UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

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

Выпуск: 12(90)

Декабрь 2021

Часть 2

Москва
2021

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. – № 12(90). Часть 2.
М., Изд. «МЦНО», 2021. – 68 с. – Электрон. версия печ. публ. –
<http://7universum.com/ru/nature/archive/category/1290>

ISSN : 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2021.90.12-2

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2021 г.

Содержание

Химические науки	5
Неорганическая химия	5
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Zn (II), Ni (II) И Cu (II) С ГЛУТАРОВОЙ И 3-ПИРИДИНМОНОКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ	5
Газиева Азиза Суннатовна	
Шабиладов Азатджан Ахматович	
Фатхуллаева Муяссар	
Пулатова Гулноза Убайдуллаевна	
Чиннибекова Назира Калмахановна	
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА Ni(II) И Zn(II) КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ АЛЬДЕГИДА БЕНЗОИЛУКСУСА	14
Садуллаева Гулмира Гайбулла кизи	
Джумаева Махфуза Каюмовна	
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ d-МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОМ	18
Садуллаева Сожида Азамат кизи	
Раззокова Сурайё Раззоковна	
Кадирова Шахноза Абдухалиловна	
Нефтехимия	22
СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МОТОРНЫХ МАСЕЛ	22
Абдуганиев Бахтиёр Ёрмахаматович	
Имомова Мукаммал Ёрмухаматовна	
Турдибоев АъзамжонХасанбой угли	
Органическая химия	26
АЛКАЛОИДЫ Colchicum kesselringii	26
Аликулов Рустам Валиевич	
Атамуратова Дилором Маматмуминовна	
Тураев Хайит Худайназарович	
ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ o-ФЕРРОЦЕНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ С МЕТИЛЕНДИМОЧЕВИНОЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОЛУЧЕННОГО ПРОДУКТА	31
Аскарлов Ибрагим Рахманович	
Хожиматов Махсадбек Муйдинович	
Мадрахимов Гайратжан Нематжанович	
ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА МОДИФИЦИРОВАННОЙ МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ С Н-БУТАНОЛОМ	36
Нумонов Мухаммадражаб Адхамжон угли	
Юсупов Қудратилло Мадаминжон угли	
Физическая химия	39
ИЗУЧЕНИЕ СИНТЕЗА ПРОПАРГИЛПРОИЗВОДНЫХ ХИНАЗОЛОНОВ-4	39
Музаффаров Адил Ахмадбекович	
Хожиматова Шахноза Рахматалиевна	
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ СИСТЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИХ 2-ХЛОРЭТИЛФОСФОНОВУЮ КИСЛОТУ И АММИАК	42
Абдурахманов Улугбек Курганбаевич	
ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЛИЗИНА ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ	46
Турсунова Гулноза Хамзаевна	
Каримов Хусниддин Рустамович	
Ферапонтов Николай Борисович	
Троров Хамза Турсунович	

Papers in english	51
Chemistry sciences	51
Analytical chemistry	51
DETERMINATION OF THE CONTENT OF TRIPHENYLMETHANE DYES BY THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY Uchkun Ruzmetov	51
Kinetics and catalysis	55
KINETIC PROPERTIES OF BICYCLIC SULFUR ORGANIC INHIBITORS Guzal Rakhmatova	55
Colloid chemistry	59
THERMODYNAMICS OF INTERACTION IN POLYMER SYSTEMS BASED ON CELLULOSE DERIVATIVES Bakhrom Umarov Akhror Yarkulov Khamdam Akbarov	59

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ****КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Zn (II), Ni (II) И Cu (II) С ГЛУТАРОВОЙ
И 3-ПИРИДИНМОНОКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ****Газиева Азиза Суннатовна***ст. преп.**Ташкентского фармацевтического института,**Республика Узбекистан, г. Ташкент**E-mail: aziza_analitik@mail.ru***Шабилалов Азатджан Ахматович***д-р хим. наук, профессор**Ташкентского фармацевтического института,**Республика Узбекистан, г. Ташкент***Фатхуллаева Муяссар***канд. хим. наук, доцент**Ташкентского фармацевтического института,**Республика Узбекистан, г. Ташкент***Пулатова Гулноза Убайдуллаевна***ассистент**Ташкентского фармацевтического института,**Республика Узбекистан, г. Ташкент***Чиннибекова Назира Калмахановна***ст. преп.**Ташкентского фармацевтического института,**Республика Узбекистан, г. Ташкент***COORDINATION COMPOUNDS OF Zn (II), Ni (II) AND Cu (II) WITH GLUTARIC
AND 3-PYRIDINE MONOCARBOXYLIC ACIDS****Aziza Gazieva***Senior lecturer**of the Tashkent Pharmaceutical Institute,**Republic of Uzbekistan, Tashkent***Azatjan Shabilalov***doc. chem. Sciences, Professor**of Tashkent Pharmaceutical Institute,**Republic of Uzbekistan, Tashkent***Muyassar Fatkhullaeva***Cand. chem. Sciences, Associate Professor**of Tashkent Pharmaceutical Institute,**Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Gulnoza Pulatova
*assistant
 of the Tashkent Pharmaceutical Institute,
 Republic of Uzbekistan, Tashkent*
Nazira Chinnibekova
*senior lecturer
 of the Tashkent Pharmaceutical Institute,
 Republic of Uzbekistan, Tashkent*
АННОТАЦИЯ

Синтезированы координационные соединения Zn (II), Ni (II) и Cu (II) с глутаровой и 3-пиридинмонокарбоновой кислотами. Изучены элементный состав и некоторые физико-химические свойства полученных комплексов. Методами ИК-спектроскопии, ЭСДО и дериватографического анализа установлено, что в комплексах лиганды координируются к металлу через атом кислорода карбоксильной группы.

ABSTRACT

The coordination compounds of Zn (II), Ni (II) and Cu (II) with glutaric and 3-pyridinmonokarbonic acids were synthesized, the element composition and physico-chemical properties were studied. Using IR spectroscopy, ESDO and derivatographic analysis, it was found that ligands in complexes are coordinated to the metal through the oxygen atom of the carboxyl group.

Ключевые слова: глутаровая кислота, 3-пиридинмонокарбоновая кислота, ИК-спектроскопия, дериватографический анализ.

Keywords: glutaric acid, 3-pyridinmonokarbonic acid, IR-spectroscopy, derivatographic analysis.

Среди многообразия макро- и микроэлементов, которые содержат биологические объекты, немаловажное значение имеют кобальт, никель и медь. Биологическая роль микроэлементов изучена еще не в достаточной степени [1]. Но имеющиеся сведения позволяют утверждать, что они необходимы ферментным системам живых организмов. Экспериментальные исследования на живых организмах показали, что недостаток никеля приводит к резкой задержке роста и развития, анемиям за счет снижения уровня гемоглобина в крови. Никель усиливает антидиуретическое действие гипоталамуса. Никель активно способствует обмену витаминов. Под его влиянием происходит всасывание аскорбиновой кислоты и витамина В₁₂. Элемент регулирует поступление и усвоение кальция в организме. Никель активно участвует в окислительно-восстановительных реакциях, способствует также активному снабжению клеток кислородом. Процессы тканевого дыхания и жирового обмена клеток невозможны без никеля [2]. Медь является жизненно важным микроэлементом, который участвует в регуляции окислительно-восстановительных процессов. Она является катализатором ряда клеточных процессов, в особенности углеводного обмена, усиливает водный, газовый и минеральный обмен, входит в состав медьсодержащих ферментов и энзимов, участвует в кроветворении (эритропоэз, синтез гема), стимулирует работу желез внутренней секреции, обладает инсулиноподобным действием, обладает нейрофизиологическим действием, влияет на чувствительность хеморецепторов кровеносных сосудов и внутренних органов, повышает проницаемость мембран митохондрий, регулирует рост и развитие организма [3].

В организме цинк является вторым по распространенности микроэлементом после железа, к которому

привязано около 10% белков. Цинк принимает участие во всех видах обмена, входит в состав 7200 ферментов, ему принадлежит важная роль в синтезе белка и нуклеиновых кислот, он необходим для стабилизации структуры ДНК, РНК и рибосом, играет важную роль в процессе трансляции, роста и деления клеток, участвует в стабилизации и проницаемости клеточных и внутриклеточных мембран, процессах мембранного транспорта, оказывает значительное влияние на иммунную систему и процессы апоптоза, остеогенез, гемопоэз, клеточное дыхание, рост, формирование мозга и его нейротрансмиттерную функцию, выступая в качестве нейромодулятора и нейромедиатора, репродукцию и развитие плода [4,5]. На основании вышеизложенного нами был осуществлен целенаправленный синтез координационных соединений Zn (II), Ni (II) и Cu (II), обладающих малой токсичностью и высокой биологической активностью с глутаровой и 3-пиридинмонокарбоновой кислотами.

Материалы и методы. Исходными веществами для синтеза комплексных соединений являлись азотнокислая соль кобальта, никеля и меди, едкий натр, глутаровая кислота (ГЛК) марки «ч» и 3-пиридинмонокарбоновая кислота (3-ПМК) марки «фармакопейный».

Глутаровая кислота 3-пиридинмонокарбоновая кислота (3-ПМК)

Анализ выделенных соединений на содержание в них цинка, никеля (II) и меди (II) проводили комплексонометрическим методом. Азот определяли по микрометоду Дюма, а содержание воды – гравиметрически. Температуру плавления комплексных соединений определяли в закрытых капиллярах.

Индивидуальность выделенных комплексов изучена сравнением рентгенограммы исходного вещества и комплексного соединения, которые получали на дифрактометре Дрон-УМ-1 с Cu-антикатодом. ИК-спектры снимали на Фурье-спектрометре IRTracer-100 (SHIMADZU CORP., Япония) в комплекте с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) MIRacle-10 с призмой diamond/ZnSe (спектральный диапазон по шкале волновых чисел - $4000 \div 400 \text{ см}^{-1}$; разрешение – 4 см^{-1} ; чувствительность соотношение сигнал/шум - 60,000:1; скорость сканирования - 20 спектров в секунду). Термическое исследование проводили на дериватографе системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey фирмы «MOM» (Венгрия).

Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) записывали на приборе Hitachi-SP 330 (Япония) в области $5000\text{--}50000 \text{ см}^{-1}$, спектроскопические параметры вычисляли по методике [7].

Экспериментальная часть. Синтез комплексных соединений $\text{Co}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК}) \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ проводили следующим образом: 0,006 моля глутаровой кислоты и 0,006 моля 3-пиридинмонокарбоновой кислоты растворили в 0,012 моля едкого натра в 15 мл воды. К образовавшемуся прозрачному раствору по каплям при перемешивании добавили раствор 0,006 моля азотнокислых солей металлов в 5 мл воды. Образовавшийся осадок промыли водой, спиртом и эфиром.

Результаты и их обсуждение. Для установления чистоты и индивидуальности полученных комплексов сняты их рентгенограммы. Рентгенограммы лигандов резко отличаются от таковых синтезированных комплексов, что подтверждает их индивидуальность и чистоту (рис.1,2.).

Рисунок 1. Рентгенограммы ГЛК (а), 3-ПМК (б), $\text{Zn}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК})$ (в)

Рисунок 2. Рентгенограммы $\text{Ni}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК})\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ (а),
 $\text{Cu}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (б)

Состав выделенных соединений установлен элементным анализом и также изучены их некоторые физико-химические свойства (табл. 1,2.)

Таблица 1.

Результаты элементного анализа комплексных соединений

Соединение	Найдено, %			Вычислено, %		
	М	N	H ₂ O	М	N	H ₂ O
$\text{Zn}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК})$	20,21	4,32	-	20,53	4,39	-
$\text{Ni}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК})\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	15,80	3,70	16,67	15,89	3,73	16,77
$\text{Cu}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	17,10	3,77	12,92	17,14	3,78	12,95

Таблица 2.

Физико-химические свойства комплексных соединений

Соединение	Цвет	Т.пл, °С	Растворимость, г/100г воды
$\text{Zn}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК})$	Белый	254	не раст.
$\text{Ni}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК})\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	Светло-голубой	262	не раст.
$\text{Cu}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Синий	195	не раст.

Для установления способа координации глутаровой и 3-пиридинмонокарбоновых кислот, а также в известной степени, строения синтезированных комплексных соединений изучены их ИК спектры. На рисунках 3,4 приведены ИК спектры лигандов и их комплексных соединений с металлами, а частоты (см^{-1}) некоторых полос поглощения в них в таблице 4.

В ИК спектре глутаровой кислоты наблюдается группа полос, наиболее высокочастотную из них при 3047 см^{-1} можно отнести к $\nu(\text{OH})$, а остальные полосы при 2955 , 2706 и 2600 см^{-1} к асимметричным и симметричным $\nu(\text{CH}_2)$. Интенсивную полосу при 1696 см^{-1} следует отнести к $\nu(\text{C=O})$, полосу при 1410 см^{-1} – преимущественно к $\delta(\text{OH})$, полосу при 1206 см^{-1} – к $\nu(\text{C-O})$. Полосы при 1434 , 1349 , 1305 ,

1264, 1235 и 1162 cm^{-1} отнесены, соответственно, к ножничным и всерным колебаниям CH_2 .

В ИК спектре поглощения 3-пиридинмонокарбоновой кислоты наблюдаются широкие полосы в области 2400-3400 cm^{-1} и полосы при 1710, 1323 и 1184 cm^{-1} , характерные для ассоциированных кислот. Полосы при 1596, 1546 и 1037 cm^{-1} следует отнести к валентным и деформационным колебаниям пиридинового кольца.

В спектрах смешаннолигандных комплексов 3d-металлов с глутаровой и 3-пиридинмонокарбоновой кислотами, так же, как и в спектре $\text{Na}(\text{3-ПМК-Н})$, полосы, характерные для ассоциированных кислот исчезают и появляются интенсивные полосы при 1635-1610 и 1401-1381 cm^{-1} , отнесенные к $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ соответственно. Это, очевидно, свидетельствует о замещении водорода карбоксильной группы лиганда в комплексах на металл.

Карбоксилатогруппа в комплексах может выполнять как монодентатную, так и бидентатную функцию [6]. Значение $\Delta\nu(\text{COO}) = \nu_{\text{as}}(\text{COO}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO})$ в комплексах находится в интервале 254-219 cm^{-1} . Они близки значению $\Delta\nu(\text{COO})$ безводных никотинатов кобальта, никеля, меди, которые находятся в интервале 230-215 cm^{-1} . Учитывая то, что в этих соединениях карбоксилатогруппы проявляют бидентатность, можно допустить подобную координацию их и в изучаемых соединениях.

В комплексах пиридиновый атом азота 3-пиридинмонокарбоновой кислоты протонирован за счет миграции атома водорода депротонированного карбоксила и в координации не участвует. Свидетельством этому является наличие интенсивной полосы в спектрах комплексов около 1560 cm^{-1} , характерная для иона пиридиния, отнесенная к $\delta(\text{N}^+\text{H})$, а также высокочастотное смещение полосы плоских деформационных колебаний кольца $\delta(\text{кольца})$ на 31-25 cm^{-1} по сравнению такового спектра $\text{Na}(\text{3-ПМК-Н})$.

В соединениях $\text{Ni}(\text{ГЛК-2Н})(\text{3-ПМК}) \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{ГЛК-2Н})(\text{3-ПМК}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ как показал анализ электронных спектров, металлы имеют октаэдрическое окружение (табл.3). Так, в спектре ЭСДО $\text{Ni}(\text{ГЛК-2Н})(\text{3-ПМК}) \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются полосы при 10600, 16520, 26000 и 11700 cm^{-1} , которые можно отнести к переходам ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$, ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$, ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ и ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^1\text{E}_g(\text{D})$ (табл. 4). В спектре ЭСДО $\text{Cu}(\text{ГЛК-2Н})(\text{3-ПМК}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ имеется полоса при 14300 cm^{-1} отнесенная к переходу ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ [7, 8].

Смешаннолигандные комплексы $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ и Zn имеют близкий состав и схожие ИК спектры. Можно полагать, что комплекс цинка также имеет октаэдрическое строение. В пользу такого суждения служат и данные дериватографического изучения соединений, судя по которым молекулы воды в них удаляются при одном эндозффекте и являются внешнесферными [9, 10].

Таблица 3.

Энергия электронных переходов и спектроскопические параметры кристаллического поля в приближении кубической симметрии комплексов никеля (II) и меди (II)

Соединение	Электронный переход, cm^{-1} ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow$				Dq. cm^{-1}	B. cm^{-1}	C. cm^{-1}	F ₂ . cm^{-1}	F ₄ . cm^{-1}	β	β° . %	γ	Рассчитанная энергия	
	$\rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$	$\rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$	$\rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$	$\rightarrow {}^1\text{E}_g(\text{D})$									E ₂	E ₃
$[\text{Ni}(\text{ГЛК-2Н})(\text{3-ПМК})] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	10600	16520	26000	11700	1060	712	3002	1107	79	0.69	32.56	4.21	16482	25994

Соединение	Электронный переход, cm^{-1} ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$	Dq. cm^{-1}
$[\text{Cu}(\text{ГЛК-2Н})(\text{3-ПМК})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	14300	1430

Рисунок 3. ИК спектры ГЛК (а), 3-ПМК(б), Na(3-ПМК-Н) (в)

Рисунок 4. ИК спектры $\text{Zn}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК})$ (а),
 $\text{Ni}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК}) \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ (б), $\text{Cu}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (в)

Таблица 4.

Частоты (см^{-1}) некоторых полос поглощения ИК спектров глутаровой, 3-пиридинмонокарбоновой кислот и их смешаннолигандных комплексов с 3d-металлами

Вещество	$\nu(\text{N-H})^+$	$\nu(\text{C=O})$ $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu(\text{кольца})$	$\delta(\text{N-H})^+$	$\delta(\text{кольца})$	$\nu(\text{M-O})$
ГЛК	-	1696	-	-	-	-
3-ПМК	-	1710	1596 1546п	-	1037	-
Na(3-ПМК-Н)	-	1633 1386	1593 1544	-	1025	-
Zn(ГЛК-2Н)(3-ПМК)	2600-3400	1633 1385	перек 1470	1537	1057	454
Ni(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·3,5H ₂ O	2600-3400	1614 1393	1588	1570	1055	450
Cu(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·3H ₂ O	2600-3400	1630 1386	1588	1570	1050	446

На основании выше приведенного, рассматриваемым комплексам можно приписать, наиболее вероятное, следующее полимерное строение:

Строение комплексных соединений

Окружение металла в комплексных соединениях хорошо согласуется наличием в их ИК спектрах полосы $\nu(\text{M-O})$.

Кривая нагревания соединения Ni(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·3,5H₂O имеет эндотермические эффекты при 122, 197, 342°C и экзотермические эффекты при 151, 255, 318, 763, 438, 527, 600, 630, 865°C. Первый эндотермический эффект соответствует удалению 3,5 молекул внешнесферной воды.

На кривой ДТА дериватограммы Cu(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·3H₂O отмечены три эндотермических эффекта при 140, 190, 208°C и множество экзотермических эффектов. Появление первого эндотермического эффекта согласуется с удалением трех молекул воды.

По данным дериватографического изучения соединений молекулы воды в них удаляются при одном эндоэффекте и являются внешнесферными.

Рисунок 5. Дериватограммы Ni(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·3,5H₂O (а), Cu(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·3H₂O (б)

Закключение. Таким образом, глутаровая и 3-пиридинмонокарбоновая кислоты хорошо совместимы в координационной сфере Ni (II), Cu (II) и Zn. В образуемых смешаннолигандных комплексах лиганды координированы бидентатно. При этом гетероатом азота 3-пиридинмонокарбоновой кислоты

протонирован за счет миграции атома водорода карбоксильной группы и находится в комплексах в цвиттер-ионной форме.

Список литературы:

1. Руководства по применению витаминов и микроэлементов во врачебной практике. ООО «Арнебия» Часть. I. 2019 г. стр.82-83.
2. Алиева А.К., Кубалова Л.М. Биологическая роль химических элементов в зависимости от положения в периодической системе Д.И. Менделеева//Современные наукоемкие технологии. 2014, №7-2, С. 83.
3. Чистяков Ю.В. Основы бионеорганической химии. – М.: Химия, КолоС, 2007. – 539с.
4. Скальный А.В., Рудаков И.А. Биоэлементы в медицине. – М.: ОНИКС XXI век – Мир, 2004. – С. 8,139.
5. Кудрин А.В., Громова О.А. Микроэлементы в неврологии. – М.: ГЭОТАР – Наука, 2006. – С.11-85.
6. Шабилалов А.А., Борисова Н.Н., Азизов М.А. Координационные соединения хрома (III) с 3-пиридинмонокарбоновой кислотой// Коорд.химия – 1986. – 12 том - №5-с.631-635.
7. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений.-Москва: Мир, 1987.-Т.2.-С. 82-115.
8. Драго Р.Д. Физические методы в неорганической химии.- Москва: Мир, 1981.-Т.2.- 456 с.
9. Газиева А.С., Шабилалов А.А., Фатхуллаева М. Координационные соединения ацетилацетоната меди (II) с хинальдиновой кислотой // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2018. № 7 (49). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/6100>.
10. A.S. Gazieva, M.Fathullaeva, S.V. Kolesnik, U.A. Umarov Synthesis of biologically active substances based on coordination compounds of copper (II) with acetylacetone and salicylic acid// International Journal of Psychosocial Rehabilitation, 2020. Volume 24 - Issue 8– p. 6504-6511. URL: <https://www.psychosocial.com/article-category/issue-8/>

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА Ni(II) И Zn(II) КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ АЛЬДЕГИДА БЕНЗОИЛУКСУСА

Садуллаева Гулмира Гайбулла кизи

соискатель, ассистент кафедры медицинской химии,
Бухарский государственный медицинский институт,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: gulmira19901911@gmail.com

Джумаева Махфуза Каюмовна

соискатель, ассистент кафедры медицинской химии,
Бухарский государственный медицинский институт,
Республика Узбекистан, г. Бухара

SYNTHESIS, STRUCTURE, AND PROPERTIES OF Ni (II) AND Zn (II) COMPLEX COMPOUNDS BASED ON BENZOYL VINEGAR ALDEHYDE

Gulmira Gaybulla kizi Sadullaeva

Degree-seeking student, Assistant of Medical Chemistry Chair,
Bukhara State Medical Institute,
Uzbekistan, Bukhara

Maxfuza Djumaeva

Degree-seeking student, Assistant of Medical Chemistry Chair,
Bukhara State Medical Institute,
Uzbekistan, Bukhara

Авторы выражают благодарность заведующему кафедрой медицинской химии Л.Н. Ниязову за ценные советы и рекомендации по оформлению статьи.

АННОТАЦИЯ

Синтезированы комплексные соединения Ni(II) и Zn(II) на основе производных альдегида бензоилацетата. Структура полученных новых комплексных соединений исследована методами анализа ИК, ^1H -ЯМР и RS.

