Tashkent,

АННОТАЦИЯ

В статье изучена реакция комплексообразования взаимодействием морфолинобетаина с хлорсодержащими неорганическими солями. Методами ИК-спектрального анализа определена структура синтезированных соединений.

ABSTRACT

The article studies the complexation reaction by the interaction of morpholinobetaine with inorganic chlorine salts. Using IR spectral analysis, the structure of the synthesized compounds was determined.

Ключевые слова: морфолинобетаин, хлорид кальция, хлорид кадмия, комплексообразование, ИК-спектроскопия.

Keywords: morpholinobetaine, calcium chloride, cadmium chloride, complexation, IR spectroscopy.

Введение

Современный этап развития металлоорганической и координационной химии характеризуется широким использованием полифункциональных лигандов с различными элементами жесткости в структуре, обуславливающими специфическое взаимодействие с центральным ионом металла. На базе таких лигандов конструируются необычные лабильные и полямерные комплексы - предшественники гомогенных катализаторов. К лигандам такого типа относятся гетероциклические. Синтезировано большое число азотосодержащих гетероциклов различных классов, однако их комплексообразующая способность систематически не изучалась. В связи с возможностью применения некоторых новых органических и неорганических лигандов для целенаправленных исследований комплексообразования с различными металлами координационная химия в последнее время

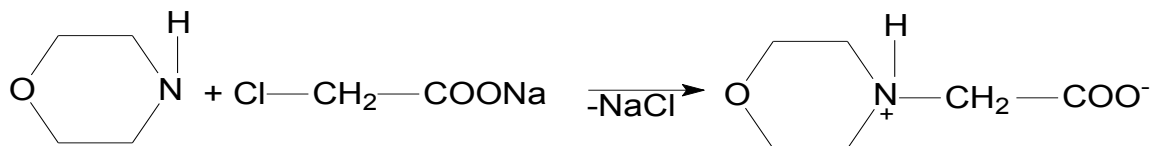
интенсивно развивается. Среди гетероциклических органических лигандов, которые имеют склонность к комплексообразованию с разными металлами, огромное значение имеют кислород- и азотсодержащие лиганды. Эти органические лиганды привлекают внимание исследователей тем, что они способны менять дентатность в зависимости от условий проведения реакций. При этом образуются как моноядерные, так и полямерные координационные соединения, которые применяются при производстве лекарственных препаратов, красителей, люминесцентных и флуоресцентных веществ.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования являются морфолин, монохлорацетат натрия, морфолинобетаин, хлориды кадмия и кальция.

Достоверность результатов исследования подтверждается ИК-спектроскопией. Инфракрасный

Фурье-спектрометр «IRTracer-100» (SHIMADZU CORP., Япония, 2017) в комплекте с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) MIRacle-10 с призмой diamond/ZnSe (спектральный диапазон по шкале волновых чисел - 4000÷400 см⁻¹; разрешение - 4 см⁻¹, чувствительность соотношение сигнал/шум - 60,000:1; скорость сканирования - 20 спектров в секунду).



Синтез реакции получение морфолинобетаина протекает в комнатных условиях с помощью магнитной мешалки. Структура синтезированного продукта

Результаты и обсуждения

Морфолинобетаин это четвертичное соль аммония на основе морфолина и монохлоруксусный натрия. Реакция взаимодействия морфолина с монохлорацетат натрием протекает по следующей схеме:

на основе морфолина и монохлорацетат натрием изучена методом ИК-спектрального анализа.

