

№
2014
6 ХИМ

ISSN 0042-1707

ISSN 0042-1707



O'ZBEKISTON
FANLAR AKADEMIYASI

O'ZBEKISTON
KIMYO
JURNALI

УЗБЕКСКИЙ
ХИМИЧЕСКИЙ
ЖУРНАЛ

UZBEK
CHEMICAL
JOURNAL

<http://www.ionh.uz>

6 / 2014

Мундарижа

Тадқиқотлар

К. Б. Абдиреймов, Т. Н. Кайпназаров, Н. С. Мухамедов, Д. С. Исмаилова. 2-хлорметилбензимидазолни синтези ва уни арилсульфониллаш	3
Х. Е. Qodirov, S. M. Turobjonov, B. M. Qodirov, O'. R. Azamatov. Initsiatorlar ishtirokida kompleksionatlar sintezi	7
С. И. Султонов, У. Х. Курбанов, Б. Т. Салимов, Б. Ташходжаев. Delphinium longipedunculatum алкалоидлари. делькориннинг кристалл структураси	11
С. Ш. Рашидова, Ж. Т. Азимов, М. Ю. Юнусов, И. Н. Нурғалиев, Б. Л. Оксенгендлер. Хитозан сорбентининг фрактал хоссалари	14
Г. А. Лукомская, В. П. Гуро, П. Ю. Штырлов, Е. В. Подолко, М. А. Ибрагимова. «Олмалик ТМК» АЖ цинк заводи эритмаларидан мис(II) ионларини сорбция ёрдамида ажратиб олиш	18
Л. С. Рахимова. Поликонденсацион турдаги "скдф" сульфокатионитининг радиацион барқарорлигини тадқиқ қилиш	22
А. Э. Курбанбаева, А. С.Зайнутдинов, У.К.Ахмедов. Полиакрил кислотаси ва аминоэтиленмоноамид-акрилат, акрил кислотаси ва аммоний акрилат асосида олинган поликомплекс	26
М. М. Каримов. Полиметакрилоил кислотасининг имдокарб билан таъсирлашишини ўрганиш	30
У. Ч. Ахмедов, К. Н. Ахмедов, Х. С. Тожимухамедов, М. Т. Хонкелдиева, С. А. Талипов. Анилинни чумоли кислота билан ациллаш	34
С. Р. Камалова, С. Д. Комилова, Ж. П. Холматов, Э. Ш. Ша-Ахмедова. Таркибида химояланиш элементлари сифатида бўялган толалари бўлган махсус қоғоз турлари	37
Р. Р. Акрамова. Chaqilgan va chaqilmagan mahsar uryg'laridan olingan kunjaralar tuzilishining xususiyatlari	41
С. Г. Зокиров, Қ. Ф. Каримов, Ш. В. Мўминов. Углеводород совутиш агентларининг қайнашда иссиқлик бериши	44
У. Р. Тоғаев, Л. К. Абдуллаева, Х. Х. Хаитбаев, З. С. Абдукахаров. Термитлар хеморепцияси. этиленгликол ва диэтиленгликол моноэфирларининг фагостимуляторлик эффекти	47

Технология

З. С. Салимов, О. Р. Абдурахмонов, Ш. М. Сайдахмедов. Бензин бугларидан буглатувчи агент сифатида фойдаланиб нефть ва газконденсати аралашмасини атмосферали ҳайдаш технологик блокинни такомиллаштириш	51
К. Т. Норкулова, Ж. Э. Сафаров. Қуришти режимини бошқариш орқали топинамбур туганагидан (helianthus tuberosus) юкори сифатли махсулот олиш	54
З. К. Джуманова, Г. Н. Далимова. Шоли чиқиндиларидан оксилли-емхашак очитқиларин олишининг опти-мал параметрини аниқлаш	59
М. М. Собиров, С. М. Таджиев, С. Тухтаев. Инсектицид фаолликка эга суюқ суспензиялаштирилган фосфор тутган селитра	63
Д. К. Адылов, Э. В. Сафонова, Б. А. Пулатов. Кислотабардош цемент олиш учун колдик майда тоғ жинслардан фойдаланиш	67