ABSTRACT

Complex compounds Ni (II) and Zn (II) based on derivatives of the aldehyde benzoyl acetate were synthesized, the structure of the resulting new complex compounds was investigated by IR, ^1H -NMR and RS analysis.

Ключевые слова: комплексные соединения, бензоилуксусный альдегид, структура, синтез, производные
Keywords: complex compounds, benzoylacetic aldehyde, structure, synthesis, derivatives

Актуальность

Синтез комплексных соединений гетероциклических лигандов с 3d-металлами и определение их свойств являются актуальными с точки зрения теории и практики. Такие комплексы металлов важно использовать в медицине в качестве биологически активных веществ, антиоксидантов, красителей, добавок и ингибиторов коррозии в различных отраслях промышленности.

Необходимым является синтез и освоение промышленного производства новых комплексных соединений, являющихся стимуляторами роста растений, для нужд сельского хозяйства, для чего следует знать структуру, электронное строение, реакционную способность, физико-химические и биологические свойства вновь синтезируемых комплексов.

Цель исследования

Цель исследования – синтез, определение структуры и свойств пара-обменных гидразонов бензойной кислоты и комплексов Ni (II), Zn (II) бензоилацетальдегида, а также исследование таутомерии и комплексообразования новых тридентатных органических лигандов.

Материалы и методы

В ходе исследования были использованы $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ марки «чда» или «хч» для синтеза комплексных соединений. Органические растворители и другие реагенты, использованные в исследовании, очищали и сушили в соответствии с [1,2].

Анализ металлов в комплексных соединениях проводили атомно-адсорбционным методом на спектрофотометре Perkin-Elmer 3030 V (США), азот определялся методом Дюма, углерод и водород были определены на анализаторе Karlo-Erba-1106, данные анализа рассчитаны с помощью программы НЕС-960. ИК-спектр записан на спектрометре IRTraser-100 фирмы Shimadzu в таблетке KBr в диапазоне 400-4000 см⁻¹ (Институт физики и химии полимеров АН РУз.) [3]. Спектры ¹H-ЯМР 5-10%-ных растворов лигандов получены на спектрометрах Bruker DPX-300 (300,13 МГц) и Unity 400 plus (Varian) (Институт химии растений АН РУз). Химические сдвиги измеряли относительно эталона, в качестве которого использовали тетраметилсилан (ТМС), а дейтериевые растворители: CDCl₃ и DMSO-d₆. Для оценки содержания таутомеров были объединены сигналы, соответствующие различным таутомерным формам [4-6].

Эксперименты по RSA-анализу проводились в научной лаборатории «Физические методы исследования» Института биоорганической химии АН РУз на CCD-дифрактометре «Xcalibur, Oxford Diffraction» (CuKα-излучение, λ=1,5418 Å, графитовый монохроматор). Для поправки поглощений применили метод «множественного сканирования» в программном пакете CrysAlisPro [7-9]. Строение соединений изучали прямым методом с использованием набора программ [10, 11].

Производные ацилгидразона с 1,3-дикетонами кетоальдегидного типа линейны: гидразон, энгидразин и кольцевой 5-оксипиразолин являются актуальными исходными объектами при изучении таутомерного равновесия. В данном исследовании гидразины бензойной кислоты были выбраны в качестве нуклеофильных реагентов. Бензойную кислоту синтезировали из этилового эфира и альдегида бензойной кислоты в присутствии этилата натрия. Согласно данным ¹H-ЯМР-спектроскопии, кето-енол находится в таутомерном равновесии в растворе кетоальдегида [12-14].

Для синтеза органических соединений, содержащих H₂L¹⁻³, взаимодействия проводили в спиртовом растворе бензоилацетальдегида в эквивалентных количествах ароилгидразонов [12].

Результаты и их обсуждение

Синтез 3-фенил-3-оксипропаналь бензоилгидразона

2,96 г (0,02 моль) чистого дистиллированного бензоилацетальдегида медленно по каплям добавляли к раствору 80 мл этанола при перемешивании 2,72 г (0,02 моль) раствора гидразида бензойной кислоты в 120 мл этаноле. Реакционную смесь оставляли при комнатной температуре на 2 дня. Полученные осажженные поликристаллы сначала фильтровали, а затем промывали небольшим количеством воды, этанола и гексана. Полученные поликристаллы перекристаллизовывали из насыщенного раствора этанола и получали 3,46 г (65%) бензолуксусный бензоилгидразона (H₂L¹). Тпл = 128 °С.

Таблица 1.

Реакция бензоилацетальдегидроилгидразонов (H₂L¹⁻³), температура плавления и элементный анализ

Соединения	R	Выход, %	Т _{пл} , °С	Брутто-формула	Найдено / Рассчитано		
					%		
					С	Н	N
H ₂ L ¹	C ₆ H ₅	65	128	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂	71,93/72,16	5,22/5,30	10,68/10,52
H ₂ L ²	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	72	157	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₂	72,86/72,84	5,72/5,75	10,02/9,99
H ₂ L ³	<i>m</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	83	163	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₃	68,94/68,91	5,49/5,44	9,63/9,45

Синтез 3-фенил-3-оксипропанальпара-метилбензоилгидразона

К раствору 1,48 г (0,01 моль) 3-фенил-3-оксипропанала в растворе 40 мл этанола добавляли путем смешивания 1,50 г (0,01 моль) раствора гидразида пара-метилбензойной кислоты в 90 мл этаноле. Полученную реакцию оставляли при комнатной

температуре на 1 день. Полученные кристаллы отфильтровывали и промывали небольшим количеством этанола и этиленового эфира. После перекристаллизации из этанола получали 2,02 (72%) 3-фенил-3-оксипропанальпара-метилбензоилгидразона (H₂L²) (схема 1). Тпл = 157 °С.

1-схема. Синтез 3-фенил-3-оксипропанальпара-метилбензоилгидразона

Был синтезирован аналогичный H_2L^3 . Выход их реакции, температура плавления и элементный анализ [15] приведены в таблице 1.

Синтезированы комплексы, содержащие $ML \cdot NH_3$ ($M^{2+} = Ni, Zn$), взаимодействием аммиачных растворов ацетатов металлов со спиртовыми растворами эквивалентных количеств соответствующих лигандов [12, 16].

$R=C_6H_5, A=NH_3, M=Ni$ ($NiL^1 \cdot NH_3$), $A=Py$ ($NiL^1 \cdot Py$), $R=n-CH_3C_6H_4, A=Py, M=Ni(II)$ ($NiL^2 \cdot Py$), $R=n-CH_3OC_6H_4, A=Py, M=Ni(II)$ ($NiL^3 \cdot Py$),

$R=C_6H_5, A=NH_3, M=Zn$ ($ZnL^1 \cdot NH_3$).

Следует отметить, что аммиачно-гликолевые комплексы не хуже органических растворителей, но растворимы в воде. Когда аммиачный комплекс

никеля (II) $NiL^1 \cdot NH_3$ растворяется в минимальном количестве пиридина, образуется комплекс $NiL^1 \cdot Py$ [12, 17-19].

Рисунок 1. ИК-спектр комплекса $ZnL^1 \cdot NH_3$ (III)

В ИК-спектрах комплексов нет линии выше 1640 см^{-1} , соответствующей свободной карбонильной группе. В ИК-спектрах всех комплексных соединений наблюдается ряд линий поглощения средней и сильной интенсивности в области $1580-1585, 1530-1540, 1470-1480, 1420-1430, 1395-1400 \text{ см}^{-1}$, которые являются валентными и валентно-деформационными колебаниями. Частота валентных колебаний связи $C-O$ снижается на $15-25 \text{ см}^{-1}$, в то же время частота связи $C=N$ увеличивается на $5-10 \text{ см}^{-1}$, подтверждая,

что координационная связь образуется за счет кислорода [14, 16]. Как и ожидалось, в спектре комплексов $NiL^1 \cdot Py$ и $NiL^2 \cdot Py$ в этой области не наблюдаются линии поглощения, но появляется линия $\nu(C=O)$ валентных колебаний 1600 см^{-1} .

Выводы:

1. Реакцией конденсации Кляйзена получены ранее не синтезированные кетоальдегид, кетоэфир и на их основе синтезированы 3 новых органических лиганда и 5 комплексных соединений ионов Ni (II) и Zn (II). Проведен элементный анализ, ИК-, ¹H-ЯМР спектроскопия, состав и структуру кристаллического состояния и раствора определяли методами RSA.

2. Плоско-квадратная структура комплексных соединений Ni (II) и Zn (II) состоящие из донорных атомов транс-[N₂O₂] были доказаны методами ИК-, ¹H-ЯМР спектроскопии. Получены кристаллы одного нового лиганда и один монокристалл комплексного соединения, структура которых подтверждена методом RSA.

Список литературы:

1. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия: уч. пособ.- М.: ИКЦ "Академ книга".- 2007. - 487 с.
2. Milway V.A. et al. Octanuclear and Nonanuclear Supramolecular Copper (II) Complexes with Linear "Tritopic" Ligands: Structural and Magnetic Studies //Inorganic chemistry. – 2004. – Т. 43. – №. 6. – С. 1874-1884.
3. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. – 2003. – 683 с.
4. Реутов О.А., Курц А.А., Бутин К.П. Органическая химия. Учеб. пособие для ВУЗов.- М.: Изд-во МГУ, 1999.- часть I. - 560 с.
5. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – 1991. – 536 с.
6. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии: Сборник задач: Учебное пособие. – Химия, 1985. – С. 72-107.
7. Gabbott P. (ed.). Principles and applications of thermal analysis. – John Wiley & Sons, 2008. - 480 p.
8. Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Fundamentals of Analytical Chemistry. Brooks/Cole, C, Cengage Learning, 2014. – 958 p.
9. CrysAlisPro. Oxford Diffraction. - 2007.-Version 1.171.33.40.
10. Sheldrick G.M. A short history of SHELX//ActaCrystallogr. - 2008. - V. A64.-P.112-122.
11. Sheldrick G.M. SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany, (1997). Siemens; XP. Molecular Graphics Program. Version 5.03. Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.- 1994.
12. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Минин В.В. Комплексы с производными кетоальдегидов и кетоэфиров // Ташкент.-Нишоп-ношир.-2016.-350 с. – 2016.
13. Список химических и биологических средств защиты растений, разрешенных для применения в РУз.- Т.- 2003.- С.184-186.
14. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Авезов К.Г., Парпиев Н.А., Якимович С.И. Особенности таутомерии в ряду смешанных ацилгидразонов формилпинаколина//IX международной научно-технической конференции: "Достижения, проблемы и современные тенденции развития горнометаллургического комплекса". - НавГГИ, Навои. 12-14 июня. 2017. - С. 304.
15. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. Перевод с нем. языка под редакцией проф. Н.Н. Суворова. - М.: Химия. 1968.- С. 847-886.
16. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Севинчов Н.Г. Синтез и таутомерия в ряду ацилгидразонов жирноароматических альдегидов // Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты. Сборник материалов. XVIII Международной научно-практической конференции. Г. Новосибирск, 27 февраля 2015. - С. 151-172.
17. Турсунов М.А., Авезов К.Г., Абдурахмонов С.Ф., Худоёрова Э.А., Умаров Б.Б. Комплексы никеля(II) и цинка (II) с ацилгидразонами β-кетоальдегидов // Актуальные проблемы химической технологии. Материалы Республиканской научно-практической конференции. Бухара. 8-9 апреля. 2014. - С. 34-36.
18. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г. Синтез и кристаллохимия комплексов Ni(II) с ароилгидразонами бензоилуксусных альдегидов // IX международной научно-технической конференции: "Достижения, проблемы и современные тенденции развития горно-металлургического комплекса".-НавГГИ, Навои. 12-14 июня. 2017. - С. 303.
19. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Авезов К.Г. Комплексы меди(II) с ацил- и ароилгидразонами формилпинаколина и бензоилуксусного альдегида // Международная конференция "Современные инновации: Химия и химическая технология ацетиленовых соединений. Нефтехимия. Катализ" Посвящается 100-летию Национального университета Узбекистана и 80-летию со дня рождения профессора Т.С. Сирлибаева.- 14-17 ноября. 2018. - Ташкент. - С. 301-302.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ d-МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОМ

Садуллаева Сожида Азамат кизи

магистрант химического факультета
Национального университета Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз,

Раззокова Сурайё Раззоковна

преподаватель химического факультета
Национального университета Узбекистана,
100174, Республика Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз,
E-mail: razzokova89@mail.ru

Кадилова Шахноза Абдухалиловна

профессор химического факультета
Национального университета Узбекистана,
100174, Республика Узбекистан, Ташкент, Вузгородок НУУз,

INVESTIGATION OF COMPLEX COMPOUNDS OF SOME d-METALS WITH 1,3,4-OXADIAZOLE DERIVATIVES

Sojida Sadullayeva

Master's student of the Chemistry Department,
the National University of Uzbekistan,
Tashkent, Uzbekistan

Surayyo Razzokova

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

Shahnoza Kadirova

Professor of the Chemistry Department,
the National University of Uzbekistan,
100174, Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU

АННОТАЦИЯ

Синтезированы новый лиганд - 2-амино-1,3,4-оксадиазола и его комплексные соединения Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II). Строение синтезированных соединений изучены методами ИК, ¹H ЯМР-спектроскопии, элементного и термического анализа.

ABSTRACT

Ligand of 2-amino-1,3,4-oxadiazole and complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) in its base was synthesized. Structure of syntheses compounds was determined with using such method as IR, ¹H NMR-spectroscopy, element analysis and termical analysis.

Ключевые слова: металлокомплексные соединения, кобальт(II), никель(II), медь(II), цинк(II), 2-амино-1,3,4-оксадиазола, элементный анализ, ИК, ¹H ЯМР -спектр, строение, состав.

Keywords: metal complex compounds, transitional metals, cobalt (II), nickel (II), honey (II), zinc (II), 2-amino-1,3,4-oxadiazole, elemental analys, IR, ¹H NMR-spectrum, structure, composition.

Изучение строения и свойств координационных соединений переходных металлов с кислород-, азот- и серосодержащими гетероциклическими лигандами является перспективным и плодотворным для выявления закономерностей, отличных от известных или

подтверждающих основные положения координационной химии. Систематическое варьирование заместителей в исходных лигандах позволяет решать вопросы конструирования различных конфигураций комплексов и разработки способов направленного

синтеза координационных соединений с заданным строением и свойствами.

Структурные, спектроскопические исследования таких объектов наряду с испытанием биологической активности позволят установить связь между природой донорного атома лиганда и металла, строением металлохелата с одной стороны, и связью между стереохимией комплексного соединения и его биологической активностью, и другими физико-химическими свойствами – с другой стороны.

Особый интерес представляют гетероциклические соединения на основе производных оксадиазола, т.к. определенная устойчивость этого типа соединений, обусловленная ароматичностью пятичленного гетероцикла, позволяет ожидать фиксированной конформации металлохелата при комплексообразовании, что может обусловить определенную стереохимию координационного соединения и, следовательно, предсказанную физиологическую активность. Анализируя научную литературу по части исследования комплексных соединений с производными оксадиазола,

примененных в качестве лигандов координационных соединений, мы пришли к выводу, что эта область является недостаточно изученной, хотя поиск среди них особого вида биологически активных веществ, учитывая явление синергизма, представляется достаточно перспективным.

Целью исследования явился синтез и исследование координационных соединений 4d-металлов с новым лигандом - 2-амино-1,3,4-оксадиазолом. Для достижения поставленной цели следовало решить следующие задачи: синтез комплексных соединений хлоридов, нитратов и ацетатов Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с 2-амино-1,3,4-оксадиазолом; изучение состава, строения и некоторых свойств методами элементного, рентгенофазового, термического анализа, ИК- и ^1H ЯМР - спектроскопии в твердом виде.

Лиганд 2-амино-1,3,4-оксадиазол(L) был получен конденсацией семикарбазида с муравьиной кислотой в среде трифторуксусной кислоты при молярном соотношении компонентов 1:1.

Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 1 часа. После смесь отфильтровывали и оставляли на кристаллизацию. Через сутки выпавшие кристаллы отделяли, промывали метанолом и высушивали на воздухе. Выход 52 %, Т. пл. = 221-223 $^{\circ}\text{C}$. Лиганд хорошо растворяется в этаноле, гексане и ДМФА, не растворяется в воде и ацетоне.

Строение лиганда нами было установлено при применении метода ИК-спектроскопии. В ИК спектре лиганда обнаружены полосы поглощения в области при 1480-1580, 1168-1072 cm^{-1} , которые согласно [1, с. 52-64] отнесены к характеристичным симметричным и антисимметричным валентным колебаниям $\text{C}=\text{N}$, $=\text{N}-\text{N}=\text{C}$ связей. Полоса поглощения ответственная за валентные колебания амино группы наблюдается в области длинных волн при 3100-3200 cm^{-1} . Колебания $-\text{CH}$ групп наблюдаются при 2780-2830 cm^{-1} .

Взаимодействием этанольных растворов лиганда (L) с соответствующими хлоридами, нитратами и

ацетатами металлов в мольном соотношении L:M 2:1 получены комплексы с общей для всех синтезированных соединений формулой ML_2X_2 , где M - Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II); L - 2-амино-1,3,4-оксадиазол; X - Cl^- , NO_3^- и CH_3COO^- .

Рентгенофазовый анализ нами применен для установления новизны и индивидуальности синтезированных соединений. Анализ данных полученных при расшифровке дифрактограмм показал, что синтезированные комплексы обладают индивидуальной кристаллической решеткой. Из сопоставления дифрактограмм лиганда и комплексов на его основе установлено, что все комплексы металлов с лигандом являются изоструктурными.

Для всех комплексов с целью определения центра координации в полифункциональном полидентатном лиганде сняты ИК-спектры их порошков. Результаты ИК-спектроскопических исследований приведены в таблице.

Таблица 1.

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

Соединения	ν_{as} -C=N	ν_{s} -C=N	ν =N-N=	ν -C-O-C	ν N-M
L	1480	1580	1072	1701	-
ZnL_2Cl_2	1434	1485	1052	1658	565
$\text{ZnL}_2(\text{NO}_3)_2$	1445	1480	1068	1647	560
$\text{ZnL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1449	1493	1056	1655	556
CuL_2Cl_2	1444	1491	1054	1653	552
$\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2$	1442	1496	1049	1647	547
$\text{CuL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1438	1494	1047	1645	542
CoL_2Cl_2	1436	1488	1042	1640	537

Соединения	ν_{as} -C=N	ν_{s} -C=N	ν =N-N=	ν -C-O-C	ν N-M
$\text{CoL}_2(\text{NO}_3)_2$	1431	1486	1040	1638	532
$\text{CoL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1429	1481	1035	1633	527
NiL_2Cl_2	1424	1485	1033	1628	525
$\text{NiL}_2(\text{NO}_3)_2$	1422	1483	1028	1626	520
$\text{NiL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1417	1477	1023	1621	518

В ИК спектре комплекса ацетата Zn(II) с **L** обнаружена характеристическая полоса поглощения при 1493 см^{-1} , отнесенная [1; с. 53-64] к асимметричным валентным колебаниям $\text{C}=\text{N}$ группы оксадиазольного кольца, симметричные валентные колебания этой группы обнаружены при 1449 см^{-1} . Полоса поглощения, ответственная за валентные колебания $\text{C}-\text{O}$ группы, обнаружена при $1655\text{-}1577 \text{ см}^{-1}$. Полоса валентного колебания $=\text{N}-\text{N}=$ связи, отмечена при 1056 см^{-1} . В области низких частот в отличие от ИК спектра свободного лиганда **L** при 556 см^{-1} проявляется новая уширенная полоса поглощения, ответственная за валентные колебания связи $\text{N}-\text{M}$. В среднечастотной области при $1339\text{-}1302 \text{ см}^{-1}$ наблюдается проявление новой интенсивной полосы, отнесенной к валентным колебаниям ацетатной группы ацидолиганда [2; с. 10-45] (табл.).

Сопоставление ИК-спектра комплекса $\text{Ni(NO}_3)_2$ со спектром лиганда показало, что в спектре комплекса имеется полоса при 520 см^{-1} отсутствующая в ИК - спектре лиганда отнесенная, согласно [2; с. 10-45], к колебаниям, ответственным за валентные колебания связи $\text{N}-\text{M}$. Кроме того, новая проявившаяся в ИК - спектре комплекса полоса при 819 см^{-1} отнесена к внеплоскостным деформационным колебаниям координированной нитратной группы. При координации

согласно [3, с.246; 4, с. 6-10] валентные колебания этой группы должны расщепляться на две полосы. Найденные в ИК спектре комплекса полосы при 1418 и 1271 см^{-1} также свидетельствуют в пользу того, что нитратный ацидолиганд является внутрисферным.

Для диамагнитных цинковых комплексов были сняты их ^1H ЯМР спектры. ^1H ЯМР спектры комплексов хлорида, нитрата и ацетата Zn(II) с 2-амино-1,3,4-оксадиазолом мало отличаются от ^1H ЯМР спектра свободного лиганда. Положение сигнала аминогруппы во всех случаях комплексов немного смещается в область слабого поля, проявляясь при $\delta 8,16$ м.д. (для комплекса ацетата цинка). В области сильного поля синглетный сигнал отмеченный при $\delta 1,8$ м.д. отнесен к сигналу от протонов CH_3 - группы ацетатного ацидолиганда. Смещение сигналов, ответственных за водородсодержащие функциональные группы в молекуле лиганда в область слабого поля, а также появление нового сигнала от протонов ацетатного ацидолиганда, свидетельствует о происходящем комплексообразовании [5; с. 52-58].

По результатам спектроскопических исследований, синтезированным комплексным соединениям предложено следующее строение:

где: $\text{M}=\text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)} \text{ и } \text{Zn(II)}$
 $\text{X}=\text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$

Таким образом, на основании полученных спектроскопических данных можно сделать вывод, что во всех комплексных соединениях, по-видимому, реализуется тетраэдрическая конфигурация. В координационной емкости одновременно находятся две молекулы монодентатносвязанного лиганда, третье и четвертое места во внутренней сфере занимают молекулы ацидолигандов. Здесь можно отметить то, что влияние размеров ацидолигандов на реализацию определенной структуры комплексов не сказалось, что было выявлено из ИК- и ^1H ЯМР-спектров комплексов. Гетероциклический лиганд координирован эндоциклическим атомом азота, который находится в α -положении к экзоциклической аминогруппе, электронная плотность которой сопряжена с оксадиазольным кольцом.

