UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

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

Выпуск: 10(76)

Октябрь 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;
Рублева Людмила Ивановна, канд. хим. наук;
Саттаров Венер Нуруллович, д-р биол. наук;
Сулеймен Ерлан Мэлсулы, канд. хим. наук, PhD;
Ткачева Татьяна Александровна, канд. хим. наук;
Харченко Виктория Евгеньевна, канд. биол. наук;

U55 Universum: химия и биология: научный журнал. – № 10(76). Часть 2. М., Изд. «МЦНО», 2020. – 64 с. – Электрон. версия печ. публ. – <http://7universum.com/ru/nature/archive/category/1076>

ISSN : 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2020.76.10-2

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2020 г.

Содержание

Химические науки	5
Неорганическая химия	5
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ИК СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ МАЛОНОИЛГИДРАЗОНА САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА Абдурахмонов Сайфиддин Файзуллаевич Умаров Бако Бафоевич Худоярова Эътибор Ахадовна	5
РАЗРАБОТКА КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ БЫТОВОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ СЕСКВИКАРБОНАТА НАТРИЯ Эркаева Назокат Актамовна Бегдуллаев Ахмет Кобейсинович Каипбергенов Атабек Тулепбергенович Эркаев Актам Улашевич Тоиров Закир Каландарович	10
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОД ЗАПАДНОЙ ГЛУБОКОВОДНОЙ ЧАСТИ БОЛЬШОГО АРАЛЬСКОГО МОРЯ Реймов Каржаубай Даулетбаевич Эркаев Актам Улашевич Каипбергенов Атабек Тулепбергенович	15
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ОЧИЩЕННОГО БИКАРБОНАТА НАТРИЯ ИЗ МАТОЧНОГО РАСТВОРА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СЕСКВИКАРБОНАТА НАТРИЯ Эркаева Назокат Актамовна Бегдуллаев Ахмет Кобейсинович Каипбергенов Атабек Тулепбергенович Эркаев Актам Улашевич Тоиров Закир Каландарович	19
КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ СОЛЕЙ КОБАЛЬТА (II) С САЛИЦИЛАМИДОМ Матмуродова Феруза Курбонбоевна Матякубова Мавлюда Худайбергановна Фазилова Мукаддас Халиллаевна Хасанов Шодлик Бекпулатович	25
СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 8-МЕРКАПТОХИНОЛИНА (ТИООКСИНА) И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ Атоев Эхтиёр Худоёрович	29
Органическая химия	33
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНОГО –N,N’-ГЕКСАМЕТИЛЕН БИС-[(ОРТО-КРЕЗО-ЛИЛО) -КАРБАМАТА] И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ Махсумов Абдухамид Гафурович Абдукаримова Саида Абдужалиловна Машаев Элдор Эргашвой угли Азаматов Уткирбек Рашидович	33
РЕАКЦИИ НЕКОТОРЫХ ГИДРОКСИКИСЛОТ С АЦЕТИЛЕНОМ Охундадаев Абдугани Комилжон угли Солиев Махаммаджон Исматуллаевич Нурмонов Сувонкул Эрхонович Парманов Аскар Басимович	41
РЕАКЦИЯ ВИНИЛИРОВАНИЯ ТИМОЛА С АЦЕТИЛЕНОМ В СУПЕР-ОСНОВНОЙ СРЕДЕ Солиев Махаммаджон Исматуллаевич Охундадаев Абдугани Комилжон угли Нурмонов Сувонкул Эрхонович Абидов Ибрахимжон	45

<p>СИНТЕЗ СУПЕРБИОСТИМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ БИС- [(4-БРОМФЕНОКСИ)-КАРБАМАТА], СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ</p> <p>Махсумов Абдухамид Гафурович Холикулов Бунёд Носирдин угли Холикова Севара Джасуровна</p>	50
Физическая химия	56
<p>КВАНТОВО–ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ «ПАН–SiO₂»</p> <p>Каттаев Нуритдин Тураевич Акбаров Хамдам Икрамович Маматов Жайхун Кутлимурот угли Жунсалиева Галлия Абдукаюм кизи</p>	56
<p>ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ (ЭМП) НИЗКОЙ ЧАСТОТЫ (НЧ)</p> <p>Гафурова Гулноз Алихоновна Мухамадиев Баходир Темурович</p>	60

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ИК СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ
ХИМИИ МАЛОНОИЛГИДРАЗОНА САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА*Абдурахмонов Сайфиддин Файзуллаевич**базовый докторант, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара**E-mail: abdu_sayfiddin@mail.ru**Умаров Бако Бафоевич**д-р хим. наук, профессор, Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара**E-mail: umarovbako@mail.ru**Худоярова Эйтибор Ахадовна**преподаватель Бухарский государственный университет,
Узбекистан, г. Бухара**E-mail: xudoyarova81@gmail.com*SYNTHESIS AND INVESTIGATION BY IR SPECTROSCOPY AND QUANTUM CHEMISTRY
OF MALONOYL HYDRAZONE SALICYLIC ALDEHYDE*Sayfiddin F. Abdurakhmonov**Doctorant of Bukhara State University,
Uzbekistan, Bukhara**Bako B. Umarov**Doctor of Chemistry, Professor of Bukhara State University,
Uzbekistan, Bukhara**Etibor Ak. Khudoyarova**Teacher of Bukhara State University,
Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

В представленной статье описан синтез N'1,N'3-бис((E)-2-гидроксибензили-ден)малонилгидразида. 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 N'1,N'3-bis((E)-2-hydroxybenzylidene)malonoyl hydrazide. 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: малонилгидразон, ИК спектроскопия, лиганд, квантово-химические параметры, квантово-химический расчет.

Keywords: malonoyl hydrazone, IR spectroscopy, ligand, quantum chemical parameters, quantum chemical calculation.

Введение

Гидразоны играют важную роль в неорганической, органической, аналитической химии и меди-

цине из-за их способности образовывать большое количество разнообразных стабильных соединений и комплексов при координации с различными ионами переходных металлов. Гидразоны, благодаря своему строению, потенциальной способности выполнять функции биядерных гексадентатных лигандов при комплексообразовании, а также большой биологической активности, обуславливающей противовоспалительные, антиоксидантные, противоопухолевые и противовирусные свойства, привлекают в настоящее время все большее внимание [1,2]. При этом простота синтеза таких лигандов на основе дигидразонов различных карбонильных соединений, их характерное геометрическое строение, практическая универсальность, позволяет получать на их основе многие координационные соединения с переходными металлами, которые обладают многофункциональными, а порой, уникальными свойствами [3,7].

Биядерные комплексы некоторых переходных металлов с продуктами конденсации β -дикарбонильных соединений, ароматических *орто*-оксикарбонильных соединений с дигидразами дикарбоновых кислот изучены достаточно подробно, несмотря на это не ослабевает внимание ученых на эти объекты [4-10].

Взаимодействием спиртовых растворов *орто*-оксикальдегидов и кетонов с дигидразами дикарбоновых кислот в молярном соотношении 2:1 были выделены новые органические соединения, проявляющие

биядерные координационные центры с гексадентатными донорными атомами. В зависимости от природы растворителя и pH реакционной среды эти лиганды могут вступать в реакцию комплексообразования в дикето-, кето-енольной или бис-енольной формах [11,12].

Цель настоящего исследования заключается в синтезе малоноилгидразона салицилового альдегида (H_4L) и исследование его структурных особенностей с применением методов элементного анализа, ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов, произведенных в программах Avogadro, Gaussian и ChemCraft 1.8.

Экспериментальная часть

Синтез малоноилгидразона салицилового альдегида (H_4L).

К 1,22 г (0,01 моля) свежеперегнанного салицилового альдегида в 50 мл метанола добавляли при перемешивании суспензию 0,66 г (0,005 моля) дигидразида малоновой кислоты в 100 мл метанола. После 0,5 часового нагревания с обратным холодильником, наблюдается сначала помутнение реакционной смеси, а затем во всем объеме выпадает осадок. Реакционную смесь оставили в течении 2 суток при комнатной температуре. Через 2 суток выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали небольшим количеством метанола, диэтилового эфира и гексаном. После перекристаллизации из метанола получили 2,82 г (83 %) малоноилгидразона салицилового альдегида (H_4L) с Т. плав. 254°C.

Результаты и исследования

С целью определения способа координации полученного малоноилгидразона салицилового альдегида был изучен его ИК спектр. Отнесение полос поглощения в ИК спектре выполнено с использованием характеристических частот колебаний различных органических радикалов и функциональных групп, присущим исследуемым соединениям [4,8,13,14].

ИК спектроскопическое исследование проводили на базе института биоорганической химии Академии Наук Республики Узбекистана (ИБОХ АН РУз). Инфракрасные спектры с Фурье преобразованием (FTIR) полученных органических веществ были записаны с помощью ИК-спектрофотометра Shimadzu (модель 8300) в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} в виде прессованных таблеток с KBr.

Интенсивные полосы поглощения при 1640-1700, 1590-1610 см^{-1} в ИК спектре

малоноилгидразона салицилового альдегида соответствуют валентным колебаниям групп амид I ($\nu_{\text{C=O}}$) и амид II ($\nu_{\text{CN}} + \delta_{\text{NH}}$). Широкая полоса поглощения в области высоких частот около 3000-3450 см^{-1} с несколькими интенсивными максимумами отнесены нами к полосам поглощения валентных колебаний связей О-Н фенольного гидроксиды и $\nu_{(\text{N-H})}$ амидного фрагмента молекулы. Полоса поглощения при 1550-1567 см^{-1} относится к колебаниям амид II + $\nu_{(\text{C-O})}$ (фенольный). Анализ спектров ИК свидетельствует о том, что лиганды в твердом состоянии главным образом находятся в линейной кето-форме с одновременным образованием ВМБС [11].

Частота поглощения C-N-связи обычно лежит в области 1400-1200 см^{-1} . В настоящем исследовании была обнаружена интенсивная полоса поглощения

C=N-связи, малоноилгидразона салицилового альдегида в области $1669\text{--}1702\text{ см}^{-1}$ в ИК-диапазоне и достаточно интенсивная полоса при 1578 см^{-1} , а также очень слабые полосы при 1427 см^{-1} и 1418 см^{-1} в спектре FT-IR.

При проведении сравнения ИК-спектров, полученных экспериментальным путем с данными теоретически рассчитанных спектров программой Avogadro, Gaussian и ChemCraft 1.8, можно отметить, что некоторые полосы поглощений двух спектров имеют одинаково близкие значения, а другие же – сильно

отличаются друг от друга. (рис. 1, 2, 3). Полосы валентных колебаний связи C–H метиленовой группы наблюдаются в области 3031 см^{-1} и их интенсивность умножается с увеличением числа метиленовых групп в случае других аналогов.

Деформационные колебания этих групп наблюдаются в области $1456\text{--}1420\text{ см}^{-1}$. В области $3100\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ можно идентифицировать валентные колебания связи C–H [$\nu_{\text{C-H}}$] салицилиденильного фрагмента.

Рисунок 1. ИК-спектр органического соединения *N'*1,*N'*3-бис-((*E*)-2-гидроксибензилиден) малоноилгидразида, рассчитанный с помощью программы ChemCraft 1.8

Рисунок 2. ИК-спектр органического соединения *N'*1,*N'*3-бис-((*E*)-2-гидроксибензилиден) малоноилгидразида, рассчитанный с помощью программы AVOGADRO

Рисунок 3. ИК-спектр органического соединения *N'*1,*N'*3-бис-((*E*)-2-гидроксibenзилиден)малоноилгидразида, рассчитанный с помощью программы GAUSSIAN

Однако валентные колебания достаточно сложно определить в ИК-спектре в связи с наложением полос валентных колебания связей C=O, C-O енольного фрагмента, интенсивность которых значительно сильнее.

Полоса валентных колебаний азометиновой группы смещается от 1612–1614 до 1618–1622 см⁻¹. Валентные колебания связи углерод–кислород енольной группы в свободных лигандах регистрируются при 1578 см⁻¹. Полоса «амид-I» малоноилгидразона салицилового альдегида регистрируется при 1669 см⁻¹.

Наиболее информативные полосы поглощения экспериментальных и теоретических данных малоноилгидразона салицилового альдегида представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Сравнение ИК- параметров, полученных квантово-химическим методом (программа ChemCraft 1.8, Avogadro, Gaussian) с экспериментальными данными ИК-спектроскопии

Функциональные группы	Частоты, см ⁻¹ (программа ChemCraft 1.8)	Интенсивность (программа ChemCraft 1.8)	Частоты, см ⁻¹ (программа Avogadro)	Интенсивность (программа Avogadro)	Частоты, см ⁻¹ (программа Gaussian)	Экспериментальные данные спектра
фенольным C–O ⁻	405.2806	138.0852	405.28	22.015	405.28	405.23
–CH ₂ –	544.1886	19.6937	544.19	3.14	544.19	545.12
–CH ₂ –	634.5815	52.285	634.58	8.336	634.58	654.14
Ar–H	780.9311	2.7783	778.05	14.513	780.93	782.32
Ar–H ~	908.9161	31.0659	908.92	4.953	908.92	924.58
Все атомы подвергается деформационным колебаниям	1009.8771	123.701	1009.88	19.722	1009.88	1102.48
фенольным C–O ⁻	1123.6715	111.4765	1123.67	17.773	1123.67	1234.23
CON	1243.6863	368.5167	1243.69	58.753	1243.68	1264.44
Ar–CH=	1429.7844	65.7543	1429.78	10.483	1429.78	1449.78
–NH	1567.2214	627.2343	1567.22	100.0	1567.22	1567.22
–CH ₂ –	1669.3278	82.5406	1669.33	13.159	1669.33	1669.33
C=N–NH	1702.6297	380.449	1702.63	60.655	1702.63	1724.12
Ar–H	3018.0836	47.7761	3018.08	7.617	3018.08	3126.08
N–C=O	3368.8437	199.004	3368.84	31.727	3368.84	3378.64
N–C=O	3469.224	27.109	3469.22	4.322	3469.224	3472.27
фенольным C–O ⁻	3680.8638	29.6192	3680.86	4.722	3680.86	3674.17
фенольным C–O ⁻	3683.0386	32.8133	3683.04	5.231	3683.04	3674.17

Заключение

Из квантово-химических расчетов можно сделать вывод, что молекула N¹,N³-бис((E)-2-гидроксibenзилиден) малонилгидразона будет координироваться атомами азота и кислорода при синтезе комплексных соединений. А также образовавшиеся комплексные соединения с некоторыми 3d-металлами (Cu²⁺, Ni²⁺ и др.) в соотношении 2:1, координируясь гетероатомами N–C=O, C=N–NH и фенольным C–O[–] и завершая координационного числа металл-комплекс-образователя до четырех молекулой аммиака или пиридина.

Интерпретация экспериментальных спектров проводилась по сравнению с нормальными частотами и интенсивности ИК спектров, рассчитанных на уровне DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p). Формы теоретически предсказанных нормальных колебаний были представлены с точки зрения распределения потенциальной энергии.

Таким образом были проведены квантово-химические расчеты N¹,N³-бис((E)-2-гидроксibenзилиден) малонилгидразона.

Предлагаемый нами метод получения вещества может применяться для синтеза новых комплексных соединений с заданными свойствами. Синтезированное вещество обладает антибактериальной и противогрибковой активностью.

Благодарности

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией Института общей и неорганической химии АН РУз, доктору химических наук, профессору Тохиру Азизовичу Азизову и доценту Самаркандского государственного университета, кандидату физико-математических наук Абдулле Куватову, а также сотрудникам Института биоорганической химии Академии наук Республики Узбекистан за оказанную практическую помощь при выполнении настоящей работы.

Список литературы:

1. Kajal A., Bala S., Sharma N., Kamboj S., Saini V., 2014. Therapeutic potential of hydrazones as anti-inflammatory agents. *Int. J. Med. Chem.* 2014, 1–11.
2. El-Tombary A., El-Hawash S., 2014. Synthesis, antioxidant, anticancer and antiviral activities of novel quinoxaline hydrazone derivatives and their acyclic C-nucleosides. *Med. Chem.* 10, 521–532.
3. Dey D.K., Dey S.P., Karan, N.K., Lyc̣ka, A., Rosair, G.M., 2014. Structural and spectral studies of diorganotin(IV) complexes containing bis-tridentate N,N-bis(4-oxo-4-phenylbutan-2-ylidene)oxalohydrazide ligand. *J. Organomet. Chem.* 749, 320–326.
4. Умаров Б.Б. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с бис-5-оксипиразолинами. Дис. ... докт. хим. наук. - Ташкент. - ИУ АН РУз. - 1996. - 351 с.
5. Абдурахмонов С.Ф., Худоярова Э.А., Умаров Б.Б. Гетеробиядерные комплексы меди(II) и никеля(II) на основе бис-5-оксипиразолинов // *Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн.* 2019. № 10(64). С. 50-55
6. Абдурахмонов С.Ф., Худоярова Э.А., Умаров Б.Б., Минин В.В. Гомобиядерные комплексы меди(II) и их ЭПР спектроскопия / Тезисы докладов XVI Международной конференции "Спектроскопия координационных соединений". - Туапсе. - 2019. - С. 45-46.
7. Луков В.В., Левченков СИ., Коган В.А. Новые биядерные металлхелаты меди (II) на основе бис-ацетилгидразонов 2,6-диформил-4-К-фенолов // *Координац. химия*, 1999, т.25, №1. - С.51-54.
8. Абдурахмонов С. Ф. и др. Синтез и исследование биядерных комплексов ванадила(II) на основе бис-5-оксипиразолинов // *Universum: химия и биология.* – 2019. – №. 12 (66). – С. 50-55.
9. Худоярова Э.А., Абдурахмонов С.Ф. Двухядерные комплексы Ni(II) с продуктом конденсации бензоилацетона и дигидразида субериновой кислоты // *Ученый XXI века.* - 2016. - №. 2-1. - С. 15-19.
10. Abdurakhmonov S. F., Xudoyarova E. A., Umarov B. B. Theoretical aspects of weak exchange interaction in the ESR spectra of homobinuclear complexes of copper (II) // *International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology.* – 2019. – Т. 6. – №. 9. – С. 10665-10701.
11. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Севинчов Н.Г., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Синтез и таутомерия в ряду ацилгидразонов жирноароматических альдегидов // *Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты.* - 2015. - №. 18. - С. 151-172.
12. Ганиев Б.Ш., Умаров Б.Б., Холикова Г.К., Салимов Ф.Г., Аслонова Ф.С. Синтез, строения, таутомерия и исследование некоторых квантово-химических параметров соединения 2-(4,6-диоксо-1,3,5-триазиан-2-илиден)гидразин-карбоксиамида. // *Евразийский Союз Ученых (ЕСУ)* - 2020. - №. 7(76). – С. 65-68
13. Ганиев Б.Ш., Холикова Г.К., Салимов Ф.Г. Синтез и исследование методами ИК- спектроскопии и квантовой химии -6-((2,4-динитрофенил) гидразон-1,3,5-триазиан-2,4-диона // *Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн.* 2020. № 6(72). – С. 68-73.
14. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Application in Inorganic Chemistry* / K. Nakamoto – New Jersey: Hoboken, 2009. – 419 p.

**РАЗРАБОТКА КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ БЫТОВОГО НАЗНАЧЕНИЯ
НА ОСНОВЕ СЕСКВИКАРБОНАТА НАТРИЯ**

Эркаева Назокат Актамовна

*ст. преп. Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

Бегдуллаев Ахмет Кобейсинович

*ООО «Кунградский содовый завод»,
Республика Узбекистан, г. Кунград, поселок Елабад*

Каипбергенов Атабек Тулепбергенович

*Заведующий кафедры НГПИ,
Республика Узбекистан, г. Нукус
E-mail: atabek2004@mail.ru*

Эркаев Актан Улашевич

*д-р техн. наук, профессор Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

Тоиров Закир Каландарович

*канд. техн. наук, доцент Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

**DEVELOPMENT OF A COMBINED TECHNOLOGY FOR OBTAINING SYNTHETIC
DETERGENTS FOR HOUSEHOLD PURPOSE BASED ON SODIUM SESQUICARBONATE**

Nazokat Ak. Erkaeva

*Senior Lecturer, Tashkent Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Akhmet K. Begdullaev

*LLC "Kungrad Soda Plant",
Republic of Uzbekistan, Kungrad, Yelabad settlement*

Atabek T. Kaipbergenov

*Head of the Department, NGPI,
Republic of Uzbekistan, Nukus*

Aktan Ul. Erkaev

*Doctor of Engineering Sciences, Professor, Tashkent Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Zakir K. Toirov

*Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor, Tashkent Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

На основании лабораторных опытов и опытно-промышленных испытаний разработана технологическая схема процесса получения моющих средств бытового назначения. Составлен материальный баланс по производству одной тонны бытовых моющих средств на основе сесквикарбоната натрия. На производство порошкообразного моющего средства разработан стандарт предприятия агентством "Узстандарт".

Технико-экономические расчеты показывают, что себестоимость 1 тонны пероксикарбоната и сесквикарбоната натрия и порошкообразного моющего средства бытового назначения в 1,5-2 раза дешевле чем импортные продукции.

ABSTRACT

On the basis of laboratory experiments and pilot industrial tests, a technological scheme of the process of obtaining household detergents has been developed. The material balance for the production of one ton of household detergents based on sodium sesquicarbonate has been compiled. For the production of powdered detergent, a standard was developed by the agency "Uzstandart".

Technical and economic calculations show that the cost of 1 ton of sodium peroxycarbonate and sodium sesquicarbonate and powdered household detergent is 1.5-2 times cheaper than imported products.