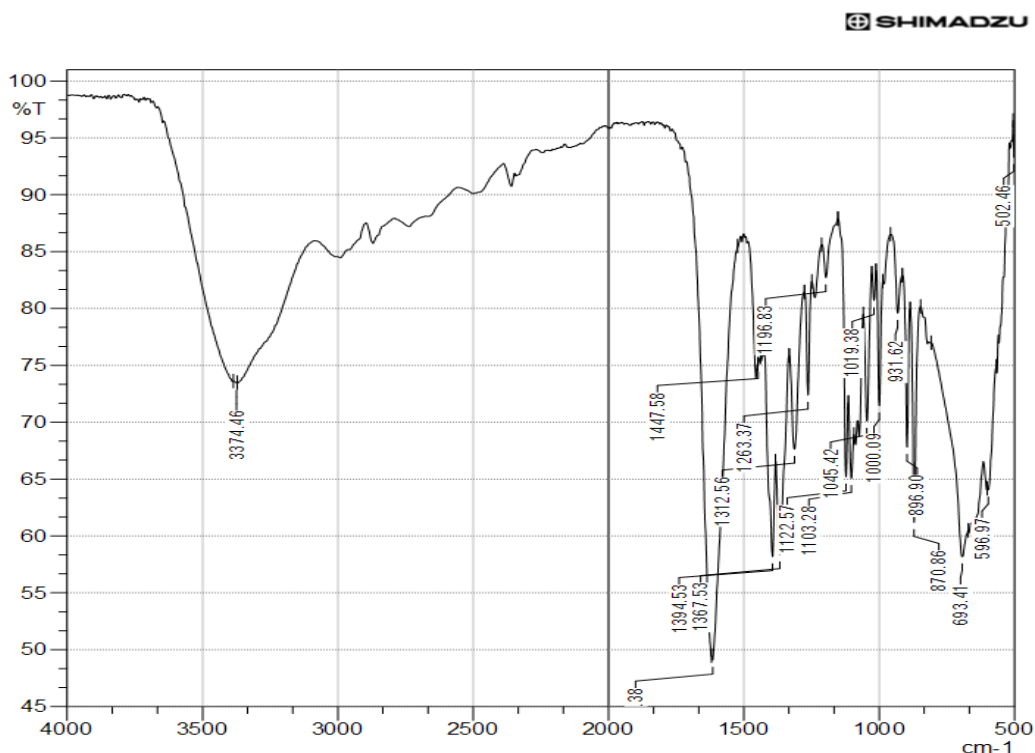
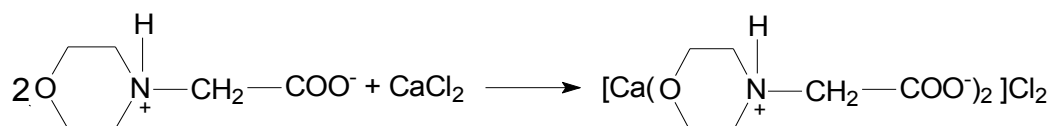


Рисунок 1. ИК спектр морфолинобетаина

В ИК-спектрах морфолинобетаина (рис.1) показано связи С-О-С находится в области 1103-1122 см⁻¹ и дает валентные колебания. В составе полученного соединении появление карбоксилатные анионы дает сильные валентные колебание в области 1600-1650 см⁻¹. В составе вещества наличие связи С-Н явно показано 870-896см⁻¹ областях.

Для реакции комплексообразования выбранной соль является хлорид кальция. Реакцию взаимодействия морфолинобетаина с хлоридом кальция проводили при комнатной температуре с перемешиваем. Через некоторое время выпадает осадок и меняется цвет раствора, из тёмно-зеленного переходит на тёмно-синий. Реакцию взаимодействия морфолинобетаина с хлоридом кальция можно представить следующей схемой:



Структуру синтезированного металлокомплекса определяли методом ИК-спектроскопии (рис.2).

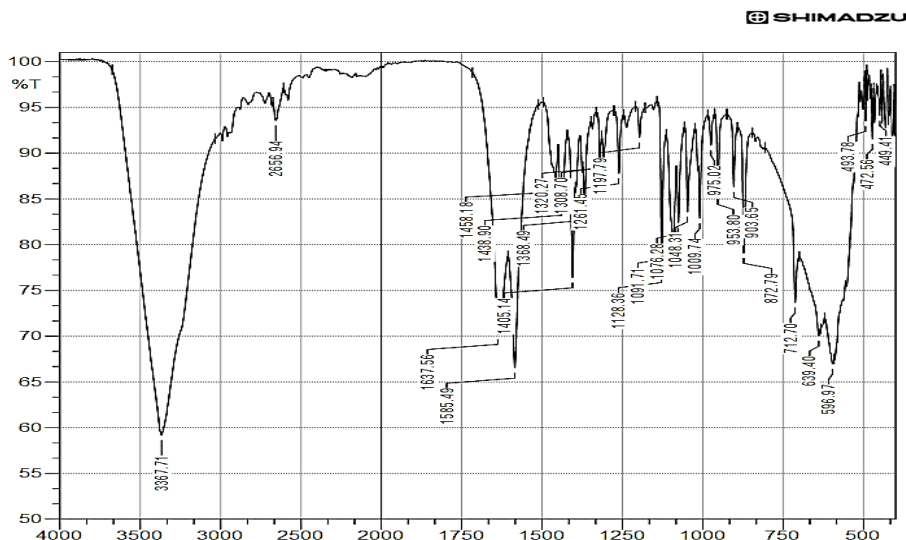


Рисунок 2. ИК-спектр комплекса кальция с морфолинобетатином

В ИК-спектре комплексного соединения на основе морфолинобетатина с хлоридом кальция наблюдаются сильные полосы валентных колебаний в области 2656 см^{-1} характерных для группы четвертичного аммония, а связи С-О-С дают валентные колебания в области $1048\text{-}1128 \text{ см}^{-1}$. Наличие связей кальция в полученном соединении выразилось валентными колебаниями в области $449\text{-}493 \text{ см}^{-1}$

¹. Присутствие карбоксилатного аниона в комплексе показывает валентные колебания в области 1585 см^{-1} .