Термические исследования проводились на термодинамическом приборе - дериватографе Паулик-Паулик-Эрдей, позволяющем одновременно измерять массу образца, скорость потери массы и изменение тепловых свойств при линейном подъеме температуры. На основании термического анализа синтезированных соединений можно сделать вывод о том, что комплексы в отличие от лиганда разлагаются в интервале температур $112\text{-}800^\circ\text{C}$. Медные комплексы более термически устойчивы по сравнению с другими комплексами. Из расшифровки термограмм комплексов выявлен ряд устойчивости комплексов в зависимости от влияния природы ацидолигандов на устойчивость комплексов. Комплексы, содержащие нитратные ацидолиганды более устойчивы по сравнению с хлоридными и ацетатными

комплексами: $\text{NO}_3 > \text{Cl} > \text{CH}_3\text{COO}$. Следует отметить, что все синтезированные комплексные соединения в своем составе содержат молекулы кристаллизационной воды и являются кристаллогидратами. Общим для всех изученных комплексов является то, что при горении конечными продуктами термического разложения являются оксиды соответствующих металлов.

По полученным результатам можно сделать вывод, о том, что при координации к иону-комплексобразователю гетероциклический полидентатный лиганд 2-амино-1,3,4-оксадиазол проявляет монодентатность, координируясь эндоциклическим

атомом азота, который находится в α -положении к экзоциклической аминогруппе, электронная плотность которой сопряжена с оксадиазольным кольцом.

Во всех случаях синтезированных координационных соединений комплексы имеют тетраэдрическое строение, где две молекулы гетероциклического лиганда координируются монодентатно, третье и четвертое места в координационном полиэдре занимают молекулы ацидолигандов.

Список литературы:

1. Казицына А.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. -М.: Книга по Требованию, 2013. – С. 264.
2. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы – Москва: МГУ, 2012. – 54 с.
3. Юнусов Т.К., Зайнутдинов У.Н., Утениязов К.У., Салихов Ш.И. Кимёда физикавий усуллар. Учебн. пособ. – Ташкент: Университет. – 2007. –331 с.
4. Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Сафаров Ё.Т., Пардаев О.Т., Шарипов Х.Т. ИК-спектроскопическое исследование хелатообразующих сорбентов на основе сополимера стирола и дивинил бензола и их комплексов с Ag(I) , Cu(II) , Ni(II) , Fe(III) // Узб. хим. журнал. –2013. –№6. –С. 6-10.
5. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. Пер. с англ. – М.: Мир, 1992. – 403 с.

НЕФТЕХИМИЯ**СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
МОТОРНЫХ МАСЕЛ****Абдуганиев Бахтийёр Ёрмахаматович**

канд. хим. наук, начальник химической лаборатории
государственного таможенного комитета Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: baxlab2@mail.ru

Имомова Мукаммал Ёрмухаматовна

Ph.D., ст. преп. кафедры химии
факультета Естественных наук
Ферганского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: mukammalxon75@mail.ru

Турдибоев Аъзамжон Хасанбой угли

магистрант кафедры химии
факультета Естественных наук
Ферганского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: azamjonturdiboyev393@gmail.com

**SPECIAL INVESTIGATION METHODS OF THE CHEMICAL COMPOSITION
OF MOTOR OILS****Bakhtiyor Abduganiyev**

Candidate of Chemical Sciences,
Head of Chemical Laboratory
of Customs Committee of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Mukammal Imomova

Ph.D., Senior Lecturer of Chemistry Chair,
Department of Natural Sciences,
Fergana State University,
Uzbekistan, Fergana

Azamjon Turdiboyev

Master's Degree Student of Chemistry Chair,
Department of Natural Sciences,
Fergana State University,
Uzbekistan, Fergana

АННОТАЦИЯ

В нашей исследовательской работе представлена методика определения количественного состава и содержание в мас.% нефти или нефтепродуктов в моторных маслах. Приведен аналитический метод количественного анализа нефти в моторном масле. Этот аналитический метод применяется для определения содержания нефтяных масел в моторном масле, классифицируемом в субпозиции 2710 или 3403 по ГС.

ABSTRACT

In our research work, a method is presented for determining the quantitative composition and content in wt.% Of oil or oil products in motor oils. An analytical method for the quantitative analysis of oil in engine oil has been carried out. This analytical method is used to determine the content of petroleum oils in an engine oil classified in HS subheading 2710 or 3403.

Ключевые слова: моторное масло, спектр, нефтяные масла, двигатель, количественный анализ, летучие вещества.

Keywords: motor oil, spectrum, petroleum oils, engine, quantitative analysis, volatiles.

Научные исследования в направлении дифференциации принадлежности моторных масел и смазок к синтетическим, поли- α -олефиновым или минеральным содержащих от 20 до 70 атомов углерода, или полусинтетическим состоящих из их смесей, являются основными, так как предотвращение неправильной классификацией кодом одного вида моторного масла и смазок другим, обуславливается внедрением методов таможенного контроля на основе достижений мирового уровня в области науки и тех-

ники, о чем в итоге становится ясно, что только исследования в этой области помогут решить вышеупомянутые задачи.

В нашей научно-исследовательской работе приведены данные полученные применением эффективного метода определения количества базового масла в моторных и смазочных маслах. Схема эффективного метода экспресс-анализа, позволяющего определить тип моторных масел и смазок, состоящий из нескольких стадий представлена ниже:

Рисунок 1. Схема определения количества базового масла в моторных и смазочных маслах

В связи с тем, что в основе данного исследования лежит ИК-спектроскопия, для достижения точности и прозрачности результатов была разработана программа метрологической аттестации оборудования, а также комплексный подход к определению химического состава моторного масла в описанной последовательности.

Для анализа моторных масел взяли два вида образца массой по 100 г. Для удостоверения, что

образцы являются моторным маслом были сняты ИК спектры образцов. В некоторых случаях, зная частоту поглощения полос ИК-спектра, можно сделать выводы о функциональных группах вещества, найдя, таким образом к каким классам они принадлежат. ИК-спектр насыщенных и ненасыщенных углеводородов наблюдается только по полосам поглощения, вызванным валентными и деформационными колебаниями связи С-Н.

Рисунок 2. ИК спектр моторного масла

Однако из ИК-спектров невозможно получить информацию о количестве метильных и метиленовых групп в углеводородной цепи. Полосы, образованные асимметричными и симметричными валентными колебаниями метильной ($-\text{CH}_3$) и метиленовой ($-\text{CH}_2$) групп, находящихся в диапазоне $2850\text{--}2950\text{ см}^{-1}$. На основании сделан вывод, что анализируемый образец состоит из углеводородов. По сравнению со спектрами в библиотеке образцов точное соответствие спектров неизвестного вещества указывает на то, что исследуемая жидкость представляет собой моторное масло.

По ИК-спектрам, если предполагалось, что образец содержит полиизобутилен, то надо провести процедуру предварительной обработки попервому способу.

Первый способ предварительной пробоподготовки.

Первый образец с точностью 5 г и поместили в колбу Эрленмейера объемом 200 мл, при перемешивании, добавили 20 мл петролейного эфира. Постоянно перемешивая, медленно добавили 20 мл ацетона к смеси. Колбу подключили к холодильнику, вставили в конденсатор и нагрели в течение 10 минут на горячей водяной бане. Подождали, пока жидкость над осадком не достигнет прозрачного состояния. Содержащуюся в колбе жидкость декантировали в стеклянный стакан объемом 500 мл. Осадок в колбе промывали трижды смесью 20 мл петролейного эфира и ацетона (1:1) и каждый раз раствор из колбы переливали в стакан объемом 500 мл. Осадок еще дважды промывали 20 мл петролейным эфиром, фильтровали и добавили к смеси находящейся в 500 мл стакане. Колбу Эрленмейера объемом 200 мл предварительно взвесили. Собранный экстракт в стеклянном стакане объемом 500 мл слили в предварительно взвешенную колбу Эрленмейера объемом 200 мл и испарили растворитель с помощью роторного испарителя. Остаток высушивали при $100 \pm 2^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу и взвесили на аналитических весах. Процентное содержание остаточного масла, кроме полиизобутилена, рассчитывается по следующей формуле:

$$X \% = \frac{A}{B_0} * 100 \quad (1)$$

X - остаточная часть масла кроме полиизобутилена (%);

A - вес образца (г);

B_0 - остаточная часть масла кроме полиизобутилена (г).

Все процессы были выполнены из-за того, что полиизобутилен не растворяется в ацетоне и петролейном эфире, а остальная часть образца масла хорошо растворяется в этих растворителях. Если по ИК-спектрам предполагается, что образец содержит

полиакриловые эфиры и (или) металлические основания сульфонов, предварительную подготовку провели в соответствии по второму способу.

Второй способ предварительной пробоподготовки.

2 г образца поместили в резиновую мембрану. Верх резиновой мембраны прикрепили к аэрационному зажиму. Прикреплённую мембрану поместили в колонну экстрактора Сокслета таким образом, что мембрана находилась выше уровня жидкости экстрактора.

120 мл петролейного эфира влили в колбу и объединили с экстрактором. Для обеспечения циркуляции, колбу соединили обратным холодильником, затем поместили в водяную баню и оставили на 10 часов для кипячения. Скорость диализа довели от 6 до 8 циклов в час. Очищенный эфир в колбе использовали в качестве тестового материала.

В то же время полиакриловые эфиры и сульфонаты на основе металлов легко адсорбируются.

После диализа колбу отделили от экстрактора Сокслета и раствор в петролейном эфире отделили в качестве тестового материала для дальнейших процессов. Если предполагается, что все вышеупомянутые добавки присутствуют в образце на основании ИК-спектров, то с начала следует провести предварительную обработку первым способом, а потом в соответствии с процедурой, показанной в способе два.

Процедуры, показанные в первых и вторых способах, не были реализованы из-за отсутствия в составе образца по ИК-спектрам полиакриловых эфиров, сульфонов на основе металлов и полиизобутиленовых функциональных групп.

Метод количественного анализа моторных масел с использованием непрерывного элюционного метода хроматографии.

Подготовка колонки Сокслета.

50 г взвешенного сухого силикогеля поместили на колонку экстрактора Сокслет.

Верхнюю и низшую часть колонны Сокслет покрыли ватой, а адсорбент промыли большим количеством петролейного эфира. Петролейный эфир удалили. В предварительно взвешенную колбу влили 100 мл петролейного эфира и присоединили к вышеупомянутой колонке Сокслета. Образец растворили в петролейном эфире. Колба была соединена с холодильником и помещена в водяную баню. Температуру установили таким образом, что скорость петролейного эфира, вытекающей из нижней части колонны, составляла от 100 до 120 капель в минуту. Таким образом, растворитель циркулировал 16 часов. Остаток в колбе сушили на водяной бане при $100 \pm 2^\circ\text{C}$ до тех пор, пока остаточная масса не стала постоянной.

Рисунок 3. ИК спектр экстракта моторного масла

Определение летучих веществ.

Данный метод проводился из-за присутствия летучих частей в базовых маслах при определении количественного анализа моторных масел с использованием первого способа предварительной пробоподготовки и способа непрерывного элюционного метода хроматографии.

Параллельно с процессом количественного анализа моторного масла с использованием способа непрерывного элюционного метода хроматографии взвесили 2 г образца помещенных в колонку Сокслета и высушили в сушильном шкафу при температуре $100 \pm 2^\circ \text{C}$, пока масса не стала постоянной.

Потери рассчитали по следующей формуле:

$$Y \% = \frac{B}{\Gamma_0} \cdot 100 \quad (2)$$

Y - количество летучих веществ %;

B - сумма потери (г);

Γ_0 - остаточная часть исследуемого образца (г).

Степень растворения базовых масел при непрерывной элюции с помощью петролейного эфира в течение 16 часов (%). Содержание минеральных веществ в пробах моторного масла нефти определяется по следующей формуле:

Полученный первым способом предварительной пробоподготовки

$$H \% = P \% \cdot x + \frac{T}{S_0} \quad \text{летучее вещество \%} \quad (3)$$

H – базовое составляющее минерального масла %;

P - количество после удаления полиизобутилена (%);

T - количество вещества по анализу моторных масел с использованием непрерывного элюционного метода хроматографии (г).

S_0 - собранный объем тестируемого образца (г).

В результате было обнаружено, что первый образец моторного масла = 95,51% - 2710, а второй образец моторного масла = 45,1% - 3403.

Список литературы:

1. Н.Н. Тупотилов, В.В. Остриков, А.Ю. Корнев Производные растительных масел как добавки к смазочным материалам// ХТТМ. -2006 №3. – С. 36 – 42.
2. В.В. Громова Технология производства и применения товарных продуктов переработки природных энергоносителей: учебное пособие // В.В.Громова. –СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2011.– С. 35 – 45.–2012. –Т. 16. –№3. – С. 240 – 247.
3. Васильева Л.С., Агапова В.И., Вилькин В.Ф. и др. Экспресс-методы оценки качества работающих моторных масел. М.: МАДИ, 1988. – С. 29.
4. Andrews G.E., Li H., Jones M.H., Hall, J. Rahman A.A. and Saydali, S. (2000). "The Influence of an Oil Recycler on Lubricating Oil Quality with Oil Age for a Bus Using In-Service Testing". SAE 2000 WorldCongress (Paper 2000-01-0234).– p. 15-19.
5. Аскарлов И.Р., Каримкулов К.М., Назаров К.П. и др. Таможенная экспертиза и классификация товаров на основе их химического анализа.–Ташкент: Фан ва технологиялар маркази, 2003.- 172 б.
6. Имомова М.Ё., Абдуганиев Б.Ё. Создание методики количественного анализа моторных масел. Universum: Химия и биология Научный журнал Выпуск 2019. № 9 (63). С. 13-18.
7. Исмоилов М.Ю., Мирзаходжаева Н., Абдуллаева М.А., Юсупов Х.Э. Использование смолы госсипол в качестве антиоксидантного соединения Universum: Технические науки Выпуск: 4(85), Апрель Москва.2021, Часть 4. С. 9-12.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DOI - 10.32743/UniChem.2021.90.12.12700

АЛКАЛОИДЫ *Colchicum kesselringii***Аликулов Рустам Валиевич**

д-р хим. наук, проф.,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: rv_alikulov@rambler.ru

Атамуратова Дилором Маматмуниновна

преподаватель,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез

Тураев Хайит Худайназарович

д-р хим. наук, проф.,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: hhturaev@rambler.ru

ALKALOIDS *Colchicum kesselringii***Rustam Alikulov**

Doctor of Chemistry, Professor,
Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Dilorom Atamuratova

Lecturer,
Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Khayit Turaev

Doctor of Chemical Sciences, professor,
Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

АННОТАЦИЯ

В статье представлены сведения об извлечении алкалоидов из растения безвременник (*Colchicum kesselringii*), произрастающего в Гиссарском районе Кашкадарьинской области, а также исследование динамики накопления алкалоидов в количественном и качественном отношении в различных органах растения.

ABSTRACT

The article presents information on the extraction of alkaloids from the Savrinjon plant (*Colchicum kesselringii*) growing in the Gissar district of the Kashkadarya region, as well as a study of the dynamics of the accumulation of alkaloids in quantitative and qualitative terms in various plant organs.

Ключевые слова: трополоновые алкалоиды, *Colchicum kesselringii*, кислотная экстракция, щелочная экстракция, колхицин, колхамин, кессельрингин.

Keywords: tropolonic alkaloids, *Colchicum kesselringii*, acidic extraction, alkaline extraction, colchicine, colchamin, kesselringii.

Введение. Алкалоиды – растительные основания, которые имеют совершенно разнообразное химическое строение и физиологическую активность,

составляют один огромный класс органических соединений [14; 8; 1]. Глубокое исследование их строения и физиологической активности внесло

огромный вклад в развитие теоретической органической химии и медицинской практики. В то же время интерес к их исследованию не ослабевает, внося в науку и практику все новые результаты.

К числу наиболее интересных групп алкалоидов относятся трополоновые, продуцентами которых являются безвременники (*Colchicum K.*) и близкие им растения семейства лилейных. Структурное разнообразие алкалоидов, важные физиологические свойства и получение все новых представителей остаются актуальными для дальнейшего исследования [10; 6].

Целью нашей работы является углубленное изучение суммы алкалоидов, извлеченных из растения безвременника (*Colchicum kesselringii*), встречающегося в степях Гиссарского района Республики Таджикистан.

Растение *Colchicum kesselringii* впервые изучено академиком А.С. Садыковым и его сотрудниками. Главным алкалоидом безвременника является кессельрингин [4; 7; 5].

Экспериментальная часть. 6 кг высушенных и измельченных листьев и стеблей *Colchicum kesselringii*, заготовленного в период цветения и после цветения (примерно апрель) в Гиссарском районе, помещали в стеклянный сосуд объемом 20 л и залили 7 л 3%-ной уксусной кислоты. Спустя сутки кислотный раствор из растения разделили, объем которого составил 3,6 л, и слили в другой сосуд. Далее это обработку повторили еще 4 раза, каждый раз заливали по 4 л 3%-ной уксусной кислоты с суточным настаиванием. Получили всего 23 л уксуснокислого раствора экстрактивных веществ.

Объединенный уксуснокислый экстракт подкисляли разбавленной (1:1) серной кислотой до pH=1 (израсходовано 0,4 л) и трехкратно извлекали эфиром. Сильнокислый водный экстракт далее экстрагировали пятикратно хлороформом, при котором получили сумму нейтральных и фенольных алкалоидов (экстракт А1).

Уксуснокислый раствор подщелачивали при охлаждении 25%-ным водным аммиаком до pH=8 и извлекали пятикратно хлороформом. При этом получили сумму основных и фенольно-основных веществ (экстракт Б1).

Хлороформные экстракты А1 и Б1 концентрировали отгонкой растворителя до 400 мл каждый и обрабатывали ранее описанным способом. При этом впервые фракцию фенольно-кислых алкалоидов разделили на фенольные и кислые соединения. Это осуществлялось следующим образом: объединенные щелочные и водные экстракты, полученные из хлороформного экстракта А1, подкисляли при охлаждении разбавленной (1:1) серной кислотой до pH=1, вновь подщелачивали аммиаком до pH=8,5 и четырехкратно экстрагировали по 140 мл хлороформа, получив фракцию фенольных алкалоидов. Впоследствии водный раствор вновь подкислили серной кислотой до pH=1 и экстрагировали хлороформом, при этом получили фракцию кислых алкалоидов.

Количество фракций алкалоидов составляет:
 алкалоиды нейтрального характера – 0,15 г (0,20%);
 фенольные алкалоиды – 0,014 г (0,033%);
 алкалоиды кислого характера – 0,016 г (0,03%);
 щелочно-нерастворимые основания – 0,134 г (0,041%);
 фенольно-основные алкалоиды – 0,5 г (0,265%);
 сумма фракций алкалоидов – 0,68 г (0,567%).

Хроматографическим анализом определили качественный состав фракций алкалоидов (табл. 1).

Таблица 1.

Хроматографические данные о составе полученных алкалоидов

Фракции	Алкалоиды и их R _f	Хроматографическая система
Нейтральные алкалоиды	0,28 – Колхицин 0,38 – N формилдезацетилколхицин 0,42 – β-Люмиколхицин 0,96 – не идентифицирован	(хлороформ : метанол : ацетон : бензол – 20 : 4 : 4 : 5)
Фенольные алкалоиды	0,28 – 2-Деметил-β-люмиколхицин 0,60 – 2-Деметил-γ-люмиколхицин 0,42 – 3-Деметилколхицин 0,78 – не идентифицирован	(хлороформ : метанол : ацетон : бензол – 20 : 4 : 4 : 5)
Алкалоиды кислого характера	0,30 – 3-Деметилколхицин 0,66 – не идентифицирован	(хлороформ : метанол : ацетон : бензол – 20 : 4 : 4 : 5)
Щелочно-нерастворимые основания	0,16 – не были идентифицированы 0,56 – не были идентифицированы 0,75 – не были идентифицированы	(н-бутанол : HCl : вода – 50 : 7,5 : 13,5)
Фенольно-основные алкалоиды	0,36 – не идентифицирован 0,57 – Кессельрингин 0,54 – не идентифицирован 0,50 – не идентифицирован 0,76 – Регеламин	(хлороформ : метанол : ацетон : бензол : аммиак – 10 : 8 : 6 : 3 : 3) (н-бутанол, насыщенный водой : вода – 50 : 50)

β-Люмиколхицин, колхицин. 48,5 г фракции алкалоидов нейтрального характера, полученных из растений, заготовленных в 2020 году в Гиссарском районе в период цветения и после цветения, хроматографировали на 1,0 кг окиси алюминия. Из элюатов эфир – хлороформ (4:1) выделили 0,85 г β-люмиколхицина с температурой плавления 184–185 °С (из этилацетата). Последующие элюаты эфир – хлороформ (1:1) содержали колхицин. Выделено 33,0 г алкалоида с температурой плавления 154–155 °С.

2-Деметил-β-люмиколхицин, 2-деметил-γ-люмиколхицин, 3-деметил-колхицин. Фракцию алкалоидов фенольного характера (6,0 г) хроматографировали на колонке с оксидом алюминия массой 200 г.

Из элюата эфира – хлороформ (1:1) выделили 0,60 г 2-деметил-β-люмиколхицина при температуре 234–235 °С (из ацетона). Хлороформный элюат содержал 1,17 г 2-деметил-γ-люмиколхицина с температурой плавления 291–293 °С (из ацетона).

Элюат из смеси хлороформа и метанола (99:1) дал 1,48 г 3-деметилколхицина с температурой плавления 180–183 °С.

3-Деметилколхицин. 4,0 г фракции алкалоидов фенольно-кислого характера из растений заготовки 20 марта 2020 года хроматографировали на 315 г силикагеля. При элюировании эфиром выделили 0,16 г неизвестного соединения, окрашивающего водный раствор хлорного железа в коричневый цвет. Следующие элюаты эфир и эфир – хлороформ (99:1) дали 2 г 3-деметилколхицина. При элюировании смеси эфир – хлороформ 97,3 г получилось 0,37 г колхицина с температурой плавления 173–175 °С (из этилацетата).

Кессельрингин. Фракция алкалоидов основного характера из растений Гиссарского района состоит в основном из четырех нетрополоновых соединений — с R_f 0,36; 0,57; 0,54; 0,50 и 0,76. Хроматографическим разделением 4,6 г смеси основания на колонке 460 г целлюлозы выделено соединений:

1. Смесь оснований с R_f 0,36 и 0,54.
2. Регеколхин, с R_f 0,36, т.пл. 230–232 °С.
3. 12-деметилрегеколин, с R_f 0,50, т.п. 210–211 °С.
4. 12-деметиллутеин, с R_f 0,76, т.пл. 188–190 °С.

Основания кристаллизовали из ацетона.

При обработке 20,4 г смеси оснований растений из Гиссарского района (2020 г.) ацетоном выделено 10,6 г кристаллов кессельрингина (0,18% от веса воздушно-сухого растения). Ацетоновый маточный раствор содержит смесь оснований с R_f 0,21 (кессельрингин), 0,33 (регеколхин), 0,43 (12-деметилрегеколин), 7 (коллутин) и неидентифицированное соединение.