Ключевые слова: сесквикарбонат натрия, карбонат натрия, кристаллизация, материальный баланс.

Keywords: sodium sesquicarbonate, sodium carbonate, crystallization, material balance.

Во всем мире всостав производимых СМС, кроме ПАВ, входят такие основные вещества, как кальцинированная сода, триполифосфат натрия, сульфат натрия, химические отбеливатели, органические и неорганические добавки. Однако кальцинированная сода имеет высокое аллергическое воздействие, триполифосфат натрия считается остродефицитным веществом, к тому же имеется высокая санитарно-экологическая его опасность для окружающей среды, в связи с чем, организация производства бесфосфатных и экологически безопасных СМС на основе сесквикарбоната (трона) и пероксикарбоната натрия является актуальной [1, с.116; 2, с.34-38; 3, с.8; 4, с.5-11; 5, с.76-83].

Технология получения СМС бытового назначения состоит из следующих стадий:

1. Приготовление смеси сесквикарбоната натрия и ПАВ.
2. Приготовление смеси активных компонентов.
3. Смешение приготовленных композиций.
4. Грануляция, сушка и рассеивание.
5. Охлаждение и смешение термонеустойчивых добавок.

С целью снижения вредного воздействия на экологию в моющие средства вводится трона. Сочетание троны с экстрактами растений Устюрта усиливает отбеливающий эффект и снижает его вредное воздействие на кожу рук (табл. 1).

Таблица 1.

Содержание компонентов, входящих в состав разработанного СМС, масс. %

№	Показатели	Интервалы варирования, %
1.	Алкилбензолсульфонат натрия или его смесь с алкилсульфонатом натрия	0-20
2.	Синтанол	0-6
3.	Экстракт «Етмак»	0,01-5
4.	Мыло на основе натриевых солей высших жирных кислот	0-15
5.	Окрашенный гранулированный триполифосфат натрия RHODIA-PHOS -	0-10
6.	Трона	50-75
7.	Натрийкарбоксилметилцеллюлоза	0,5-5
8.	Силикат натрия растворимый (в пересчете на SiO ₂)	1-5
9.	Перкарбонат натрия	1-10
10.	Крахмал	1-3
11.	трилон Б	0-3
12.	Ферменты	0,5-3
13.	Комплексный экстракт из растения Устюрта (в пересчете на 100% основного вещества)	0,1
14.	Отдушка	0,01-0,2
15.	Натрий сернокислый (или мирабилит) и вода	До 100
16.	pH 1%-ного раствора	9,19
17.	Моющая способность, %	98,6
18.	Начальная высота пены, мм	35,2

С целью определения дозировок компонентов заявляемого состава была проведена серия опытов с составлением различных смесей ингредиентов. Результатом обработки полученных данных явилось обоснование выбранного сочетания компонентов и их граничных значений.

Отбеливающее действие пероксида водорода обуславливается ионом пергидроксила. С ростом pH среды скорость белиения возрастает, но вместе с тем,

возникает опасность окислительной деструкции волокон целлюлозы. При стирке МС, содержащими такие отбеливатели, происходит некоторое повреждение волокон ткани. Для повышения устойчивости перекисных растворов применяют стабилизатор-трилон Б. Этот стабилизатор перекисных солей защищает волокна тканей от повреждения, замедляя выделение активного кислорода.

Сопоставительный анализ с известными позволяет сделать вывод, что состав разработанного моющего средства отличается от известного введением новых компонентов – троны, мирабилита и индивидуальных экстрактов с натуральным запахом растений Устюрта.

Специальными опытами установлено, что повышение содержания ПАВ выше 20-28 масс.% нецелесообразно, так как это практически не приводит к увеличению моющей способности средства.

Изменение содержания ПАВ проводилось варьированием количества вводимой троны. Предлагаемое средство вследствие включения в состав системы троны в оптимально подобранных соотношениях удаляет все вышеперечисленные загрязнения. Суть этого эффекта состоит в том, что крахмал, белки и жиры предварительно расщепляются соответствующими ферментами, которые удаляются с поверхности ткани вместе с продуктами расщепления при помощи высокоэффективной моющей ванны. Предлагаемый состав имеет гораздо более низкую, чем у известного средства "Persil", высоту столба пены, что позволяет успешно использовать его в современных высокоскоростных автоматических стиральных машинах.

Токсикологическое изучение, проведенное центром Государственного санитарно-эпидемиологического надзора по г. Нукус, свидетельствует, что порошок может применяться для стирки детского белья, при этом указано, что LD_{50} составляет более 5000 мг/кг по МУ 1109-73 и МУ 2163-80 (IV класс опасности). Раздражающего действия на кожу не выявлено (0 баллов по Суворову; МУ 2102-70 и МУ 2196-80). Не выявлено также сенсибилизирующее действие на кожу по МУ 1.1.578.

Результаты исследований показывают, что применение троны, вводимой определенным образом на стадии смешения компонентов, улучшает технические параметры процесса и позволяет получать СМС с хорошими потребительскими свойствами.

Проверка нового средства по потребительским свойствам показала, что оно может применяться для стирки и кипячения изделий из хлопка и льна. Предлагаемое МС обладает прекрасным моющим и отбеливающим действием, снижает сухость кожи, поддерживает здоровый тонус ее мягких тканей, не вызывает аллергических реакций.

Внедрение его в производство позволяет расширить ассортимент моющих средств. По предлагаемой

рецептуре продукт может изготавливаться и выпускаться УП "Кунградский содовый завод".

Кроме того, предлагаемое порошкообразное СМС имеет гораздо меньшую себестоимость за счет снижения содержания дорогого и экологически вредного триполифосфата натрия - с 42% до $10,0 \pm 0,0\%$, а также исключения пербората. Было изучено влияние температуры, соотношения Ж:Т в реакторе, продолжительности процесса и состава рецептуры на товарные свойства полученного СМС.

На основе результатов лабораторных исследований и опытов на модельной установке определены основные показатели технологии получения СМС бытового назначения. Разработан и утвержден стандарт предприятия Ts 15510698-03:2015 «Средство моющее синтетическое порошкообразное».

По предлагаемой технологической схеме (рис.) компоненты, входящие в состав СМС, подают из складских хранилищ в цеховые расходные резервуары, рассчитанные на приёмку этих компонентов, исходя из суточной производительности цеха по готовому продукту. В зависимости от содержания влаги приготовленные композиции перерабатываются на жидкие (более 50%), пастообразные (32-40%) и/или порошкообразные (18-35%) СМС.

ПАВ, предварительно расплавленный и разбавленный до 20%-ной концентрации в складском хранилище закачивают шестеренчатым насосом в бак 1 для SLES и LABSA. Из складских хранилищ также закачивают шестеренчатым насосом в цеховые баки 2 и 3.

Твёрдые реагенты подают в цех из склада автокарами и загружают вручную или системой аэрозоль-транспорта подают в расходные бункера.

Жидкие компоненты, поступившие из складских емкостей, или компоненты, предварительно расплавленные в цеховых баках 1, 2, 3 в соответствии с заданной рецептурой, самотеком поступают в бак, установленный на циферблатных весах 10, затем самотеком сливаются в смеситель 12.

Под бункерами 6, 7 и 8 устанавливаются тарельчатые питатели МТД-3а, с помощью которых МАФ и порошкообразную натрий-карбоксиметилцеллюлозу подают последовательно по самотечной трубе, они поступают в смеситель 12. В тех случаях, когда в рецептуру необходимо ввести воду, последняя подается в бак на циферблатных весах 10 и по весу дозируется в смеситель 12.

Рисунок 1. Технологическая схема получения жидкого и/или порошкообразного СМС

1 – расходный бак лаурита; 2 – расходный бак лапсана; 3 – расходный бак жидкого стекла; 4 – расходный бак сесквикарбоната натрия; 5 – расходный бак регулятора; 6 – бункер для добавки (крахмал, трилон Б); 7 – бункер для жидк. стекла; 8 – бункер для NaKMЦ; 9 – тарельчатые питатели; 10,11 – циферблатные весы; 12 – смеситель; 13 – гомогенизатор; 13^а, 13^б – шнековый транспортер; 14, 17 – шестеренчатый насос; 14^а – БС; 15, 16 – промежуточный сборник; 15^а – классификатор; 16^а – дробилка; 18 – фасовочный автомат; 17^а – сборник; 18^а – шнековый дозатор; 19, 21 – ленточный транспортер; 20 – автомат для закатки крышек; 22 – рольганг

Приготовленная в смесителе 12 паста по обогреваемому трубопроводу самотеком поступает в гомогенизатор 13, а затем шестеренчатым насосом 14 подается в один из двух промежуточных сборников 15, в которые загружают парфюмерную отдушку. При отсутствии гомогенизатора пастообразная масса должна быть дополнительно пластифицирована путем циркуляции (на кольцо) через шестеренчатый насос 12 в смесителе 12 в течение 30 мин.

Гомогенная паста шестеренчатым насосом 14, частично подается в приемник расфасовочного автомата, а частично в сборник 15. Все трубопроводы, по которым происходит перекачивание пасты (от смесителя 12 и до расфасовочного автомата 15), должны иметь обогревающую рубашку и устройства для их пропаривания и продувки (после каждой остановки цеха).

Расфасовка пасты может производиться в полиэтиленовые и стеклянные банки. Фасованная паста ленточным транспортом 13 подается к рольгангу 22, где она укладывается в коробки или ящики, и затем передается в склад готовой продукции.

При необходимости на транспорте 19 или 21 производится наклейка этикеток и ручное завинчивание крышек.

Все емкости и смесители (1, 2, 3, 4, 12 и 5) должны иметь паровые рубашки, перемешивающие устройства (рамные или другого типа мешалки, обеспечивающие интенсивное перемешивание массы, скорость вращения мешалки 30-40 об/мин) и люки для загрузки сыпучих компонентов. Бункера 7 и 6 должны быть герметизированы.

Исходные компоненты (кроме отдушки) пастообразного моющего средства в определенной последовательности и в весовом соотношении, предусмотренном рецептурой, дозируются в реактор-смеситель, где при нагревании до 50-60°C перемешиваются рамной мешалкой.

При отсутствии NaKMЦ или крахмала необходимо вводить в виде 5-7%-ного водного раствора или предварительно растворить их в смесителе в растворе поверхностно-активного вещества.

Из реактора-смесителя пасту направляют на гомогенизацию или циркуляцию с помощью шестеренчатого насоса до получения однородной массы.

В сборнике готовой продукции пасту охлаждают путем циркуляции холодной воды в рубашке сборника до 40-42°C и вводят при перемешивании парфюмерную отдушку. После этого пасту направляют на расфасовку.

Для получения порошкообразных СМС на основе сесквикарбоната натрия к вышеуказанной технологической схеме (рис.) добавляется узел сушки и классификации, как представлено на рисунке.

По схеме далее полученный полупродуктообразной массы (с влажностью 18-35%) после реактора-смесителя (12') шнековым транспортером (13'а) подается в барабанную сушилку (14') (или в сушилку-кипящий слой или сушильную башню), после чего высушенный продукт поступает в классификатор (15'). Крупная фракция продукта измельчается в дробилке (16') и возвращается на классификацию, а товарная фракция идет в шнековый транспортер

(13'б), куда из сборников (17') через шнековый дозатор (18)' подаются отдушка и перкарбонат калия. Затем конвейером готовый продукт направляется в емкости для отгрузки потребителю.

Из реактора-смесителя пасту направляют на гомогенизацию или циркуляцию с помощью шестеренчатого насоса до получения однородной массы. В сборнике готовой продукции пасту охлаждают путем циркуляции холодной воды в рубашке сборника до 40-42°C и вводят при перемешивании парфюмерную отдушку. После этого пасту направляют на расфасовку.

Для получения порошкообразных СМС на основе сесквикарбоната натрия к вышеуказанной технологической схеме добавляется узел сушки и классификации, как представлено на рисунке.

По схеме далее полученный полупродукт однородной массы после реактора-смесителя (12) шнековым транспортером (13а) подается в барабанную сушилку (14) для сушки, после чего поступает в классификатор (15). Крупная фракция продукта измельчается в дробилке (16) и возвращается на классифика-

цию, а товарная фракция идет в шнековый транспортер (13б), куда из сборников (17) через шнековый дозатор (18) подаются отдушка и перкарбонат калия. Затем конвейером готовый продукт направляется в емкости для отгрузки потребителю.

Таким образом с помощью лабораторных опытов и опытно-промышленных испытаний на основе местных сырьевых материалов разработана технологическая схема процесса получения моющих средств бытового назначения. Составлен материальный баланс по производству одной тонны бытовых моющих средств на основе сесквикарбоната натрия. На производство порошкообразного моющего средства разработан стандарт предприятия агентством "Узстандарт". Данный стандарт позволяет контролировать состав и качество продукта.

Технико-экономические расчеты показывают, что с учетом затрат на производство и сырьевые материалы по предложенной технологии себестоимость 1 тонны пероксикарбоната и сесквикарбоната натрия и порошкообразного моющего средства бытового назначения в 1,5-2 раза дешевле чем импортные продукции.

Список литературы:

1. Николаев, П. В. Основы химии и технологии производства моющих средств: учеб. пособие / П. В. Николаев, Н. А. Козлов, С. Н. Петрова. - Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2007. - 116 с.
2. Ермолаева В.А. Химическая структура основных компонентов синтетических моющих средств//Журнал «Современные наукоемкие технологии». - 2007. - № 10 - С. 34-38
3. Патент РФ 2167193 Синтетическое моющее средство для стирки детского белья / Дубов А.А., Ефремова Е.В., Носова Н.А., Парчина В.А., Поврозник С.В., Фарберова А.Л. Опубликовано 20.05.2001. С.8
4. Эркаева Н.А., Эркаев А.У., Каипбергенов А., Якубов Р.Я., Тоиров З.К./ Разработка состава и технологии синтетических моющих средств технического назначения на основе сырья Узбекистана. // Химия и химическая технология. - Ташкент, 2012. - №2. - С. 5-11.
5. Эркаева Н.А., Шарипова Х.Т., Каипбергенов А.Т., Эркаев А.У., Кучаров Б.Х. Влияние состава моющих композиций на их функциональные показатели. // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2019. - №3. - С. 76-83.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОД ЗАПАДНОЙ ГЛУБОКОВОДНОЙ ЧАСТИ БОЛЬШОГО АРАЛЬСКОГО МОРЯ

Реймов Каржаубай Даулетбаевич

*PhD, доц. кафедры НГПИ,
Республика Узбекистан, г. Нукус*

Эркаев Ақтам Улашевич

*д-р техн. наук, проф., Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

Каипбергенов Атабек Тулепбергенович

*зав. кафедрой НГПИ,
Республика Узбекистан, г. Нукус
E-mail: atabek2004@mail.ru*

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF BRINE OF THE WESTERN DEEP-SEA PART OF THE GREAT ARAL SEA

Karjawbay Reimov

*PhD, Associate Professor of the Department of Ajiniyaz institute,
Republic of Uzbekistan, Nukus*

Aktam Erkaev

*Doctor of Engineering Sciences, Professor, Tashkent Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Atabek Kaipbergenov

*Head of the Department Ajiniyaz institute,
Republic of Uzbekistan, Nukus*

АННОТАЦИЯ

Работа посвящена исследованию физико-химических свойств вод Арала и Амударьи. В течение 2008–2019 гг. состав воды сильно изменился, поэтому в этой статье были изучены плотность, показатели преломления, температура кристаллизации и полное исчезновение кристаллов в зависимости от температуры и солености в течение года. На основании проведенных исследований установлены плотность, показатели преломления, температура кристаллизации.

ABSTRACT

The work is devoted to the study of the physical and chemical properties of the waters of the Aral and Amu Darya. During 2008-2019, the composition of the brine changed greatly, therefore, in this article, the following were studied: density, refractive indices, crystallization temperature and complete disappearance of crystals depending on temperature and salinity throughout the year. Based on the studies carried out, the density, refractive indices, and crystallization temperatures were established.

Ключевые слова: плотность, показатели преломления, температура кристаллизации, исчезновение кристаллов, электропроводность, рапа, Аральское море, Амударья.

Keywords: density, refractive indices, crystallization temperature, disappearance of crystals, electrical conductivity, brine, Aral Sea, Amu Darya.

До середины прошлого века Арал был четвертым по размеру внутренним водоемом планеты, уступая лишь Каспийскому морю, озеру Верхнему (крупнейшему из Великих озер Северной Америки) и озеру Виктория в Африке. Море, вмещавшее тогда свыше тысячи кубических километров воды, было солоноватым: соленость его была около 10 промилле, т.е.

более чем втрое ниже, чем средняя соленость вод Мирового океана. Экосистема Арала включала сотни видов морской фауны и флоры. Присутствие крупного водоема оказывало смягчающее влияние на климат, что превращало Приаралье в своего рода оазис

среди пустыни. Но в начале 1960-х море начало стремительно отступать [6; 2, с. 382; 1, с. 4–24; 5, с. 69–73].

ООН признала, что исчезновение Аральского моря – одна из крупнейших экологических катастроф последнего времени. Главы государств Центральной Азии в 1993 г. создали Международный Фонд спасения Арала (МФСА) [5, с. 69–73]. Несмотря на самоотверженные усилия целого ряда ученых и научных коллективов и неослабевающий интерес к этой проблеме во всем мире, поток научной информации об Арале, некогда прекрасно обеспеченный данными наблюдений, в целом значительно снизился за последние двадцать лет. А ведь именно в этот период море претерпело наиболее радикальные изменения. Виной тому физическая труднодоступность моря в его нынешних границах, далеко ушедших от населенных пунктов и дорог. Начиная с 2002 г. институтом океанологии имени П.П. Ширшова РАН в сотрудничестве с Гидрометцентром РФ, рядом научных организаций Узбекистана и Казахстана, а с 2012 г. Ташкентским химико-технологическим институтом в сотрудничестве с Каракалпакским отделением АН РУз, Государственным университетом и педагогическим институтом им. Ажиянйза, институтом геологии и геофизики АН РУз и рядом научных организаций республики регулярно проводятся комплексные исследования Арала.

Физико-химические свойства вод водоемов имеют большое значение для их характеристики, особенно в зависимости от температуры и состава вод.

К сожалению, в течение 2008–2019 гг. состав воды сильно изменился, поэтому в этой статье мы изучили плотность, показатели преломления, температуру кристаллизации и полное исчезновение кристаллов в зависимости от температуры и солености в течение года.

Плотность. Особый интерес с точки зрения гидродинамики моря представляет графический анализ, связывающий плотность воды с температурой и соленостью. Вычисление плотности воды по солености и температуре по «океанским» формулам для вод западной глубоководной части Большого Аральского моря невозможно вследствие его существенного отличия от состава вод Мирового океана. Это было так и до начала катастрофического высыхания Арала.

Тогда для приближенного вычисления плотности использовали ее выражения через хлорность, предложенные Л.К. Блиновым (1956) [3, с. 152]. Когда соленость была около 10 г/кг, ионно-солевой состав вод практически не изменялся. Поэтому к настоящему времени соотношение Блинова полностью утратило актуальность. А сейчас восточная часть практически полностью высохла (2009–2017 гг.), а соленость рапы западной части колеблется в пределах 120–155 г/л, а изменения ионно-солевого состава рапы получили непрерывный характер.

Таким образом, параметризация плотности рапы западной части Большого Аральского моря до последнего времени отсутствует. Между тем иметь такую параметризацию крайне желательно для решения ряда вопросов, связанных с оценкой и прогнозом состояния моря, в частности, задач гидродинамического численного моделирования западной глубоководной части Большого Аральского моря (ЗГВЧБАМ).

В результате удалось получить новое приближенное уравнение состояния для Аральского моря, соответствующее 2007 г. [4, с. 229].

Проба воды Аральского моря, использованная для построения уравнения состояния, была отобрана 15 ноября 2007 г. в экспедиции ИО РАН «Аральское море-8» с глубины 39 м в точке с координатами 45°04.88' с.ш., 58°23.27' в.д. Температура воды в точке отбора составляла 11,0 °С. Проба была отобрана батометром Молчанова и помещена в пластиковый контейнер объемом 0,5 л. Пробы рапы ЗГВЧБАМ были отобраны в течение 2012–2019 гг. По результатам экспедиции Ташкентский химико-технологический институт температуру и соленость воды, глубину, координаты точки отбора пробы дал в таблице.

Определение общей минерализации и ионно-солевого состава пробы было выполнено в ИО РАН и Институте геологии и геофизики АН Узбекистана (г. Ташкент). При этом использованы стандартные методы анализа, соответствующие ГОСТам 52407–2005, 52181–2003, 18164–72.

Авторами были использованы высокочувствительные приборы (денсиметр ДМА500 фирмы Anton-Paar). Использовали исходную пробу воды Аральского моря, соленость которой составляла 117 г/л (127 г/кг), которую разводили дистиллятом до наименьшей солености 86,4 г/кг.

Таблица 1.

