

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ИК- СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ КРОТОНИЛИДЕНИМИН-О-БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

**Назаров Нурулло Ибодуллоевич**

преподаватель,  
Бухарский государственный университет,  
Республика Узбекистан, г. Бухара  
E-mail: [nazarov.nurullo@list.ru](mailto:nazarov.nurullo@list.ru)

**Бекназаров Хасан Сойибназарович**

д-р техн. наук,  
Ташкентский научно- исследовательский институт химической технологии  
Республика Узбекистан, г. Ташкент

**Раззоқов Ҳасан Қаландарович**

канд. техн. наук, доцент  
Бухарский государственный университет,  
Республика Узбекистан, г. Бухара

**Назаров Сайфулло Ибодуллоевич**

канд. техн. наук, доцент,  
Бухарский государственный университет,  
Республика Узбекистан, г. Бухара

## SYNTHESIS AND INVESTIGATION BY IR-OF SPETROSCOPY AND QUANTUM CHEMISTRY CROTONYLENE-O-BENZOIC ACID (CBA)

**Nurullo Nazarov**

Teacher Bukhara state University  
Uzbekistan, Bukhara

**Khasan Beknazarov**

doctor of technical Sciences,  
Tashkent research Institute of chemical technology  
Uzbekistan, Tashkent

**Khasan Razzoqov**

candidate of technical sciences, associate professor,  
Bukhara state University  
Uzbekistan, Bukhara

**Sayfullo Nazarov**

candidate of technical sciences, associate professor,  
Bukhara state University  
Uzbekistan, Bukhara

### АННОТАЦИЯ

В статье описан синтез кротонилиденимин-о-бензойной кислоты (КБК). Синтезированное соединение исследовано с применением методов элементного анализа, ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов, произведенных в программах Avogadro, Gaussian и ChemCraft 1.8.

### ABSTRACT

This article describes the synthesis of crotonylidenimine-o-benzoic acid (CBA). The synthesized compound was studied using the methods of elemental analysis, IR spectroscopy, and quantum-chemical calculations performed in the Avogadro, Gaussian and ChemCraft 1.8 programs.

**Ключевые слова:** кротонилиденимин-о-бензойная кислота, квантово-химический расчет, ИК-спектроскопия, основание Шиффа.

**Keywords:** crotonylene-*o*-benzoic acid, quantum-chemical calculations, IR spectroscopy, Schiff base.

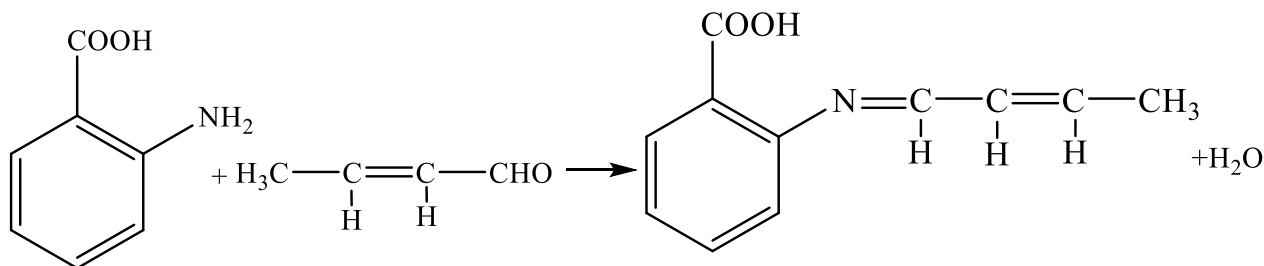
**Введение.** Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из наиболее важных термопластичных полимеров, используемых в нашей повседневной жизни, поскольку он имеет большое техническое и экономическое значение. Но у него все еще есть некоторые проблемы из-за его плохой термостабильности, приводящей к его деструкции в результате реакции дегидрохлорирования [1].

В этом исследовании изучено основания Шиффа полученные по реакции конденсации *o*-аминобензойной кислоты и кротонового альдегида, а также комплексы ионов металлов Mn(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) на их основе и охарактеризованы комплексные соединения. Кроме того, основания Шиффа и его комплексы были исследованы как термостабилизаторы и совместные стабилизаторы для ПВХ. Комплексы обладают более высокой термостабильностью, чем у свободного основания Шиффа.