Коллутин – смесь оснований – в количестве 5,0 г из ацетонового маточного раствора лутенина хроматографировали на 500 г целлюлозе. Первые фракции содержали смесь алкалоидов коллутина, кессельрингина, регеколхина и регеколина.

Это объясняется тем, что семена безвременника содержат значительно больше алкалоидов, чем другие органы растения. Содержанию колхицина в различных органах безвременника осеннего посвящен целый ряд работ [2]. Установлено, что наибольшее количество этого алкалоида содержится в семенах – 0,60–1,23%, меньшее – в листьях и стеблях – до 0,2%, а также в клубнелуковицах – 0,08–0,2% (рис. 1).

1 – колхицин; 2–3 – деметилколхицин; 4 – колхамин

Рисунок 1. Количественное распределение главных алкалоидов в различных частях безвременника осеннего

Другие виды колхицинсодержащих растений также содержат больше алкалоидов в семенах (в основном колхицин). Однако распределены они в различных видах неодинаково (табл. 2), в одних

накапливаются главным образом в семенах (безвременник осенний), в других – в клубнелуковицах (безвременник великолепный), в третьих – в семенах, листьях и стеблях (безвременник кессельринга.)

Таблица 2.

Содержание алкалоидов в органах растений безвременника, %

Растение	Клубнелуковицы	Листья и стебли	Семена
Colchicum autumnale	0,33–0,29 Молодые клубнелуковицы, период цветения 0,88–0,26 Старые клубнелуковицы, начало вегетации [13] 0,11–0,08 [12]	0,32–0,20 [13] 0,08–0,06 [12]	0,32–0,20 [13] 0,38–0,31 [12]
Colchicum kesselringii	[16]	1,10–0,63 [16]	0,89 [15]
Colchicum Luteum	0,86–0,18 [11]	1,86–0,57 [11]	1,23–0,93 [9]

В этом отношении среднеазиатские виды безвременника более удобны для заготовки алкалоидного сырья; основное содержание алкалоидов в них находится в надземных частях.

Безвременники различаются также динамикой качественного и количественного содержания алкалоидов в их отдельных органах. Так, в отличие от

безвременника осеннего в клубнелуковицах и семенах безвременника кессельринга доминируют колхицин и N-формилдезацетилколхицин, в оболочках клубнелуковиц – колхицин и кессельринг, в листьях и стеблях – кессельринг (рис. 2).

1 – колхицин; 2-N – формилдезацетилколхицин; 3-γ – люмиколхицин; 4 – кессельрингин; 5 – прочие алкалоиды

Рисунок 2. Количественное распределение алкалоидов безвременника кессельринга

В результате изучения качественного состава суммы алкалоидов установлено, что фракция алкалоидов нейтрального характера во всех исследованных нами видах растений состоит в основном из трополоновых алкалоидов (колхицина и др.) и небольшого количества их фотохимических изомеров (7-люмихолхицина). Фракция алкалоидов фенольного характера из листьев и стеблей безвременника кессельринга включает в основном 3-деметилколхицин, 2-деметил-γ-люмиколхицин, 2-деметил-γ-люмиколхицин, а в клубнелуковицах преобладает 3-деметилколхицеин. Последний доминирует также в листьях и стеблях безвременника кессельринга. Во фракциях фенольных

алкалоидов из клубнелуковиц и семян этого растения также содержится в основном 3-деметилколхицеин.

Фракция кислых веществ во всех растениях состоит исключительно из трополоновых соединений (колхицин и колхицеин), а фракции сильных оснований в основном состоят из гомопрорпорфиновых и апорфиновых алкалоидов.

Таким образом, исследованное нами растение довольно сильно различается динамикой как количественно, так и качественно составов алкалоидов, что, несомненно, находится в тесной взаимосвязи с биогенезом алкалоидов этого растения.

Список литературы:

1. Аврамова Б., Иванов В. О содержании алкалоидов в дикорастущем *Colchicum autumnal* L. // Труд НИИ фармации. – 1961. – МЗ. – С. 75–86.
2. Аликулов Р.В. Алкалоиды *Colchicum Kesselringii* Rgl., и *Merendera Robusta* Bge. Строение новых гомо-проапорфиновых и гомоапорфиновых алкалоидов : дис. ... канд. хим. наук. – 1993.
3. Белишева Е.Р. История открытий и перспективы применения алкалоидов в современной медицине // Материалы международного научного форума обучающихся «Молодежь в науке и творчестве». – 2017. – С. 597–600.
4. Динамика содержания алкалоидов у безвременника кессельрингин / М.К. Юсупов [и др.] // Растительные ресурсы. – 1967. – Т. 3, № 1. – С. 61–63.
5. Исследование алкалоидов *Colchicum kesselringii* / М.К. Юсупов [и др.] // Научн. труды Ташкент. гос. ун-та им. В.И. Ленина. Естеств. науки. – 1962. – Вып. 203. – С. 3–14.
6. Лазурьевский Г.В., Масленникова В.А. Исследование колхицинсодержащих растений Средней Азии // Докл. АН СССР. Новая сер. – 1948. – Т. 63, № 4. – С. 449–450.
7. О составе суммы алкалоидов безвременника кессельрингин в разные фазы вегетации / Садыков [и др.] // Растительные ресурсы. – 1969. – Т. 5, № 3. – С. 441–444.
8. Позднякова В.Т. Количественное содержание колхицина в *Colchicum autumnale* L. // Научные труды Львовск. гос. вет. зоотехн. ин-та. – Львов, 1995. – № 27. – С. 61–64.
9. Строение 12-деметилрегеколина / Р.В. Аликулов, Х.Х. Тураев, Д.М. Атамуродова, Б.Х. Алимназаров [и др.] // Universum: химия и биология. – 2019. – № 6 (60).
10. Строение йолантамина / А.М. Усманов [и др.]. // ХПС. – 1977. – № 3. – С. 422–423.
11. Строение нового гомопроапорфинового алкалоида регеколлина / Р.В. Аликулов, Б.Х. Алимназаров, Г.Т. Нуралиев, Ю.А. Гелдиев // Universum: химия и биология. – 2019. – № 2 (56).
12. Alkaloids from Leaves and Flowers of *Colchicum autumnale* L. 1 / V. Malichova [et al.] // Planta medica. – 1979. – Т. 36, № 06. – С. 119–127.
13. Hayashi T., Yoshida K., Sano K. Formation of alkaloids in suspension-cultured *Colchicum autumnale* // Phytochemistry. – 1988. – Т. 27, №. 5. – С. 1371–1374.
14. Šantavý F. Alkaloidy ocúnovitých rostlin a jejich deriváty. – SZdN, 1958.
15. Turdikulov K., Yusupov M.K., Sadykov A.S. The structure of the alkaloid K-13 from *Colchicum kesselringii* // Chemistry of Natural Compounds. – 1972. – Т. 8, № 4. – С. 494–496.
16. Yusupov M.K., Sadykov A.S. The structure of kesselringine // Chemistry of Natural Compounds. – 1976. – Т. 12, № 3. – С. 305–308.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ *o*-ФЕРРОЦЕНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ С МЕТИЛЕНДИМОЧЕВИНОЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОЛУЧЕННОГО ПРОДУКТА

Аскарров Ибрагим Рахманович

д-р хим. наук, профессор кафедры химии
Андижанского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Андижан

Хожиматов Махсadbек Муйдинович

PhD, доцент кафедры химии
Андижанского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Андижан

Мадррахимов Гайратжан Нематжанович

докторант кафедры химии
Андижанского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: m_xojimatov@mail.ru

STUDYING THE INTERACTION REACTION OF *o*-FERROCENYL BENZOIC ACID WITH METHYLENE UREA AND THE BIOLOGICAL ACTIVITY OF THE RESULTING PRODUCT

Ibragim Askarov

Doctor of Chemistry, Professor of Chemistry Chair,
Andijan State University,
Uzbekistan, Andijan

Makhsadbek Muydinovich

PhD, Associate Professor of Chemistry Chair,
Andijan State University,
Uzbekistan, Andijan

Gayratjan Madrakhimov

Postdoctoral Student, Chemistry Chair,
Andijan State University,
Uzbekistan, Andijan

АННОТАЦИЯ

В статье приведены литературные данные о получении и химических свойствах ферроцена и его производных, *o*-ферроценилбензойной кислоты, а также методика синтеза 1-(2-карбоксифенил)-1'-N-ферроцениламидметанкарбоксамида, результаты ИК-спектров полученных производных, а также изучения биологической активности калиевых и натриевых солей 1-(2-карбоксифенил)-1'-N- ферроцениламидметанкарбоксамида, хорошо растворимых в воде.

ABSTRACT

The article presents literature data on the preparation and chemical properties of ferrocene and its derivatives, *o*-ferrocenylbenzoic acid, as well as a method for the synthesis of 1-(2-carboxyphenyl)-1'-N-ferrocenylamide methane carboxamide, the results of the IR spectra of the obtained derivatives, as well as the study of biological activities of potassium and sodium salts of 1-(2-carboxyphenyl)-1'-N-ferrocenylamide methanecarboxamide, readily soluble in water.

Ключевые слова: Ферроцен, *o*-ферроценилбензойная кислота, метиленидимочевина, биологическая активность, 1-(2-карбоксифенил)-1'-N-ферроцениламидметанкарбоксамида.

Keywords: Ferrocene, *o*-ferrocenylbenzoic acid, methylenediurea, biological activity, 1-(2-carboxyphenyl)-1'-N-ferrocenylamidemethanecarboxamide.

Ферроцен, являющийся важным представителем металлоорганических соединений, с интересом изучается многими учеными. Строение ферроцена определено Э.Фишером и Р.Вудвордом в ходе исследований, его молекула состоит из атома железа и двух цикlopentadiенильных колец. Соединения, имеющие такое строение называют сэндвичными [1].

Соединения, синтезируемые на основе ферроцена широко используются в различных отраслях народного хозяйства. В результате электрофильного обмена в цикlopentadiениловом кольце на основе ферроцена синтезировано очень много производных. Атомы водорода цикlopentadiенильного кольца легко замещаются на алкил-, ацил-, формил-, аминотетил-, сульфо- и другие функциональные группы. Вследствии высокой биологической активности многих соединений, синтезируемых на основе ферроцена они широко используются в фармакологии [2].

Эффективное использование производных ферроцена в медицине доказывает его важную биологическую активность. Липофильность фрагментов ферроцена, переход в хорошо растворимую активную форму солей свидетельствует о его высокой стабильности и безопасности. Натриевая соль *o*-Карбоксибензоилферроцена (Ферроцерон) является производным ферроцена и используется в клинической практике при лечении анемии. Низкий уровень токсичности этого соединения ($LD_{50} = 60$ мг/кг) показывает его безопасность для организма человека. Открытие возможности лечения раковых заболеваний производными ферроцена вызывает большой интерес к этим соединениям в сфере медицины. Например, такие производные как ферроцений трихлорацетат, 1-[1-ферроценил(этил)]бензотриазол и ферросифен наряду с высоким уровнем биологической активности имеют очень низкую токсичность. В клинических испытаниях доказано их подавляющее действие против размножения атипичных клеток [3].

Ферроцений трихлорацетат

1-[1-ферроценил (этил)]-бензотриазол

Ферросифен

Модифицированные производные ферроцена хлорохин, артемизинин, хинин, мефлохин, триаза-циклононан, соли бензимидазола и некоторые хальконы в качестве средства против малярии показали высокие результаты в клинической практике. Несмотря на синтез многочисленных производных ферроцена, недостаточное использование их в качестве биологически активных веществ предусматривает интенсификацию научных исследований в этой области.

Во многих государствах уделяется особое внимание созданию и внедрению в практику экологически чистых биологически активных веществ, эффективно влияющих на урожайность сельскохозяйственных культур.

Авторами [4] синтезированы *o*-, *m*- и *p*-ферроценилбензойные кислоты. В результате синтеза этих производных в основном образуются

моноферроценилбензойные кислоты. В качестве побочного продукта в малом количестве образуются также гетероаннулярные дикислоты. Реакция проводится в среде уксусной кислоты. Рядом ученых доказано получение моноферроценилбензойных кислот в среде ацетона, вода-эфир и галоген-углеводородов [5,6]. Ученые изучили свойства ферроценилбензойных кислот хронопотенциометрическим методом [7; с-632.].

o-Ферроценилбензойная кислота в сравнении с *n*-, *m*-ферроценилбензойными кислотами проявляет более сильные кислотные свойства, а *m*- и *p*-ферроценилбензойные кислоты являются кислотами равной силы. Все они обладают в несколько раз более сильными кислотными свойствами по сравнению с ферроценкарбоновой кислотой. Кислотность ферроценилбензойных кислот увеличивается в следующем порядке:

Несмеяновым А.Н.,
 Губиным С.П. и другими учеными всесторонне изучены реакции аминотетилирования, сульфирования,

нитрования ферроцена. Процесс аминотетилирования ферроцена проводится в присутствии тетраметилдиаминметана и фосфорной кислоты [8]:

Несмотря на синтез большого количества производных ферроцена, их доля среди используемых на практике производных с высокой биологической активностью составляет меньшинство из-за недостаточного изучения их свойств. Поэтому дальнейшее развитие исследований в данном направлении и внедрение результатов в практику является одной из актуальных проблем в данной области [9].

Экспериментальная часть

Синтез *o*-Ферроценилбензойной кислоты

В научной лаборатории химии товаров Андиганского государственного университета произведен синтез *o*-ферроценилбензойной кислоты. Реакция проводилась по следующей схеме:

В результате реакции образовалось кристаллическое вещество желтоватого оттенка. Масса продукта 2,02 г (выход 33%). $T_{пл} = 120-121^{\circ}\text{C}$. По результатам анализа ИК-спектра полученного соединения интенсивный пик в области 759 см^{-1} и полосы поглощения имеющие относительно низкую интенсивность в области 1000 см^{-1} характеризуют наличие бензольных колец. Высокоинтенсивный пик в области 1606 см^{-1} указывает на валентные колебания углерода (ν_{CC}) в кольце. ν_{CH} колебания во фрагменте

циклопентадиенилового кольца наблюдаются в области 814 см^{-1} . Валентное колебание атомов углерода (ν_{CC}) в замещенном кольце находятся в области 1106 см^{-1} . Определены колебания карбоксильных групп, которые находятся соответственно в области 687 см^{-1} для (δ_{CO_2}), 1267 см^{-1} для (δ_{CON}), 1687 см^{-1} для ($\nu_{C=O}$). Пик валентного колебания O–H группы находится в области 3438 см^{-1} и образует широкую полосу поглощения в области $3300-3600\text{ см}^{-1}$.

Таблица 1.

Некоторые физико-химические показатели *o*-Ферроценилбензойной кислоты

Название	Брутто формула	$T_{пл}, ^{\circ}\text{C}$	Эквивалентная молярная масса, г/моль		Количество железа, %	
			Расс.	Найд.	Расс.	Найд.
<i>o</i> -Ферроценилбензойная кислота	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Fe}$	120-121	306	305,6	5,5	5,44

Синтез 1-(2-карбоксифенил)-1'-N-ферроцениламидметанкарбоксамида

Синтез 1-(2-карбоксифенил)-1'-N-ферроцениламидметанкарбоксамида, производного *o*-Ферроценилбензойной кислоты с метилендимочевиной проводился следующим образом:

В круглодонную колбу объемом 500 мл наливаем 100 мл дистиллированной воды, вносим 100 г ледяной крошки, 10,2 г метилендимочевины и 10 мл концентрированной соляной кислоты. Колбу со смесью, оснащенную автомешалкой, поместили в ледяную баню. В смесь в течение 1 часа по каплям добавляли раствор 3,5 г нитрита натрия в 50 мл воды.

Затем заменили ледяную баню на водяную баню. В реакционную смесь добавили раствор 3,06 г *o*-ферроценилбензойной кислоты, 100 мл диэтилового эфира. Смесь при постоянном перемешивании продержали в течение 3 часов при температуре 34-35 °С. После окончания реакции разделили водный и эфирные части. Водную часть промыли диэтиловым эфиром. Эфирные вытяжки соединили, промыли водой. Затем добавили 2 % раствор гидроксида натрия. Отделили щелочную часть, добавили 5 % раствор соляной кислоты. При этом обазовался осадок бурого цвета. Осадок отделили фильтрованием. Реакция проводилась по следующей схеме:

В результате реакции образуется в основном (I) вещество (99,3 %), (II) соединение в качестве побочного продукта в очень малом количестве (0,2 %), (III) соединение в большем количестве (0,5 %).

При анализе с помощью метода ИК-спектроскопии 1-(2-карбоксифенил)-1'-N-ферроцениламидметанкарбоксамида, полученного в результате взаимодействия *o*-Ферроценилбензойной кислоты с метилендимочевиной в ИК-спектре наблюдались интенсивные пики поглощения, свойственные для бензольного кольца, замещенных цикlopentadiениловых колец, карбоксильных групп соответственно в области 760 см^{-1} , 980 и 1085 см^{-1} , 1220 см^{-1} . Интенсивный пик в области 1690 см^{-1} соответствует валентным ($\nu_{\text{C=O}}$) колебаниям углерода.

Масс-спектрометрический анализ 1-(2-карбоксифенил)-1'-N-ферроцениламидметанкарбоксамида показывает, что молекулярная масса

$\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOHCONHCH}_2\text{NHCONH}_2$ 421 m/z ,
 дает пики функциональных групп при
 $\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ 305 m/z ,
 $\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ 306 m/z ,
 $\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}^+$ 307 m/z .

Для изучения биологической активности 1-(2-карбоксифенил)-1'-N-ферроцениламидметанкарбоксамида получены его калиевые и натриевые соли. Биостимуляторные свойства полученных солей (влияние на всхожесть семян хлопчатника, рост, развитие урожайных элементов и урожайность) испытаны в лабораторных и полевых условиях. 0.001 % раствор калиевой соли 1-(2-карбоксифенил)-1'-N-ферроцениламидметанкарбоксамида показал более высокие результаты в сравнении с рядом других биостимуляторов и получил название АХМ-2. Результаты испытаний приведены в 2-таблице.

Таблица 2.

Влияние различных биостимуляторов на урожайность хлопчатника

№	Варианты опытов	Вес хлопка в одной коробочке, гр	Плотность саженцев, тысяча/га	Урожайность хлопка, ц/га
1	Контроль	4,1	80,0	34,5
2	АХМ-2	5,1	80,0	43,2
3	АДУМАХ	4,9	80,0	41,5
4	П-4	4,8	80,0	40,7
5	МАКСИТ	4,7	80,0	38,7

Применение биостимулятора АХМ-2 при выращивании сельскохозяйственных культур даст возможность повысить их урожайность и полнее

удовлетворить потребность населения в продовольственных и непродовольственных продуктах.

Список литературы:

1. Tainturier C., Tirouflet J. – Recherches dans la serie des metallocenes. VI. Methode generate d identification des ferrocene disubstitues 1,2, 1,3 et 1,1 Synthese des quatre (oxotetramethylene) -1,2 etyferrocenes // Chem. Bull. Soc. Fr. 1966.-№ 2. P. 595-6.
2. Аскарлов И.Р. Химия товаров. Монография. Ташкент 2019.
3. Снегур Л.В. и др. Противоопухолевая активность соединений ферроцена. Известия Академии наук. Серия химическая, 2010, № 12. С. 2113-2124.
4. Несмеянов А.Н., Дрозд В.Н., Сазонова В.А. // Диазосоединения ферроцена. Докл. АН СССР. 1963. т.150. С. 321.
5. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г., Головня Р.В., Несмеянова О.А. Реакция замещения водородов ферроцена. – Докл. АН СССР. 1954. т. 97. -С. 459.
6. Перевалова Э.Г, Решетова О.А., Грандберг К.И. // Методы элементоорганической химии. Ферроцен. М: Наука. 1983. 498 с.
7. Miller S.A., Tebboth J.A., Tremaine J.F. Dicyclopentadienyliron // Journal of the Chemical Society. -1952. -P. 632.
8. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г., Губин С.П. и др. // Свойства фенилферроцена. - ДАН СССР. 1961. т.139. с. 888.
9. Аскарлов И.Р. Химия товаров. Монография. Издательство науки и технологий. - Т. 2021. 776 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА МОДИФИЦИРОВАННОЙ МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ С Н-БУТАНОЛОМ

Нумонов Мухаммадражаб Адхамжон угли

ассистент,

Ферганский политехнический институт Республики Узбекистан,

Республика Узбекистан, г. Фергана

E-mail: qalampir2017@gmail.com

Юсупов Қудратилло Мадаминжон угли

ассистент,

Ферганский политехнический институт Республики Узбекистан,

Республика Узбекистан, г. Фергана

E-mail: qyusupov7177@gmail.com

RESEARCH ON THE SYNTHESIS OF MODIFIED MELAMINE FORMALDEHYDE RESIN WITH N-BUTANOL

Mukhamadrajab Numonov

assistant,

Ferghana Polytechnic Institute of the Republic of Uzbekistan,

Republic of Uzbekistan, Ferghana

Qudratillo Yusupov

assistant,

Ferghana Polytechnic Institute of the Republic of Uzbekistan,

Republic of Uzbekistan, Ferghana

АННОТАЦИЯ

В этой статье даны сведения о натуральных и синтетических смолах, в частности, об использовании фенолформальдегида, меламинаформальдегида и других смол. При большом разнообразии областей применения вышеуказанной меламинаформальдегидной смолы исследуется ее производное, модифицированное бутанолом. Полученный на основе опыта продукт сравнивают с синтезированным продуктом по ГОСТ-9980,2.

ABSTRACT

This article provides information on natural and synthetic resins, in particular on the use of phenol formaldehyde, melamine formaldehyde and other resins. With a wide variety of applications for the aforementioned melamine-formaldehyde resin, its butanol-modified derivative is being investigated. The product obtained on the basis of experience is compared with the synthesized product in accordance with GOST-9980.2.

Ключевые слова: синтетические смолы, меламинаформальдегидные смолы, меламин, покрытие, фталевый ангидрид, выпаривание, н-бутанол.

Keywords: synthetic resins, melamine-formaldehyde resins, melamine, coatings, phthalic anhydride, evaporation, n-butanol.

Смола – собирательное название аморфных веществ, относительно твердых при нормальных условиях и размягчающихся или теряющих форму при нагревании. Среди них есть как сложные по химическому составу органические вещества, например природные смолы вещества, выделяемые растениями при нормальном физиологическом обмене, так и химически относительно простые соединения. Областью использования клеев является главным образом склеивание дерева, бумаги, кожи, резины, фарфора, стекла, целлюлозы и некоторых других материалов [3].

Известно, что гетерогенные и гетерогенно-каталитические реакции пропорциональны границам поверхности между фазами [2].