Физико-химические свойства рапы ЗГВЧБАМ

№	Образец раствора		Плотность ($\rho = (\rho - 1000)$, кг/м ³) при температуре							Электропроводность °C			Соленость г/л		Показатель преломления n_{20}°
	Вода Арала	Вода Амударьи	-5	0	5	10	20	30	40	10	20	30	По солемер Atago S-28E	По титру	
1	+	-	123	121	119	117	114	112	110	36,91	45,86	54,36	152	147	136,2
2	+	-	117	115	114	112	109	104	101	30,33	41,04	50,61	151	124	136,1
3	+	-	111	108	101	97	94	92	88	31,97	42,46	51,24	134	118	135,1
4	+	-	117	115	114	112	109	104	100	31,33	41,54	53,32	140	135	135,8
5	+	-	118	115	112	110	108	105	101	33,47	42,44	51,29	141	140	135,7
6	+	-	112	110	106	104	102	98	95	31,89	41,16	53,44	139	130	135,4
7	+	-	121	118	115	110	108	105	101	31,10	42,30	50,31	143	132	136,0
8	+	-	123	120	116	114	111	108	105	31,12	39,79	51,19	151	133	136,2
9	+	-	122	120	117	114	109	105	100	33,14	43,66	54,91	152	146	136,2
10	-	+	-	6	4	2	0	-3	-6	9,74	12,23	16,46	8,5	8	133,1
11	20	80	-	38	35	26	22	20	18	15,79	20,74	26,31	35	34,8	134,1
12	40	60	52	50	47	46	44	41	38	19,64	24,49	30,56	55	53,6	134,4
13	50	50	67	64	60	56	54	51	47	21,25	29,15	37,32	79	77,5	134,8
14	80	20	98	93	90	91	89	86	83	28,84	38,88	48,59	123	119	135,1

Мы использовали в качестве исходной рапы ЗГВЧБАМ, соленость которой составляла 152 г/л, разводилась водой Амударьи до наименьшей солености 35 г/л. Полученный массив данных по плотности затем аппроксимировался квадратичной формой по температуре и солености, коэффициенты в которой подбирались минимизацией среднеквадратичного отклонения измеренных значений плотности от рассчитанных.

В результате этих измерений удалось построить эмпирическое уравнение состояния для рапы ЗГВЧБАМ в следующем виде:

$$a) \rho = A t^b S^c = 0,3122 t^{0,606} S^{1,1394},$$

$$b) \rho = A t^b S^c = 0,2921 t^{0,606} S^{1,1710},$$

где ρ – плотность в кг/м³ (в смысле, принятом в океанологии, образец приводится к атмосферному давлению при постоянной температуре, из полной плотности вычитаются 1000 кг/м³);

t – температура, °C;

S – соленость, г/л;

A, B, C – коэффициенты.

Соленость образцов определялась двумя методами: солемером и по титру, который отличается на 10–20 г/л. Поэтому получено два эмпирических уравнения (а – по солемеру, в – по титру) состояния для рапы ЗГВЧБАМ. Среднеквадратичная ошибка предложенных уравнений в рассмотренных диапазонах температур и солености составляет 7,5 и 9,1 кг/м³. Достижение более высокой точности представляется проблематичным вследствие неопределенностей методических, связанных с точностью аналитического определения солености, и принципиальных, связанных с некоторой фоновой изменчивостью ионно-солевого состава в отбираемых пробах.

Рисунок 1. Зависимость температуры замерзания рапы западной глубоководной части большого Аральского моря от солености.

Образцы получены в течение 2019 г.

Точность уравнений недостаточна с точки зрения традиционной океанологии, однако для рапы ЗГВЧБАМ, где характерные масштабы изменчивости плотности составляют единицы и десятки кг/м³, она во многих случаях может считаться приемлемой. Следует иметь в виду, однако, что новое уравнение получено для ионно-солевого состава, имевшего место в придонном слое западной впадины моря в ноябре 2007 г. Процессы химической метаморфизации рапы ЗГВЧБАМ с тех пор продолжаются и даже усиливаются. Кроме того, известно, что солевой состав вод различен в разных частях моря.

Список литературы:

1. Аладин Н.В., Котов С.В. Естественное состояние экосистемы Аральского моря и ее изменение при антропогенном воздействии // Тр. Зоол. ин-та АН. – 1989. – Т. 199. – С. 4–24.
2. Андреев С.И., Андреев Н.И. Эволюционные преобразования двустворчатых моллюсков Аральского моря в условиях экологического кризиса. – Омск : Изд-во ОмГПУ, 2003. – 382 с.
3. Блинов Л.К. Гидрохимия Аральского моря. – Л. : Гидрометеиздат, 1956. – 152 с.
4. Большое Аральское море в начале XXI века: физика, биология, химия / П.О. Завьялов, Е.Г. Арашкевич, И. Бастида [и др.] ; Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН. – М. : Наука, 2012. – 229 с.
5. Золотокрылин А.Н., Токаренко А.А. О вариациях климата в Приаралье за последние 40 лет // Изв. АН. – 1991. – № 4. – С. 69–73.
6. Постановление Президента Республики Узбекистан от 27 августа 2017 г. № ПП-3236 «О программе развития химической промышленности на 2017–2021 годы».

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ОЧИЩЕННОГО БИКАРБОНАТА НАТРИЯ ИЗ МАТОЧНОГО РАСТВОРА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СЕСКВИКАРБОНАТА НАТРИЯ

Эркаева Назокат Актамовна

*ст. преп. Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

Бегдуллаев Ахмет Кобейсинович

*ООО «Кунградский содовый завод»,
Республика Узбекистан, г. Кунград, поселок Елабад*

Каипбергенов Атабек Тулепбергенович

*заведующий кафедрой НГПИ,
Республика Узбекистан, г. Нукус
E-mail: atabek2004@mail.ru*

Эркаев Актам Улашевич

*д-р техн. наук, профессор Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

Тоиров Закир Каландарович

*канд. техн. наук, доцент Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

RESEARCH OF THE PROCESS OF OBTAINING PURIFIED SODIUM BICARBONATE FROM UTERINE SOLUTION FORMED BY OBTAINING SODIUM SESQUICARBONATE

Nazokat Ak. Erkaeva

*Senior Lecturer, Tashkent Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Akhmet K. Begdullaev

*LLC "Kungrad Soda Plant",
Republic of Uzbekistan, Kungrad*

Atabek T. Kaipbergenov

*Head of the Department, NGPI,
Republic of Uzbekistan, Nukus*

Aktam Ul. Erkaev

*Doctor of Engineering Sciences, Professor, Tashkent Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Zakir K. Toirov

*Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor, Tashkent Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Исследовано влияние технологических параметров на процесс получения очищенного бикарбоната натрия и фильтратов, образующихся при фильтрации суспензии сесквикарбоната натрия.

Установлено что для получения чистого бикарбоната натрия процесс проводится при температуре 100°C, концентрация содового раствора - 19-20%, добавка сырого бикарбоната натрия - 10%.

Разработан способ получения сесквикарбоната натрия и бикарбоната натрия, который включает стадии приготовления насыщенного раствора карбоната натрия в маточном растворе, смешивание раствора с гидрокарбонатом натрия и далее после отделения сесквикарбоната натрия маточный раствор карбонизируется с получением бикарбоната натрия.

ABSTRACT

The influence of technological parameters on the process of obtaining purified sodium bicarbonate and filtrates formed during filtration of a suspension of sodium sesquicarbonate has been investigated.

It was found that to obtain pure sodium bicarbonate, the process is carried out at a temperature of 100°C, the concentration of the soda solution is 19-20%, the addition of crude sodium bicarbonate is 10%.

A method for obtaining sodium sesquicarbonate and sodium bicarbonate has been developed, which includes the stages of preparing a saturated solution of sodium carbonate in a mother liquor, mixing the solution with sodium bicarbonate and then, after separating sodium sesquicarbonate, the mother liquor is carbonized to obtain sodium bicarbonate.

Ключевые слова: сесквикарбонат натрия, карбонат натрия, кристаллизация, материальный баланс.

Keywords: sodium sesquicarbonate, sodium carbonate, crystallization, material balance.

Ранее нами было исследовано получение сесквикарбоната натрия жидкостными и газожидкостным способом [1, с.312; 2, с.1273; 3, с.1170; 4, с.13-16; 5, с.6-9; 6]. Целью данной работы является исследование влияния технологических параметров на процесс получения бикарбоната натрия из маточного раствора.

Для теоретического анализа процесса карбонизации маточных содовых растворов использовали участки диаграммы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ системы $\text{Na}_2\text{O-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при температурах 25 и 100°C (рисунок 1 и таблица 1).

Рисунок 1. Теоретический анализ системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C.

Рисунок 2. Теоретический анализ системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 100°C.

На основе анализа литературных данных и полученных нами экспериментальных результатов построена изотермическая диаграмма растворимости вышеуказанных компонентов. Из приведенных данных видно, что в изученной системе имеется область кристаллизации бикарбоната натрия, а в качестве новой фазы образуется десяти- или одноводный карбонат натрия и двуводная двойная соль - сесквикарбонат натрия.

Из диаграммы растворимости системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при температурах 25 и 100°C следует, что, с повышением температуры расширяется поле кристаллизации бикарбоната натрия и двойной соли - сесквикарбоната натрия. Это указывает на меньшую растворимость вышеуказанных компонентов, чем карбоната натрия.

Характеристики двойных и тройных точек системы представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Двойные и тройные узловые точки системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при температур 100°C

Состав жидкой фазы, %			Твердая фаза
Na_2CO_3	NaHCO_3	H_2O	
22,63	0	77,37	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
22,25	1,14	76,61	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
17,82	4,24	77,94	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3$
0	9,2	90,8	NaHCO_3

Рассмотрим процесс получения сесквикарбоната /или очищенного бикарбоната натрия: при 5%-ной добавке сырого бикарбоната натрия к содовому раствору. При нагревании до 100°C образуются ненасыщенные растворы. Для образования суспензии, находящейся в области кристаллизации бикарбоната натрия, необходимо продолжить процесс со степенью карбонизации более 24,53; 19,67 и 17,05%, соответственно, при применении 18, 20 и 24%-ного раствора кальцинированной соды. Это связано с высаливающим действием карбоната натрия и растворимостью бикарбоната натрия. Однако дальнейшее повышение концентрации содового раствора влияет иначе. Для насыщения системы только бикарбонатом натрия необходимо карбонизировать низкоконцентрированный содовый раствор. Например, при применении 26%-ного содового раствора необходимо поднять степень карбонизации до 24,83%, а при 30%-ном содовом растворе - до 34,62%. Это связано с тем, что при карбонизации сначала образуется трона, а далее смесь троны и бикарбоната натрия и, наконец, только бикарбонат натрия.

Необходимо отметить, что в этих условиях в системе имеется твердый бикарбонат натрия со значением Т:Ж 0,045 и 0,142 при применении содового раствора с концентрацией 26 и 30%, соответственно, дальнейшее повышение степени карбонизации приводит к повышению Т:Ж. Однако использование содового раствора с концентрацией более 24% нежелательно, поскольку при кристаллизации бикарбоната натрия в его кристаллической решетке сокристаллизуется карбонат натрия, который не вымывается при его промывке. При увеличении добавки сырого бикарбоната до 10%, вышеуказанное явление наблюдается даже при применении 20%-ного содового раствора, так как, фигуративная точка системы при 100°C находится на кривой линии насыщения троны. При применении содового раствора с концентрацией более 20% фигуративная точка системы находится в области кристаллизации троны.

Из этой системы бикарбонат натрия можно получить шестью методами:

1. Прямая карбонизация исходной суспензии при 100°C до образования бикарбонатной суспензии.
2. Отделение твердой фазы (троны) из исходной суспензии при 100°C и карбонизация маточного раствора до образования бикарбонатной суспензии.
3. Охлаждение исходной суспензии без отделения твердой фазы до 25°C и карбонизация.
4. Охлаждение до 25°C маточного раствора, полученного при фильтрации исходной суспензии при 100°C , и карбонизация.
5. Охлаждение исходной суспензии до 25°C отделение твердой фазы, карбонизация фильтрата.
6. Охлаждение маточного раствора до 25°C , отделение твердой фазы и карбонизация фильтрата.

Применение методов 1, 3, 5 получения бикарбоната натрия нежелательно, поскольку все нерастворимые примеси, имеющиеся в исходном сырье, полностью переходят в бикарбонат натрия.

Выбираем оптимальный вариант из методов 2, 4 и 6.

Из таблицы 2 видно, что при добавке 5%-ного сырого бикарбоната при 80°C образуется ненасыщенный раствор и при фильтрации отделяются только нерастворимые части. С увеличением концентрации содового раствора от 18 до 26% при 40%-ной карбонизации долевой выход бикарбоната натрия из 100 г карбонизированной суспензии увеличивается от 0,04 (4,0%) до 0,123 (12,3%). В этих условиях по четвертому методу выход бикарбоната натрия увеличивается от 0,110 (11,0%) до 0,217 (21,7%). Однако содержание карбоната натрия в полученном продукте (БКН) больше, чем во втором варианте. Это связано с тем, что при 35°C образуется меньше бикарбонатных кристаллов и влажность бикарбоната больше чем 17-20%, и также соотношение $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{:NaHCO}_3$ в жидкой фазе увеличивается от 1,851 до 2,583.

Таблица 2.

Сравнение методов получения бикарбоната натрия из содовых растворов различной концентрации при добавке 5% сырого бикарбоната натрия

Метод	Состав и количество твердой фазы, до карбонизации, % -ная доля, от единицы	Степень карбонизации, %	Состав и количество твердой фазы, после карбонизации, % -ная доля, от единицы	Примечание
Концентрация содового раствора-18%				
2	-	25,49 40,3	- 0,040	- БКН
4	-	9,8 40,3	0,036 0,110	БКН БКН
6	0,035 Трона	2,9 40,3	0,012 0,105	БКН БКН
Концентрация содового раствора-22%				
2	-	14,52 40,30	- 0,079	- БКН
4	-	33,33 40,30	0,127 0,145	БКН БКН
6	0,066 Трона	21,05 40,30	0,017 0,104	БКН БКН
Концентрация содового раствора-26%				
2	-	34,62 40,3	0,103 0,123	БКН БКН
4	-	50,65	0,217	БКН
6	0,208 Трона	38,03 40,3	0,127 0,129	БКН БКН

Таблица 3.

Сравнение методов получения бикарбоната натрия из содовых растворов различной концентрации при добавке 10% сырого бикарбоната натрия

Метод	Состав и количество твердой фазы до карбонизации.	Степень карбонизации, %	Состав и количество твердой фазы после карбонизации	Примечание
Концентрация содового раствора 18%				
2	-	1,96 40,3	- 0,099	- БКН
4	-	11,76 40,3	0,091 0,159	БКН БКН
6	0,092 Трона+БКН	0,0 40,3	- 0,098	- БКН
Концентрация содового раствора-20%				
2	-	3,57 40,3	- 0,118	- БКН
4	-	28,07 40,3	0,139 0,176	БКН БКН
	0,137 Трона + БКН	0,0 40,3	- 0,098	- БКН
Концентрация содового раствора-22%				
2	0,030 Трона	4,38 40,3	- 0,110	- БКН
4	-	28,07 40,3	0,139 0,170	БКН БКН

6	0,159 Трона + БКН	0,0 40,3	0,098	БКН
Концентрация содового раствора-24%				
2	0,060 Трона	16,67 40,30	0,045 0,111	БКН БКН
4	-	37,5 40,3	0,163 0,176	БКН БКН
6	0,118Трона	14,3 40,3	0,042 0,122	БКН БКН
Концентрация содового раствора- 26%				
2	0,089 Трона	23,88 40,3	0,045 0,110	БКН БКН
4	-	40,3	0,176	БКН
6	0,118 Трона	16,07 40,3	0,042 0,098	БКН БКН
Концентрация содового раствора- 30%				
2	0,132	33,33 40,3	0,090 0,116	БКН БКН
Концентрация содового раствора- 33,44%				
2	0,167	44,7	0,147	БКН

Сравнение методов получения бикарбоната натрия из содовых растворов с различной концентрацией при добавке 10% сырого бикарбоната натрия показывает, что по шестому методу наблюдается такая же тенденция, как и в четвертом методе, но количество твердой фазы было меньше, так как перед карбонизацией маточного раствора отделяется твердая фаза – трона, количество которой увеличивается от 0,035 (3,5%) до 0,08 (8,0%).

Из таблицы 3 видно, что добавка 10% сырого бикарбоната натрия и применение 18-20%-ного содового раствора при 100°C образуется ненасыщенный раствор, а с увеличением концентрации содового раствора от 22 до 26% он становится насыщенным относительно троны, содержание которой увеличивается от 0,030 (3,0%) до 0,089 г (8,9%).

После фильтрации этой суспензии при применении содового раствора концентрацией 18-20% отделяется нерастворимый остаток, содержащийся в исходном сырье, а также осадок троны при применении содового раствора с концентрацией 20-26%. По второму методу выделенный фильтрат при этой же температуре (100°C), карбонизируется до степени 40,3%.

Как показывают данные (таблица 3), в осадок выпадает бикарбонат натрия и с увеличением концентрации содового раствора до 18-20% увеличивается количество осадка от 0,099 (9,9%) до 0,118 (11,8%). Дальнейшее повышение концентрации содового раствора до 22% приводит к уменьшению осадка до 0,110.

Повышение концентрации раствора свыше 22% не влияет на выход бикарбоната натрия (БКН), который остается постоянным. По четвертому методу после карбонизации количество твердой фазы изменяется как во втором методе, т.е. в 1,3-1,5 раза больше.

Однако содержание карбоната натрия больше, чем количество БКН в продукте по второму методу.

По шестому методу с повышением концентрации содового раствора от 18 до 22% количество выделенной твердой фазы после охлаждения первого фильтра увеличивается от 0,092 (9,2%) до 0,159 (15,9%), а увеличение концентрации до 24% приводит к уменьшению твердой фазы до 0,118 (11,8%), и дальнейшее повышение концентрации свыше 24% не влияет на показатель последнего. Необходимо отметить, что при охлаждении в интервале концентрации 18-22% в твердую фазу выпадает смесь троны и БКН, а при концентрации более >22% выпадает только трона. На выход бикарбоната натрия при 40%-ной карбонизации маточного раствора изменение концентрации в интервалах 18-22 и более >24% практически не влияет и составляет 0,098 (9,8%), а при 24% она достигает 0,122 (12,2%).

Таким образом, для получения чистого бикарбоната натрия выбираем второй метод с параметрами: температура - 100°C, концентрация содового раствора - 19-20%, добавка сырого бикарбоната натрия - 10%. Для получения одновременно троны и бикарбоната натрия выбираем также второй метод с другими технологическими показателями: температура-100°C; концентрация содового раствора - 22-24%; добавка сырого бикарбоната натрия - 10%.

Необходимо отметить, что с повышением концентрации содового раствора более 24% процесс можно проводить только для получения троны. При карбонизации оставшегося фильтрата бикарбонат натрия образуется не сразу, то есть сначала образуются трона, смесь троны с бикарбонатом натрия и бикарбонат натрия. Ввиду этого в продуктах бикарбонат натрия имеются сокристаллизованные кристаллы троны и карбоната натрия.

Список литературы:

1. Зайцев И.Д., Стоев Н.Д. Производство соды. – М.: Химия, 1986. -312 с.
2. Здановский А.Б. и др. Справочник по растворимости много-компонентных водно-солевых систем. Том 2 . Четырехкомпонентные и более сложные системы. -Ленинград. - 1954. - 1273 с.
3. Коган В.Б., Огородников С.К., Кафаров В.В. Справочник по растворимости. Том 3. Книга вторая. -Ленинград. - 1969. - 1170 с.
4. Эркаев А.У., Каипбергенов А.Т., Кучаров Б.Х., Тоиров З.К. Теоретический анализ получения сесквикарбоната натрия исследованием четырехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$. // Узбекский химический журнал. Ташкент. - 2015 г. №5. - С.13-16.
5. Эркаев А.У., Каипбергенов А.Т., Кучаров Б.Х., Тоиров З.К. Исследование процесса получения сесквикарбоната натрия жидкофазным способом // Журнал «Химия и химическая технология». (Ташкент). - 2015.- С.6-9.
6. Эркаев А.У., Каипбергенов А.Т., Кучаров Б.Х., Тоиров З.К. Исследование процесса получения сесквикарбоната натрия путем карбонизации содового раствора углекислым газом // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. - 2015. № 9-10 (17) <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/2617>.

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КООРДИНАЦИОННОГО
СОЕДИНЕНИЯ СОЛЕЙ КОБАЛЬТА (II) С САЛИЦИЛАМИДОМ****Матмуродова Феруза Курбонбоевна***базовый докторант, Хорезмская академия Маъмуна,
Узбекистан, г. Хива**E-mail: matmuradovaf@mail.ru***Матякубова Мавлюда Худайбергановна***преподаватель, Ургенчский государственный университет,
Узбекистан, г. Ургенч**E-mail: matyakubovamavluda@mail.ru***Фазилова Мукаддас Халиллаевна***мл. науч. сотр., Хорезмская академия Маъмуна,
Узбекистан, г. Хива**E-mail: mfazilova@mail.ru***Хасанов Шодлик Бекпулатович***канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Хорезмская академия Маъмуна,
Узбекистан, г. Хива**E-mail: shadlik@mail.ru***QUANTUM-CHEMICAL SUBSTANTIATION OF THE STRUCTURE
OF THE COORDINATION COMPOUND OF COBALT (II) SALTS WITH SALICYLAMIDE****Feruza K. Matmurodova***postgraduate student, Khorezm Academy of Mamun,
Uzbekistan, Khiva***Mavlyuda Kh. Matyakubova***Lecturer, Urgench State University,
Uzbekistan, Urgench***Mukaddas Fazilova***Junior Researcher, Khorezm Academy of Mamun,
Uzbekistan, Khiva***Shodlik B. Khasanov***PhD, Senior Researcher, Khorezm Academy of Mamun,
Uzbekistan, Khiva***АННОТАЦИЯ**

В статье приводится квантовохимический расчет молекулы салициламида, определение зарядов на атомах и установление центров координации с солями кобальта (II). Рассмотрены координация салициламида через атомы кислорода карбоксильной группы и азота амидной группы, а также координация через атом кислорода карбоксильной и гидроксильной группы. На основании минимума теплоты образования установлено наиболее оптимальное строение комплекса салициламида с солями кобальта (II).