Нами синтезирован кротонилиденимин-*o*-бензойной кислоты (КБК), который был исследован методом ИК-спектроскопии. Экспериментальные данные сравнены квантово-химическими расчетами, которые произведены в программах Avogadro и Gaussian.

Программа Avogadro предлагает семантический химический конструктор и платформу для визуализации и анализа.

Для разработчиков его можно легко расширить с помощью мощного механизма плагинов для поддержки новых функций в органической химии, неорганических комплексов, лекарств, материалов, биомолекул и симуляции [2].



Для вычислений использовали программное обеспечение Gaussian и Avogadro [6,7,8].

#### Экспериментальная часть

Кротонилиденимин-*o*-бензойной кислоты (КБК) синтезирован из 2-бутенала и *o*-аминобензойной кислоты. Основание Шиффа получали путем добавления по каплям 2-бутенала (10 ммоль) в 40 мл этанола при непрерывном перемешивании к раствору *o*-аминобензойной кислоты в этаноле (10 ммоль). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 минут, а затем получали желтое твердое вещество, т.пл. = 210 °С, выход 95%, и КБК собирали фильтрованием, промывали этанолом и перекристаллизовывали из ДМФА.

Для построения начальной геометрии и визуализации рассчитанных структур в работе использовался молекулярный редактор Avogadro. Это расширенный молекулярный редактор, разработанный для использования на нескольких платформах, в частности на ОС Windows, применяемый в вычислительной химии, молекулярном моделировании. Avogadro – бесплатная 43 система проектирования и моделирования, которая подходит как для небольших молекул, так и для биомолекул, содержащих в структуре несколько тысяч атомов. Химический редактор Avogadro снабжен комплектами заготовок сложных формул и рисунков, наиболее часто употребляемых в работе (аминокислоты, пептиды, углеводы, стереоизомеры, нуклеотиды, лабораторное оборудование и прочее). Avogadro позволяет выполнять следующие функции:

- создавать на экране химические структурные формулы, схемы реакций, лабораторные установки;
- рассчитывать энергетические и пространственные параметры системы (распределение электронной плотности, энергию и длину связей, валентные углы);
- рассчитывать энергию молекулы в стационарном и возбужденных состояниях на основе классической механической модели атомов;
- рассчитывать другие молекулярные характеристики и вероятность пути прохождения химических реакций [3, 4].

Квантово-химические параметры производной кротонового альдегида изучены на примере синтезированного кротонилиденимин-*o*-бензойной кислоты (КБК).

Найдено, %: С 69,84; Н 5,82; N 7,41; О 16,93. Для C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> вычислено, %: С 69,78; Н 5,80; N 7,37; О 16,9 [9].

#### Результаты исследования

ИК-спектроскопическое исследование проводили в Ташкентском научно-исследовательском институте химической технологии. Инфракрасные спектры с IRAffinity-1S преобразованием для высушенных веществ были записаны с помощью ИК-спектрофотометра Shimadzu в диапазоне от (4000–400 см<sup>-1</sup>) [2-4]. Подготовленные основания Шиффа (КБК), и их структуры характеризуются с помощью ИК-спектроскопии.

В ИК-спектре кротонилиденимин-*o*-бензойной кислоты (КБК) показал пик в 1575,84 см<sup>-1</sup>, которое

можно отнести к растяжению азотинной группы  $C=N$ . Сдвиг в этой полосе к более низкому волновому числу ( $1543\text{--}1554\text{ см}^{-1}$ ) указывает на то, что азотинная группа основания Шиффа (КБК) координирована с ионами металлов во всех комплексах.

Основание Шиффа (КБК) содержит бензойного ядро, пик при  $1654,92\text{ см}^{-1}$  можно отнести к  $C=N$  растяжению бензольного кольца [10]. Никаких существенных изменений в инфракрасных спектрах комплексов не наблюдается, это указывает на то, что  $C=N$  бензольного кольца не участвует в хелатировании.

В ИК-спектре кротонилденимин-о-бензойной кислоты (КБК) (рис.1-4) колебательная частота  $\nu(C=N)$  ( $1575,84\text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с ИК-спектром расчета в программном пакете Avogadro (полоса поглощения  $\nu(C=N)$  ( $10\text{ см}^{-1}$ ) смещена в область низких частот на  $6,08\text{ см}^{-1}$  [11].