К синтетическим смолам относят фенолформальдегидные, поливинилхлоридные, карболидные, меламинаформальдегидные, полиамидные и другие смолы. Синтетические смолы используются в производстве пластмасс, лаков, клеев, синтетических волокон, пленок, электроизоляционных материалов, органического стекла и других материалов. Древесные угли имеют ряд преимуществ перед каменными и буровыми углями [5].

Как мы знаем, в настоящее время одной из основных проблем является очистка сточных вод от органических промышленных отходов и получение экологически чистых адсорбентов [4].

Меламиноформальдегидные смолы. Меламин может реагировать с формальдегидом с образованием ряда метилолмеламинов. Их состав изменяется в зависимости от соотношения количеств реагентов, pH среды, продолжительности и температуры реакции. В этом отношении реакции меламин с формальдегидом аналогичны реакциям мочевины. Но меламин отличается от мочевины тем, что оба водорода его аминогрупп могут легко замещаться метилольными группами. Поскольку в меламине имеются три аминогруппы, можно получать ряд метилолмеламинов, начиная от монометилола и заканчивая гексаметилолмеламином. Для производства лакокрасочных смол, текстильных материалов, придания бумаге водостойкости, для других целей. Для повышения свойств *мфс* нами был изучен процесс модификации *н*-бутанола.

Бутилированные меламиновые смолы. При получении меламиновых смол для производства покрытий можно сначала получать метилолмеламин и затем этерифицировать или бутилировать его. Однако чаще бутилированные смолы получают одновременной реакцией всех ингредиентов в слабокислой среде. Свойства получаемой смолы зависят от многих переменных, в том числе отношения количеств формальдегида и меламин, степени этерификации, количества кислого катализатора, продолжительности и температуры реакции. Обычно применяют на 1 моль меламин от 5 до 6 молей формальдегида и избыток слабо подкисленного бутанола. Смесь нагревают с обратным холодильником до получения продукта заданной вязкости и способного разбавляться углеводородами. Воду удаляют непрерывной декантацией, а кислотность нейтрализуют до концентрирования смолы. Количество свободной воды и формальдегида в готовой смоле должно быть ниже 0,5%.

В реакцию с 1 молем меламин вступает от 1 до 2 молей бутанола. Ниже показано возможное строение отдельного звена и полимеризованной меламиноформальдегидной смолы (строение соответствует соотношению: 1 моль меламин, 5 молей формальдегида и 2 моля бутанола).

Из приведенной формулы видно, что полимер содержит как простые эфирные, так и метиленовые связи. Указанное расположение структурных звеньев и связей является предположительным, действительное же строение полимера не вполне ему соответствует. Следует также помнить, что в действительности смола имеет трехмерную структуру, а не плоскую. Возможность дальнейшей полимеризации вытекает из большого числа метилольных групп, способных к дополнительной реакции (полимеризации). Эфирные связи образуются в полимере в результате конденсации двух метилольных групп с выделением 1 моля воды, а метиленовые связи – в результате

конденсации метилольных групп с водородом, связанным с атомом азота.

Смола меламиноформальдегида, модифицированного *н*-бутанолом.

Процесс ведется в мольном соотношении меламин : формальдегида : *н*-бутанола 1:8:6 соответственно. Взвешивание исходных компонентов: меламин – 36,0 г; формалин 35%-ный – 147 г; раствор гидроксида натрия 25⁰, 1–5 капля; *н*-бутанол – 127 г; фталевый ангидрид – 0,40 г.

Трехгорловую колбу с объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником, ставим на электрическую плиту, снабженную электромагнитной мешалкой (рис. 1). Наливаем 147 г 35%-ного раствора формалина в колбу и нагреваем до 70 °С. Процесс занимает всего 10–15 минут. После нагревания формалина добавляем несколько капель 25%-ного раствора NaOH.

Далее в нагретый до 80–85 °С формалин начинаем добавлять меламин по порциям в количестве 36,0 г. Каждую порцию меламин добавляем в количестве по 3 г в интервале 2 минуты. Во время добавления меламин добавляется несколько капель дополнительного 25%-ного раствора NaOH. При достижении температуры 90 °С убирается нагрев электроплиты для снижения температуры не более 83 °С. Процесс занимает всего 20–25 минут.

Далее добавляется в количестве 0,4 г катализатор фталевый ангидрид, смесь перемешивают до растворения катализатора при температуре не более 85 °С.

После растворения катализатора добавляем *н*-бутанол, нагретый до 85 °С в количестве 127 г порционно, т.е. по 4 г в интервале 15 секунд.

Далее включаем обогрев в эл. плите для нагревания смеси до 90 °С. Процесс идет с обратным холодильником на себя в течение 10–15 минут.

Выпаривание остаточной воды и не прореагировавшего *н*-бутанола. Для этого подключаем холодильник-конденсатор для конденсации выпарившейся смеси воды и бутанола. Процесс ведется при температуре выше 90 °С в течение 20–25 минут до испарения жидкости в количестве 70–80 г. После процесса выпаривания отключаем источник обогрева, полностью прекращаем перемешивание. Реакция продолжается до тех пор, пока конденсат, выходящий из холодильника, не окрасит фильтровальную бумагу, пропитанную раствором ацетата анилина [3].

Затем смесь переливаем из трехгорловой колбы в стакан и оставляем в покое для расслоения двух фаз в течение 5–10 минут. Из расслоившейся смеси удаляем пипеткой верхний слой (водной части). После удаления верхнего слоя нижний слой растворяем в *н*-бутаноле в соотношении смола : бутанол 1:1, или 1:0,5, или 1:0,25.

Был произведен анализ полученного продукта, в нижеследующей таблице приведены физико-химические показатели и сравнительный анализ физико-химических показателей модифицированного *н*-бутанола.

Таблица 1.

**Физико-химические показатели и сравнительный анализ физико-химических показателей
модифицированного н-бутанола**

Наименование параметров (требование)	Значение параметров (параметров)		Соответствие параметров (требований)
	По НД	Фактически	
Условная вязкость FC#4, 20 °C	35–45	42,21	Соответствует
Плотность, г/см ³	0.98–1.02	1,02	Соответствует
Содержание нелетучих частиц, %	52–58	55,52	Соответствует
Блеск пленки, под углом 60	Min 85	91	Соответствует
Толщина сухой пленки, микрон	35–45	35	Соответствует
Твердость высушенной пленки, % не менее (после 16 часов)	77	83	Соответствует
Прочность пленки при растяжении прибором Эриксона, мм, не менее	4	5	Соответствует
Удельное объемное электрическое сопротивление, мом	0.5–1.0	0,86	Соответствует
Адгезия, не более, баллы	Gt-0	Gt-0	
Прочность пленки при изгибе (Bending test)	Поверхность должна остаться без изменений (изломов, трещин)	Соответствует	

Вывод

1. Были изучены физико-химические процессы модификации меламинаформальдегидной смолы н-бутанолом.

2. Был проведен сравнительный анализ полученной опытным путем модифицированной меламинаформальдегидной смолы с пробой, синтезированной по ГОСТ-9980,2. Был получен положительный результат.

Список литературы:

1. Кодирова Д.Т., Абидова М.А. Получение МЭА формальдегидных смол из кубового остатка // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. – 2021. – № 6 (87) / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/12019>.
2. Нумонов М.А., Курбанов Ж.Х. Изучение свойств адсорбента, полученного из местных фруктовых косточек и деревьев // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. – 2019. – № 12 (69) / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/8521>.
3. Нумонов М.А., Содиков У.Х. Извлечение донаксина из растения *Arundo donax*. L и синтез его производных на основе донаксина // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. – 2020. – № 8 (77) / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/10644>.
4. Нумонов М.А., Юлдашев Х.Х. Исследование уровня пористости адсорбентов из местных фруктовых косточек // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. – 2020. – № 10 (79) / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/10837>.
5. Нумонов М.А., Юсупов К.М. Исследование поглощения жидкостей и газов адсорбентами, полученными из местных фруктовых косточек // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. – 2021. – № 6 (87) / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/11951>.
6. Пэйн Г.Ф. Технология органических покрытий. – Л., 1969. – С. 382–385.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ИЗУЧЕНИЕ СИНТЕЗА ПРОПАРГИЛПРОИЗВОДНЫХ ХИНАЗОЛОНОВ-4

*Музаффаров Адил Ахмадбекович**ассистент,**Андижанский институт сельского хозяйства и агротехнологий,
кафедра "Физики и химии",
Республика Узбекистан, г. Андижан**Хожиматова Шахноза Рахматалиевна**ассистент,**Андижанский институт сельского хозяйства и агротехнологий,
кафедра "Физики и химии",
Республика Узбекистан, г. Андижан*

STUDY OF SYNTHESIS OF PROPARGYL DERIVATIVES OF QUINAZOLONES-4

*Muzaffarov Adil Akhmadbekovich**Assistant,**Andijan Institute of Agriculture and Agrotechnologies,
Department of Physics and Chemistry,
Republic of Uzbekistan, Andijan**Khozhimatova Shakhnoza Rakhmataliyeva**Assistant,**Andijan Institute of Agriculture and Agrotechnologies,
Department of Physics and Chemistry,
Republic of Uzbekistan, Andijan*

Аннотация. Разработана доступная методика получения пропаргилпроизводных хиначолонов-4. Изучен спектральный анализ ИК-и ПМР-спектров новых соединений.

Annotation. An accessible method for obtaining propargyl derivatives quinazolones - 4 has been developed. Spectral analysis of IR and PMR spectra of new compounds has been studied.

Ключевые слова: Хиначолон-4, пропаргилбромистый, пропаргилпроизводные 2-замещенных хиначолонов-4.

Keywords: Quinazalone-4, propargyl bromide, propargylproazole of 2 - substituted quinazolones - 4.

Гетероциклические соединения, содержащие различные гетероатомы, привлекают особое внимание не только химиков-теоретиков, но и ученых занимающихся прикладной химией. Это связано с недостаточной изученностью их химических свойств. С другой стороны, большое количество производных этих соединений используются в медицинской и сельскохозяйственной практике. Известно, что производные хиначолина, а также соединения, содержащие пропаргильные группы обладают гербицидным, фунгицидным, фармакологическим и другими действиями. Известно, что заместители в положении 2 и 3 хиначолинового кольца усиливают их биологическую активность. Кроме того, в литературе практически не имеются данные относительно производных хиначолина, имеющих в своей молекуле тройную связь, в частности пропаргильные остатки.

Одной из интенсивно развивающейся направлений органической химии является химия азотсодержащих гетероциклических соединений, среди которых приоритетное место занимают производные хиначолинов. Благодаря наличию нескольких реакционных центров, а также широкому спектру биологического действия производные хиначолинов все больше привлекают внимание как теоретическом, так и прикладном плане.

Несмотря на то, что прошло более 150 лет как был синтезирован простой представитель пропаргильных эфиров, внимание к получению их новых производных не уменьшается. Молекула, содержащая пропаргильную группировку, является в своем роде уникальным химическим соединением, имеющим два реакционных центра тройную углерод-углеродную связь и подвижный терминальный водород. За счет

этих двух реакционных центров можно осуществлять реакции присоединения, замещения, а также путем циклоприсоединения получить различные труднодоступные карбоциклические и гетероциклические соединения, обладающие высокой биологической активностью.

Целью исследования является синтез новых пропаргилпроизводных 2-замещенных хиназолонов-4 и установление их структуры.

Хиназolon-4 и 2-замещенные хиназолон-4 как исходные реагенты синтезировали согласно известной методике [1] из антрапиловой кислоты с избытком формамида.

Многие литературные источники свидетельствуют о том, что соли натрия и калия хиназолона-4 при взаимодействии с иодистым метилом, бромкетонами, диалкиламинополиметилхлоридами, β -хлоракриловой кислотой [3] образуют исключительно только 3-алкилхиназолон-4.

Рисунок 1. Методика синтеза 3-(пропин-2-ил) хиназолона-4

7,3 г (0,05 моль) хиназолона-4, нагревая, растворили в 300 мл ацетона, затем добавили 10 г. Поташа и 4 мл (0,05 моль) свежеперегнанного бромистого пропаргила. Реакционную смесь поместили в колбу с обратным холодильником и кипятили в водяной бане в течение 5-6 часов. После окончания реакции смесь отфильтровывали от поташа, растворитель отгоняли в ротаторном испарителе. Оставшуюся массу перекристаллизовывали из гептана и получили 7,7 г 3-(пропин-2-ил) хиназолона-4, выход 84%, т.пл. 105-106°C.

Несмотря на то, что эта реакция широко применяется для введения в молекулу пропаргильной группы, с целью поиска оптимальных условий нами изучено влияние природы растворителя и галогена в пропаргильном фрагменте на выход конечного продукта, так как, исходные производные хиназолона-4 применяются впервые. Ход реакции контролировали методом хроматографии (ТСХ) на незакрепленном слое окиси алюминия в системе хлороформ-бензол 4:1.

Оказалось, что при использовании разных растворителей - гексан, эфир, бензол, ацетон выход продукта составляет 42%, 48%, 52%, 56%, 84% соответственно. Эти данные показывают что с увеличением полярности растворителя происходит повышение выхода продукта реакции [5].

Проведенные нами исследования показали, что бромистый пропаргил проявляет высокую реакционную активность, чем хлористый пропаргил. На выход пропаргилпроизводных хиназолонов-4 так же влияет

Одним из удобных методов получения 3-замещенных производных хиназолонов-4 является реакция аминотилирования (реакция Манниха). 6-нитрохинозolon-4, 2-этилхинозolon-4, вступая в реакцию Манниха образуют соответствующие 3-аминотилхинозолоны-4.

В работе [4] упоминается, что α -гидрокси-2,3-триметил-3,4-дигидрохинозolon-4 под действием перманганата калия в щелочной среде превращается в 3,4-дигидрохинозolon-4-ил-3-уксусную кислоту - а в кислой среде - в 3,4-дигидрохинозolon-4.

Таким образом, приведенный краткий литературный обзор показывает, несмотря на то, что в литературе имеются способы получения 3-замещенных, 2,3-дизамещенных производных хинозолонов-4 с различными заместителями, интерес к синтезу их новых соединений не уменьшается.

Пропаргилзамещенные хинозолоны-4 синтезированы взаимодействием 2-R-хинозолонов-4 с хлористым или бромистым пропаргилом.

природа заместителей в положении 2 хинозолового кольца, а именно выход уменьшается в ряду хинозolon-4 > 2-метилхинозolon-4 > 2-фенилхинозolon-4. По видимому незначительное уменьшение выхода в этом ряду можно объяснить пространственным влиянием заместителя в положении 2.

В нашем случае т.е. при алкилировании хинозолона-4, 2-метил-2, 2-фенилхинозолонов-4 с бромистым пропаргилом наблюдается образование только 3-пропаргилхинозолонов-4.[6]. Такое поведение этих соединений можно объяснить тем, что реакция в условиях эксперимента протекает, скорее всего по механизму S_N2 . Это подтверждается увеличением выхода продукта реакции при использовании биполярных растворителей. Согласно правилу Корнблума в реакциях S_N2 замещение идет по атому с меньшей электронной плотностью, но большей поляризуемостью. В хинозолоновом кольце, таким является атом азота в положении 3.

Таким образом, для синтеза пропаргилпроизводных хинозолонов-4 с высоким выходом необходимо проведение реакции в среде безводного ацетона и использованием бромистого пропаргила.

Строение синтезированных 3-пропаргилзамещенных хинозолонов-4 установлено ИК, ПМР-спектроскопией и масс-спектрометрией[7].

Сопоставительная интерпретация ИК-спектров исходных хинозолонов-4 с 2-R-3-(пропин-2-ил)-хинозолоном-4 показывает, что основные полосы поглощения характеризующие хинозолоновое кольцо, остаются почти без изменения. С введением пропаргильной группы в положение 3-хинозолона полоса

поглощения $C=O$ группы смещается в низкочастотную область на $25-45\text{ см}^{-1}$. Однако появляются новые полосы поглощения, характеризующие $C \equiv C$ и $C-H$ связи в областях $2120-2130\text{ см}^{-1}$ и $3200-3240\text{ см}^{-1}$ соответственно, что свидетельствует о присутствии терминальной ацетиленовой связи, отсутствующий в ИК-спектре исходного хиначолона-4[8].

Анализ ПМР-спектра 2Н-3-(пропин-2-ил)-хиначолона-4 показывает, что эквивалентные

протоны ароматического кольца дают сигналы мультиплетного характера в интервале 7,10-8,62 м.д. Синглетный сигнал по интенсивности соответствует одному протону при 8,50 м.д. характеризует протон, расположенный между двумя атомами азота. Сигналы в виде дублета и триплета в области 4,92-4,95 и 3,15-3,24 м.д. – CH_2 , $\equiv CH$ соответственно. Характерная величина константы спин-спинового взаимодействия составляет 2-3 гц.

Список литературы:

1. Niementowski S. Synthese von. Chinazoloinverbindungen J.Prakt. Chem-1895. Bd.51.- S. 546-571.
2. Аширматов М.А., Шохидоятов Х.М. Применение кванто-химических методов MNDO, AM 1и PM 3 для исследования энергетики и строения таутомерных форм хиначолонов. Химия. Гетероцикл. Соедин.-1993. № 9.- С. 1246-1251.
3. Le Mahien R.A., Carson M, Nason W.C. et al. 8 (E) – 3 – (4 – Охо-4 Н-quinazolin -3-yl) – 2-propenoic acids, a new series of antiallergy agents J.Med. chem.-1983. Vol.26. № 3. – Р. 420-425.
4. Яссер Баракат. Синтез и химические превращения 1,2,3,4-тетрагидрохиначолонов-4. Дисс....канд хим. наук. Ташкент. 1985.-С.121.
5. Абдугафуров И.А., Музаффаров О.А., Мадиханов Н., Махсумов А.Г. Синтез N-пропаргилзамещенных соединений НВ НамГУ 2009. N 1. С. 1-6.
6. Вийе Г.Г. Химия ацетиленовых соединений.-М.: Химия -1973. –С.113-118.
7. И.А. Абдугафуров., А.А. Музаффаров, Н. Мадиханов, А.Г. Махсумов, Х.М. Шахидоятов Синтез и исследование некоторых химических свойств 2-замещенных 3-пропаргилхиначолонов-4 Узбекский хим.журнал 2001. № 2. С.43-46.
8. А.А. Музаффаров, И.А. Абдугафуров, Н. Мадиханов, Х.М. Шахидоятов, А.Г. Махсумов Изучение некоторых реакции 3-(пропин-1)-хиначолона-4 Химия природных соединений. Специальный выпуск. 1999. С. 111-113.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ СИСТЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИХ 2-ХЛОРЭТИЛФОСФОНОВУЮ КИСЛОТУ И АММИАК

Абдурахманов Улугбек Курганбаевич

канд. хим. наук, доц. кафедры медицинской химии,
Андижанский государственный медицинский институт,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: Chemist_au@list.ru

PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF WATER SYSTEMS INCLUDING 2-CHLOROETHYLPHOSPHONIC ACID AND AMMONIA

Ulugbek Abduraxmanov

Kandidat of Chemical Sciences,
Andijan State Medical Institute,
Republic of Uzbekistan, Andijan

АННОТАЦИЯ

Визуально политермическим методом изучена растворимость в системе 2-хлорэтилфосфоновая кислота – аммиак – вода от $-50,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и на основе политерм растворимости бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма системы. На политермической диаграмме растворимости разграничены поля кристаллизации льда, 2-хлорэтилфосфоновой кислоты и соединений $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot\text{NH}_3$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot 2\text{NH}_3$.

ABSTRACT

The solubility in the system was studied visually by the polythermal method. 2-chloroethylphosphonic acid – ammonia – water from $-50.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ and a polythermal diagram of the system was constructed based on the solubility polytherms of binary systems and internal sections. On the polythermal solubility diagram, the fields of crystallization of ice, 2-chloroethylphosphonic acid and compounds $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot\text{NH}_3$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot 2\text{NH}_3$ are distinguished.

Ключевые слова: аммиак, 2-хлорэтилфосфоновая кислота, политерма растворимости, 2-хлорэтилфосфонат аммония, 2-хлорэтилфосфонат диаммония.

Keywords: ammonia, 2-chloroethylphosphonic acid, solubility polytherm, 2-chloroethylphosphonate of ammonium, 2-chloroethylphosphonate of diammonium.

Предуборочное удаление листьев заметно ускоряет созревание коробочек хлопчатника. Поэтому дефолиация – важное агротехническое мероприятие, способствующее повышению сбора урожая хлопка-сырца [1].

Одним из важнейших показателей дефолиантов, обуславливающих широкое практическое применение, является их экологическая безопасность. Для создания новых малотоксичных дефолиантов, отличающихся высокой эффективностью, необходимо дешевое и недефицитное сырье [2].

Целью настоящей работы является получение различных соединений на основе 2-хлорэтилфосфоновой кислоты, возникающие при синтезе новых дефолиантов.

Для характеристики поведения исходных компонентов при их совместном присутствии в широком концентрационном и температурном интервале изучена система 2-хлорэтилфосфоновая кислота – аммиак – вода.

Система аммиак – вода, являющаяся составляющей частью изучаемой системы, была объектом исследований ряда авторов [3; 5; 6].

Данные, полученные нами, хорошо согласуются с литературными. На диаграмме плавкости системы $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot\text{NH}_3$ выявлены линии ликвидуса 2-хлорэтилфосфоновой кислоты и два новых соединения: $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot\text{NH}_3$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot 2\text{NH}_3$.

Для системы $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ изучено семь внутренних разрезов (рис. 1). По данным политерм бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы 2-хлорэтилфосфоновая кислота – аммиак – вода от температуры полного замерзания системы ($-50,8\text{ }^{\circ}\text{C}$) до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, на которой разграничены поля кристаллизации льда, 2-хлорэтилфосфоновой кислоты и соединений $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot\text{NH}_3$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot 2\text{NH}_3$. Установлены две тройные точки системы, для которых определены температуры кристаллизации и составы равновесного раствора (табл. 1).

Рисунок 1. Политерма растворимости системы 2-хлорэтилфосфоновая кислота – аммиак – вода

На политермической диаграмме растворимости внутри полей кристаллизации через каждые 10 °C нанесены изотермы растворимости. Построены проекции политермических кривых растворимости на стороны 2-хлорэтилфосфоновая кислота – вода и аммиак – вода.

Как видно из приведенных данных, в изученной системе образуются новые фазы $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$, которые выделены в кристаллическом виде и идентифицированы химическим, рентгенофазовым, дериватографическим и ИК-спектроскопическим методами анализа.

Таблица 1.