ABSTRACT

The article presents a quantum chemical calculation of the salicylamide molecule, the determination of charges on atoms and the establishment of coordination centers with cobalt (II) salts. The coordination of salicylamide through the oxygen atoms of the carboxyl group and nitrogen of the amide group, as well as the coordination through the oxygen atom of the carboxyl and hydroxyl groups are considered. Based on the minimum heat of formation, the most optimal structure of the complex of salicylamide with cobalt (II) salts was established.

Ключевые слова: координация, дентатность, амбидентность, квантовохимический расчет, теплота образования.

Keywords: coordination, dentate, ambidentate, quantum chemical calculation, heat of formation.

Кобальт (Co) – микроэлемент, известный главным образом тем, что присутствие его в живом организме необходимо для синтеза витамина B₁₂ (это сложное органическое соединение играет важнейшую роль в процессах кроветворения). В растениях кобальт необходим для фиксации молекулярного азота, он способствует образованию бактерий в клубеньках и листьях бобовых культур. Кобальт накапливается в пыльце и ускоряет ее прорастание, участвует в ауксиновом обмене, т.е. стимулирует процессы роста растений (в т.ч. способствует растяжению клеточных оболочек). Этот металл участвует в клеточной репродукции листьев (увеличение толщины и объема мезофилла, размеров и количества клеток столбчатой и губчатой паренхимы листа). Кроме того, кобальт повышает общее содержание воды в растениях, чем способствует увеличению засухоустойчивости культур.

Установлено влияние кобальта на формирование и функционирование фотосинтетического аппарата растений путем концентрации хлоропластов и пигментов в листьях [1].

Салициловая кислота (от лат. salix «ива», из коры которой она была впервые выделена) — 2-гидроксibenзойная или фенольная кислота, C₆H₄(OH)COOH; представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворима в этаноле, диэтиловом эфире и других полярных органических растворителях, плохо растворима в воде. Выделена из ивовой коры итальянским химиком Рафаэлем Пириа и затем синтезирована им же. Это эндогенное соедине-

ние фенольной природы привлекает огромное внимание исследователей в связи с его способностью индуцировать системную приобретенную устойчивость растений к разнообразным по природе возбудителям болезней. К настоящему времени получены многочисленные результаты, убедительно свидетельствующие в пользу вовлечения салициловой кислоты в индукцию и развитие системной приобретенной устойчивости [2].

Такими же свойствами обладает и салициламид (C₆H₄(OH)CONH₂). Но проведенные нами исследования [3] по изучению биологической активности солей янтарной, стеариновой, пальмитиновой, олеиновой и др. кислот с биогенными металлами показали повышение биологической активности данных соединений по сравнению с исходными кислотами в 100-300 раз.

Исходя из вышесказанного нами предпринята попытка определения центров координации салициламида и прогнозирование строения координационного соединения кобальта (II) с салициламидом.

Как показали проведенные расчеты наибольшее скопление частично отрицательного заряда наблюдается у атомов кислорода карбоксильной и гидроксильной групп (-0,420 и -0,257, соответственно) (рис.1). Из этого можно предположить, что координация салициламида с кобальтом будет идти по атомам кислорода в карбоксильной и гидроксильной группам, но в то же время наличие атома электроотрицательного азота дает повод говорить о координации через атом азота амидной группы.

Рисунок 1. Распределение зарядов на атомах в молекуле салициламида

При этом заряд азота примерно равен нулю (0,023), что дает ему возможность участвовать в процессе координации.

Исходя из этого нами проведен квантовохимический расчет двух возможных координационных соединений солей кобальта (II) с салициламидом. При

этом рассмотрены структуры с координацией через атом азота амидной и кислорода карбоксильной групп, а также координация через атомы кислорода карбоксильной и гидроксильной групп (рис.2).

**Рисунок 2. Координация салициламида с кобальтом (II):
 а) через атом азота и кислорода; б) через атомы кислорода**

Как показывают результаты квантовохимического расчета, в обоих случаях происходит уменьшение отрицательного заряда в электронодонорах и

приобретение атомом металла частично отрицательного заряда, примерно одинаковой величины, -0,115 и -0,128 соответственно (рис.3.).

Рисунок 3. Распределение зарядов на атомах комплекса салициламида с кобальтом (II):
 а) через атом азота и кислорода; б) через атомы кислорода

Расчет теплоты образования данных соединений показывает, что теплота образования соединения с

координацией через атом азота амидной и кислорода карбоксильной группы меньше (табл.1).

Таблица 1.

Энергетические параметры возможных структур координационного соединения салициламида с солями кобальта (II)

Параметр	CoOO	CoON
Общая энергия, ккал/моль	-95217.8943090	-96036.0615223
Общая энергия, а.е.	-151.739354516	-153.043186802
Энергия связи, ккал/моль	-3797.4487410	-4012.6630483
Энергия изолированных атомов, ккал/моль	-91420.4455680	-92023.3984740
Энергия электронов, ккал/моль	-634149.5309537	-591836.6223063
Энергия отталкивания, ккал/моль	538931.6366446	495800.5607840
Теплота образования, ккал/моль	-213.1287410	-324.1390483
Градиент, ккал/моль/ангс	0.0501605	0.0472806

Таким образом, вопреки скоплению частично отрицательного заряда на атомах кислорода карбоксильной и гидроксильной групп, исходя из

теплоты образования можно прогнозировать образование координационного соединения с центрами координации у атомов азота амидной и кислорода карбоксильной групп салициламида.

Список литературы:

1. ПОРТАЛ АГРОБИЗНЕСА [Электронный ресурс] – ссылка доступа <https://agrostory.com/info-centre/agronomists/mikroelementy-kobalt/>
2. Байбурина, Э. В. Влияние салициловой кислоты на растения (теоретические аспекты) / Э. В. Байбурина, А. И. Фазлутдинова // Молодой ученый. — 2015. — № 7 (87). — С. 233-235.
3. Абдуллаева Ф.А., Хасанов Ш.Б. Стимулятор роста хлопчатника на основе разнолигандных комплексов амидов/3-я Всероссийская Интернет конференция “Грани науки-2014”, Казань – с. 295-296

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 8-МЕРКАПТОХИНОЛИНА (ТИООКСИНА) И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Атоев Эхтиёр Худойрочи

доцент Бухарского инженерно-технологического института,

Узбекистан, г. Бухара

E-mail: b_sspo_devon@mail.ru

THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CHELATE COMPOUNDS OF 8-MERCAPTOQUINOLINE (THIOOXINE) AND ITS DERIVATIVES

Ekhtiyor Kh. Atoev

Associate Professor of the Bukhara Engineering Technological Institute,

Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

В статье обсуждаются внутрикомплексные соединения 8-меркаптохинолина и его производных как результат резонансного взаимодействия мезоионной формы (IV), т.е. ВКС металлов с неуккомплексованными d-электронными орбиталями и центральной (II) формы комплекса. Изучается ряд физико-химических свойств ВКС, в том числе и величина bathochromic сдвига максимумов поглощения, связанная со степенью мезоионного состояния. Изучено изменение мезоионного состояния молекулы реагента во ВКС, его пониженная устойчивость к действию водородных ионов ВКС некоторых переходных металлов, неуккомплексованных d-орбиталями до их укомплектования.

ABSTRACT

The article deals with intra-complex compounds of 8-mercaptoquinoline and its derivatives as a result of the resonant interaction of the mesoionic form (IV), i.e., the chelate compounds of metals with incomplete d-electron orbitals and the central (II) form of the complex. A number of physical and chemical properties of the chelate compounds are studied, including a value of the bathochromic shift of absorption maxima associated with the degree of mesoionic state. The change in the mesoionic state of the reagent molecule in the chelate compounds and its reduced resistance to the action of hydrogen ions in the chelate compounds of some transition metals that are not completed with d-orbitals before their completion have been studied.

Ключевые слова: 8-меркаптохинолин, тиольная форма, цвиттерионная форма, мезоионность, валентная связь, комплексообразование, рекстракция, константа устойчивости, ванадиловый комплекс, полиядерные внутрикомплексные соединения.

Keywords: 8-mercaptoquinoline; thiol form; zwitterionic form; mesoionicity; valence bond; complexation; reextraction; stability constant; vanadyl complex; poly-nuclear intra-complex compounds.

Введение.

Водный раствор натриевой соли 8-меркаптохинолина - наиболее удобная форма для практического применения 8-меркаптохинолина в качестве металлоиндикатора.

8-меркаптохинолин образует комплексные соединения с рядом металлов, вызывая их осаждение из раствора. С помощью этого реагента осуществляется качественное и количественное определение таких металлов, как вольфрам, железо, индий, кадмий, кальций, кобальт, медь, марганец, молибден, мышьяк, никель, ртуть, свинец, селен, хром, цинк и некоторых других. Комплексные соединения 8-меркап-

тохинолината натрия также используются для экстракционной очистки солей от примесей тяжелых металлов [1,3,4,6,7].

Экспериментальная часть.

Сравнительным изучением спектров поглощения и других физико-химических свойств 8-меркаптохинолина и его производных и их внутрикомплексных соединений (ВКС) показана общность в электронном строении тиольной формы реагентов (I) и ВКС переходных металлов (II) и с другой стороны - цвиттерионной формы реагентов (III) и ВКС металлов с неуккомплексованными d-электронными орбиталями (IV) (Рис. 1.).

Рисунок 1. Тиольные и цвиттерионные формы реагентов и внутри комплексных соединений с переходными металлами

ВКС строения IV были названы мезоионными. Степень мезоионности ВКС переходных металлов, по-видимому, пропорциональна электроакцепторности вакантных d-орбит центрального атома. Поэтому

реальное строение ВКС переходных металлов может быть представлено как результат резонансного взаимодействия мезоионной (IV) и центральной (II) форм комплекса (Рис. 2.).

Рисунок 2. Строение внутрикомплексных соединений переходных металлов

Этот переход дает возможность объяснить ряд физико-химических свойств ВКС 8-меркаптохинолина и его производных. Поскольку окраска этих ВКС обязана интралигандному электронному переходу, можно полагать, что величина bathochromного сдвига максимумов поглощения связана со степенью мезоионного состояния (т.е. связана с величиной вклада канонической формы IV) ВКС переходных металлов. Согласно резонансной схеме II-IV мезоионно-нейтральное состояние ВКС предполагает делокализацию валентной связи центрального атома

между атомами азота и серы молекулы реагента, в отличие от ВКС непереходных металлов с неравноценными связями металла с атомом азота и серы. При ступенчатой диссоциации ВКС переходных металлов сильный гипсохромный сдвиг максимумов поглощения в область спектра, где находятся максимумы поглощения ВКС непереходных металлов, можно объяснить исчезновением мезоионного состояния молекулы реагента в ВКС вследствие возникновения на центральном атоме положительного заряда.

Рисунок 3. Схема атаки иона водорода атома серы

Относительно пониженная, вопреки ожиданиям, устойчивость ВКС некоторых переходных металлов с неукмплектованными d-орбиталями по отношению к действию ионов водорода, объясняется тем, что последний атакует атом серы, имеющий в мезоионных ВКС избыточную электронную плотность. В результате такого взаимодействия при достаточной концентрации ионов водорода происходит образование валентной связи S-H и разрушение молекулы ВКС (Рис. 3.).

Однако, в ряду устойчивости ВКС, составленному на основе ширины интервалов резэкстракции из органической в водную фазу, ВКС переходных металлов сместились к началу ряда устойчивости:

Co>Re>W>Pd>Rh>Pt>(Ir, Ni)>(Hg, Mo, Ru, Os)>Fe>(Sb, Ga)>(In, Cu, V)>(Bi, Mn)>Zn>Pb>Tl по сравнению с их положением в ряду: Pd>Hg>Bi>Cu>In≈Sb>Mo>Fe>Ga>Zn>Ni>V>Pb≈Co>Mn>Tl, составленному на основе величин двухфазных констант устойчивости [2,5].

Причиной этого является образование ВКС переходных металлов мезоионных ассоциатов предполагаемого строения V. Поэтому при резэкстракции необходимо затратить дополнительную энергию для разрушения мезоионного ассоциата (Рис. 4.).

Рисунок 4. Внутрикомплексные соединения переходных металлов мезоионных ассоциатов

Представление о мезоионном строении позволяет объяснить изменение малиново-красной окраски никелевых и зеленой окраски ванадиловых комплексов на желтую, при действии органических аминов как результат заполнения электронного

уровня атома никеля d^8 до укомплектованного d^{10} и ванадия d^3 до полу-заполненного d^5 . Поэтому ВКС никеля и ванадия переходят из мезоионного состояния VIa в нейтральное VIб состояния (Рис. 5.).

Рисунок 5. Результат заполнения электронного уровня атома никеля d^8 до укомплектованного d^{10} и ванадия d^3 до полу-заполненного d^5 .

Выводы: Представления о мезоионном строении ВКС переходных металлов позволяют, в некоторых случаях, объяснить причину высокой электропроводности полиядерных ВКС в кристаллическом состоянии вследствие образования кристаллической решетки мезоионного полимера, а также большие различия интервалов экстракции и

устойчивости при резэкстракции и некоторые другие свойства.

Список литературы:

1. Банковский Ю. А. Химия внутрикомплексных соединений меркап-тохиолина и его производных. - Рига, 1978.
2. Яковлев П. Я., Разумова Г. П. В сб.: «Методы определения и анализа редких элементов». - М., 2001.
3. Бессонов А.А., Гельфонд Н.В. Термические свойства 8-оксихиолината и 8-меркаптохиолината диметилзолота(III). - М., 2008.
4. Ашакс Я.В., Беяков С.В., Зарума Д.Э., Печ Л.Я., Силинь Э.Я. Строение 8-меркаптохиолинатов мышьяка. Синтез и кристаллическая структура 4-метокси-8-меркаптохиолината мышьяка. - Рига, 2012.
5. Гальперн Е.Г., Лукьянец Е.А., Гальперн Н.Г. О влиянии азамещения на электронные спектры поглощения фталоцианинов. М., 2001, № 9.
6. Лукьянец Е.А., Михайленко С.А., Ковшев Е.И. Производные порфиразина, содержащие третично-алкильные группы. ЖОХ, 2010, т. 28, № 6.
7. Березин Б.Д., Ключев В.Н., Корженевский А.Б. Спектральные характеристики тетраазапорфиразина и его комплексных соединений. М., 1998.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНОГО – N,N'-ГЕКСАМЕТИЛЕН БИС-
[(ОРТО-КРЕЗОЛИЛО) -КАРБАМАТА] И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ****Махсумов Абдухамид Гафурович**

*д-р хим. наук, проф., Ташкентский химико-технологический институт,
кафедра Химическая технология переработки нефти и газа,
Узбекистан, г.Ташкент
E-mail: maxsumovag@bk.ru*

Абдукаримова Саида Абдужалиловна

*ст. преп. кафедры Проектирование и строительство объектов переработки нефти газа и промышленности
Ташкентского государственного технического университета им.И.Каримова,
Узбекистан, г.Ташкент*

Машаев Элдор Эргашвой угли

*ассистент кафедры Химической технологии переработки нефти и газа
Ташкентского химико-технологического института,
Узбекистан, г.Ташкент*

Азаматов Уткирбек Рашидович

*ассистент кафедры Химической технологии переработки нефти и газа
Ташкентского химико-технологического института,
Узбекистан, г.Ташкент*

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE DERIVATIVE – N,N'-HEXAMETHYLENE BIS -
[(ORTHO-CRESOLILO) - CARBAMATE] AND ITS APPLICATION****Abduhamid G. Makhsumov**

*doctor of Chemical Sciences, professor of the department of Chemical technology of oil and gas refining,
Tashkent chemical-technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent*

Saida Ab. Abdukarimova

*senior teacher of the department of Design and construction of oil, gas processing and industry facilities,
Tashkent State technical university named after I.Karimov,
Uzbekistan, Tashkent*

Eldor Ergashvoy ugli Mashayev

*assistant teacher of the department of Chemical technology of oil and gas refining,
Tashkent chemical-technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent*

Utkirbek R. Azamatov

*assistant teacher of the department of Chemical technology of oil and gas refining,
Tashkent chemical-technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В данной работе рассматриваются методы получения N,N'-гексаметилен бис-[(орто-крезолило) -карбамата] и их химические свойства, и на этой основе предлагаются их ростостимулирующая активность.

ABSTRACT

In this paper, methods of obtaining hexamethylene bis - [(ortho-cresolilo) -carbamate] and their chemical properties are considered, and on this basis, their growth-stimulating activity is proposed.

Ключевые слова: орто-крезол, гексаметилендиизоцианат диметилформамид, триэтиламин, биостимулятор, N,N'-гексаметилен- бис [(орто-крезолило) -карбамат].

Keywords: ortho-cresol, hexamethylenediisocyanate, dimethylformamide, trimethylamine, biostimulant, N,N'-hexamethylene bis [(ortho-cresolilo) carbamate].

Сегодня большинство производных препаратов карбаматов, поиск на их основе новых высокоэффективных малотоксичных биологически активных соединений постоянно продолжается, о чем можно судить по большому количеству публикаций в мировой научной и патентной литературе [1-4].

Поэтому развитие этой отрасли органической химии является высочайшей актуальной задачей, требующей новых разработок синтеза, технологии и научно обоснованных подходов.

Интенсивно развивающаяся в настоящее время химия производных карбаматных соединений привлекает внимание многих исследователей, как у нас в Узбекистане, так и за рубежом [5-12].

Сегодня в сельском хозяйстве производные карбаматов (уретанов) используются в качестве гербицида, пестицида, фунгицида, дефолианта и биоудобрений. В органическом синтезе на основе уретанов с другими реагентами получены труднодоступные гетероциклические соединения (барбиталы, фенобарбитал, мединал и др.). Этот список может быть продолжен, так широка область использования производных уретанов, бис-уретанов и полиуретанов [13-18].

Исходя из выше указанного мы начали поиск синтеза и технологий получения производных уретанов, которые являются малоизученными, новыми направлениями в мировом органическом синтезе и технологиях получения. Продолжая исследования по синтезу ранее неизвестных новых производных бис-уретана и изучению их химических свойств и активности, а также систематические исследования редких производных уретан, мы считали интересным разработать безотходные технологии синтеза и реакции гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) с HN< или H₂N-содержащими соединениями ароматического ряда.

Это связано с одной стороны с теми богатыми возможностями разнообразных химических превращений, которые представляют собой бис-карбаматные группировки в молекулах органических соединений, а с другой стороны, ценными для практического использования свойствами самых органических соединений бис-крезол карбаматных групп [33]. Имеются много примеров, когда введение бис-карбаматных крезольная группировок приводило к появлению гаммы различного ряда биологической, физиологической и фармакологической активности, а также

способности ингибировать коррозию металлов, образовывать олигомеры и многое другое [19-26].

Из литературных данных [27] известно, что существенное влияние на активность изоцианатной группы оказывает строение радикала R в группировке —N=C=O . При этом электроноакцепторные заместители увеличивают реакционную способность диизоцианатов в реакциях присоединения к нуклеофильному реагенту, электронодонорные — уменьшают. Ряд зарубежных авторов считают, что эта закономерность объясняется соответственно увеличением и уменьшением положительного заряда на углероде —N=C=O группировки. Так, например, С.Г. Энтелисом с сотрудниками [27] показано, что в случае замещения арилизоцианатов плотность заряда на углеродном атоме ($\text{C}^{\delta+}$) коррелирует с δ -константами заместителя. Увеличение доли положительного заряда δ^+ на этом углеродном атоме, при введении в ядро электроноакцепторных заместителей, согласуется с изменениями реакционной способности арилизоцианатов при изменении заместителя. Возрастание дефицита электронной плотности на углеродном

атоме группы $\text{—N}^{\oplus}=\text{C}=\text{O}$ приводит к увеличению константы скорости присоединения нуклео-

фильного реагента к диизоцианатам.

Однако в ряде работ для изоцианатной группы в статическом состоянии применяется и жесткая структура. На основании квантово-химических расчетов полагается, что зарядовая плотность на атомах —N=C=O группы не меняется при замене заместителя в молекуле R—N=C=O . Влияние же заместителей на реакционную способность изоцианатов объясняется либо изменением длины связей в изоцианатной группе, либо различной стабилизацией переходного состояния в реакциях нуклеофильного присоединения (A_{N}) к диизоцианатам. Химическое поведение диизоцианата наиболее полно согласуется с таким распределением электронной плотности в $\text{—N}^{\oplus}=\text{C}=\text{O}$ группе, которое описывается сопряжением следующих структур (I-III):

Азот и кислород в $-N=C=O$ группе несут, в основном, отрицательный заряд и обладают электронодонорными свойствами, поэтому эта группа подвержена как нуклеофильным, так и электрофильным атакам. В некоторых случаях диизоцианаты также могут играть роль электрофильных агентов. Наиболее типичны для них реакции нуклеофильного присоединения с участием кислород- и азотсодержащих веществ. $-\ddot{O}H$ группа, например, о-крезола, имея

свободную электронную пару, атакует электрофильный центр в молекуле ГМДИ с образованием промежуточного продукта (В), который перегруппировывается в бис-уретану. Поэтому на основании литературных данных вероятный механизм взаимодействия ароматических $\ddot{O}H$ —содержащих с гексан-1,6-диизоцианатом, по нашему мнению, можно представить следующей схемой:

где RN: -растворитель; ROH – ароматических гидроксил содержащих.