На ИК спектре кротонилденимин-о-бензойной кислоты (КБК) нет полос, отвечающих валентным колебаниям  $NH$  (рис. 2). Данная структура определяется, исходя из молекулярной формулы и наличия в спектре полос ароматического амина и группы  $C=N$ . Характерным также является наличие валентных колебаний  $C=N$  групп в интервале  $3350\text{ см}^{-1}$ , а также деформационных колебаний  $C=N$  групп, выраженных при  $1575$ ,  $1602$  и  $1654\text{ см}^{-1}$ ; эти пик можно доказать обменом  $C=O$  группы на  $C=N$  группу, обмен доказывается исчезновением в интервале  $1725\text{ см}^{-1}$  и  $1000\text{ см}^{-1}$  соответствующих валентных и деформационных колебаний альдегидной группы и появлением новой полосы при  $1654\text{ см}^{-1}$ , соответствующей  $C=N$  группе. В области  $1435\text{ см}^{-1}$  и  $1454\text{ см}^{-1}$  выраженные полосы в виде дублета относятся к деформационным колебаниям  $=C-CH_3$  метильных групп кротонного альдегида. Полосы в области  $1207\text{--}1232\text{ см}^{-1}$  обусловлены асимметричными валентными колебаниями  $-COOH$  групп аминокарбоновых соединений.

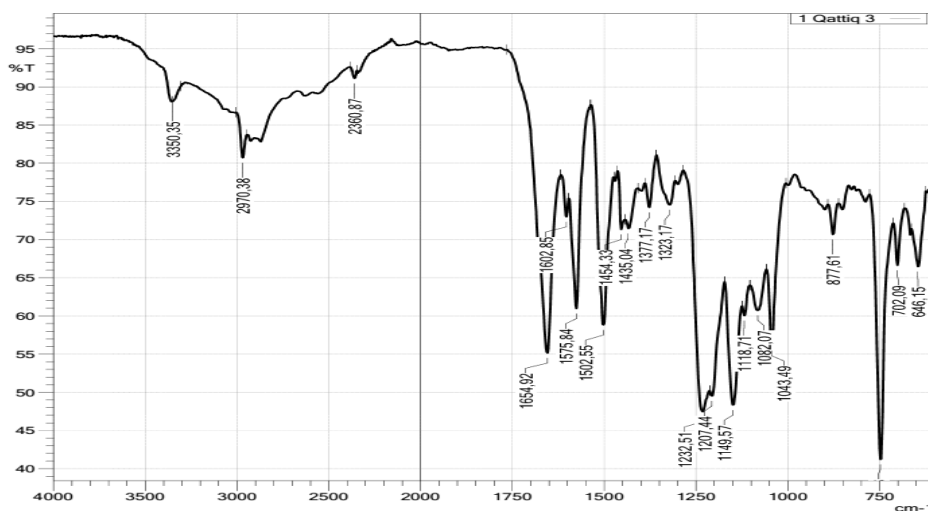


Рисунок 1. ИК-спектр кротонилденимин-о-бензойной кислоты (КБК), полученный с помощью ИК-спектрофотометра

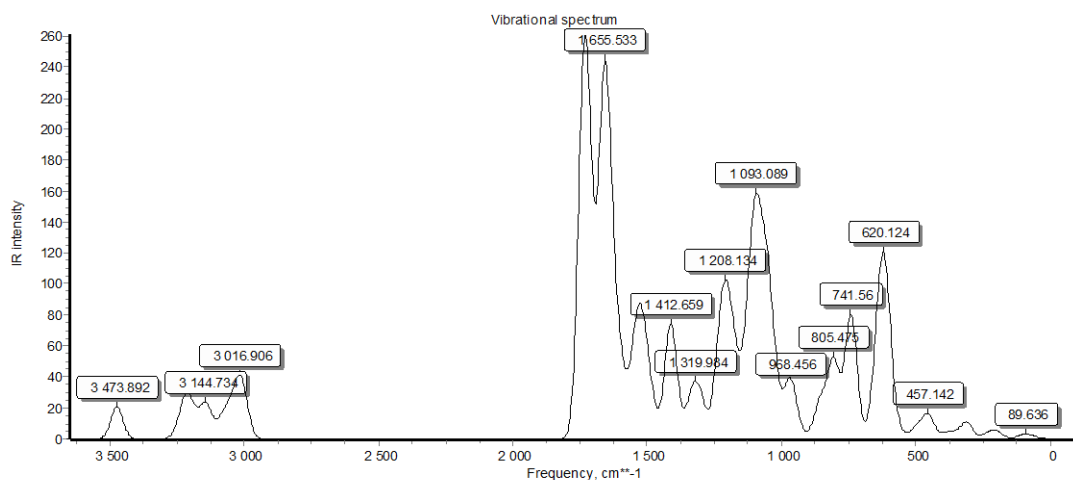


Рисунок 2. ИК-спектр кротонилденимин-о-бензойной кислоты (КБК), рассчитанный с помощью программы CHEMCRAFT 1.8