Второй выбранной солью является хлорид кадмия. Реакцию проводили в тех же условиях, как описано ранее. В результате взаимодействия двух молекул бетатина с хлоридом кадмия образуется следующее металлокомплексное соединение:



Структуру синтезированного металлокомплексного соединения определяли методом ИК-спектроскопии (рис.3). В ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний четвертичного азота в области 3026 см^{-1} , а связи С-О-С дают валентные колебания в области $1068\text{-}1118 \text{ см}^{-1}$. Нали-

чие связей С-Н, представляет собой деформационные колебания в области 1436 см^{-1} . Наличие связей кадмия в полученной композиции выразилось валентными колебаниями в области $457\text{-}465 \text{ см}^{-1}$. Присутствие карбоксилатного аниона в композиции показывает валентные колебания в области 1616 см^{-1} .

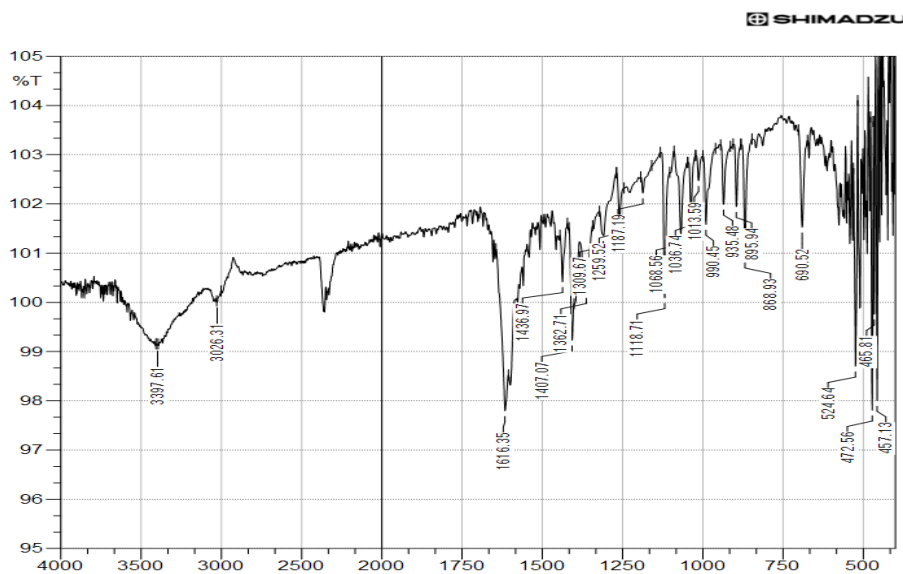


Рисунок 3. ИК-спектр комплекса кадмия с морфолинобетатином

Вывод

Сравнением ИК-спектров морфолинобетаина и металл комплексных соединений, можно заметит значительное изменение на несколько областях.

В статье изучена реакция комплексообразования взаимодействием морфолинобетаина с

хлорсодержащими неорганическими солями катионов второй группы, в том числе хлоридами кальция и кадмия. На основе полученных данных спектрального анализа показано что новый комплексной соединении на основе морфолинобетаина было получено.

Список литературы:

1. Галкина И.В., Бахтиярова Ю.В., Галкин В.И. Элементоорганические бетаины. Учебное пособие. Казань – 2007. –С.49.
2. Ковальчукова О.В. и др. Комплексные соединения металлов с азопроизводными бензо[4,5]имидазо[1,2-с]хи-назолин карбоновых кислот // Бутлеровские сообщения. Казань, 2014. –Т.40. –№11. –С.122-127.
3. доц. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. Москва 2012. –52 с.
4. А.С. Максумова, К.А. Абдурахимов, Исследование реакции взаимодействия морфолина с монохлорацетатом натрия // сборник научных трудов «Инновационные материалы и технологии – 2019» г. Минск, Республика Беларусь 09-11 января 2019 г. -490-493 стр.
5. А.С. Максумова, Ш.А.Таджиева К.А. Абдурахимов Синтез морфолинобетаина // сборник научных трудов «Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук» Ташкент 2018. -10-11 стр.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 3(69)
Март 2020

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+