Для окончательного решения вопроса о механизме присоединения ароматических гидроксил содержащих к ГМДИ необходимо дополнительное изучение кинетики реакции [28].

С целью установления оптимальных условий синтеза производных бис-уретанов изучено влияние продолжительности реакции, температуры, природы растворителя на выход целевых продуктов.

Для изучения влияния природы растворителя помимо диметилформамида использовали ряд электронодонорных растворителей (ТГФ, пиридин, диоксан, ацетонитрил), поддерживающих ионизацию реагирующих компонентов, что, видимо, существенно интенсифицировало реакцию.

Так, с увеличением дипольных моментов, апротонных биполярных растворителей выход целевого

продукта менялся в следующем порядке: ДМФА (3,8) > Py (2,19) > ТГФ (1,7) > Диоксан (0). Согласно принципу растворения «подобное в подобном» взаимодействие ДМФА с гетероциклами протекает особенно региселективно, что, видимо, способствовало образованию прочных стабильных устойчивых комплексов между $-N=C=O$ и $H-O<$ группами гидроксидов ароматического ряда. Таким образом, установлено, что биполярные апротонные растворители с большими дипольными моментами и высокой диэлектрической проницаемостью способны образовывать прочные донорно-акцепторные комплексы, которые способствуют увеличению выхода целевых продуктов.

Установлено, что в процессе реакции специфической сольватации с карбонильным углеродом изоцианатной группы основность $H-O<$ группы усилива-

ется за счет донорно-акцепторного комплексообразования. Так, в ТГФ и диоксане реакция идет с более низким выходом целевого продукта A_N присоединения, чем в ДМФА. Сольватация же с ДМФА и пиридином идет легче, чем с ТГФ и диоксаном, поэтому выход увеличивается [28].

В связи с этим нами были представлены ранее проводимых исследования в области синтеза новых

производных N,N'-гексаметилен-бис [(орто-крезолило)-карбамата (уретана)] (1) и выполнено изучение их химических свойств, по реакционным центрам.

Так, взаимодействием орто-крезола с диизоцианатом были получены производные препарата (1) по следующей схеме реакции:

Таким образом, установлено, что оптимальными условиями реакции образования N,N'-гексаметилен-бис [(орто-крезолило)-карбамата] (1) являются: температура 27-40°C; растворитель— ДМФА, продолжительность реакции 3-3,5 часов.

В результате реакции образуется препарат (1) представляющий собой беловатой порошок. Трудно-

растворимый в воде и других неполярных легких доступных растворителях, что подтверждает наличие двух ($\begin{smallmatrix} \text{—N—C—O—} \\ | \quad || \\ \text{H} \quad \text{O} \end{smallmatrix}$) карбаматных, а также полиметиленовых (CH₂)₆ фрагментов углеводородов.

Физико-химические параметры препарат (1) приведены в табл.1.

Таблица 1.

Физико-химические параметры препарата (1)

Структурная формула	Выход, %	Т.пл., °C	R _f	Брутто формула	Элемент. анализ, %						M _м
					Вычис.			Найд.			
					C	H	N	C	H	N
97,6	127-128	0,77	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₄	68,75	7,29	7,29	68,62	7,17	7,19	384,47

Как видно из таблицы (1) выход препарат (1) довольно высок. Высокий выход полученного производного бис [(орто-крезолило)-карбамата], обусловлено, по-видимому, высокой плотностью и легкой подвижностью электронного облака сопряженной (—N=C=O) группы, что приводит к

увеличению положительного заряда на атоме углерода изоцианатной группы, облегчая атаку этого нуклеофильным агентом, а также отсутствием стерических препятствий.

Строение синтезированного соединения (1) установлено методами ИК-и ПМР спектроскопии и данными элементного анализа (табл.2).

Таблица 2.

ИК- и ПМР спектральные данные соединений (1)

Структурная формула	ИК-спектры, ν , см ⁻¹					ПМР-спектр, δ , м.д.		
	1596	770-735	1688	754-718	1436-1376	1,28-1,06	2,81	3,29

Для выявления реакционной способности по N-N реакционным центрам препарат (1), нами проведены реакции N,N' –динитрозозирования, диметаллирования, диалкилирования и дигалогенирования [29-38].

Экспериментальная часть.

Ход реакции и индивидуальность соединений контролируется методом ТСХ на окиси алюминия (II) степени активности с проявлением пятен парами йода. ИК-спектры записаны на спектрометре UR-20.

**Синтез N,N' – гексаметилен бис
[(орто-крезолило) - карбамата] (1)**

К 8,40 г (0,1 моль) орто-крезола добавляют, 10 мл триэтиламина, 35 мл ДМФА, при перемешивании добавляют по каплям при комнатной температуре 8,42 мл (0,05 моль) гексаметилендиизоцианата растворенного в 20 мл ДМФА. Реакционную смесь перемешивают в течение 3,0 часов при температуре 35-48⁰С по истечении время содержимое колбы переносят в стакан, добавляют воды. Выпавший осадок промывают ТСХ. После сушке получается снежнобелого цвета порошок, выход продукта(1) - 16,41 г (97,6% от теоретического); Т.пл.=127-129⁰С; R_f=0,77

Найдено, %	C-	H-	N-
	68,62	7,17	7,19
Вычислено	C-	H-	N-
для	68,75	7,29	7,29
$C_{22}H_{28}N_2O_4$ / %			

Ростостимулирующая активность препарата (1)

Для выявления ростостимулирующей активности соединений (1) испытания проведены в лаборатории института химии растительных веществ АН РУз в лабораторных условиях, биотестами служили семена овощных культур и хлопчатника. В опытах использовались огурцы сорта «Узбекистан-740», томаты сорта «Темп» и средневолокнистый хлопок сорта «С-6524». Препараты растворяли в ДМФА и применяли методом предпосевной замочки семян в течение 18-20 часов. Были использованы концентрации 0,1; 0,01; 0,001; 0,0001 и 0,00001%.

Повторность опытов 4^х кратная. Учеты проводили по измерению длины стебля и корня у 10-ти дневных проростков хлопчатника.

Результат опытов фиксируется через 3,5,7 и 10 дней после инокуляции (табл.3-5).

Таблица 3.

Влияние препаратов (1) на всхожесть семян и рост проростков хлопчатника сортов «С-6524»

Препарат	Концентрация, %	Всхожесть, %	Хлопчатник	
			Рост корня%	Рост стебля%
Контроль-Н ₂ О	б/о	80,0	100,0	100,0
0,1	87,6	115,6	112,4
	0,01	89,3	119,5	121,7
	0,001	88,5	143,6	133,4
	0,0001	86,7	136,3	115,6
	0,00001	84,6	132,5	122,3
Рослин(известный)	0.75-1.0	80.0	101.8	102.4

Сравнительные испытания также показывает, что испытуемый препарат (1), т.е. АСА-1 - 7,5 до 75000 раз менее низкой концентрации проявил более высокую ростостимулирующую активность, чем ныне применяемый во многих отраслях сельского хозяйства Республики препарат «Рослин».

Препарат (1) АСА-1 на культуре хлопчатника проявил биологическую активность, при concentra-

ции 0,00001% (в разведении в 75000 раз) стимулировал рост корня 132,5%, а рост стебля 122,3% выше контроля и известного препарата «Рослин» (концентрации 0,75-1,0%). На томатах аналогично предыдущим культурам проявил очень высокую биологическую активность 164,8% выше контроля при концентрации 0,00001% (даже в разведении в 75000 раз) (табл.4). Препарата (1) АСА-1 на культуре огурца

также проявил биологическую активность при концентрации 0,00001% (разведены в 75000 раз), способствовал росту корня 154,7%, несколько ниже росту

стебля на 127,3% выше контроля и известного препарата «Рослин» (концентрации-0,75-1,0%) (табл.5).

Таблица 4.

Влияние препарата (1) АСА-1 на всхожесть семян и рост проростков томата сорта «Темп»

Препарат	Концентрация, %	Всхожесть, %	томаты	
			Рост корня%	Рост стебля%
Контроль- H ₂ O	б/о	50,0	100,0	100,0
0,1	55,4	111,3	121,6
	0,01	62,6	124,7	128,8
	0,001	59,7	164,8	137,4
	0,0001	53,5	137,6	121,7
	0,00001	56,3	131,4	116,6
Рослин(известный)	0,75-1,0	52,6	102,4	100,8

Таблица 5.

Влияние препарата (1) АСА-1 на всхожесть семян и рост проростков огурцов сорта «Узбекистан-740»

Препарат	Концентрация, %	Всхожесть, %	Огурцы	
			Рост корня%	Рост стебля%
Контроль- H ₂ O	б/о	100,0	100,0	100,0
0,1	100,4	117,4	109,6
	0,01	100,6	115,3	117,4
	0,001	100,7	133,5	122,3
	0,0001	100,5	154,7	127,3
	0,00001	100,3	134,6	119,4
Рослин(известный)	0,75-1,0	100,6	103,5	102,4

Таким образом, малотоксичный (LD₅₀ -3466 мг/кг) препарат АСА-1 проявил высокие стимулирующие свойства на семена томата, огурцов и хлопчатника при 0,00001%-концентрации.

Выводы

Производные препарат (1) обладают биостимулирующей активностью для овощных культур при низких концентрациях 0,001%, испытан в полевых условиях с получением большого экономического эффекта.

Список литературы:

1. Патент 6204409 США, МПК⁷ C 07 271/20. Uretane compound and process for producing polycyclic aliphatic diisocyanate/ Mitsui Chemicals, also Shinji, Noguchi Takeshi, Ogawa shinji // США-1999, №2.
2. Заявка Франции № 2843750. Получение арилкарбаматов, применение и использование / Motile Magati, Saniere Laurent, Nicolai Eric, Potin Dominique // МПК⁷ C07C 405/12; К 31/45 № 0210542. Заявл. 23.08.2002, опубл. 27.02.2004.
3. Mao Fulin, Wu Ting-hua и др. Синтез метилкарбамата посредством алкоголиза мочевины//Univ.Natur.Sci.2005. 28, WI. – С. 54-56.
4. Larionov O.V., Kozhushkov C.I., De Meijere Armin. Новая методика эффективного N-хлорирования амидов и карбаматов // Synthesis, 2003. -№12. -С.1916-1919.
5. Вязьмин С.Ю., Березина С.Е., Ремизова Л.А. Дамнин И.Н. Гляйтер Р. Синтез новых сопряженных диенов, содержащих карбаматные группы, и изучение их свойств // Ж. Органическая химия, Москва - 2002, Т. 38, № 6. - С. 817-829.
6. Tang Wei-Fang, Lu Tao, Ni Pei-Zhon, Zhang Yu- Mer Синтез и диуретические и антигипертензивные активности новых производных анилопиридалсульфонилмочевины // J. Chim. pharm. Univ. 2003, 34, — №3 — С. 208-213.

7. Joshua Chittoor P., Thomas Saramma K. Синтез 1,3,5-тризамещенных 2,4-дифторбутиуретов: их превращение в 4-алкил-3,5-ди(замещенные имино)-1,2,4-дифтазолидины и в родственные бензотиазолилтиомочевин // J.Chem. Англия, 1982. 35, № 2. -С. 405-409.
8. Штамбург В.Г., Клоц Е.А., Сердюк В.Н., Плешкова А.П., Ивонин С.П. Образование N-ацелокси - N-алкоксикарбаматов и N,N¹-диалкоксикарбаматов при нуклеофильном замещении хлора в N-хлор -N-алкоксикарбаматах // Ж. Украин.химия. 2001, №11(67).- С.94-97.
9. Черных В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С Органическая химия. В 2-х т.-Украина, Харьков, 1998.- С. 127.
10. Штамбург В.Г., Клоц Е.А., Плешкова А.П. Синтез и алкоголиз N-алкокси-N-ацилокси производных мочевины, карбаматов// Изв.АН.Сер.Хим., 2003, №10. - С.2132-2140.
11. Hopkins Thomas R., Stiekler Paul D. Process of produsing 4-hydroxy-2-butynyl N-(3-halophenyl) karbamates //пат.США, кл.260-471, №3155713 1965.
12. Debbabi K., Beji M., Baklouti A., Guittard F. Синтез неионных ароксилсульфонилкарбаматов // Phosph., Sulfur and Silicon and Relat. Elem. 2002.177, №4. - С.933-940.
13. Makhsumov A.G., Valeeva N.G., Nabiev U.A., Ismailov B.M. Synthesis of new bromine acetylene dithiocarbamates derivatives and their growth-stimulating activity // J.: Journal of Critical Reviews, ISSN-2394-5125, DOI: <http://dx.doi.org/10.31838/jcr.07.04.20>, Vol 7, Issue 4, 2020- PP.113-119.
14. Arimitsu Kog, Ishimura Kumihiro. Нелинейные органические реакции 9-флоренилметил-карбаматов с получением разветвленных алифатических аминсоединений и их применение фотополимерных системах // J. Master. Chem, 2004, 14, №3. -Р. 336-343.
15. Махсумов А.Г., Исмаилов Б.М. Синтезы на основе 4,4'-дипропаргилового диэфира азобензола, строение и их свойства // Ж. Life Sciences and Agriculture электронный научн.-практ. ж. ISSN:2181-0761, DOI: 10.24411/2181-0761/2020-10038. Выпуск: №2.2-2020.- С.15-19.
16. Хайитов Ж.К., Махсумов А.Г., Валеева Н.Г., Шапатов Ф.У. N,N¹-гексаметилен бис-[(1-аминодифенил)-мочевин] и его механизм образования // Международная онлайн конференция «Инновации в нефтегазовое промышленности, современная энергетика и их актуальные проблемы», г. Ташкент, 26 мая 2020 г. -С.378-379.
17. Патент США № 6204409. Uretane compounds and process for producing polycyclic aliphatic izocyanate/ Mitsue chemicals, Aso Shinji, Noguchi Takeshi, Ogawa Shingi // МПК⁷ С 07 27/20. Заявл. 03.03.1999, опублик. 20.03.2001.
18. Исмаилов Б.М., Рахматуллаев А.Х., Валеева Н.Г., Махсумов А.Г. Алифатик ва ароматик иккиламчи аминлар билан пропаргил эфирларини аминометиллаш реакциялари жараёнида ҳосил бўладиган аминацетилен эфирлари // Техник ва ижтимоий-иқтисодий фанлар соҳаларининг муҳим масалалари Республика Олий ўқув юрталаро ИИТ, г.Ташкент-2020, май. - С.73-74.
19. А. Г. Махсумов, Б. М. Исмаилов, Г. М. Абсалямова, М. А. Мирзаахмедова. Ацетиленовые изотиоцианаты: синтез, свойства и их биологическая активность // Узбекский химический журнал. Ташкент-2019. -№6. - С.59-70.
20. Вязьмин С.Ю., Березина С.Е., Ремизова Л.А., Домнин И.Н., Гляйтер Р. Синтез новых сопряженных диенов, содержащих карбаматных группы, и изучение их свойств // Журнал органической химии.- Москва. 2002.- №6.- С.817-829.
21. Абсалямова Г. М., Махсумов А.Г., Холикова С.Ж., Хакимова Г., Усканов И.И., Сайдахметова Ш.Р. Экологический чистый метод получения N,N¹-дихлорзамещенного бис-карбамата // Международная онлайн конференция «Инновации в нефтегазовое промышленности, современная энергетика и их актуальные проблемы», г. Ташкент, 26 мая 2020 г. - С.382-383.
22. Махсумов А.Г., Хайдаров З.Г., Лутфуллаев С.Ш., Рахматов Х., Сулаймонов Б.С. Янги бўёқларни олиш технологияси ва уларнинг хоссалари // Кимёвий технология. Назорат ва бошқарув.-Тошкент,2007,-№ 1.- С.22-26.
23. Исмаилов Б.М., Абсалямова Г.М., Махсумов А.Г. Методы окрашивание с новыми красителями полиэтиленов и полистиролов общего назначения и ударопрочного // Ўзбекистон Республикаси ФА академиги, т.ф.д., проф. Т.М.Миркомиллов таваллудининг 80-йиллик хотираларига бағишланган Табиий ва синтетик полимерлар кимёси ва технологиясининг ривожланиш истикболлари ИТК 2019 й. 25 сентябрь Тошкент. - С.79-81.
24. Mahsumov A.G., Ibragimov A.A., Valeeva N.G., Ismailov B.M., Saidahmetova Sh.R. Synthesis and properties of the 2-chlorophenyl-azotymol-4 derivative, and its application // International Scientific Journal Austria-science, 2018, №14.- P.45-50.
25. Коржа И.Д., Барба Н., Шур А.М., Маноле С.Ф. Синтез некоторых производных п-винилфенилизотианата // Изв. АН Молдов. ССР, Сер. биол. и хим. наук, 1975. - №3. - С.74-77

26. Рўзматов Б.Ф., Исмаилов Б.М., Абсалямова Г.М., Рахматов У.Д., Махсумов А.Г. Синтез производного {1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]-гептан-2-ола} и его свойства // XXVIII-ИТА «Умидли кимёгарлар-2019», Ташкент, 2019. – С.214-215.
27. Энтелис С.Г., Нестеров О.В. Забодин В.Б. “Комплексы реагентов с катализаторами как промежуточные продукты реакции” // Кинетика и катализ-1966. вып.4.- С.627-632.
28. Холбаев Ю.Х. Махсумов А.Г. Инаков Т.К., Абдурахманов У.К., Урмонов А.А. Синтез производного бис-аминоароилмочевины и его вероятный механизм образования // Ж.: "Химия и химическая технология", Ташкент, 2013, № 4. - С. 40-42.
29. Махсумов А.Г., Холикулов Б.Н., Хайдаров К.Х., Рахимов И.Ф. Получение N,N'-динитрозо- N,N'-гексаметилен бис-[2-бромфенокси)-карбамата] и его свойства // “Товарлар кимёси ҳамда халқ таъбири муаммолари ва истиқболлари” мавзусидаги VII Халқаро ИАА, 2020 йил 18-19 сентябрь кунлари, Андижон ш.- С. 245-247.
30. B. Ismailov, A. Makhsumov, N.Valeeva - Synthesis of derivative pyrazols based on 2,2'-diproparghyl ether azobenzene, structure and its coloring properties // “Proceedings of the international conference on integrated innovative development of zarafshan region achievements, challenges and prospects” International conference on integrated innovative development of Zarafshan region: Achievements, challenges and prospects // Navoi-2019 y., 27-28 November.- PP.361-366.
31. Хайитов Ж.К., Махсумов А.Г., Валеева Н.Г., Шапатов Ф.У. N,N'-гексаметилен бис-[(1-аминодифенил)-мочевины] и его механизм образования // Международная онлайн конференция «Инновации в нефтегазовое производство, современная энергетика и их актуальные проблемы», г. Ташкент, 26 мая 2020 г. - С.378-379.
32. Махсумов А.Г., Набиев У.А., Шомуратова Ш.Р. «Синтез, свойства и применение непредельного эфира фенола // РИАА: «Кимё саноатида инновацион технологиялар ва уларни ривожлантириш истиқболлари», мақолалар туплами, 2-жилд, Урганч ш. 2017. - С.52-53.
33. Махсумов А.Г., Абдукаримова С.А. Синтез и строения N,N'-гексаметилен бис-[(о-крезолило)-карбамата] // “Товарлар кимёси ҳамда халқ таъбири муаммолари ва истиқболлари” мавзусидаги VII Халқаро ИАА, 2020 йил 18-19 сентябрь кунлари, Андижон ш.- С.97-99.
34. Махмудходжаева Ж.Б., Рустамбаева Ф.Х., Саидахметова Ш.Р., Махсумов А.Г. Синтез производных галогензамещенных фенилкарбаматов. // Междун.НТК: «Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефтегазовой и пищевой промышленности», Ташкент, 2016, т.1 -С.80.
35. Нурмухамедова У.Н., Махсумов А.Г., Валеева Н.Г. “Исследование ингибиторных свойств некоторых производных пропаргильных эфиров на коррозию стали-10 в соляной кислоте” // РИАК : “Ўзбекистоннинг иқтисодий ривожланишида кимёнинг ўрни”, СамДУ, 2018, том 1. - С.50-52.
36. Махсумов А.Г., Набиев У.А., Исмаилов Б.М. Борнеилбутилкарбамат олинишини ишлаб чиқариш ва биостимуляторлик хоссаси// МеждК: «Современные инновации: Химия и химическая технология ацетиленовых соединений. Нефтехимия, Катализ.»Ташкент, 2018.- С.32-34
37. Мухиддинов Б.Ф., Махсумов А.Г., Исмаилов Д.Н. Тетраметилкарбамат ҳосиласи ва унинг биостимуляторлик хоссаси// Матер. РНТК. “Современные проблемы и перспективы химии и химико металлургического производства”, Навоий, 2018, - С.9.
38. Умарова М.Б., Махсумов А.Г., Жўраева Ш.Д., Эргашев Ё.Т. Селективный, перспективный, эффективный способ получения производного N,N'-триметилен-диацетонилакарбамата и его применение. // International symposium on innovative scientific conference “Integration and integration of science and education”, МеждНТК, Ташкент, 2018, - С.67-69.