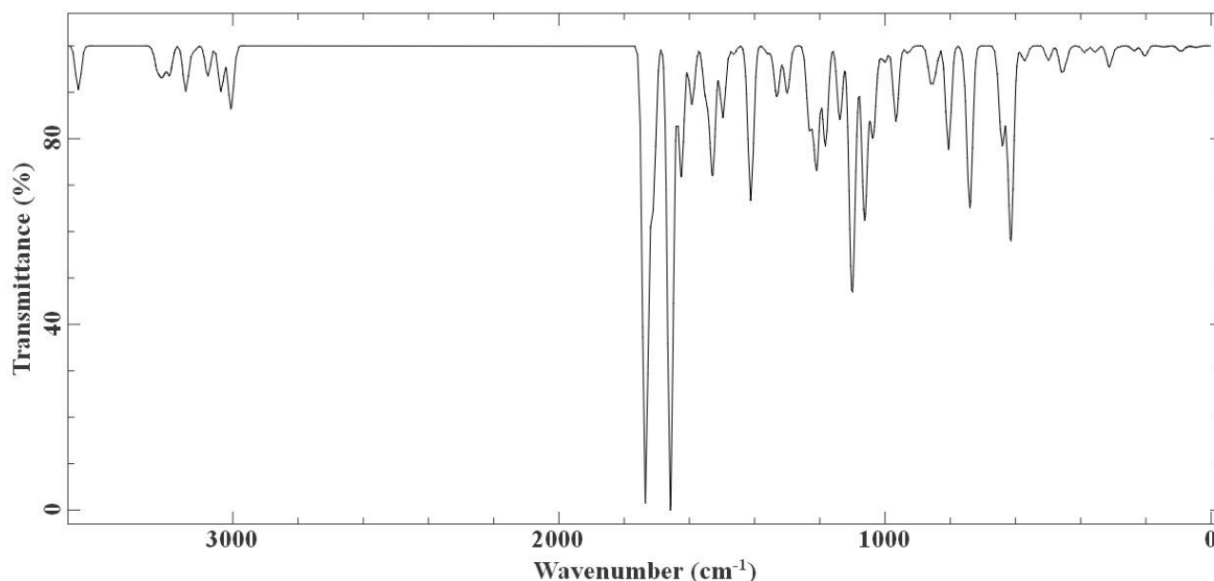


Рисунок 3. ИК-спектр кротонилиденимин-о-бензойной кислоты (КБК), рассчитанный с помощью программы AVOGADRO