Двойные и тройные узловые точки системы 2-хлорэтилфосфоновая кислота – аммиак – вода

Состав жидкой фазы, масс. %			Температура кристаллизации, °C	Твердая фаза
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$	NH_3	H_2O		
50,4	–	49,6	–46,0	Лед + $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$
48,6	0,7	50,7	–46,4	То же
40,2	4,1	55,7	–48,0	То же
80,0	5,0	15,0	–26,0	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 + \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$
57,8	5,6	36,6	–36,4	То же
45,4	6,0	48,6	–41,5	То же
37,2	6,4	56,4	–47,2	То же

Состав жидкой фазы, масс. %			Температура кристаллизации, °C	Твердая фаза
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$	NH_3	H_2O		
34,0	6,7	59,3	–50,8	Лед + $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ + $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$
30,0	7,7	62,3	–49,6	Лед + $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$
25,6	9,6	64,8	–49,4	Лед + $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ + $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$
30,0	10,0	60,0	–47,0	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ + $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$
41,6	11,1	47,3	–36,8	То же
51,2	12,2	36,6	–23,6	То же
22,1	11,2	66,7	–28,4	Лед + $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$
8,8	16,0	75,2	–27,8	То же

Химический анализ фазы, выделенной из предполагаемой области кристаллизации $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$, дал следующие результаты:

найденно, масс. %: C – 14,31; H – 5,93; N – 8,48; Cl – 22,13; P_2O_5 – 43,11. вычислено масс. %: C – 14,86; H – 5,57; N – 8,67; Cl – 21,98; P_2O_5 – 43,96; а для $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$:

найденно, масс. %: C – 13,10; H – 7,21; N – 15,33; Cl – 20,18; P_2O_5 – 39,18. вычислено, масс. %: C – 13,45; H – 6,72; N – 15,69; Cl – 19,89; P_2O_5 – 39,78.

Образование моно- и диаммоний-2-хлорэтилфосфонатов подтверждается данными рентгенофазового анализа, согласно которому они имеют индивидуальные кристаллические решетки, которые не характерны для исходных компонентов (рис. 2).

Рисунок 2. Рентгенограммы: 1 – $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$; 2 – $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$

Характерными температурными эффектами на кривых нагревания аммонийных солей 2-хлорэтилфосфоновой кислоты являются эффекты плавления и разложения. $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ плавится при 140 °C. При 260 °C происходит его разложение с удалением 41,3% вещества. Эндотермический эффект, наблюдаемый при 356 °C, соответствует удалению 10,7% вещества. Дальнейшее разложение 2-хлорэтилфосфоната аммония не характеризуется ярко выраженными температурными эффектами. Общая потеря массы при нагревании соединения до 600 °C составляет 77,3%.

Аналогичский характер представляют кривые нагревания $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$. На деривато-

грамме его температуре плавления соответствует эндотермический эффект при 132 °C. Последующие термоэффекты, наблюдаемые при 252 и 282 °C, отвечают разложению его с удалением соответственно 12–20% вещества. При нагревании до 600 °C потеря массы по ТГ дериватограммы составляет 62,0%.

Характерные полосы поглощения ν_a и ν_{as} колебания N–H связей свободного аммиака обычно наблюдаются в области частот 3336 и 3414 cm^{-1} [4].

В ИК-спектре $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ эти полосы исчезают и появляются новые полосы поглощения в области частот 3310–3000 cm^{-1} , обусловленные валентными колебаниями NH_4^+ группы (рис. 3). В соединениях

симметричные и асимметричные валентные колебания $\text{PO}(\text{OH})_2$ группы смещаются в низкочастотную область соответственно на 15–50 и 15–20 см^{-1} по сравнению со свободной молекулой 2-хлорэтилфосфоновой кислоты. Кроме того, в спектре

$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ в области валентных симметричных колебаний $\nu_s(\text{PO}(\text{OH})_2)$ наблюдаются две полосы при 955–920 см^{-1} , указывая на неравноценность двух гидроксильных групп.

Рисунок 3. ИК-спектры: 1 – $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$; 2 – $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$

Полученные данные показывают, что в рассматриваемых соединениях связь между аммиаком и 2-хлорэтилфосфоновой кислотой осуществляется за счет ионной связи в результате образования аммонийных солей.

В результате взаимодействия аммиака с 2-хлорэтилфосфоновой кислотой в водной среде образуется 2-хлорэтилфосфонат аммония и диаммония, для

которых определены области кристаллизации, температурные и концентрационные пределы существования. Из них 2-хлорэтилфосфонат аммония предложен в качестве дефолианта хлопчатника.

Определены дефолирующие активности, оптимальные нормы расхода на единицу посевов площади и разработан способ получения на основе диаграмм растворимости.

Список литературы:

1. Абдурахманов У.К. Синтез дефолиантов на основе карбамида, тиокарбамида, аммиака, 2-хлорэтилфосфоновой, фосфорной, моно- и трихлоруксусных кислот: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Ташкент, 1991. – 21 с.
2. Абдурахманов У.К. Физико-химическое изучение процесса образования 2-хлорэтилфосфоната мочевины // *Universum: химия и биология : электрон. научн. журн.* – 2021. – № 5 (83) / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/11633>.
3. Абдурахманов У.К., Холбоев Ю.Х. Фазовые равновесия в водных системах из трихлорацетата и тиомочевины // *Universum: химия и биология : электрон. научн. журн.* – 2020. – № 9 (75) / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10683>.
4. Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений. – М. : Наука, 1977. – С. 85.
5. Киргинцев А.Н., Трушникова Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. – Л. : Химия, 1972. – 248 с.
6. Справочник по растворимости / отв. ред. В.В. Кафаров. – М. – Л. : АН СССР, 1961. – Т. I. – Кн. I. – 960 с.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЛИЗИНА ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Турсунова Гулноза Хамзаевна

ст. преп, PhD

Самаркандского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Самарканд**Каримов Хусниддин Рустамович**

базовый докторант

Самаркандского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Самарканд**Ферапонтов Николай Борисович**

д-р хим. наук, вед. науч. сотр.

Московского государственного университета,
РФ, г. Москва**Троров Хамза Турсунович**

д-р хим. наук, проф.

Самаркандского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. СамаркандE-mail: trobov.hamza@mail.ru

LYSINE EXTRACTION FROM MULTI-COMPONENT SYSTEMS

Gulnoza Tursunova

Senior Lecturer, PhD.

Samarkand State University Uzbekistan,
Uzbekistan, Samarkand**Khusniddin Karimov**

Basic doctoral student.

Samarkand State University Uzbekistan,
Uzbekistan, Samarkand**Nikolay Ferapontov**

Doctor of Chemical sciences, Leading Scientific Researcher

Moscow State University,
Russia, Moscow**Khamza Trobov**

Doctor of Chemical sciences, professor,

Samarkand State University, Uzbekistan,
Uzbekistan, Samarkand

АННОТАЦИЯ

Приведён противоточный ионообменный метод извлечения лизина из культуральной жидкости с использованием слабокислотного катионита КБ-4 в смешанной H^+-Na^+ форме. Использование противоточного аппарата для выделения лизина приводит к полной ликвидации стока промывных вод. Кроме того, метод позволяет решать экологические проблемы и уменьшает расход реагентов для регенерации сорбентов.

ABSTRACT

A countercurrent ion-exchange method for the extraction of lysine from a waste liquid using a slightly acidic cation exchange resin KB-4 in a mixed H^+-Na^+ form is given. Use of a countercurrent device to isolate lysine leads to the complete elimination of the runoff of the wash water. In addition, the method makes it possible to solve environmental problems and spend less of the reagents for the regeneration of sorbents.

Ключевые слова: ионный обмен, катионит, лизин, культуральная жидкость, сорбция, извлечение.

Keywords: ion exchange, cation exchanger, lysine, waste liquid, sorption, extraction.

Введение. Современная пищевая промышленность [1, 2] и медицина не могут обойтись без такого сырья, каким являются аминокислоты [3-5]. В то же время высокие требования к чистоте и качеству этих веществ значительно затрудняют их производство. Наиболее распространенным способом получения аминокислот является их микробиологический синтез [6]. В результате этого процесса получаемое вещество оказывается в растворе, в котором, кроме него, содержатся значительные количества как органических, так и неорганических соединений. В технологии этот раствор называется культуральной жидкостью (КЖ) [7]. После фильтрации КЖ подвергается ионообменной обработке, в результате которой из нее извлекается целевой продукт. Типы применяемых полимерных сорбентов и способы обработки КЖ могут быть разными в зависимости от свойств выделяемой аминокислоты [8]. Одной из наиболее широко применяемых аминокислот является лизин (2,6-диаминогексановая кислота). Лизин — это аминокислота, находящая широкое применение в медицине, пищевой промышленности и сельском хозяйстве. Существующую ионообменную технологию выделения лизина можно разделить на три основных стадии: сорбция лизина из КЖ; отмывка ионита от КЖ; десорбция лизина из продуктового раствора. Для этого раствор культуральной жидкости с $pH=7$ пропускают через колонну с карбоксильным катионитом КУ-2 в NH_4^+ -форме до достижения равновесия. Каждые 100 г ионита сорбируют 6-8 г лизина. После достижения равновесия ионит промывают водой и проводят десорбцию лизина 0,5-5,0%-ным раствором NH_4OH . При этом десорбируется 80-90% лизина и образуется 1-2%-ный раствор [9]. Авторами [10] предложен способ выделения лизина из культуральной жидкости, который заключается в том, что содержащую лизин культуральную жидкость подкисляют серной кислотой до $pH=1,5-1,9$, в охлажденном виде подают на ионообменную колонку с катионитом КУ-2-8 в аммонийной форме, а целевой продукт десорбируют 4,5% раствором NH_4OH . К недостаткам вышеизложенных методов надо отнести большой расход воды, которая идет на отмывку ионита от КЖ. Дело в том, что в данном процессе используется сильноокислотный

катионит КУ-2. Его полистирольная матрица проявляет повышенное сродство к красящим и другим сложным органическим соединениям, которые обычно присутствуют в КЖ. Если отмывка ионита будет проведена недостаточно качественно, это приведет, во-первых, к уменьшению ёмкости ионообменника, а, во-вторых, к загрязнению продуктового раствора лизина большим количеством посторонних веществ, что резко снизит качество продукта. Кроме того, в существующем способе десорбция лизина ведется крепким водным раствором аммиака. В связи с этим возникают дополнительные проблемы такие, как загазованность помещений, удаление избытка аммиака из продуктового раствора и промывных вод. Поэтому нами в работах [11, 12] предложен другой метод ионообменного выделения лизина из КЖ, который отличается тем, что в нем используется слабоокислотный катионит на основе полиметакриловой кислоты КБ-4.

Целью настоящего исследования является разработка технологии извлечения лизина из многокомпонентных систем методом противоточного ионного обмена.

Объекты и методы исследования. В данной работе приводятся результаты экспериментального исследования ионообменного выделения лизина из КЖ на слабоокислотном катионите КБ-4, строение элементарного звена которого следующее:

Слабоокислотный катионит КБ-4 имеет гелевую структуру, размер зерен составляет 0,40-1,55 мм. Удельные характеристики катионита КБ-4 приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Удельные характеристики изученных ионных форм катионита КБ-4

Ионная форма	E/m_{AR} , мг-экв/г	E/V_{AR} , мг-экв/г	ρ_n , г/мл
H^+	9,141	12,640	1,383
Na^+	7,611	16,667	2,190

Здесь: V_{AR} – объем матрицы ионита с противоионами типа А, мл; m_{AR} – масса навески обезвоженного ионита в форме А, г; ρ_n – плотность обезвоженного ионита, г/мл, E – обменная ёмкость катионита, мг-экв.

Для выполнения опытов использовали конические ионообменные колонки, изображенные на рис.1. Они выполнены из стекла, что дает возможность наблюдать за состоянием слоя ионита непосредственно во время работы. Параметры колонки: $H=236$ см, $D_{ниж.}=4$ см, $D_{верх.}=15,5$ см, угол при вершине 3° . Для предотвращения уноса гранул колонка

сверху и снизу снабжена фильтрующими перегородками.

Рисунок 1. Лабораторная коническая ионообменная колонка: 1 – стеклянные фильтры; 2 – колпачки; 3 – ионит в растворе; 4 – раствор

Количество лизина в культуральной жидкости определяли спектрофотометрическим методом, концентрацию ионов гидроксила потенциометрическим титрованием, ионов натрия пламенной фотометрией.

Результаты. Раствор лизина в культуральной жидкости концентрацией 40 г/л с $\text{pH}=3,5$ пропускали через колонну, заполненную карбоксильным ионитом КБ-4 в смешанной H^+ , Na^+ -форме в соотношении 1:4, до достижения равновесия со скоростью подачи потока раствора 4-5 мл/мин. Через пробоотборники, расположенные по всей высоте колонны, отбирали пробы раствора и анализировали. Затем проводили десорбцию лизина 20%-ным раствором гидроксида натрия. В вытекающем фильтрате содержится культуральная жидкость в объеме, соответствующем свободному объему колонны, затем выходит зона лизина, находящегося в цвиттер-ионной форме, то есть лизин находится в изоэлектрической точке, pH вытекающего раствора 9,8, а концентрация лизина в вытекающем растворе достигает до 35%.

При этом из ионообменной колонны лизин десорбируется полностью. Содержание примесей в полученном растворе лизина не превышала 0,05 г/л. На

рисунке 2 приведено распределение компонентов по высоте колонны в процессе накопления лизина.

Рисунок 2. Распределение веществ по высоте колонны в процессе накопления лизина

Матрица катионита КБ-4 практически не сорбирует органические соединения, что значительно снижает количества воды, требующейся для отмывки. Кроме того, десорбция лизина организована таким образом, что в результате этого процесса выделяется вода, количество которой достаточно для

отмывки ионита от КЖ. Такое решение задачи приводит не только к экономии воды и ликвидации стоков, но и упрощает технологию, уменьшая количество оборудования. Результаты по десорбции лизина приведены на рисунке 3.

Рисунок 3. Распределение ионов в выходящем растворе при десорбции лизина из катионита 4,1н NaOH в конической колонне с неподвижным слоем ионита

Десорбция лизина осуществляется раствором гидроксида натрия, который пропускают через колонку с катионитом, предварительно отработанным культуральной жидкостью. В результате этой обработки катионит находится в смешанной натрий-лизин-водородной форме. При контакте с раствором гидроксида натрия одновременно протекают следующие реакции:

Результатом приведенных реакций является полная деминерализация раствора гидроксида натрия. Полученная в этом процесса вода продвигается по колонне перед зоной десорбированного лизина,

отмывая на своем пути ионит от КЖ. Существенно, что этот процесс не приводит к размыванию образующейся в колонне зоны лизина, так как последний, будучи десорбированным с ионита по реакции-1, благодаря своей способности к перезарядке и наличию в слое водородной формы ионита, вновь сорбируется им по реакции-3. Это обеспечивает разную скорость движения по колонке воды и лизина, что приводит, во-первых, к качественной отмывке, а, во-вторых, и концентрирование лизина в зоне десорбции. Последний результат очень важен, так как позволяет получать продуктовый раствор лизина с концентрацией, близкой к концентрации насыщенного раствора. Равновесия всех трех приведенных реакций сильно смещены вправо, поэтому участки высоты колонны, где они протекают, имеют постоянные размеры - стационарные фронты (рис-4).

Рисунок 4. Выходные кривые при десорбции лизина раствором гидроксида натрия из смешанной натрий-лизин-водородной формы катионита КБ-4

Ионообменные процессы, протекающие в режиме стационарного фронта, удобнее всего проводить в противоточных аппаратах, так как это значительно упрощает регулирование потоков во времени.

Рисунок 5. Распределение ионов (Na^+ , H^+ , Lys) по высоте колонны в противоточном процессе при десорбции лизина

Использование противоточного аппарата для выделения лизина приводит к полной ликвидации стока промывных вод. Из верхней части колонны в этом случае отводится КЖ, несколько разбавленная водой. Этот раствор вновь направляется на стадию сорбции. Из нижней части колонны отводится ионит в натриевой форме, который также используется на стадии сорбции. Продуктовый раствор лизина отбирается из средней части колонны и направляется на упаривание (рис.5).

Выводы. Предлагаемый метод позволяет полностью извлекать лизин из культуральной жидкости, повысить концентрацию полученных растворов в 17-20 раз, сократить объем используемой аппаратуры в 2 раза, а объем образующихся сточных вод в 5-7 раз. Экспериментально доказано, что смешанная в соотношении 1:4 водородно-натриевая форма карбоксильного ионита обладает максимальной удельной емкостью по лизину.

Список литературы:

1. Нечаев А.П., Кочеткова А.А., Зайцев А.Н. Пищевые добавки. – М.:Колос, 2002. – 132 с.
2. Фаустов А.С. и др. Лизин-одна из самых незаменимых аминокислот в обеспечении полноценного питания. – Воронеж: ВГУ, 2003. – 88 с.
3. Жеребцов Н.А., Попова Т.Н., Артюхов В.Г. Биохимия. – Воронеж: Изд-во Воронежского госуниверситета, 2002.– 96 с.
4. Poboży E., Czarkowska W., Trojanowicz M. Determination of amino acids in saliva using capillary electrophoresis with fluorimetric detection // J. Biochem. And Biophys. Meth. – 2006. – V. 67. – P. 37-47.
5. Introduction to HPLC, Shimadzu LC World Talk Special Issue Volume1, Japane, 2008. – P. 2-27.
6. Новиков Д.А. Выделение и очистка продуктов биотехнологии.– Минск: БГУ, 2014. – 256 с.
7. Абрамова З.И. Введение в генетическую инженерию. – Казань: Казанский университет, 2008. – 169 с.
8. Варфоломеев С.Д., Калужный С.В. Биотехнология. –Учеб. пособие для биол. и хим. спец. вузов. — М.: Высш. шк., 1990. — 296 с.
9. Бекер В.Ф., Бекер М.Е. Лизин микробиологического синтеза. – Рига. Изд-во «Зинанте». 1974.– 134 с.
10. Воржев В.Ф., Стекольников Н.М., Стекольников Ю.А. Способ выделения лизина микробиологического синтеза // Патент Р.Ф. 2007136778/15. 27.02.2010
11. Ферапонтов Н.Б, Тробов Х.Т., Гавлина О.Т, Струсовская Н.Л. / Способ выделения лизина из культуральной жидкости // Патент Р.Ф. № 2056941 от 27.3.96. БИ № 9.
12. G.Kh. Tursunova, Kh.R. Karimov, N.B. Ferapontov, Kh.T. Trobov. Isolation of lysine from multicomponent systems.14th International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds. – Тошкент-2021. С. 181.

PAPERS IN ENGLISH

CHEMISTRY SCIENCES

ANALYTICAL CHEMISTRY

DETERMINATION OF THE CONTENT OF TRIPHENYLMETHANE DYES
BY THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY*Uchkun Ruzmetov**Associate Professor of the Department of Analytical Chemistry,
Faculty of Chemistry, National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent
E-mail: ruzmetov.uchkun@mail.ru*ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ
МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ*Ружметов Учкун Урунбоевич**доц. кафедры аналитической химии, химического факультета,
Национального университета Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

ABSTRACT

The presence of some triphenylmethane dyes in their mixtures was determined by TLC using computer densitometry. The chromatography conditions that give the best separation and quality of the zones are selected. The dyes methylthymol blue, thymol blue and rhodamine C were determined.

АННОТАЦИЯ

Присутствие некоторых трифенилметановых красителей в их смесях определяли методом ТСХ с использованием компьютерной денситометрии. Выбираются условия хроматографии, которые обеспечивают наилучшее разделение и качество зон. Были определены дюны метилтимолового синего, тимолового синего и родамина С.

Keywords: TLC, triphenylmethane dyes, computer densitometry, Sorbfil TLC View, methylthymol blue, thymol blue and rhodamine C.

Ключевые слова: ТСХ, трифенилметановые красители, компьютерная денситометрия, Sorbfil TLC View, метилтимоловый синий, тимоловый синий и родамин С.

Often, at analyzing a multicomponent mixture of organic and inorganic substances, the problem has arisen of finding a method which at a relatively inexpensive design, would have sufficiently accurate measurement results. One of the most promising methods in this regard is the method of thin-layer chromatography (TLC). The simplicity and expressiveness of the method, as well as the high separation efficiency in combination with low equipment costs, make TLC a widely available method for mass analyses. However, this mainly concerns only qualitative and semi-quantitative analysis.

Currently, many investigations are being conducted in the field of quantitative thin-layer chromatography. At this, the analytical signal is the color intensity of the chromatographic zone on the digital image of the chromatogram, which in turn is processed using computer graphics editors [1]. Foreign companies, such as "CAMAG", "Desaga", offer fully automatic and specialized equipment for quantitative TLC, the simplest set of which will be quite expensive and for mass use such a solution is not suitable. The software market also offers a number of commercial programs designed to convert a digital image of the surface of a chromatographic plate

into a "classic" chromatogram in the form of a graph. At the same time, many articles are published which the results are presented by replacing specialized equipment for quantitative TLC with an inexpensive camera, a standard graphic editor (for example, Adobe Photoshop) and a popular program for performing the necessary calculations, Microsoft Excel [2]. However in these articles a detailed algorithm for obtaining quantitative information from a digital image aren't deserted. And for young researchers, this has caused certain problems with using of a bunch of these methods.

Triphenylmethane dyes are acid-base indicators that are widely used in analytical chemistry. In addition, dyes of this group have found application as components of chemical markers that are used in the inquiry of crimes [3]. For example, aluminone is used in analytical chemistry for the photometric determination of aluminum and vanadium. The weakening of the color of aluminum varnish is also used for the determination of fluorides. Xylenol orange and thymol blue are indicators used in complexometric titration. It is mainly used as a metallochromic indicator (color transition from red to

yellow) is used for direct complexometric determination of zinc, calcium, cadmium, copper, iron, manganese, nickel, lead, bismuth, thorium, zirconium, gallium, scandium and other ions. Rhodamine dyes fluoresce, and simple and inexpensive methods of fluorimetry are used for detection. Rhodamine dyes are used in biotechnology, in such methods as fluorescence microscopy, flow cytometry and enzyme immunoassay.

The aim of the work was to determine triphenylmethane dyes in mixtures by TLC using computer densitometry.

EXPERIMENTAL PART. The following triphenylmethane dyes were used: methylthymol blue (dark purple), thymol blue (brown with greenish) and other rhodamine C (green powder which were prepared from crystalline preparations containing at least 99.9% of the base substance. The structural formulas of the dyes are shown in Fig. 1. The initial solutions of the dyes (1.0 g / l) were prepared according to the method of GOST R 52470 – 2005. Working solutions (0.1 g / l) were prepared by diluting the initial solution by water.

Thymol blue (TB)

Methylthymol blue (MTB)

Rhodamine C (RC)

Figure 1. Structural formulas of the studied dyes.