РЕАКЦИИ НЕКОТОРЫХ ГИДРОКСИКИСЛОТ С АЦЕТИЛЕНОМ

Охундадаев Абдугани Комилжон угли*докторант Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент***Солиев Махаммаджон Исмагуллаевич***докторант Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: muhammadbey@mail.ru***Нурмонов Сувонкул Эрхонович***д-р тех. наук, профессор Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: nurmonov_se@mail.ru***Парманов Аскар Басимович***PhD, старший преподаватель Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: asqar.parmenov@mail.ru*

REACTIONS OF CERTAIN HYDROXYACIDS WITH ACETYLENE

Abdugani Okhundadaev*Doctoral student of the National University of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent***Mahammadzhon Soliev***Doctoral student of the National University of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent***Suvonkul Nurmonov***Doctor of Science, Professor of the National University of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent***Askar Parmanov***PhD, Senior Lecturer at the National University of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В статье описан механизм реакций из гидроксикислот, которые яблочной, винной и лимонной кислот с ацетиленом. Также были рассчитаны относительные энтальпии стационарных точек поверхностно-потенциальных энергий промежуточных комплексов этих кислот, образующихся с ацетиленом в среде ДМФА-катализатор.

ABSTRACT

The article describes the mechanism of reactions from hydroxy acids, which are malic, tartaric and citric acids with acetylene. We also calculated the relative enthalpies of the stationary points of the surface potential energies of the intermediate complexes of these acids formed with acetylene in a DMF-catalyst medium.

Ключевые слова: диметилформамид, яблочная кислота, винная кислота, лимонная кислота, ацетилен, виниловый эфир, поверхностно-потенциальная энергия - ППЭ.

Keywords: dimethylformamide, malic acid, tartaric acid, citric acid, acetylene, vinyl ether, surface potential energy - PES.

Введение. На сегодняшний день в мире актуальными задачами являются синтез новых видов органических соединений путем внедрения современных технологий в химическую промышленность, создание на их основе полимерных и пластиковых материалов с уникальными свойствами, растворителей, фунгицидов, стимуляторов, антибиотиков, гормонов, клеев и красителей. К таким соединениям можно отнести сложные виниловые эфиры карбоновых кислот. Анализ научных исследований в области органической химии в мире за последние годы показал, что на основе виниловых соединений синтезируются биологически активные и различные другие соединения. Это представляет особый интерес для дальнейшего развития химической области.

В мире ведутся научные работы по синтезу виниловых эфиров карбоновых кислот с использованием гомогенных и гетерогенных каталитических систем, разработка высокоэффективных методов повышения выхода продукта, определение структуры и свойств виниловых эфиров карбоновых кислот современными физико-химическими методами, применение их в качестве ингибиторов биокоррозии, биостимуляторов в сельском хозяйстве.

Методика исследования. В четырехгорлой колбе объемом 200 мл., снабженной обратным холодильником, термометром, впускной трубкой для ацетиленового газа и мешалкой, помещают 100 мл растворителя диметилформамида (ДМФА), 0,1 моль

гидроксикислоты, 10% ацетата цинка по отношению к массе кислоты и к массе ацетата цинка добавляли 10% кислоты Льюиса: $ZnCl_2$, $CrCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ и $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

Реакционную смесь нагревали в термостате при $120^\circ C$. Ацетилен вводили через трубку при постоянном перемешивании. Скорость подачи ацетилена контролировали с помощью дозатора пены. Скорость подачи 50-55 мл / мин. Через восемь часов реакцию останавливали и после охлаждения реакционную смесь экстрагировали трет-бутилметилловым эфиром. Экстракт перегоняли в вакууме. Остаток разделяли колоночной хроматографией в системе 5: 1 гексан: этилацетат.

Результаты исследования. В этом исследовании были изучены реакции яблочной кислоты, винной кислоты и лимонной кислоты с ацетиленом из гидроксикислот. В этих реакциях использовалась система ДМФА-катализатор. Система ДМФА-катализатор представляет собой каталитическую систему, полученную растворением соли $Zn(CH_3COO)_2$ в качестве катализатора в среде растворителя диметилформамида и в качестве сокатализатора 10% $AlCl_3$ по отношению к массе ацетата цинка.

Рассмотрим механизм реакции винилирование на примере лимонной кислоты. Первоначально катализатор из ацетата цинка реагирует с ацетиленом в среде ДМФА с образованием π -комплекса.

В образовавшемся π -комплексе одна из π -связей ацетилена разрывается, а затем отделяются δ -комплекс и анион уксусной кислоты.

Из-за высокого значения отрицательного заряда кислорода в карбонильной группе лимонной кислоты

кислород частично заряжен отрицательно в среде растворителя.

Катион винилацетата взаимодействует с анионом кислоты с образованием комплекса 1.

Ацето-цинковое соединение образованного моновинилового эфира лимонной кислоты

подвергается β-элиминированию с образованием моновинилового эфира **2** лимонной кислоты.

В том же порядке вторая и третья карбоксильные группы также винилизуются с образованием дивинилового **3** и тривинилового эфиров лимонной кислоты. Процесс происходит за счет образования

ацето-цинкового комплекса **2a** моновиниловой кислоты и ацето-цинкового комплекса **3a** дивиниловой кислоты.

Рассмотрим значения поверхностных потенциальных энергий (ППЭ) промежуточных комплексов, образующихся в этих процессах.

Эти результаты были рассчитаны с использованием метода RHF / 6-31-G * и представлены в таблице 1 ниже.

Из приведенной таблицы видно, что увеличение количества карбоксильных групп в этих гидроксикислотах приводит к резкому увеличению их поверхностной потенциальной энергии.

Таблица 1.

Относительные энтальпии стационарных точек ППЭ промежуточных комплексов яблочной, винной и лимонной кислот, образующихся с ацетиленом в среде ДМФА-катализатор, (ΔH , ккал / моль)

точки ППЭ, ΔH	δ комплекс	комплексы			
		1 R-(C ₂ H ₂)- -ZnOOCCH ₃	2 H ₂ C=CH-R	2a H ₂ C=CH-R- (C ₂ H ₂)- -ZnOOCCH ₃	3a (H ₂ C=CH) ₂ - R-(C ₂ H ₂)- -ZnOOCCH ₃
Кислоты					
яблочная	404.86	5.53	4.29	7.70	-
винная		7.89	3.47	8.79	-
лимонная		368.88	169.86	182.27	264.80

Изменение количества гидроксильных групп мало влияет на изменение ППЭ в выбранной системе ДМФА-катализатор. Кроме того, потенциальная

энергия поверхности увеличивается при переходе от моновинилового эфира к ди- и тривиниловому эфиру в соединениях.

Список литературы:

1. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H. B., et. al. (2007) // Gaussian 03 (Revision E0.1), Gaussian Inc., Pittsburgh PA.
2. Зиядуллаев А.Э. Теоретические основы реакции гомогенного каталитического винилирования циануровой кислоты. // Евразийский Союз Ученых (ЕСУ). -2019. 2-часть, -№9 (66). С. 37-41.
3. Parmanov A.B. Synthesis of vinyl esters of some carbonic acids. //Austrian journal technical and natural science. 2017. №1-2. P. 129-132.
4. Солиев М.И. Расчет реакционной способности молекулы полуэмпирическим методом с использованием информационных технологий // Современные научные исследования и инновации. 2015. – № 4. Ч. 1 [Электронный ресурс]. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2015/04/51392>.

РЕАКЦИЯ ВИНИЛИРОВАНИЯ ТИМОЛА С АЦЕТИЛЕНОМ В СУПЕР-ОСНОВНОЙ СРЕДЕ**Солиев Махаммаджон Исмаилович***докторант Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г.Ташкент***Охундадаев Абдугани Комилжон угли***докторант Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г.Ташкент
E-mail: muhammadbey@mail.ru***Нурмонов Сувонкул Эрхонович***д-р тех. наук, профессор Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г.Ташкент
E-mail: nurmonov_se@mail.ru***Абидов Ибрахимжон***канд. тех. наук, доцент Наманганского инженерно-технологического института,
Узбекистан, г.Наманган
E-mail: ibraxim.abidov@mail.ru***REACTION OF VINYLATION OF THYMOL WITH ACETYLENE IN A SUPER-BASIC MEDIUM****Mahammadzhon Soliev***doctoral student of the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Okhundadaev Abdugani***doctoral student of the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Nurmonov Suvonkul***Doctor of Science, Professor of the National University of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent***Abidov Ibrahimjon***Candidate of Science, Associate Professor of the Namangan Engineering and Technological Institute,
Uzbekistan, Namangan city***АННОТАЦИЯ**

В статье описывается механизм реакции винилирования тимола с ацетиленом в супер-основной среде. Основные результаты получены на основе квантово-химических расчетов и согласуются с экспериментальными результатами. Квантово-химические расчеты и моделирование промежуточных комплексов выполнены в программном пакете HyperChem 8 на базе MM + и в программе Gaussian09 комбинированными методами RHF / 6-31-G * и MP2 / 6-311 ++ G ** // B3LYP / 6-31 + G *.

ABSTRACT

This article describes the mechanism of the vinylation reaction of thymol with acetylene in a super basic medium. The main results are obtained on the basis of quantum chemical calculations and are consistent with experimental results. Quantum-chemical calculations and modeling of intermediate complexes were carried out in the HyperChem 8 software package on the MM + basis and in the Gaussian09 software by the combined methods RHF/6-31-G* and MP2/6-311 ++G**//B3LYP/6-31+G*.

Ключевые слова: тимол, ацетилен, винилирование, супер-основная среда, квантовая химия.

Keywords: thymol, acetylene, vinylation, super-basic medium, quantum chemistry.

Введение. Реакции винилирования на основе ацетилена широко изучаются многими учеными, и особое место в их развитии принадлежит научной школе профессора Национального университета Узбекистана С.Е. Нурманова. В результате длительных и систематических исследований, проводимых в этой научной школе, многие классические реакции с ацетиленом были усовершенствованы, а также синтезирован и успешно применен на практике ряд новых веществ.

Применяя супер-основную среду, можно улучшить сложные процессы синтеза виниловых эфиров, которые важны для промышленности. При экспериментальном изучении механизмов реакций, протекающих в супер-основных системах, многокомпонентность состава реакционной смеси, высокая скорость химической реакции и многоступенчатость представляют большие трудности. Следовательно, важно сформировать базовое понимание специфики основных реакций в органическом синтезе (винилирование или этилирование), правильно направить и описать синтез сложных органических соединений и применить квантово-химические расчеты высокого уровня для подтверждения надежности этих идей.

Цель исследования - систематическое исследование оптимизации условий винилирования некоторых терпеноидов, содержащих гидроксильные группы. Изучение электронной структуры и молекулярно-динамических характеристик выбранных соединений квантово-химическими методами.

В качестве исходных материалов в данной работе используются следующие соединения, растворители и катализаторы, относящиеся к классу «химически чистые»: тимол, гидроксид калия, диэтиловый эфир, диметилсульфоксид. Также использовался пиролизный ацетилен производства ОАО «Навоiazот».

Методика исследования. В реакции алкилирования использовался «Реактор РЦГ» с высоким давлением и полуавтоматическим контролем температуры. Первоначально реакционную смесь готовили в плоской круглой колбе с дном на 500 мл. Для этого в колбу наливают 250 мл диметилсульфоксида. Его заливают 100 г тимол и растворяют. Затем к раствору добавляют КОН в количестве 10% от молярной массы тимол.

Приготовленную реакционную смесь выливают в реактор, герметично закрывают и температуру постепенно повышают от 25 до 60 °С. Когда температура достигает 60 °С, ацетилен вводится в реактор через баллон под давлением 4 атм. Подача ацетилена продолжается до тех пор, пока манометр реактора достигнет давления 4 атм. Процесс проводят в течение 2-4 часов, пока давление в реакторе упадет и останется неизменным.

Затем процесс останавливают, реактор охлаждают и получают реакционную смесь. К реакционной смеси добавляют 5% раствор соляной кислоты и дважды экстрагируют диэтиловым эфиром. Растворитель перегоняют из экстракта, а остаточный продукт отделяют при соответствующей температуре. Фракцию винилового эфира разделяют при $T_{\text{кип}} = 210-220$ °С.

Механизмы реакции винилирования тимол с ацетиленом изучены комбинированным методом квантово-химического расчета в рамках моносольватной модели (MP2 / 6-311 ++ G ** // B3LYP / 6-31 + G *). Нахождение стационарных точек и оптимизация их геометрии, а также расчет частоты нормальных колебаний и термодинамических поправок выполнялись в наиболее популярном из методов функций плотности - методе B3LYP.

Результаты исследования. Образование винилового эфира тимол происходит по следующей реакции:

Схема 1.

Образование тимолат-иона. На начальной стадии реакции молекула тимол координируется с гидроксидом калия и превращается в тимолат калия

2 в результате вытеснения протонов за счет образования комплекса **1**.

Схема 2.

В этом случае изначально слабосвязанный промежуточный комплекс **1** образуется в результате координации молекулы тимол с комплексом суперосновной системы. Этот комплекс обусловлен

взаимодействием протона в гидроксильной группе тимол с суперосновным комплексом $\text{KOH} \cdot 5\text{DMSO}$, атомное расстояние Н-О составляет 2,255 Å (рис.1). Причина слабости этого промежуточного комплекса

заключается в том, что атомы тимола, точнее гидроксильная группа в тимоле, находятся за пределами координационного диапазона катиона

калия. В этом случае расстояние между K^+ и ближайшим атомом составляет $R(K^+-H)=4.974 \text{ \AA}$ (рис.1).

Рисунок 1. Структура комплекса калия тимолята 2

Известно, что подвижность протона гидроксильной группы тимола выше, чем подвижность всех протонов в комплексе 1. Следовательно, этот протон взаимодействует с гидроксильной группой в гидроксиде калия и покидает комплекс. Для этого комплекс 1

проходит через относительно небольшой энергетический барьер. В результате получается комплекс 2 с энтальпией

$\Delta H = -44,89 \text{ ккал/моль}$, меньшей, чем у комплекса 1 (таблица 1, схема 2).

Таблица 1.

Относительные энтальпии стационарных точек поверхностной потенциальной энергии (ППЭ) промежуточных комплексов (ΔH , ккал/моль)

Точки ППЭ	Калий димсил $KOH \cdot 5DMCO$	Комплекс 1	Комплекс 2	Комплекс 2а	Комплекс 3
ΔH	44,34	366.98	322.09	359.41	152.73

Образовавшийся комплекс 2 координирован не только с атомом кислорода, но и с катионом тимолат-иона калия, а также с 8, 9, 10 атомами углерода одновременно (рис.1).

Это свойство тимолат-иона объясняется распределением отрицательных зарядов в атомах. Согласно расчетам, полученным методом RHF / 6-31-G *, заряд атома кислорода (11) составляет -0,75 атомных единиц, атома углерода (8) -0,37 и атома углерода (9, 10) соответственно -0,540250 и -0,540248 равны атомным единицам. В этом случае следует

ориентироваться на расстояния между катионом калия и атомами других близких к нему молекул.

На рис. 2 показана каталитическая среда реакции - промежуточный комплекс, образованный тимолом комплекса димсил-калия. Из этого рисунка видно, что катион калия в центре координирован с 8, 9, 10 атомами углерода тимолат-иона и одиночным атомом кислорода (11) (рис. 2, а). Он также связан с углеродом (14) в ионе димсила и с кислородом воды (17), образовавшимся при образовании димсила калия. Здесь, хотя расстояние между 9 и 10 атомами

углерода тимолат-иона и катиона калия является наиболее близким (2,14 Å), сила отрицательного заряда на них на 21 атомную единицу меньше, чем у атома кислорода (11).

Следует отметить, что в этом комплексе 2 все атомы, кроме 9 и 10 атомов углерода тимолат-иона, расположены практически в одной плоскости (рис. 2б). Образующаяся в среде молекула воды расположена близко к тимолат-иону и образует водородные связи с атомами водорода,

присоединенными к находящимся в нем атомам углерода 8, 9 и 10. Такое расположение атомов в комплексе 2 дополнительно увеличивает нуклеофильность атома кислорода, создавая условия для атаки ацетилена.

Промежуточные комплексы. В результате присоединения ацетилена к тимолатному комплексу калия 2 образуется промежуточный комплекс винилирования 3 (схема 3).

Схема 3.

В результате этого процесса изменение энтальпии системы составляет $\Delta H = -169,36$ ккал/моль (таблица 1). В промежуточном комплексе 3 молекула ацетилена координирована с тимолат-ионным

кислородом (11). Расстояние между углеродом ацетилена (18) и кислородом (11) составляет 2,86 Å, а расстояние между ионами калия составляет 5,60 Å (рис. 2).

Рисунок 2. Структура промежуточного комплекса 3 реакции винилирования.

Окружение растворителя также важно для стабильности этого промежуточного комплекса, так как на ацетилен влияют протоны в метильной группе молекулы ДМСО. В результате ацетилен частично поляризуется.

Выводы

Проведенные исследования и квантово-химические расчеты позволяют сделать следующие выводы:

В процессе винилирования тимол ацетиленом в сверхосновной среде сначала образуется

промежуточный комплекс калий-димсил как растворитель и катализатор, а промежуточный комплекс 2 образуется в результате присоединения к нему молекулы тимол.

Добавление ацетилена к реакционной смеси приводит к образованию комплекса 3 от присоединения ацетилена к комплексу 2, в результате чего образуется продукт - виниловый эфир тимол.

Список литературы:

1. Trofimov B.A., Schmidt E.Yu., Skital'tseva E.V., et al. Base-Catalyzed Vinylation of Tertiary Propargylic Alcohols with Acetylene: a First Examples // *Mendeleev Commun.* – 2012. – V. 22, No. 2. – P. 62–63.
2. Витковская Н.М., Ларионова Е.Ю., Скитневская А.Д. и др. Квантово-химическая модель реакции нуклеофильного присоединения метанола и метантиола к ацетилену в суперосновной системе KOH—DMSO // *Изв. АН. Сер. Хим.* – 2013, № 1. – С. 27–34.
3. Витковская Н.М., Кобычев В.Б., Ларионова Е.Ю. и др. Теоретическая оценка некоторых взаимодействий в системе ацетилен-гидроксид щелочного металла—ДМСО // *Журн. структур. химии.* – 2009. – Т. 50, № 1. – С. 24–32.

4. Vreven T. et al. Geometry optimization with QM/MM, ONIOM and other combined methods. I. Microiterations and constraints. // J. Comput. Chem.– 2003.– V. 24, No. 6.– P. 760–769.
5. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H. B., et. al. (2007) // Gaussian 03 (Revision E0.1), Gaussian Inc., Pittsburgh PA.
6. Солиев М.И. Расчет реакционной способности молекулы полуэмпирическим методом с использованием информационных технологий // Современные научные исследования и инновации. 2015. – № 4. Ч. 1 [Электронный ресурс]. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2015/04/51392>.
7. Солиев М.И., Охундадаев А.К. Теоретические расчёты электронного строения молекулы ментола и тимолола // Журнал «Вопросы науки и образования». №8 (20), 2018 год. Россия. Сайт журнала: <https://scientificpublication.ru>.
8. Трофимов Б.А. От химии ацетилена – к химии пиррола. //Химия в интересах устойчивого развития. – 2008. – № 16. – С. 105–118.
9. Котляревский И. Л. Реакции ацетиленовых соединений / – Новосибирск: Наука, 1967. – 384с.
10. Чуев Г.Н. Молекулярные модели сольватации в полярных жидкостях. // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, № 9. – С. 827–851.
11. Tomasi J. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. // Chem. Rev. – 2005. – V. 105, No. 8.– P. 2999–3094.
12. Born M. Volumes and heats of hydration of ions // Z. Phys. – 1920. –V. 1. – P. 45–48.

СИНТЕЗ СУПЕРБИОСТИМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ БИС- [(4-БРОМФЕНОКСИ)-КАРБАМАТА], СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Махсумов Абдухамид Гафурович

*д-р хим. наук, проф., кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа»,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г.Ташкент
E-mail: maxsumovag@bk.ru*

Холикулов Бунёд Носирдин угли

*ассистент кафедры «Органическая химия и технология тяжелого органического синтеза»,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г.Ташкент*

Холикова Севара Джасуровна

*доц. кафедры «Органическая химия и технология тяжелого органического синтеза»,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г.Ташкент*

SYNTHESIS OF SUPER BIOSTIMULANT DERIVATIVES OF BIS - [(4-BROMOPHENOXY) - CARBAMATE], PROPERTIES AND APPLICATION

Abduhamid Makhsumov

*doctor of Chemical Sciences, professor of the department of Chemical technology of oil and gas refining,
Tashkent chemical-technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Bunyod Kholikulov

*assistant of the department of Organic Chemistry and technology
of heavy organic synthesis, Tashkent chemical-technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Sevara Kholikova

*Ph.D., associate Professor of the department of Organic Chemistry and technology
of heavy organic synthesis, Tashkent chemical-technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В данной работе рассматриваются методы синтеза N,N'-гексаметилен бис-[(4-бромфенокси)-карбамата] и его производных, а также их химические свойства, и на этой основе предлагаются способы эффективного получения N,N'-динитрозамещенных N,N'-гексаметилен бис-[(4-бромфенокси)-карбамата] и определены их ростостимулирующие активности.

ABSTRACT

This work considers methods for the synthesis of N, N'-hexamethylene bis - [(4-bromophenoxy) -carbamate] and its derivatives, as well as their chemical properties, and on this basis, we propose methods for the efficient preparation of N,N'-dinitroso-substituted N,N'- hexamethylene bis - [(4-bromophenoxy) -carbamate] and their growth-stimulating activities were determined.