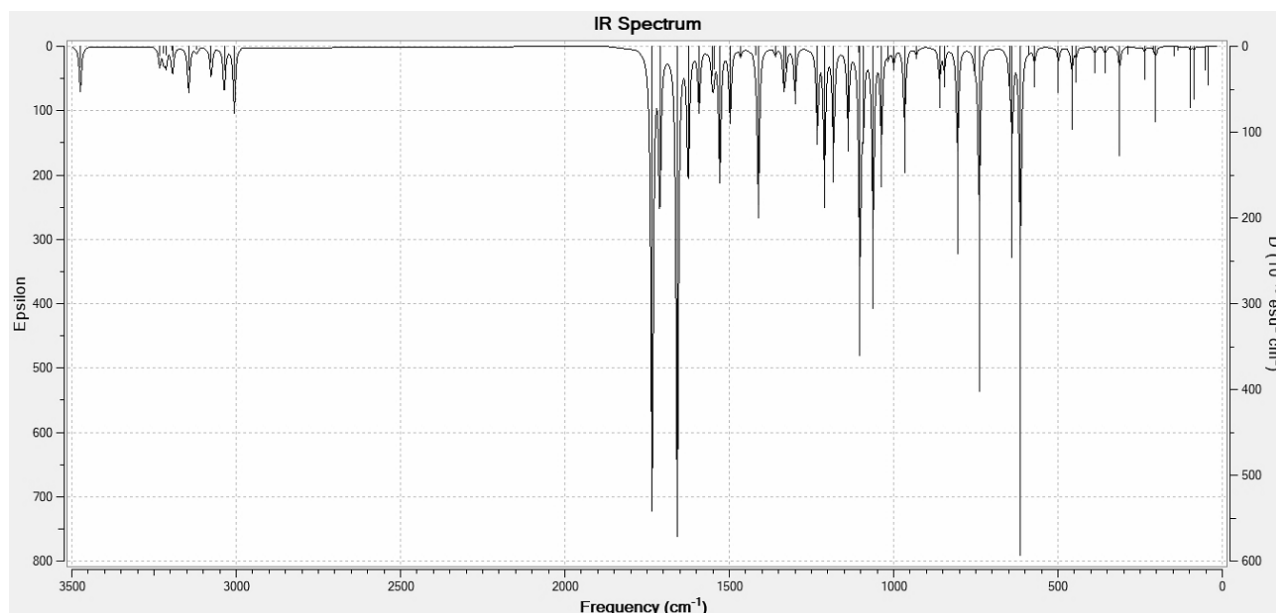


Рисунок 4. ИК-спектр кротонилиденимин-о-бензойной кислоты (КБК), рассчитанный с помощью программы GAUSSIAN

**Заключение.** Интерпретация экспериментальных спектров проводилась по сравнению с нормальными частотами и ИК интенсивности, рассчитанные на уровне DFT(B3LYP)/3-21G. Формы теоретически предсказанных нормальных колебаний были представлены с точки зрения распределения потенциальной энергии. Из исследований (квантово-химические расчет, элементный анализ и ИК-спектры)

можно сделать следующие выводы о относительно хелатирующих свойств основания Шиффа, а также стереохимии его соответствующих комплексов металлов. Основания Шиффа ведут себя как мононегативные бидентатные лиганды NO, координация происходит через азотиновый азот и депротонированные карбоксильные атомы кислорода в основания Шиффа.

#### Список литературы:

1. Braun D, Iva'n B, Kelen T, Tu'do's F. Structural defects in poly(vinyl chloride). IV. Thermal degradation of vinyl chloride/acetylene copolymers. EurPolym J. 1986;22:1–4.
2. Hanwell M.D. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform / M.D. Hanwell, D.E. Curtis, D.C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G.R. Hutchison // J. Cheminform.– 2012. – Vol. 4 (1). –P. 17.

3. Артюшенко П.В. Атомная и электронная структуры феромонов в основном и возбуждённом состояниях: Дис.....канд. физ-мат. наук. – Красноярск: ФИЦ КНЦ СО РАН, 2019. – 100 с.
4. Соловьев М.Е. Компьютерная химия / М.Е. Соловьев, М.М. Соловьев. – М.: Солон-Пресс, 2005. – 536 с.
5. Цирельсон В.Г. Квантовая химия: молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по хим.-технолог. направлениям и специальностям.– М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 496 с. Режим доступа :<http://www.biblioclub.ru/book/95498/>
6. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, et.al., GAUSSIAN 98, Revision A.11, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2001.
7. N. Sundaraganesan, S. Ilakiamani, P. Subramanian, B.D. Joshua, Spectrochim. Acta 2007, 67A., 628-635
8. Zhurko G.A., and D.A. Zhurko. "ChemCraft version 1.6 (build 312)." (2013). C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 1988, 37, 785.
9. Назаров Н.И., Бекназаров Х.С., Мирзаева Г.А. Синтез некоторых комплексов переходных металлов в качестве термостабилизаторов поливинилхлорида и их характеристика // Материалы международной научной конференции «Инновационные решения инженерно-технологических проблем современного производства». 1 ТОМ. 14-16 ноябр. Бухара, -2019. - С. 83-85.
10. Hawkins WL. Polymer stabilization. New York: Wiley Interscience;1972. p. 132.
11. Ganiyev B., Ostonov F., Kholikova G., Salimv F. Calculations of quantum chemical parameters of the compound of isocyanuric acid with semicarbazide // International Independent Scientific Journal. Vol.2. №. 16. P. 3-9.