The colorants were determined by thin-layer chromatography on plates - "PTSH-AF-A (aluminum base)" - on an aluminum substrate with a working layer of fractionated broad-pored silica gel with thickness of 90-120 microns, fixed with a special binding component. The permissible thickness of the sorbent layer on one plate is ± 5 microns. Standard solutions of dyes and analyzed solutions were applied with a micro-syringe of 1 μ l per TLC plate. The plates were scanned on a flatbed scanner after chromatography and drying. The SORBFIL densitometer based on a lighting camera with the Sorbfil TLC

View program (TU 4436-017-43636866-2007) is designed for calculating parameters and quantitative estimation in thin-layer chromatography.

THE OBTAINED RESULTS AND THEIR DISCUSSION

For the determination of dyes by TLC, the chromatography conditions were selected (Table.1.) It was found that the best separation and quality of the zones were obtained in the elution system: acetone-ethanol (6:4) [4].

At analyzing of the chromatograms of the selected dyes, MTS, TC, and RJ were processed using the Sorbfil TLC View program. Sorbfil TLC View calculates the video image of the plate with the construction of a chromatogram (analog curve) based on the deviation of the brightness of the spots from the brightness of the background of the plate, followed by finding peaks on this curve and calculating their area (quantitative calculation of the resulting chromatogram). The calculation is based on the assumption that the size and brightness of the spot (in relation to the background of the plate) are proportional to the amount of matter in the spot. for chromatogram calculation its image is displayed in the main window of the program. To do this, click the open files button on the toolbar to open a window containing a list of chromatogram files. The name (icon) of the chromatogram to be calculated is marked by clicking the mouse

(a thumbnail image of the chromatogram appears in the right part of the window). The chromatogram is opened (displayed on the screen) by double-clicking on the chromatogram icon or by clicking on the "open" button.

You can calculate the tracks in any order, but it is more convenient to do it sequentially, starting from the first track. To calculate a track, select it by clicking on the track field. (The selected track is outlined with borders, its number is shown as a red number). Track calculation is performed by clicking the Track Calculation button (F9) on the toolbar.

The results of the track calculation are given in the Track Calculation window in the form of an analog curve-a chromatogram-the peaks of which have corresponded to the spots of the track. The chromatogram is located under the image of the corresponding track (Fig. 2).

Figure 2. The obtained pyatina and the corresponding peaks at the analysis of TB, MTB, RC

Track calculation results (Ctrl+T): When this command is enabled, the Track window displays the track calculation results: R_f , spot mileage L , peak area S , the ratio of the peak area to the sum of the areas of all peaks $\%S$, peak height H , the ratio of the peak height to the sum of the heights of all peaks $\%H$. The values $\%S$ and $\%H$ characterize the approximate content of substances in the mixture (weight percentages), NTP – the number

of theoretical plates, $uNTP$ – the specific number of theoretical plates, As – the peak asymmetry. In the window, you can give a description of individual peaks and the entire track. The chromatogram of the track is shown in the right part of the window. The track calculation results can be printed by clicking the Report button. (Fig. 3 and Table 1)

Figure 3. The dependence of the brightness on the R_f value at the analysis of TB, MTB and RC

Table 1.

Track calculation results during analysis TB, MTB and RC

Peak	R_f	L()	S	%S	H	%H	NTP	uNTP	As
1	0,11		367625	52,9	11129	42,3	84		0,81
2	0,45		199178	28,7	5`421	20,6	267		0,67
3	0,87		128374	18,5	9735	37,0	4394		0,92
Summer			695177		26285				

CONCLUSION

The method of determining synthetic dyes using TLC with the use of computer densitometry, which does not require expensive equipment and long-term sample

preparation, has been elaborated. The chromatography conditions were selected and the MTB, TB and RC were determined in the model mixtures.

References:

1. Kogan Yu.D., Golsberg M.A. Otechestvennoye oborudovaniye dlya kolichestvennoy tonkosloynoy xromatografii // Ros. xim. j. (J. Ros. xim. ob-va im. D.I. Mendeleeva). – 2003. – T. XLVII, № 1. S. 136–140.
2. Fizicheskiye metody analiza sledov elementov / Pod red. akad. I.P. Alimarina. M. : Mir, 1967. 416 s.
3. Nexoroshev S.V., Popenko V.I., Tixonov Yu.V. Primeneniye novogo ximicheskogo metochnogo sredstva povishennoy konspirativnosti v deyatelnoti pravooxranitelnykh organov // Sudebnaya ekspertiza. – 2011. – № 1(25). S. 48–55.
4. Rudakov O.B., Selemenev V.F. Fiziko-ximicheskiye sistemi sorbat-sorbent-elyuyent v jidkostnoy xromatografii. Voronej. 2003. 240 s.

KINETICS AND CATALYSIS

KINETIC PROPERTIES OF BICYCLIC SULFUR ORGANIC INHIBITORS

*Guzal Rakhmatova**Doctor of philosophy (PhD),
Karshi Engineering-Economics Institute,
Uzbekistan, Karshi
E-mail: raxmatova85guzal@mail.ru*КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
БИЦИКЛИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ СЕРЫ-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ*Рахматова Гузал Ботировна**канд. тех. наук
Каршинского инженерно-экономического института,
Республика Узбекистан, г. Карши.
E-mail: raxmatova85guzal@mail.ru*

ABSTRACT

In this paper, the inhibitory effect of synthesized bicyclic sulfur α -aminoketones on the corrosion of metals in aggressive environments 15% HCl and 20% H₂SO₄, as well as 1M HCl, 1M H₂SO₄. The inhibitors studied were found to slow down the cathode process and inhibit metal corrosion due to electrostatic adsorption in strongly acidic environments and undistributed free electron pairs of nitrogen, sulfur, and oxygen in the molecule in weakly acidic and neutral environments.

АННОТАЦИЯ

В данной работе показано ингибирующее действие синтезированных бициклических серных α -аминокетонов на коррозию металлов в агрессивных средах 15% HCl и 20% H₂SO₄, а также 1M HCl, 1M H₂SO₄. Было обнаружено, что исследованные ингибиторы замедляют катодный процесс и ингибируют коррозию металлов из-за электростатической адсорбции в H₂SO₄ среде и нераспределенных свободных электронных пар азота, серы и кислорода в молекуле в слабокислой и нейтральной средах.

Keywords: inhibitor, corrosion, corrosion rate, α -piperidino-5-acetyl-2-methyl-1-thiaine, α -morpholinio-5-acetyl-2-methyl-1-thiaine, α -piperidino-6-acetyl-1-thiochroman, α -morpholino-6-acetyl-1-thiochroman, α -diethylamino-5-acetyl-2-methyl-1-thiaine, α -diethylamino-6-acetyl-1-thiochroman, polar resistance, polarity resistance.

Ключевые слова: ингибитор, коррозия, скорость коррозии, α -пиперидино-5-ацетил-2-метил-1-тиаин, α -морфолинио-5-ацетил-2-метил-1-тиаин, α -пиперидино-6-ацетил-1-тиохроман, α -морфолино-6-ацетил-1-тиохроман, α -диэтиламино-5-ацетил-2-метил-1-тиаин, α -диэтиламино-6-ацетил-1-тиохроман, полярная устойчивость, сопротивление полярности.

Introduction. Today, all sectors of the economy, including the chemical industry, oil and gas industry, can not be imagined without metal devices. When metal-construction materials are used in these industries, they are constantly exposed to the external environment, and as a result of these interactions, the primary properties of metal devices lose their original properties. As a result, oxides and hydroxides of metals are formed, leading to their decomposition and polluting the environment.

General and local corrosion is one of the most common types of corrosion in the oil industry. Another major problem encountered in the operation of pipes is internal corrosion [1; 2104-2113 p.], It is mainly manifested in the appearance of corrosion cracks under various stresses. Martines and both authors [2; Pp. 255-258]

points out that the addition of corrosion and erosion is a major problem of pipe erosion. In recent years, there has been an increase in the incidence of galvanic corrosion due to the combined use of different materials. Wilhelm [3; 691-703 p.] Shows that a common condition of accumulation of various materials in drilling wells is the connection of pump-compressor pipes made of corrosion-resistant steel with columns made of low-quality steel. In addition, the metal materials prepared for the connection will cause cracking corrosion in the closed area between the pipe and the column. In recent years, the volume of sulfur gases and oil production is increasing, the amount of hydrogen sulfide in gas and oil products reaches 500 g / ml, so the metal equipment of oil production and refining enterprises are seriously damaged due to hydrogen sulfide corrosion. Dissolved

carbon dioxide and hydrogen sulfide in gas and oil have unique aggressive properties, causing chemical and electrochemical corrosion.

In this paper, a number of inhibitors synthesized by us are α -piperidino-5-acetyl-2-methyl-1-thiaine (AIT-1), α -morpholino-5-acetyl-2-methyl-1-thiaine (AIT-2), α -piperidino-6-acetyl-1-thiochroman (AIT-3), α -morpholino-6-acetyl-1-thiochroman (AIT-4) and α -diethylamino-5-acetyl-2-methyl-1-thiaindan (AIT-5) and α -diethylamino-6-acetyl-1-thiochromanes (AIT-6) in 15% HCl and 20% H₂SO₄ and 1M HCl, 1M H₂SO₄, which served as aggressive environments in steel St.3, were studied to inhibit metal corrosion.

The cathode and anode phases of the polarization measurements were performed on a spatially separated three-cell P-5827m potentiostat. The study of the kinetic laws of melting of iron and steel under cathodic polarization is of great interest for the practice of cathodic and tread protection of metal structures and for the development of fundamental concepts about corrosion processes in low electrode potential environments. From a practical point of view, the study of such processes is very important, according to which under these conditions the cathodic separation reaction of hydrogen in the metal takes place and leads to the decomposition of the material.

At present, the kinetics of the melting process of iron at cathode potentials differs from the laws of anodic melting of metal in an environment in which the separation of hydrogen does not occur. For example, the melting rate of iron from a corrosion potential negative to 100 mV is practically independent of the potential value. Such a phenomenon is called anomalous melting of a metal, i.e. it does not obey the laws of electrochemical kinetics. One of the most common theories in explaining the laws of this phenomenon is the theory of the chemical melting of iron in the presence of hydrogen ions, water molecules and particles of other solvents. However, the causes and kinetic laws of iron melting in the environment of cathode potentials have not yet been fully elucidated. In various industrial processes, including smelting, thermal or chemical treatment of the metal, and electrochemical processes

(cathode purification or electrolytic treatment), hydrogen enters the metal. Sources of hydrogen formation are the main stages of these chemical processing and galvanic processes, in which mineral acids are used to remove rust formed on the metal surface. Some of the atomic hydrogen released during the chemical treatment acts on the metal surface and the other part is released in the form of molecular hydrogen. The proportion of hydrogen atoms falling on the metal surface in the working solution has a detrimental effect on the mechanical properties of iron or steel, i.e. its plasticity, abrasion and mechanical strength. Inhibitors based on organic compounds typically slow down the interaction of the metal with the external environment and are added to chemical treatment baths to limit the release of hydrogen in the working medium. In this study, the volume of gaseous hydrogen released was determined in an sulfuric acid environment without inhibitors and in the presence of an inhibitor, which was done to determine the effectiveness of the inhibitors studied in reducing the amount of gaseous hydrogen released on the corroded surface of steel.

The amount of hydrogen released during the corrosion process of steel at 30–60 °C in a 1 M H₂SO₄ solution containing an inhibitor-free solution and inhibitors AIT-1, AIT-3, AIT-4, and AIT-5 inhibitors was measured as a function of time. Figure 1 shows that the volume of hydrogen released in a corrosive environment increases over time due to the constant effect of the active hydrogen ion on the metal surface during the corrosion process. The introduction of inhibitors prepared on the basis of bicyclic sulfur organic compounds into the corrosive medium leads to a gradual decrease in the amount of hydrogen released, and in practice these inhibitors effectively inhibit the corrosion process of steel St.3 sample in an acidic environment. The volume of gaseous hydrogen released increases with increasing temperature in an inhibitor-free environment and in an environment with inhibitors. However, the volume of hydrogen released showed that it was directly proportional to the inhibitor concentration.

Figure 1. Time-dependent graph of the volume of hydrogen released in steel St.3 sample in 1M H₂SO₄ solution without inhibitors and inhibitor storage. (A) at 30 °C, (B) at 60 °C. The uninhibited sample is described as an additional bullet. The inhibitor concentration is 0.5 mg / l.

Table 1.

Sample hydron of H₂SO₄ steel St.3 in inhibiting and storing a hydrogen divorce rate and validity values of divorce (at 30-60 °C)

Concentration	Hydrogen divorce Fasting, ml · min ⁻¹		Ingredient level, Z %	
	30 °C	60 °C	30 °C	60 °C
No inhibitor	0,59	2,67	-	-
AIT-1	0,13	0,98	77,9	63,3
AIT -2	0,08	0,76	86,4	71,5
AIT -3	0,09	0,94	84,7	64,8
AIT -4	0,05	0,72	91,5	73

It can be seen from the table that the difference between the values of the inhibitor-free sample obtained on the release of hydrogen in 1 M H₂SO₄ medium and the release values of the hydrogen obtained in the presence of inhibitors in this solution is quite significant. This indicates that in the processes carried out in the presence of inhibitors leads to a sharp decrease in the corrosion process and reduces the rate of decomposition of the hydrogen atom. The rate of decomposition of a hydrogen atom from a corrosive medium increases slightly with increasing temperature, and its rate of decomposition slows with increasing inhibitor concentration in solution. This indicates a decrease in the rate of erosion of the metal surface as the inhibitor concentration increases. Cathode and anode typical

polarity resistance curves and inhibitor properties were studied during the experiments. The values of total resistance and R_p were calculated using the polarity resistance method. The polarization curves of the above inhibitors in one molar sulfuric acid and one molar hydrochloric acid as well as in an inhibitor-free medium are shown in Figure 2 at 333 K. It was found that the polarization resistance also increases with increasing concentration of the inhibitor in the working solution. In cathode reactions, the effect of inhibitors on the corrosion process is aimed at slowing down the cathode process, and the discharge of hydrogen in the atomic form as a result of the passage of hydroxyone ions through the double electric field.

Table 2.

Inhibitors in 1M HCl and 1M H₂SO₄ medium cathode and anode current polarization values

Inhibitor	Environment	Concentration, C/mol	φ _{ст.} мВ	(φ=0,6 В), γ _к	(φ=0,38 В), γ _а	Caloning resistance, R _p , om.sm ²
AIT -2	HCl	1x10 ⁻³	436	46,8	3,2	1250
AIT -3	HCl	1x10 ⁻³	450	23,5	4,0	900
AIT -5	HCl	1x10 ⁻³	448	14,8	3,7	700
AIT -2	H ₂ SO ₄	1x10 ⁻³	426	2,5	0,4	147
AIT -3	H ₂ SO ₄	1x10 ⁻³	402	5,0	5,0	233
AIT -5	H ₂ SO ₄	1x10 ⁻³	402	2,8	4,0	110

Table 3 shows the results of polarity resistance at 333 K in 1M HCl solution of inhibitor AIT-4 at different concentrations. The study found that this inhibitor had a high metal sample protection rate of 97.8%, reduced the corrosion rate to 0.350 (mm⁻¹), reduced the R_p value to 20.33 (kohms), and reduced the corrosion potential to 241.6 E_{corr} (mV). Thus, the presence of a sulfur atom in

the inhibitor molecule studied suggests that the binding of this sulfur atom to the phenyl group on the one hand and the methylene group of the poluaromatic ring on the other exhibits high protective properties as a result of strong physical and chemical sorption of the amino ketones studied.

Table 3.

1M HCl of inhibitor AIT-4 at different concentrations results in polar resistance at 333 K in solution

Concentration (ppm)	E _{corr} (mV)	R _p (kohms)	Corrosion rate (mm ⁻¹)	Inhibitor efficiency, η%
Metal sample	-290.5	1.115	28.45	-
100	-1198.5	14.07	1.84	91.78
150	-227.1	15.45	1.12	93.18
200	-23.4	17.12	0.71	93.98
250	-241.6	20.33	0.35	97.80

The effect of inhibitors on the cathode and anode half currents is shown in Figure 2 (333 K). In a non-inhibitory environment, it was found that the polarization curves shifted towards a positive value of the potential and the corrosion rate was very high. Experiments have shown

that when an inhibitor is added to the working solution, these polarization curves shift in the negative direction, blocking the melting rate of the metal in the cathode and anode processes as an inhibitor.

Figure 2. Inhibitor and non-inhibitor in different concentrations.
 Pole curves for a steel sample in 1M HCl solution. (333 K)

As can be seen from the figure, the effectiveness of inhibitors in 1M HCl solution is much higher. It can be seen that while the general rule inhibits the cathode process to a greater extent, the melting rate of the anode process also decreases significantly under the same conditions.

Based on the results of the study, it can be said that bicyclic poluaromatic compounds containing α -aminocetone-type sulfur belong to the type of inhibitors that slow down the cathode process, resulting in inhibition due to electrostatic adsorption from a positively charged amino group in a strongly acidic environment. The inhibitory properties of metals in bicyclic poluaromatic systems containing α -aminocetone-type sulfur in weakly

acidic and neutral environments can be determined by the adsorption of chemisorption-type adsorption by transferring atoms of nitrogen, sulfur, and oxygen to the d-orbital of iron. In any case, it forms a protective shell on the metal surface, making it difficult for protons to attack the metal surface and for the ion-atom to pass from the metal to the solution.

α -Aminocetone-type sulfur-containing bicyclic poluaromatic compounds are among the most effective inhibitors and can be used in the cleaning of metal surfaces from rust, mineral deposits, as well as in acid refining of wells in oil and gas extraction and various other sectors of the economy.

References:

1. Rakhmatova G.B., Kurbanov M. J., Xidirova Z.U., Studium of the anticorrosive properties of sulfur-containing bicyclic-aminoketones. // Journal of Critical Reviews., vol 7., Issue 3., 2020., 63-68. [in English].
2. Raxmatova G.B., Kurbanov M.J., Turabayeva N.B., Tursunova G.K., Study of inspective properties against corrosion of α -aminocetones and their products // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. №5-6, 2020. -P.54-59. [in English].
3. C.A. Loto., O.S.I. Fayomi., R.T. Loto., A.P.I. Popoola, Potentiodynamic Polarization and Gravimetric Evaluation of Corrosion of Copper in 2M H₂SO₄ and its inhibition with Ammonium Dichromate // Procedia Manufacturing Volume 35, 2019, Pages 413-418 [in English].

COLLOID CHEMISTRY

THERMODYNAMICS OF INTERACTION IN POLYMER SYSTEMS BASED
ON CELLULOSE DERIVATIVES**Bakhrom Umarov**

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

Akhror Yarkulov

*Docent of the Physical chemistry Chair
of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok
E-mail: a.yarkulov80@gmail.com*

Khamdam Akbarov

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

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ
НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**Умаров Бахром Сманович**

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

Яркулов Ахрор Юлдашевич

*доц. кафедры физической химии
Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок
E-mail: a.yarkulov80@gmail.com*

Акбаров Хамдам Икромович

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

ABSTRACT

On the base of sorption isotherms of water and benzole vapours in light of thermodynamical theorise of polymer solutions some thermodynamical functions of macromolecular interaction in polymer systems esters of cellulose-proteins able to interpolymer complexoformation owing of cooperative interactions of functional groups have been calculated. Obtained results have shown that such thermodynamical functions as Δg^m , χ_{is} , ΔG_i , G_{11}/V_1 , Δg_x capillary-porous characteristics of initial components and also parameters of interactions polymer- polymer-solvent according to Flory-Scott, Krause and Patterson have indicated that investigated systems are thermodynamically compatible in all range of investigated compositions.

АННОТАЦИЯ

На основе изотерм сорбции паров воды и бензола в свете термодинамической теории растворов полимеров рассчитаны некоторые термодинамические функции макромолекулярного взаимодействия в полимерных системах сложных эфиров целлюлоза-белки, способных к интерполимерному комплексообразованию за счет кооперативного взаимодействия функциональных групп. Полученные результаты показали, что такие термодинамические функции, как Δg^m , χ_{is} , $\Delta G_{11}/V_1$, Δg_x , капиллярно-пористые характеристики исходных компонентов, а также параметры взаимодействия полимер-полимер-растворитель по Флори-Скотту, Краузе и Паттерсону имеют указали, что исследуемые системы термодинамически совместимы во всем диапазоне исследуемых составов.

Keywords: sorption, isotherma, Flory-Scott, Krause, Patterson, polymer – solvent, polymer – polymer – solvent, polymer – polymer, esters of cellulose, proteins.

Ключевые слова: сорбция, изотермы, Флори-Скотт, Краузе, Паттерсон, полимер-растворитель, полимер-полимер-растворитель, полимер-полимер, эфиров целлюлозы, белок,

Introduction. At present time attention of investigators is directed towards the achievement of synergism properties and obtaining polymers with unique properties. An important role is devoted to the conformational state of molecules in solutions and intensity of intermolecular interactions in systems polymer – solvent and polymer – polymer – solvent.

Elaboration of compositional materials with the new complex of physico - chemical properties and structural features is an actual problem in solving some of practical problems related to sorption, catalysis, electronics etc. Special attention is devoted to using of natural macromolecular compounds in particular – polysaccharides such as cellulose and its esters as well as their biodegradable mixtures with starch [12], dextrin and polymer – polymer compositional complexes with such proteins as collagen, gelatin and albumin obtained on the base of cooperative macromolecular reactions. Important role is devoted to water – soluble cellulose ethers, which are commonly used for stabilization of suspensions, emulsion and thickening and also fibers, composites obtained from them. Cellulose ethers valuable owing to a number of their specific properties and from them by saponification hydrocellulose can be obtained and unlike ordinary ethers of cellulose they have dissolved in water. Also methods of obtaining cross – linked films by them and possibilities of using water - soluble acetates of cellulose for obtaining medicine preparations as a binding compounds, tablets and also for increasing indestructible properties of fabrics are known [7].

Application of polysaccharides in many different areas of human vital activities required investigation of the processes of their interaction with environment [8, 9]. An important place is devoted to investigation of interaction of polysaccharides with water, which had allowed to elucidate the thermodynamical causes of biocompatibility, stability and biodestruction of polysaccharides. Many polymers in the environment have decompose during a long time and so the elaboration of biodegradable materials is important task. Materials based on mixtures of natural polymers cause a great interest because they can be used in medical practice, pharmaceuticals, food and chemical industries for creation of new ecologically safe materials [13].

Experimental Part. Objects of research

The objects of investigation are water-soluble acetylcellulose (WSAC), oxidized 0-WSAC synthesized at the department of chemistry of natural compounds in the chemistry faculty at National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek.

WSAC is a white powder, without odour with characteristic viscosity $\eta = 1.538$.

0-WSAC is a white powder, odorless with characteristic viscosity $\eta = 1,420$.