Ключевые слова: карбамат, гексаметилендиизоцианат, 4-бромфенол, N,N'-динитрозирование, «Рослин».

Keywords: carbamate, hexamethylene diisocyanate, 4-bromophenol, N,N'-dinitrosation, "Roslin".

Современный поиск почти во всех областях сельского хозяйства, особенно в народном хозяйстве, выявил некоторые производные карбаматов бис-карбаматов, обладающие разнообразной активностью и используемые в синтезе, например, пенопласта

[14], в качестве высокоплавких соединений [24], антифоулинговых средств [29], эмульсий для фотопленок [10], стойкого клея [19], хорошего покрытия поверхностей [8]. Известно, что производные карбаматов увеличивают фоточувствительность полимеров в 20–50 раз [26].

Кроме того, производные карбаматов применялись в качестве фунгицидных средств для обработки текстиля, шкур, мехов, кожи, а также в составе моющих и чистящих веществ [18; 13; 34; 23] и особенно в качестве биостимулятора в хлопководстве, растениеводстве, технических культурах и многих сельскохозяйственных культурах [12; 32; 15; 1; 9; 27; 5; 2; 21; 11; 16; 20].

Этот список может быть продолжен, так как область применения производных карбаматов, полиуретанов, эмалей очень широка [16; 33].

Поэтому поиск и синтез, а также технологии получения производных карбаматов, бис-карбаматов являются актуальной задачей современной органической, биоорганической химии и химии физиологической активности [22; 3; 31; 6; 4].

Разработанный нами метод получения N,N' -гексаметилен бис[(4-бромфенокси)-карбамата] (1)

заключается в нуклеофильном присоединении (A_N) 4-бромфенола к гексаметилендиизоцианату при комнатной температуре 26–47 °С в присутствии растворителя и катализатора (основания), фильтрования и сушки при температуре 148–150 °С.

В процессе получения препарата (1) газообразные и твердые отходы не образуются, а катализатор после регенерации используется в следующих операциях.

Конечное готовое соединение (1) представляет собой бесцветный порошок с температурой плавления 232–233 °С, растворяется в DMFA, DMAС, DMSO, диоксане, нитробензоле и других органических растворителях.

Физико-химические параметры препарата (1) приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Физико-химические параметры соединений (1)

Структурная формула	Выход, %	Т.пл., °С	R_f	Брутто-формула	Элемент. анализ, %		M_n
					Вычис.	Найд.	
					N	N
94,2	197–198	0,74	$C_{20}H_{22}Br_2N_2O_4$	5,47	5,37	513,8

Строение препарата (1) подтверждено данными элементного анализа, а также ИК- и ПМР-спектроскопиями.

В ИК-спектре препарата (1) имеется широкая полоса поглощения в области 1694 cm^{-1} , характерна для

групп, а полоса поглощения в области 1284 cm^{-1} соответствует поглощению NHCOO-связи, сильная полоса поглощения 3190 cm^{-1} характерна для N-H групп (табл. 2).

Таблица 2.

ИК- и ПМР-спектры соединений (1)

Соединения	ИК-спектры, ν , cm^{-1}

	1396–1366	1694	3190	1284	860–800	746–761	600–630
ПМР-спектры, δ , m.g

	3,35		1,27–1,21		1,6–7,1		

Для изучения реакционной способности по N-H реакционным центрам препарата (1) нами проведены редкие реакции: N,N' -динитрозообразования, N,N' -

дихлорирования, N,N' -диметаллирования и N,N' -диалкилирования [17; 25].

В данной статье подробно описываются химические реакции N,N'-динитрозообразования N,N'-гексаметилен бис[(4-бромфенокси)-карбамата] (1).

Химические превращения N,N'-гексаметилен бис[(4-бромфенокси)-карбамата] (1)

Реакции N,N'-динитрозообразования соединения (1)

Идентификацию N,N'-динитрозосоединений проводят по полосам поглощения $\text{N}-\text{N}=\text{O}$ групп. Характерна полоса в области $1500\text{--}1420\text{ см}^{-1}$ для $\text{N}-\text{N}=\text{O}$ групп.

Реакции N,N'-динитрозообразования производных бис[(4-бромфенокси)-карбаматов] сравнительно мало изучены в мировой литературе [28; 7; 30].

В результате реакции N,N'-динитрозообразования препарата (1) с NaNO_2 (в избытке) в 98 %-ной HCOOH при температуре $0\text{--}5\text{ }^\circ\text{C}$ получены N,N'-динитрозамещенные препараты (1) с высоким выходом – 88,3 %. N,N'-динитрозообразование протекает по механизму электрофильного замещения (S_E).

Строение синтезированного соединения (2) установлено методом ИК-спектроскопии и данными элементного анализа (табл. 3).

Таблица 3.

ИК-спектры данных соединений (2)

Название соединений	ИК-спектры, ν , см^{-1}						
	$\text{C}=\text{O}$	$\text{N}-\text{C}=\text{O}$		CH_2		C-Br	O- CH_2
1716	1560–1430	768–724	2940	860–800	610–632	1276

Экспериментальная часть

1. Синтез N,N'-гексаметилен бис-[(4-бромфенокси)-карбамата] (1)

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, мешалкой, помещают 34,59 г (0,2 моль) 4-бромфенола, добавляют 30 мл триэтиламина, 60 мл ДМФА, при комнатной температуре $28\text{ }^\circ\text{C}$ при перемешивании по каплям добавляют 16,8 мл (0,1 моль) гексаметилендиизоцианата, растворенного в 20 мл ДМФА. Реакционную смесь перемешивают в течение 3 часов при температуре реакционной смеси $37\text{--}48\text{ }^\circ\text{C}$, по истечении времени содержимое колбы переносят в стакан, добавляют воды. Выпавший осадок промывают ТСХ. После сушки получается бесцветный порошок, выход продукта (1) – 48,21 г (94,2 % от теоретического): $R_f = 0,74$; $M_n = 513,8$, т.пл. = $197\text{--}198\text{ }^\circ\text{C}$;

Найдено, %: C – 46,57; H – 4,24; N – 5,37; Br – 31,01.

Вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Br}_2\text{O}_4$, %: C – 46,71; H – 4,28; N – 5,47; Br – 31,10.

ИК-спектры, γ , см^{-1} : $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ (1284); NH (3190); $\text{C}=\text{O}$ (1694); NHCH_2 (1396–1366).

2. Синтез N,N'-динитрозо-N,N'-гексаметилен бис[(4-бромфенокси)-карбамата] (2)

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, мешалкой, помещают 5,14 г (0,1 моль) растворенный в 100 мл муравьиной кислоты препарат (1). При постоянном перемешивании при температуре $0\text{--}4\text{ }^\circ\text{C}$ по порциям добавляют 0,7 г нитрита натрия в избытке в течение 4 часов. После окончания реакции содержимое выливают в литровую банку, добавляют 250 мл холодной воды, при этом начинает выпадать осадок. Осадок отфильтровывают, промывают бензолом и сушат. Индивидуальность продукта (2) устанавливалась ТСХ на пластинках Silifol.

Выход (2) – 5,34 г (93,6 % от теоретического); т.пл. = 341 °С (разлож.); $R_f = 0,71$; $M_n = 571,8$.

Найдено, %: С – 41,84; Н – 3,41; N – 9,81; Br – 27,88.

Вычислено для $C_{20}H_{20}Br_2N_4O_6$, %: С – 41,97; Н – 3,50; N – 9,79; Br – 27,94.

ИК-спектры, γ , cm^{-1} : $\begin{array}{c} \text{—N—C—O—} \\ | \quad || \\ \text{O=N} \quad \text{O} \end{array}$ (1560–1430); $\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ | \\ \text{O—} \end{array}$ 1716; $(-CH_2-)_6$ – (768–724).

Суперростостимулирующая активность N,N'-гексаметилен бис[(4-бромфенокси)-карбамата] (1)

Для выявления ростостимулирующей активности соединений (1) с условным названием БФ-5 испытания проводили в лаборатории института химии растительных веществ АН РУз в лабораторных условиях, биотестами служили семена овощных культур и хлопчатника.

В опытах использовались огурцы сорта «Узбекистан-740», томаты сорта «Темп» и средневолокнистый хлопок сорта «6524». Препараты растворяли в ДМФА и применяли методом предпосевной замочки семян в течение 18–20 часов. Были использованы концентрации 0,1; 0,01 и 0,001 %.

Повторность опытов – 4-кратная. Учеты проводили по измерению длины стебля и корня у 10-дневных проростков хлопчатника.

Было отмечено, что все препараты имеют тенденцию стимулировать рост корневой системы молодых проростков как овощных культур, так и хлопчатника. Первичный скрининг проведен по методике Ю.В. Ракитина. Препараты испытывали методом замочки семян в растворах разных концентраций с последующим проращиванием в чашках Петри. Контрольные семена замачивали в дистиллированной воде.

Каждая серия опытов сопровождается контролем. В контрольные варианты и питательную среду вносят только чистый растворитель. Результат опытов фиксируется через 3, 5, 7 и 10 дней после инокуляции (табл. 4, 5).

Таблица 4.

Влияние препарата (1) на всхожесть семян и рост проростков томата сорта «Темп»

Опыты Соединения (1)	Концентрация, %	Всхожесть, °С	Томаты	
			Рост корня, %	Рост стебля, %
Контроль- H_2O	б/о	56	100,0	100,0
0,1	40	143,5	109,5
	0,01	60	142	128,6
	0,001	50	224	131
«Рослин»-(известный)	0,75–1,0	52,1	101,9	103,6

Сравнительные испытания также показывают, что испытуемый препарат (1) (т.е. БФ-5) дал наилучший эффект стимуляции корешков и стеблей проростков томатов, семян, которые были замочены в растворе 0,01–0,001 %. Стимуляция роста корешков – 42,0 %; 124,6 %, а стеблевой части – 28,6 % и 31 % по сравнению с контролем (табл. 4).

Соединение (1) проявило более высокую суперростостимулирующую активность, чем ныне применяемый во многих отраслях сельского хозяйства республики препарат «Рослин».

Препарат (1) (БФ-5) на культуре хлопчатника проявил биологическую активность на ростостимулирующую активность хлопчатника при концентрации 0,01 % и 0,001 %. Показано, что препарат способствовал всхожести семян и развитию корневой системы проростков (табл. 5).

Таблица 5.

Влияние препарата (1) на всхожесть семян и рост проростков хлопчатника «С-6524»

Опыты Соединения (1)	Концентрация, %	Всхожесть, %	Хлопчатник	
			Рост корня, %	Рост стебля, %
Контроль- H_2O	б/о	80	100,0	100,0
0,1	88,4	114,6	110,7
	0,01	86,6	134,7	128,5
	0,001	85,8	154,6	133,4
«Рослин»-(известный)	0,75–1,0	80,0	103,4	105,3

Таким образом, препарат (1) малотоксичен ($LD_{50} \sim 5333$ mg/kg), проявил высокую суперстимулирующую активность на семенах томата и хлопчатника при концентрации 0,01–0,001 %.

Выводы

Производные N,N'-гексаметилен бис-[(4-бромфенокси)-карбамата] (1) обладают биостимулирующей активностью для овощных культур при низких

концентрациях – 0,001 %, испытан в полевых условиях с получением большого экономического эффекта.

Список литературы:

1. Алифатик ва ароматик иккиламчи аминлар билан пропаргил эфирларини аминотетиллаш реакциялари жараёнида ҳосил бўладиган аминацетилден эфирлари / Б.М. Исмаилов, А.Х. Рахматуллаев, Н.Г. Валеева, А.Г. Махсумов // Техник ва ижтимоий-иқтисодий фанлар соҳаларининг муҳим масалалари Республика Олий ўқув юр்தлараро ИИТ. – Ташкент, 2020, май. – Б. 73–74.
2. Ацетиленовые изотиоцианаты: синтез, свойства и их биологическая активность / А.Г. Махсумов, Б.М. Исмаилов, Г.М. Абсалямова, М.А. Мирзаахмедова // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 2019. – № 6. – С. 59–70.
3. Исмаилов Б.М., Абсалямова Г.М., Махсумов А.Г. Методы окрашивания с новыми красителями полиэтиленов и полистиролов общего назначения и ударопрочного // Ўзбекистон Республикаси ФА академиги, т.ф.д., проф. Т.М. Миркомиллов таваллудининг 80-йиллик хотираларига бағишланган Табиий ва синтетик полимерлар кимёси ва технологиясининг ривожланиш истикболлари ИТК (Тошкент, 25 сентябрь 2019 г.). – Б. 79–81.
4. Махсумов А.Г. Пропаргил спирти асосида олинадиган товарлар // Товарлар кимёси муаммолари ва истикболлари мавзусидаги V-РИАК материаллари. – Андижон, 2018. – С. 4–8.
5. Махсумов А.Г., Валеева Н.Г., Набиев У.А. Ди-ва полихлорфенолларнинг ҳосилаларининг гербицидлик хоссалари // ИАА: «XXI аср аналитик кимёси: муаммолари ва ривожланиш истикболлари» Конференцияси (Тошкент, 20 декабрь 2018 г.). – Б. 92–94.
6. Махсумов А.Г., Исмаилов Б.М. Синтезы на основе 4,4'-дипропаргилового диэфира азобензола, строение и их свойства // Life Sciences and Agriculture: электронный научн.-практ. журнал. – 2020. – Вып. 2.2. – С. 15–19.
7. Махсумов А.Г., Набиев У.А., Шомуратова Ш.Р. Синтез, свойства и применение непредельного эфира фенола // РИАА: «Кимё саноатида инновацион технологиялар ва уларни ривожлантириш истикболлари», маколалар туплами, 2-жилд. – Урганч, 2017. – Б. 52–53.
8. Образование N-ацелокси-N-алкоксикарбаматов и N,N'-диалкоксикарбаматов при нуклеофильном замещении хлора в N-хлор-N-алкоксикарбаматах / В.Г. Штамбург, Е.А. Клоц, В.Н. Сердюк, А.П. Плешкова [и др.] // Украин. химия. – 2001. – № 11 (67). – С. 94–97.
9. Получение N,N'-динитрозо-N,N'-гексаметилен бис-[2-бромфенокси)-карбамата] и его свойства / А.Г. Махсумов, Б.Н. Холикулов, К.Х. Хайдаров, И.Ф. Рахимов // «Товарлар кимёси ҳамда халқ таъоботи муаммолари ва истикболлари» мавзусидаги Халқаро ИАА, 2020 йил 18–19 сентябрь кунлари. – Андижон. – Б. 245–247.
10. Получение арилкарбаматов, применение и использование // Заявка Франции № 2843750 / Motile Magati, Saniere Laurent, Nicolai Eric, Potin Dominique.
11. Применение 3-йод-2-пропинилкарбамата в качестве антимикробного средства // Заявка 10016371. Германия / Henkel Kga, Heinzce Michael.
12. Синтез и свойства производного N,N'-гексаметилен бис-[(орто-аминоацетилфенокси)]-карбамата и его применение / А.Г. Махсумов, Г.М. Абсалямова, Б.М. Исмаилов, Э.Э. Машаев // Universum: Химия и биология. – М., 2019. – № 3 (57). – С. 65–72.
13. Синтез метилкарбамата посредством алкохолиза мочевины / Mao Fulin, Wu Ting-hua [и др.] // Univ. Natur. Sci. – 2005. – № 28. – Р. 54–56.
14. Синтез неионных ароксилсульфонилкарбаматов / K. Debbabi, M. Beji, A. Baklouti, F. Guittard // Phosph., Sulfur and Silicon and Relat. Elem. – 2002. – № 4. – Р. 933–940.
15. 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.] // Органическая химия. – М., 2002. – Т. 38, № 6. – С. 817–829.
16. Синтез новых сопряженных диенов, содержащих карбаматных группы, и изучение их свойств / С.Ю. Вязьмин, С.Е. Березина, Л.А. Ремизова, И.Н. Домнин [и др.] // Журнал органической химии. – М., 2002. – № 6. – С. 817–829.
17. Синтез производного {1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]-гептан-2-ола} и его свойства / Б.Ф. Рўзमतов, Б.М. Исмаилов, Г.М. Абсалямова, У.Д. Рахматов [и др.] // XXVIII-ИТА «Умидли кимёгарлар-2019». – Ташкент, 2019. – Б. 214–215.
18. Черных В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С. Органическая химия: в 2 т. – Украина, Харьков, 1998. – С. 127.

19. Штамбург В.Г., Клоц Е.А., Плешкова А.П. Синтез и алкоголиз N-алкокси-N-ацилокси производных мочевины, карбаматов // Изв. АН. Серия «Химия». – 2003. – № 10. – С. 2132–2140.
20. Экологически чистый метод получения N,N¹-дихлорзамещенного бис-карбамата / Г.М. Абсалямова, А.Г. Махсумов, С.Ж. Холикова, Г. Хакимова [и др.] // Международная онлайн-конференция «Инновации в нефтегазовой промышленности, современная энергетика и их актуальные проблемы» (Ташкент, 26 мая 2020 г.). – С. 382–383.
21. Энтелис С.Г., Нестеров О.В., Забодин В.Б. Комплексы реагентов с катализаторами как промежуточные продукты реакции // Кинетика и катализ. – 1966. – Вып. 4. – С. 627–632.
22. Янги бўёқларни олиш технологияси ва уларнинг хоссалари / А.Г. Махсумов, З.Г. Хайдаров, С. Лутфуллаев, Х. Рахматов [и др.] // Кимёвий технология. Назорат ва бошқарув. – Тошкент, 2007. – № 1. – Б. 22–26.
23. Arimitsu K., Ishimura K. Нелинейные органические реакции 9-флоренилметил-карбаматов с получением разветвленных алифатических аминосоединений и их применение в фотополимерных системах // Master. Chem. – 2004. – № 3. – Р. 336–343.
24. Chittoor J.P., Saramma T.K. Синтез 1,3,5-тризамещенных 2,4-дитиобуретов: их превращение в 4-алкил-3,5-ди(замещенные имино)-1,2,4-дитиазолидины и в родственные бензотиазолидиномочевины // Chem. – Англия, 1982. – № 2. – С. 405–409.
25. Ismailov B., Makhsumov A., Valeeva N. Synthesis of derivative pyrazols based on 2,2¹-dipropargyl ether azobenzene, structure and its coloring properties // “Proceedings of the international conference on integrated innovative development of zarafshan region achievements, challenges and prospects” International conference on integrated innovative development of Zarafshan region: Achievements, challenges and prospects (Navoi, 27–28 November 2019). – Р. 361–366.
26. Larionov O.V., Kozhushkov C.I., De Meijere Armin. Новая методика эффективного N-хлорирования амидов и карбаматов // Synthesis. – 2003. – № 12. – С. 1916–1919.
27. N,N¹-гексаметилен бис-[(1-аминодифенил)-мочевины] и его механизм образования / Ж.К. Хайитов, А.Г. Махсумов, Н.Г. Валеева, Ф.У. Шапатов // Международная онлайн-конференция «Инновации в нефтегазовой промышленности, современная энергетика и их актуальные проблемы» (Ташкент, 26 мая 2020 г.). – С. 378–379.
28. N,N¹-Hexamethylene Bis-[(2-MethylButanolylo-2)-Carbamate]: Synthesis, Properties and its Biological Activity / A. Makhsumov, K. Haydarov, N. Valeeva, U. Nabiev // IJARSET. – India, 2019. – Vol. 6, Issue 9. – Р. 10774–10783.
29. Process of producing 4-hydroxy-2-butynyl N-(3-halophenyl) karbamates // Патент США. Кл. 260–471. № 3155713. 1965 / Hopkins T.R., Stieckler P.D.
30. Synthesis and Properties of Acetylene Derivatives Containing Pyrazol, Possessing Anti-Arrhythmic Activity / A. Makhsumov, K. Khaydarov, A. Ibragimov, M. Maksumova [et al.] // IJARSET. – India, 2020. – Vol. 7, Issue 2. – Р. 12858–12865.
31. Synthesis and properties of the 2-chlorophenyl-azotymol-4 derivative, and its application / A.G. Mahsumov, A.A. Ibragimov, N.G. Valeeva, B.M. Ismailov [et al.] // International Scientific Journal Austria-science. – 2018. – № 14. – Р. 45–50.
32. Synthesis of new bromine acetylene dithiocarbamates derivatives and their growth-stimulating activity / A.G. Makhsumov, N.G. Valeeva, U.A. Nabiev, B.M. Ismailov // Journal of Critical Reviews. – 2020. – Vol. 7, Issue 4. – Р. 113–119.
33. Uretane compound and process for producing polycyclic aliphatic diisocyanate // Патент США. 1999. № 2 / Mitsui Chemicals, also Shinji, Noguchi Takeshi, Ogawa shinji.
34. Vretane compounds and process for producing polycyclic aliphatic izocyanate // Патент США № 6204409 / Mitsue chemicals, Aso Shinji, Noguchi Takeshi, Ogawa Shingi.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КВАНТОВО–ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ «ПАН–SiO₂»**Каттаев Нуритдин Тураевич***д-р хим. наук, доцент кафедры «Физическая химия»
Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент***Акбаров Хамдам Икрамович***д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой «Физическая химия»
Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент***Маматов Жайхун Кутлимурот угли***докторант кафедры «Физическая химия» Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: jay.uz@inbox.ru***Жунсалиева Галлия Абдукаюм кизи***научный исследователь кафедры «Физическая химия»
Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент*QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF INTERMOLECULAR INTERACTION
IN THE "PAN–SiO₂" SYSTEM**Nuritdin Kattaev***Doctor of Chemical sciences, associate professor of the Department of Physical chemistry
of the National University of Uzbekistan named after MirzoUlughbek, Uzbekistan, Tashkent***Khamdam Akbarov***Doctor of Chemical sciences, professor, Head of the department of Physical chemistry
of the National University of Uzbekistan Named after MirzoUlughbek,
Uzbekistan, Tashkent***Jayhun Mamatov***Doctoral student of the Department of Physical chemistry
of the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulughbek,
Uzbekistan, Tashkent***Junsaliev Galiya***Scientific researcher of the Department of Physical chemistry
of the National University of Uzbekistan named after MirzoUlughbek,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Квантово-химическим методом исследовано межмолекулярное взаимодействие в системе «ПАН–SiO₂». Система «ПАН–SiO₂» оптимизирована на пакете программ Gaussian 09с применением базисного набора 6-311G/B3LYP и рассчитаны энергии взаимодействия и перехода из основного состояния в возбужденное (E_{gap}). Показано ассоциативное связывание в органо-неорганическом гибриде со специфическими взаимодействиями между органической и неорганической составляющими. Изучением распределения электростатического потенциала и анализом матрицы Фока выявлены активные центры, ответственные за межмолекулярное взаимодействие.

ABSTRACT

The intermolecular interaction in the "PAN–SiO₂" system was studied by the quantum-chemical method. The PAN–SiO₂ system was optimized on the Gaussian 09 software package using the 6-311G/B3LYP basis set, and the energies of interaction and transition from the ground state to the excited state (E_{gap}) were calculated. It was shown associative binding in an organic-inorganic hybrid with specific interactions between organic and inorganic components. By studying the distribution of the electrostatic potential and analyzing the Fock matrix, active centers responsible for intermolecular interaction have been identified.

Ключевые слова: ПАН-кремнезем, органо-неорганический гибрид, межмолекулярное взаимодействие, электростатический потенциал, донорно-акцептерное взаимодействие.

Keywords: PAN-silica, organic-inorganic hybrid, intermolecular interaction, electrostatic potential, donor-acceptor interaction.

Введение. Создание и изучение свойств органо-неорганических гибридных композиционных материалов является актуальной задачей современного материаловедения. Это обусловлено, прежде всего, поиском новых материалов с необычными и уникальными свойствами. В последнее время для формирования органо-неорганических ассоциативных систем, в которых отсутствуют ковалентные связи между органическим компонентом и неорганической сеткой, используются неорганические алкоксиды и органические мономеры, олигомеры или полимеры, способные специфически взаимодействовать с неорганической матрицей. Такие системы способны обладать и свойствами, типичными для ковалентно связанных систем. Ассоциативное связывание проявляется в органо-неорганических гибридах со специфическими взаимодействиями между органической и неорганической составляющими (водородные связи, ионные, π - π , диполь-дипольные взаимодействия, Ван-дер-ваальсовы силы и др.) [1-2].

В данном сообщении приводятся результаты квантово-химического изучения межмолекулярного взаимодействия в системе «кремнезем– полиакрилонитрил» в рамках теории потенциала плотности (DFT).

Цель исследования является компьютерное моделирование гибридного композита, полученного в наших предыдущих работах путем гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана (ТЭОС) в присутствии готового органического полимера – полиакрилонитрила (ПАН)[3].

Детали компьютерного моделирования. Исходная модель для системы «ПАН–SiO₂» построена и предварительно оптимизирована с помощью программного пакета Avogadro. Для упрощения задачи в качестве модельной выбрана система, представляющая собой ассоциат пентамера SiO₂ с тетрамером ПАН, которая с достаточной степенью вероятности имитирует свойства исследуемой системы. Квантово-химические расчеты проведены с использованием пакета программ Gaussian 09 в рамках теории

функционала плотности (DFT) с применением базисного набора 6-31G(d,p)/B3LYP [1].

Результаты и их обсуждение. Как известно, методы компьютерного моделирования дают ценную информацию не только о структуре и физико-химических свойствах соединений, но и они также полезны для прогнозирования их химических свойств.

На рис.1 представлена оптимизированная структура системы «ПАН–SiO₂», которая найдена методом квантово-химического моделирования с использованием пакета программ Gaussian 09.

Рассчитана энергия взаимодействия в системе «ПАН–SiO₂» как разница между энергиями ассоциата и исходных соединений, которая составляет – 26,04 ккал/моль. Эта высокая энергия, которая свидетельствует о наличии в ассоциате сильной водородной связи.

Из рис.1 видно присутствие водородной связи между атомами N органической составляющей и атомами H неорганической составляющей.

Анализом естественных связывающих орбиталей (NBO) показано [4-5], что в системе «ПАН–SiO₂» перемещение электронной плотности наблюдается в обоих направлениях: SiO₂→PAN и PAN→SiO₂. В частности, атом кислорода O23 (донор), входящий в состав SiO₂ и C53–H61 (акцептор) образуют сразу две связи с энергией 1,15 и 0,98 ккал/моль, соответственно. Также наблюдается связь между O23 (донор) и C49–H59 (акцептор) с энергией 2,41 ккал/моль (таблица). Однако движение электронной плотности по направлению PAN→SiO₂ существенно сильнее, чем по направлению PAN→SiO₂. Так, очень сильная и близкая к ковалентной связь наблюдается между атомом азота N46 (донор) и атомной группой O30–H32 (акцептор), энергия которой составляет 17,46 ккал/моль. Также наблюдается образование заметных связей между N51 (донор) и O18–H19 (акцептор) и N63 (донор) и O24–H27 (акцептор) с энергиями 8,82 и 0,83 ккал/моль соответственно.

Рисунок 1. Оптимизированные структуры исходных соединений и ассоциата «ПАН–SiO₂»

Таблица 1.

Анализ естественных связывающих орбиталей в системе «ПАН–SiO₂»

Донор	Акцептор	$E^{(2)}$, ккал/моль
SiO₂→ПАН		
$\sigma(\text{O30-H32})$	$\sigma^*(\text{N46-C50})$	0,43
LP(1)O23	$\sigma^*(\text{C53-H61})$	1,15
LP(2)O23	$\sigma^*(\text{C53-H61})$	0,98
LP(1)O24	$\sigma^*(\text{H39-C49})$	0,41
LP(1)O24	$\sigma^*(\text{C49-H59})$	2,41
ПАН→SiO₂		
$\sigma(\text{N46-C50})$	$\sigma^*(\text{O30-H32})$	0,49
$\pi(\text{N51-C52})$	$\sigma^*(\text{O18-H19})$	0,56
$\pi(\text{C60-N63})$	$\sigma^*(\text{O24-H27})$	0,69
LP(1)N46	$\sigma^*(\text{O30-H32})$	17,46
LP(1)N51	$\sigma^*(\text{O18-H19})$	8,82
LP(1)N63	$\sigma^*(\text{O24-H27})$	0,83

В ходе квантово-химических исследований также были проанализированы карты электростатического потенциала, известные как карты электростатической потенциальной энергии или поверхности

молекулярного электрического потенциала, иллюстрирующие трехмерное распределение зарядов молекул (рис.2).

Рисунок 2. Поверхность (а) и контуры электростатического потенциала (б) для системы «ПАН-SiO₂»

Эти карты позволяют нам визуализировать переменные заряженные области молекулы [6]. Поверхность молекулярного электростатического потенциала (МЭП) показывает положительно и отрицательно заряженный электростатический потенциал в молекуле. Красный цвет с отрицательным значением указывает на минимальный электростатический потенциал (это означает, что он связан слабо или имеются избыточные электроны) и действует как электрофильный агент. Синим цветом обозначен максимум электростатического потенциала, который действует обратным образом.

Чтобы увидеть все поверхности МЭП, можно просто нарисовать каждую поверхность в виде контура вокруг молекулы. Как видно из рис.2б, каждый

контур вокруг молекулы является поверхностью МЭП; внешний контур имеет более низкое значение изоповерхности, а внутренний контур имеет более высокое значение изоповерхности.

Таким образом, квантово-химическим методом исследовано межмолекулярное взаимодействие в системе «ПАН-SiO₂». Показано ассоциативное связывание в органо-неорганическом гибриде со специфическими взаимодействиями между органической и неорганической составляющими. Изучением распределения электростатического потенциала и анализом естественных связывающих орбиталей (NBO) выявлены активные центры, ответственные за межмолекулярное взаимодействие.

Список литературы:

1. Бочкарёва С.С. Синтез гибридных композитов золь-гель методом // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2016, Т. 6, N 3. С. 81–93. DOI: 10.21285/2227-2925-2016-6-3-81-93.
2. Адсорбция фенолов на ПЭГ-темплитированном SiO₂-TiO₂ / Х.Б. Мусаев, О.Н. Рузимурадов, Х.И. Акбаров и др. // Композиционные материалы. – 2018. – № 3. – С. 112-115.
3. Akbarov Kh.I. Obtaining of nanodispersion silica. Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences. Chemical series. 2016. No. 4. P. 474-475.
4. ClodoaldoValverde, ÍtaloNuta Ribeiro, João Victor B. Soares, Bas-lio Baseia and Francisco A. P. Osório. Prediction of the Linear and Nonlinear Optical Properties of a Schiff Base Derivatives via DFT // *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 2019, 1-12.
5. S.F. López, M.P. Meza, F.T. Hoyos. Study of the nonlinear optical properties of 4-nitroaniline type compounds by density functional theory calculations: Towards new NLO materials // *Comput. Theor. Chem.* 1133 (2018) 25–32.
6. Başoğlu, D. Avci, Y, Atalay, F. Gelik, T. Şahinbaş. Theoretical studies on molecular structure and vibrational spectra of 8-hydroxyquinolinium picrate // *Spectrochim. Acta A.* 79 (2011) 1425– 1429.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С ПРЕМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ (ЭМП) НИЗКОЙ ЧАСТОТЫ (НЧ)

Гафурова Гулноз Алихоновна

*ассистент Бухарского инженерно-технологического института,
Узбекистан, г. Бухара*

Мухамадиев Баходир Темурович

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

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

Gulnoz Al. Gafurova

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

Bakhodir T. Muhamadiev

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

АННОТАЦИЯ

В статье рассматриваются вопросы использования ЭМП (электромагнитного поля) НЧ низкой частоты в производстве продовольственных материалов – сырья и готовые продукты. Оказалось, что обработка ЭМП НЧ улучшает товарные качества и безопасность различных видов продукции (пива, 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: ЭМП (электромагнитное поле) НЧ (низкая частота) пищевые продукты, качество, безопасность, плодо-овощное сырьё.

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

Введение. Экстракция сжатыми и сжиженными газами, как часть газожидкостной обработки сельскохозяйственного сырья, дает возможность проводить избирательный отбор целевых продуктов, сохранить нативные свойства пищевых продуктов, использовать мягкие режимы тепловой обработки. Следовательно, из-за интенсивного развития перспективных направлений в переработке растительных продуктов метод экстрагирования сжатыми и сжиженными газами (например, CO₂) приобретает большие перспективные внедрения в технологические процессы. Следовательно, вопросы интенсификации процессов экстрагирования является главенствующей при использовании таких технологий.

Большинство методов интенсификации процессов экстрагирования сжатыми и сжиженными газами можно разделить на 3 главные группы. В 1-ю

группу входят методы интенсификации с помощью оптимизации технологических параметров процесса экстрагирования (концентрация, объем, скорость потока экстрагента, давления, температура, подготовка сырья и продуктов для экстрагирования и др). Ко 2-й группе относятся механические способы интенсификации (аэро- и гидродинамические или механическое перемешивание и др). В 3-ю группу входят методы воздействия на физико-химические параметры среды, в которой осуществляется процесс экстрагирования (обработка уз-волнами, ЭМП НЧ и др.) Эти все методы интенсификации процессов экстракции растительного сырья сжатыми и сжиженными газами оказывают либо непосредственное физико-химическое воздействие на компоненты процесса, либо тепловое, что вызывает значительные энергетические затраты.

Сперва считалось, что действие электромагнитных колебаний нетепловой интенсивности на растительные объекты несущественно, однако, в настоящее время проводятся работы [1] и получен положительный эффект при обработке пищевых продуктов и сельскохозяйственного сырья электромагнитными колебаниями нетепловой интенсивности в низкочастотном диапазоне. Следовательно, использование такого воздействия для интенсификации процессов экстракции может значительно уменьшать энергозатраты процесса.

Исследования в этом направлении показали, что главной проблемой создания установок для интенсификации процесса экстрагирования обработкой электромагнитными полями низких частот является создание прецизионного генератора низкой частоты, что связано с высокой чувствительностью пищевого сырья и растительных продуктов и частоте колебаний [2]. Целью работы является решение данной проблемы.

Результаты и их обсуждение Исследовались потенциальные возможности применения ЭМП, амплитудно- и частотно- модулированного ЭМП для обработки различных биологических материалов. С целью увеличения эффективности сельскохозяйственного производства исследовались воздействие МП КНЧ диапазона, АМ и ЧМ МП на растительные материалы и диффузионный сок. Здесь возникает вопрос о возможности использования вышеописанных полей не только на семена подсолнечника сахарной свеклы, корнеплодов сахарной свеклы и диффузионный сок, а также на семена дыни, тыквы, арбуза, цветки джиды, корни солодки и др. Помимо этого, возникает и следующий вопрос, а именно, возможно ли дополнительное использование других физических воздействий для увеличения урожайности, увеличении чистоты диффузионного сока, стимулирования всхожести семян и т.д., а также на семена дыни, тыквы, арбуза, цветки джиды, корни солодки и др: помимо этого, возникает и следующий вопрос, а именно, возможно ли дополнительное использование других физических воздействий для увеличения урожайности, увеличении чистоты диффузионного сока, стимулирования всхожести семян и т.д., а также о целесообразности таких обработок. Для нахождения ответа на 1-й вопрос проводились качественные исследования, целью которых являлись нахождение у исследуемого биологического материала ответа на проявленное влияние любым из следующих типов полей ЭМП КНЧ и СНЧ диапазона или АМ ЭМП или ЧМ ЭМП. По результатам опытов можно сделать вывод, что обработка ЭМП с частотой 38,0 Гц практически не влияет на содержание сахара в вине и на содержание фенольных соединений, но изменяет содержание красителей и концентрацию спирта. Обработка сока с ЭМП с частотой 18Гц вызывает увеличение содержания сахара в вине на 1,8%, увеличение содержания красящих веществ на 20,0мг/л [3].

Осуществлялись также исследования по действию ЭМП на мезгу и виноградное сусло. Однако это ещё не дало значение оптимальной на пряженности ЭМП и не рассчитаны побочные факторы, оказывающее влияние на результат обработки, следовательно, эти результаты можно считать как предварительные эксперименты. Несмотря на это они свидетельствуют о значительных возможностях имеющихся в технологии по обработке, винограда и виноградного сусла на основе обработке ЭМП НЧ.

С целью проверки вероятности резонансного ответа микроорганизмов на произведенное воздействие различных ЭМП проводились рядом исследователей эксперименты по обработке ЭМП КЧ и СНЧ диапазона на культуру кишечной палочки (E.coli) которая выполняла роль тестового микроорганизма при установлении бактериальной обсемененности воды. Объектом экспериментов послужила 24-часовая культура E.coli, введенная в физиологический раствор. Из приготовленной суспензии готовили ряд разведений по классической методике. Подготовленные таким способом образцы поместили в экранированную камеру и проводили обработку ЭМП. После 20мин. экспозиции титр выживших клеток определяли, высевая пробы серийных разведений на плотную агаризованную питательную среду (МПА) и помещали в термостат при 37°C в течении 72 ч. Полученные результаты выращивания подсчитывала на установке счетчика колоний.

Предварительными опытами было установлено, что обработка ЭМП частотой 36,0 Гц в течении 25мин при значении магнитной индукции В в пределах 0,06-12мГл вызывает уменьшение количества клеток, т.с. колонии на чашке Петри. Изменение частоты на 0,2 Гц приводит к уменьшению эффекта воздействия ЭМП и возрастанию числа колонии на 65%, т. е. Происходит стимулирование роста клеток микроорганизмов. Таким образом, происходит изменение чувствительности микроорганизмов к воздействию ЭМП в зависимости от его частоты [4].

Независимо от того, что наблюдается уменьшение числа клеток под влиянием ЭМП с частотой 36,0 Гц E.coli близкой к циклотронной частоте ионов Ca^{2+} (36,2Гц) эти данные нельзя понимать однозначно, как доказательство гипотезы циклотронного резонанса. Следовательно, вместе с такими хорошо изученными факторами, влияющими на жизнеспособность микроорганизмов, как высушивание, температура, радиация, излучения ультрафиолетового участка спектров излучения, ультразвуковых волн, следует учитывать влияние переменного ЭМП. Предварительные исследования, посвященные действию ЭМП на культуре E.coli дают возможность создания технологии очистки воды с помощью ЭМП КНЧ, а также АМ и ЧМ ЭМП, в качестве модулированных частот которого применяются частоты, находящиеся в диапазоне КНЧ и СНЧ [5].

Таким образом, имеется возможность создания технологии увеличения урожайности сельскохозяйственных культур и уничтожения вредной для семян микроорганизмов путем обработки АМ ЭМП дополнительно амплитудно-модулированным прямоугольными импульсами. Теоритически рассматриваются принципиальные ограничения и для применения ЧМ и ЯМ ЭМП дополнительно амплитудно-модулированных прямоугольными импульсами. Поскольку эффект подавления и стимулирования микроорганизмов, а также уменьшения или увеличения всхожести зависит в первую очередь от модулирующих частоты, можно, применяя ЧМ ЭМП дополнительно амплитудно-манипулированное прямоугольными импульсами, отобрать такой режим обработки, при котором будут уничтожаться возбудители определенных болезней растений и возрастает всхожесть семян. Следовательно, возможна создание технологии увеличения урожайности и подавления вредной для семян микроорганизмов путем обработки не только АМ ЭМП дополнительно амплитудно-манипулированного прямоугольными импульсами.

На кафедре „Физика” БИТИ разработана и сконструирована лабораторная установка для интенсификации процесса экстракции, которая использует прецизионной генератор низкой частотного синусоидального сигнала. Установка состоит из прецизионного генератора низкой частоты (ПГНЧ), генератор высокой частоты (ГВЧ), модуляторе (М), усилителя мощности (УМ), катушку индуктивности (КИ), выполняют роль излучателя низкочастотных электромагнитных колебаний. Синусоидальный сигнал с Г модулируется низкочастотным сигналом (амплитудная или частотная модуляция) и преобразовывается КИ через УМ в электромагнитные колебания [6].

Для создания ПГНЧ применяли принцип цифрового формирования синусоидального сигнала низкой частоты, период синусоидального сигнала разбивается на дискретное число квантов времени, в каждой из которых образуется соответствующее данному кванту цифровое значение амплитуды сигнала. ПГНЧ включает однокристалльную микро ЭВМ (ОМЭВМ), оперативно запоминающее устройство (ОЗУ), цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП), аналого-цифровой преобразователь (АЦП), согласующий усилитель (СУ), ОМЭВМ проводит формирование в ОЗУ синусоидального сигнала, который затем передается в ЦАП, где формируется аналоговый сигнал. СУ производит буферизацию ЦАП и фильтрацию помех, связанных с дискретностью амплитуд сигнала ЦАП. В состав ПГНЧ включен также АЦП, что дает возможность подключать аналоговые датчики давления, температуры и т.д. для экспресс анализа параметров процесса экстракции. ОМЭВМ также оснащена последовательным интерфейсом связи RS-232 с персональным компьютером. Созданная установка обеспечивает режимы обработки низкочастотными (частотно- и амплитудно-) модулированными электромагнитными колебаниями в диапазоне $1-100 \pm 0,02$ Гц [7,8].

Выводы. Таким образом, можно прийти к выводу, что из-за интенсивного развития инновационных направлений в переработке сельскохозяйственной продукции и пищевого сырья, технология экстракции сверхкритическими (флюиды), сжиженными и сжатыми газами обладает широкими перспективами внедрения в технологические процессы переработки широкого ассортимента сельскохозяйственного сырья и продукции. Следовательно, вопросы интенсификации процессов экстракции является перспективной при использовании таких технологий.

Список литературы:

1. Касьянов Г.И. Сязин И.Ф. Кочерга А.В. „Инновационные технологии обработки сельскохозяйственного сырья”, Экоинвест, Краснодар, 2013.
2. Касьянов Г.И. Решетова Р.С. Христюк В.Т., Хрипко И.А. “Применении электромагнитного поля низкой частоты в технологии пищевых производств”. Краснодар, 2018.
3. Помачинский В.В. Касьянов Г.И. „Технология получения и применения плодоовощных консервов “Экоинвест”, Краснодар, 2009
4. Мухамадиев Б.Т., Тураева Х.Т. „Влиянии магнитных полей на молекулу белка”, 2020 (в печати).
5. Христюк В.Т., Бережная А.В. Обработка коньяков ЭМП //Известия вузов. Пищевая технология, 2003, №4. С.114.
6. Решетова Р.С., Барышев М.Г. Применение электромагнитного поля в свеклосахарном производстве. Краснодар: КубГТУ, 2002. 147с.
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. – No 2–3. – С. 16–19.
8. Б.Т.Мухамадиев, Г.А.Гафурова «Использование электромагнитного поля низкой частоты в пищевой промышленности» Москва 2020, Выпуск: 3(69), часть 2, с.45-47.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 10(76)
Октябрь 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+