Samples of carboxymethylcellulose (CMC), its sodium salt (NaCMC) with degree of substitution 70,0 and 80,0; degree of polymerization 450 were presented by prof. G.R. Rahmanberdiev and samples with degree of substitution from 5.0 to 85.0 were presented by prof. Sarymsakov A.A.

Collagen is the main fibrillar connective protein tissues that performs the most important functions in the body. Molecular mass equals 300000. Collagen was presented by prof. Kadirov T.J.

Albumin is a simple protein soluble in water and salt solutions. Albumin was presented by prof. Kasymov Sh.

Gelatin is colorless or light yellow, tasteless and odorless powder with molecular mass higher 300,000; it has swelled in cold water and dilute acids, but does not dissolve. Gelatin is a natural biopolymer, product of destruction of collagen. Photogelatin is obtained from collagen and they are modified polypeptide chains of collagen, usually referred to α – ferment chains retain the amino acid sequence of collagen with the exception of telopeptides which are separated from polypeptide processes of collagen obtaining. Other fractions have appeared as a result of more or less random crosslinking and destruction of peptide bonds in α – chains.

The method of isothermal sorption

For investigation the sorption properties of various celluloses and their ethers a high-vacuum sorption installation was used.

The middle free energy of polymer-solvent mixing Δg^m was calculated according to equation:

$$\Delta g^m = \Delta \mu_1 w_1 + \Delta \mu_2 w_2 \quad (1)$$

By calculating the values Δg^m for all relative pressures of steams graph of dependence on $\Delta g^m = f(w_2)$, has been constructed and by which the thermodynamic potential of Gibbs ΔG_i which is a measure of affinity between solvent and polymer has been determined.

Also the values of the thermodynamical parameters of interactions in system polymer-solvent of Flory-Huggins have been calculated:

$$\chi_{is} = \ln a_s - \ln \varphi_s - (1 - \varphi_s)/(1 - \varphi_s)^2 \quad (2)$$

The function of cluster formation was calculated by the equation of Zimm - Landberg:

$$\Delta G_{11}/\bar{V}_1 = -(1 - \varphi_s)(\partial(a_1/\varphi_1)/\partial a_1)_{p,T} \quad (3)$$

The quantity of equilibrium sorbed water was determined by the theory of De Bura and Zwicker applying the equation:

$$\lg(p_s/p) = \lg k + a \lg k_1 \quad (4)$$

Value of interaction in system polymer - polymer has been calculated by equation:

$$-\Delta g_x = -\Delta G_3 - (\omega_1 \Delta G_1 + \omega_2 \Delta G_2) \quad (5)$$

The polymer — polymer — solvent interaction parameter was calculated by the equation of Florry—Scott:

$$\chi_{12s} = \ln \varphi_s + (1 - \varphi_s) - \frac{\ln P_i}{P_i^0} + (\chi_{1s}\varphi_1 + \chi_{2s}\varphi_2)/\varphi_1\varphi_2 \quad (6)$$

The average free energy of mixing polymer — polymer has been calculated by equation of Krause:

$$\chi_p = \chi_{1s}\varphi_1 + \chi_{2s}\varphi_2 - \chi_{12}\varphi_1\varphi_2 \quad (7)$$

or by Patterson's equation:

$$\chi_{12} = \chi_{1s}\varphi_1 + \chi_{2s}\varphi_2 - \chi_{s1,2}/\varphi_1\varphi_2 \quad (8)$$

Pycnometrical investigations of the samples were carried out in systems, ethalane heptane and water-solvent, which have moisted cellulose. On the base of pycnometrical studies and theoretical calculations the coefficients of molecular packing in the "walls" of pores, which are measure of density and packing of macromolecules, have been calculated.

RESULTS AND THEIR DISCUSSION

Thermodynamic analysis of interaction of water soluble ethers and esters of cellulose with water and benzene has been carried out. Sorption investigations have shown that isotherms of sorption of investigated samples have S-figured type with salient initial part characterized for frially-pahked-chain polymers which is caused by simultaneously carrying out processes of physical adsorption of sorbate in frialke fields of polymer and it's swelling in sorbate. It is known that, sorption isotherms have given only qualitative information of interactions in system polymer-solvent and hydrophylity of investigated samples. Sample of NaCMC with the degree of substitution 70 has the highest sorption ability. Calculation of the parameter of interaction χ_{is} by theory Flory-Haggins also has indicated on the best interaction of water with NaCMC with degree of substitution 70 (value

of χ_{is} is changed in limits from -0,44 to -0,25 in dependence of concentration NaCMC). This calculation was proved by calculations of the diffusional [3, 4] coefficient (γ), concentration dependence. Deff. for NaCMC (degree of substitution 70%) by uniform increasing of volume part of solvent has changed uniformly but for sample with SD=80 charp maximum at $\varphi_s=0,15$ has been observed. Calculations by theory Zimm-Landberg have shown absence of claster-formation for these samples of NaCMC in all interval of activities of water steams.

Comparative sorption investigations of different esters of cellulose have shown that CMC and o-WSAC have possessed by smallest sorption ability and samples of WSAC and NaCMC have the highest sorption ability that is they in best degree have interacted with solvent. These results were proved by calculations of interaction parameter of polymer-solvent χ_{is} of Flory-Haggins (fig.) which have indicated on better interaction in system WSAC, NaCMC-water.

Theory of solutions of polymers Flory-Haggins was used at consideration of experimental data in sorption equilibrium in systems cellulose or its derivatives – water. In most cases these investigations have been limited by calculation by experimental data of the parameter of interaction χ_{is} from activity of water steams.

Described changes are various what is connected with deviation of structure of real solution from such in initial model about what high values of χ_{is} are witnessed. For quantitative value of the thermodynamic activity of system CMC, NaCMC, WSAC, o-WSAC with water and benzene the middle free energies of mixing polymer-solvent Δg_m were calcu-lated on the base of the chemical potentials of solvent $\Delta \mu_i$ and polymer $\Delta \mu_r$ and by concentration dependence Δg_m potentials ΔG . were found. From table 1 it is shown that WCAS and NaCMC have possessed by more negative values of Gibbs energy in water, what was proved by values of parameter Flory-Haggins.

Figure 1. Dependence of parameter of thermodynamic affinity χ_{is} from activity of water steams for samples: WSAC (1), o-WSAC (2), CMC (3) and NaCMC (4) at 298 K

Table 1.

**The middle free energies of mixing and Gibbs energies calculated by isotherms of sorption
of steams of water and benzene**

№	Samples	$-\Delta g^m_{\max}$, J/g		$-\Delta G_i$, J/g	
		Water	Benzene	Water	Benzene
1.	CMC	9,6	0.375	14,8	0.3850
2.	NaCMC	19,5	0.488	25,5	0.4775
3.	WSAC	21,5	0.350	24,8	0.3575
4.	o-WSAC	14,9	0.480	17,6	0.4925

Calculations have shown that capacity of monolayer and specific “water” surface for sample WSAC-water [10] have a high values but radius of pores has possessed the lowest values. Real values of capillary-porous structure of samples didn’t complicated by interaction with solvent and their swelling can be obtained by sorption data of benzene. Values of X_m and S_{sp} for investigated samples by benzene are near but radius of pores has possessed by highest value for WSAC. Differences in values of r_{middle} obviously is connected with high intensity of interaction in system WSAC-water what is proved by high negative values of Δg^m and ΔG . By results of sorption investigations samples can be presented in raw by decreasing of monolayer and the specific “water” surface: WSAC, NaCMC, o-WSAC, CMC and by real specific surface in raw: o-WSAC, NaCMC, CMC, WSAC. From this is followed that o-WSAC and NaCMC have possessed by microporous structure with relatively high values of capacity of monolayer and the specific surface.

It is noted that esters of cellulose are used in medical practice namely at production of medicals. Between wide class of water-soluble esters of cellulose WSAC is a base for obtaining medicals of prolonged action. Compositions on the base of WSAC and collagen also are presented interest as film and spongy resolving materials in callogenoplastics. Sorption investigations of compositions have shown that isotherms of sorption of water steams by samples of WSAC, collagen and their mixtures of different composition have S-figuratively type. Initial samples of WSAC and collagen have the most sorption ability. For mixtures of WSAC-collagen in all interval of relative pressures low sorption ability in comparison with initial polymers has been observed. In this case interaction of polymer-polymer was prevailed under interactions polymer-solvent that is it was observed the phenomenon of compatibility of macromolecules of different nature. Middle free energies of mixing polymer-solvent Δg^m and values of $\Delta g^m_{\max}$ are less negative what has indicated on decreasing interactions polymer-solvent and increasing intermacromolecular interactions of different chemical nature.

On the base of sorption isotherms of water steams values of parameter Flory-Haggins were calculated for samples WSAC-collagen of different composition, characterizing interaction of polymers with solvent. Investigation has shown that compositions have more higher values of parameter χ in comparison with initial WSAC and collagen what has indicated on worsening of interaction of solvent with mixtures of different compositions. Mixture WSAC-collagen at ratio of components

1:3 has microporous structure with relative high values of capacity of monolayer X_m and special surface S_{sp} and with decreasing of collagen in mixture the improvement of multisolubility of polymeric components was observed. It was shown that values of the middle free energy of mixing polymer-solvent Δg^m and Gibbs energy ΔG in the case of systems WSAC-collagen at ratio of components 1:1 and 3:1 are less negative but values of parameter of interaction polymer-solvent Flory-Haggins at middle relative pressures of water steams are more positive in comparison with initial polymers [14].

Analysis of experimental data according to theory Zimma-Landberg has been carried out and it gave information about mechanism of sorption of water steams and has allowed to value trends to formation of clusters of water molecules in process of their absorption by polymers. In corresponding with theory at $\Delta G_{II}/V_2 \geq -1$ molecules of water are aggregated in clusters. For systems WSAC, collagen, WSAC-collagen at ratio of components 1:3 value of function of cluster-formation has transported in positive range at activity of water steams $P/P_1^0=0,2-0,6$; what has indicated on the beginning of formation of clusters in field $P/P_1^0=0,2$. For systems WSAC-collagen-water at ratio of components 1:1 and 3:1 at middle relative pressures of water steams the negative values of function of cluster-formation have been observed witnessing about good interaction of water molecules with macromolecules. Results of investigations have witnessed that for investigated samples cluster-formation was observed only in range of middle activity of water steams what is coordinated with literature data by cluster formation in hydrophilic polar polymers. Cluster formation in range of low relative pressures is connected with formation of hydrogen bonds polymer-water and water-water.

Adsorption theory [15] of De Bur and Zviker elaborated for processes interaction of polymer sorbates with polar sorbents can be used for systems WSAC-collagen-water. It can be used for processes of water bonding by adsorption and absorption mechanisms. Results of experimental checking of equation of De Bur and Zviker have shown linearization of isotherm of sorption of water steams and allowed to determine value of “true” sorption didn’t complicated by capillary condensation and clusterization of water. It is shown from them that in the field of relative pressure $P/P_1^0 < 0,75$ for system WSAC-collagen-water isotherms are linear. For systems WSAC and WSAC-collagen at ratio of components 1:1 linearization was observed and isotherms

were practically linear in all range of the relative pressures. In accordance with theory of De Bur and Zviker this fact means that is stated range of activities by WSAC and WSAC-collagen (1:1) there is not "free" water that is it all sorbited by active groups of polymers. For these samples values of the parameter Zimm-Landberg are negative and cluster-formation didn't observed in all range of the relative pressures.

Values of the middle free energy of mixing polymer-polymer Δg_x were calculated by method of Tager which for all compositions of mixtures WSAC-collagen are negative what is witnessed about thermodynamic stability of investigated systems. Conclusions obtained on the base of calculations Δg_x from composition of mixtures WSAC-collagen were proved by calculations of parameter of interaction in system polymer-polymer-solvent by theory of mixing Flory-Scott.

In medical relation system NaCMC-dextran is interested. It is known that solutions of dextran are used as thermodynamic mediums. Water-soluble CMC has promoted increasing and prolongation of dextran properties and by this reason it is important to have data about thermodynamic compatibility of this system. Thermodynamic investigations [11] has allowed to reveal of biocompatibility and biodegradation of investigated polymers systems. Also it is very important to investigate interactions such systems with water. Thermodynamic calculations on the base of modern theories of solutions have shown that system NaCMC-dextran is one-phase and compatible in all interval of its compositions.

Mixtures of NaCMC and starch are very perspective because they can be used as biodegraded systems. Thermodynamic investigations NaCMC-MS have shown a compatibility of this system at low concentrations of NaCMC and with increasing of its content the system has become metastable. By this reason at elaboration of biodegradable materials optimal compositions of mixtures were prepared with small content of NaCMC.

System NaCMC-collagen can be very perspective from point of view of physiologic activity and film-forming properties of collagen. However the thermodynamic compatibility of collagen with derivatives of cel-

lulose practically did not investigated; there are not experimental data about intermolecular interaction between polymeric components in such systems. Investigations have shown that initial polymers and compositions NaCMC-collagen (3:1) have possessed by the maximal sorption ability according to water in all range of the relative pressure that is they in better degree have interacted with solvent; compositions at others ratios of components have low sorption ability.

Interpolymeric compositions NaCMC-collagen are characterized by more high values of parameter χ_{is} in comparison with initial samples what has indicated of worsening interaction with solvent of mixtures of different compositions. These results are proved by calculations of the middle free energy of mixing Δg^m in systems of polymer-polymer and polymer-polymer-solvent [1].

For mixtures of different compositions Δg^m_{max} has possessed less negative values in comparison with initial samples of NaCMC and protein.

Explanation of so different types of concentration dependence is connected with energetic interactions of water with polar groups of polymeric matrix or molecular structure of polymer sorbent or also by formation of clusters of water molecules in polymer.

Beginning of clusterisation and value of forming aggregates is possible to determine from theory Zimm-Landberg. From the point of view of state water molecules in polymer matrix isotherms of sorption are divided on two zones: zone of solubility and zone of formation of clusters. Dimensions of clusters are determined by value $1 + \phi G_{11}/\bar{V}_1$, which equal excess of middle member molecules of sorbate near this molecule.

Calculations of the function of clusterization for initial polymers and IPC of different compositions have shown that practically in all cases values of function of cluster-formation have negative values < -1 what has witnessed about absence of process clusterization in system NaCMC-collagen of different compositions. Values of the middle free energy of mixing polymer-polymer Δg_x , by equation Tager parameters of interaction χ_{12} , by Flory-Scott, Grayze and Patterson and also function of clusterization Zimm-Landberg are presented in table 2.

Table 2.

Thermodynamic parameters of interaction in systems polymer-solvent, polymer-polymer-solvent, polymer-polymer and functions of clusterization Zimm-Landberg

Initial NaCMC and collagen and their IPC of different compositions	$-\Delta g^m$, J/g	$-\Delta G_i$, J/g	χ_{is}	χ_{12s} , by Flory-Haggins	Δg_x , J/g	χ_p by Crause	χ_{23} by Patterson	$G_{11}/\bar{V}_1$
NaCMC	19,48	25,5	0,375	-	-	-	-	-25,0
Collagen	15,2	17,5	1,46	-	-	-	-	-2,0
1:1	14,2	15,4	1,53	-1,070	-4,10	-1,280	-0,89	-3,41
1:2	14,3	16,1	1,64	-3,370	-2,72	-1,320	-23,43	-2,8
1:3	3,15	7,6	1,44	-0,553	-11,4	-1,202	-12,24	-2,84
2:1	9,44	10,2	1,67	-2,190	-8,98	-1,380	-17,78	-0,17
3:1	4,79	7,1	1,21	-0,804	-12,9	-0,907	-13,75	-3,27

It is known that if $\Delta g_x < 0$, than investigated system is thermodynamically compatible. As shown from table 2 values of the middle free energy of mixing polymer-polymer Δg_x and parameter of interaction polymer-polymer-solvent χ_{12s} depending on composition of mixture NaCMC-collagen have possessed negative values what is indicated on thermodynamical compatibility of this system.

Analysis of dependence values Δg_x on compositions of system NaCMC-collagen also has shown that at low contents one of components system is thermodynamically more stable in comparison with mixtures with approximately equal quantities of components. In this range of compositions it was observed metastable state. Dependence of the parameter χ_{12s} on composition of mixture and also values of parameter of interactions polymer-polymer by Patterson and Crause have proved conclusions obtained by method of Tager [2].

Also systems NaCMC-albumine and NaCMC-jelative, which at interaction can formed IPC, have been investigated. The important value is devoted to thermodynamical compatibilities of NaCMC with blood components and also it is necessary to note that system NaCMC-jelatine can be used as hemostatic means and also ability of jelatine to selforganisation can be used at elaboration of therapeutic systems. Thermodynamical investigation have shown compatibility of these systems in all range of compositions.

It is shown that special interest of investigators working in construction of preparates of medicine is devoted to cellulose and its hydrophilic water-soluble derivatives namely simple ethers and esters. High solubility in water, simplicity of obtaining and physiologic in differentiation of esters of cellulose have provided their relative harmfulness. It is necessary to note that they are used in medicine practice namely at production of medicine drugs. Water soluble esters of cellulose [5, 6] WSAC and NaCMC are a base for obtaining medicine drugs of prolonged action. The special attention is devoted to multicomponent systems on their base such as their mixtures, IPC. It is caused by fact that IPC have a complex of universal properties and they can be examine as a new class of polymer materials which are perspective at using in medicine, bio- and membrane technologies. Mixtures of polymers and IPC can be perspective from the point of their biodegradation, improvement of physiologic activity and also of film-forming properties of individual natural polymers and proteins.

Thus on the base of experimental investigations of thermodynamic and physico-chemical properties optimal compositions and conditions of obtaining of mixtures of polymers, IPC and composition materials have been elaborated and fields of their application have been determined:

-biodecomposed polymer materials on the base of compositions of water-soluble ethers and esters of cellulose with such proteins as collagen, albumin and gelatin have been elaborated;

-film-forming and physico-mechanical properties of collagen have been improved by elaboration of compositions with WSAC which were proposed for using in collagenoplastic and at elaboration of properties of antiseptic action accelerating processes of regeneration of own tissues of organisms.

CONCLUSIONS

1. The "water" and "real" specific surface and porosity of different esters of cellulose were determined and also was shown that investigated samples can be disposed in following row of decreasing by capacity of monolayer and the specific "water" surface: WSAC, NaCMC, o-WSAC, CMC and by "real" specific surface: o-WSAC, NaCMC, CMC, WSAC.

2. The thermodynamic stability and optimal composition with best film-forming properties of system WSAC-collagen were determined which has important applied importance in medicine at elaboration of increasing processes of regeneration; drugs of prolonged action. It was shown that for this system a negative values of function of cluster-forming, middle free energy of mixing polymer-polymer and parameter Flory-Scott were observed. Calculations by theory De Bur and Zviker have shown linear dependence of isotherm practically in all range of relative pressures what has indicated on absence of "free" water and that sorption didn't complicated by process of capillary condensation and clusterization.

4. In accordance with modern thermodynamic theories of polymer solutions parameters of macromolecular interaction in polymeric systems NaCMC-collagen, NaCMC-albumine and NaCMC-jelatine able to interpolymeric complex-formation owing to cooperative interactions of functional groups and formation of nanocompositions. On the base of determination of such thermodynamic functions as Δg^m , χ_{12s} , ΔG_1 , G_{11}/V_1 , Δg^x and also parameters of interaction polymer-polymer-solvent by Flory-Scott, Crause and Patterson the thermodynamic compatibility of investigated systems in all range of compositions has been shown.

References:

1. Akbarov Kh.J. Thermodynamical analysis of water station in different cellulose. // Chemistry of natural comp. – 2004. - №5. – P. 425 – 426.
2. Akbarov Kh.J. State of thermodynamical theories of polymers on the modern stage. // Compositional comp. – Tashkent, - 2003. №4. – P. 25 – 27.
3. Chalikh A.E., Gerasimov V.K. Phase equilibriums and phase structure of polymers mixtures // Sue. Of chemistry. - 2004-T.73- №1.-P. 63-78.
4. Chalikh A.E., Petrova T.Ph, Ozerin A.N. Sorbtion and diffusion of water in hitines and hitozanes // High molec. Comp. – 2014 – T.56-№5 – P. 526 – 535

5. Nikonovich G.V., Burhanova N.D., Yunusov M.Y., Yugai S.M., Mylusheva R.Y., Voropaeva N.L., Rashidova S.Sh., Structural and physico-chemical investigations of mixtures on the base of methylcellulose and polyvinylpyrrolidone // Chemistry of natural comp.-2000-№3-P. 208-211.
6. Rashidova S.Sh. Nanopolysaharids: synthesis, structure, properties// Physico-chemistry of polymers: properties and application. -2012. -№8 -P. 129-134.
7. Rakhmanberdiev G.R. Water soluble acetylcellulose and it's derivatives. Di on science degree of doctor of chem. sciences. – 1983. 337 P.
8. Rogovin S.Z., Alekcanyan K.V., Novikov D.D., Prut E.V., Rebrov A.V., Obtaine and investigation of mixtures of polyethylene with natural polysaharides and their derivatives // High molec comp. -2009. -P.51 №5. -P. 813-822.
9. Rogovin C.Z., Lomakin S.M., Aleksanyan K.V., Prut E.V. Structures, properties and thermal destruction of bi-odestructible mixtures on the base of cellulose and ethylcellose with synthetical polymers // Chemical physics. 2012, P. 54 – 62.
10. Safronov A.P., Tyukova I.S., Suvorova A.Z. Nature of thermochemical compability of components of water sa-lutions of carboxymethyl derivatives of cellulose. // High molec. Comp. 2009 – T. S1 (A) – P. 225 – 234.
11. Suvorova A.Z., Safronov A.P., Meljnikova O.G. Thermodynamical compability of startch and sodium salt of carbox-ymethylcellulose. // High molec. comp. – 2002 – T.44(A) - №1. – P. 98 – 103.
12. Suvorov A.J., Tyukova I.S., Truphanova E.I., Biodecomposed polymer materials on the base of starch // Achivments of chemistry 69 (5)-2000.- P. 494-503.
13. Tkacheva N.S., Morozov S.V., Grigorjev I.A., Mognonov D.M., Kolchanov N.A. Modification of cellulose-perspective way in elaboration of new materials // High molec comp. 2013, – T. S5 - №8.- P. 1086 – 1107.
14. Yarkulov A.Yu, Umarov B.S., Mavlyanov S.A., Akbarov Kh.I. Thermodynamical properties esters of cellulose dif-ferent solvents // Chemistry and chem. Techn. – Tashkent -2016- №3-P. 43-46.
15. Yarkulov A.Yu, Umarov B.S., Mavlyanov S.A., Kadirov T.G., Akbarov Kh.I. Thermodynamical compability of system water-soluble acetyl-cellulose-collagen // Universum: Chemistry and biology; electr. Scien. J.- Moskov- 2016.-10 p.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 12(90)
Декабрь 2021

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+