УДК 547.551+547.291

У. Ч. АХМЕДОВ¹, К. Н. АХМЕДОВ¹, Х. С. ТАДЖИМУХАМЕДОВ¹,
М. Т. ХОНКЕЛДИЕВА², С. А. ТАЛИПОВ²

АЦИЛИРОВАНИЕ АНИЛИНА МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТОЙ

¹Химический факультет Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
100174, Ташкент, Вузгородок, e-mail: akhmedov78@bk.ru²Институт биорганической химии АН РУз, 100125, Ташкент, ул. М. Улугбека, 83

Аннотация. Из-за неустойчивости соль анилина с муравьиной кислотой быстро превращается в анилид муравьиной кислоты. Рентгеноструктурный анализ показал, что молекула форманилида имеет плоское строение. Четыре молекулы форманилида связаны водородными связями с образованием тетрамера.

Ключевые слова. Анилин, муравьиная кислота, форманилид, рентгеноструктурный анализ, водородная связь, тетрамер.

Введение. Реакции аминов с карбоновыми кислотами протекают легко образованием аммониевых солей или амидов кислот. По сравнению с карбоновыми кислотами наиболее сильными ацилирующими агентами аминов являются ангидриды и галогенангидриды карбоновых кислот. Реакции аминов с производными кислот проводятся в избытке аминов [1, 2].

При проведении реакций аминов с карбоновыми кислотами сначала образуются соответствующие четвертичные соли, а затем при нагревании от них происходит отщепление воды с образованием амидов кислот.

Конечными продуктами реакций анилинов и их замещенных с производными карбоновых кислот являются N-ацилзамещенные анилины общей формулы $RC(O)NHC_6H_5$. Их можно рассматривать как N-фениламиды карбоновых кислот. Анилиды широко применяются как лекарственные средства, гербициды в производстве промежуточных продуктов красителей и др. Среди этих соединений найдены реторданты, стимуляторы роста растений -N-ариламиды хлорэтилфосфоновой кислоты [3], фармацевтические препараты- аналгин, стрептоцид, новокаин, лидокаин, парацетамол, фалиминт и др. [4].

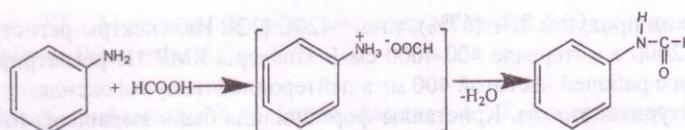
Ранее было показано [5-7], что взаимодействие N,N-диэтилгидразина с некоторыми карбоновыми кислотами при комнатной температуре приводит к образованию его четвертичных солей в виде ион-молекулярных комплексов, строение которых доказано рентгеноструктурным анализом. Необходимо отметить, что методы ИК-, ЯМР1H-спектроскопии не дают полную информацию о строении веществ, содержащих в своем составе четвертичный и аминный атомы азота. Систематическое изучение реакций N,N-диэтилгидразина с некоторыми карбоновыми кислотами показало, что наиболее сильные кислоты при комнатной температуре с ним образуют ион-молекулярные комплексы с участием 1 моль N,N-диэтилгидразина и 2 моль кислоты. Молекулы в ион-молекулярных комплексах связаны межмолекулярными водородными связями, которые полностью проявляются только при использовании рентгеноструктурного анализа.

Нами проведены реакции в опыте по синтезу разнообразных соединений с различными функциональными группами на основе N,N-диэтилгидразина и аналогов анилина [5-11].

В литературе отсутствуют сведения по систематическому исследованию реакций ароматических аминов с карбоновыми кислотами и их производными. Имеющиеся данные полностью не отражают информации о течении этих реакций. С целью более детального исследования реакций ароматических аминов с карбоновыми кислотами и их производными проведены реакции анилина с муравьиной кислотой.

Объекты и методы исследования. Анилин, муравьиная кислота, ИК- (в таблетках бромида калия при интервале 400-4000 см⁻¹) и ЯМР1H (с рабочей частотой 400 МГц) спектроскопия, рентгеноструктурный анализ.

Результаты и их обсуждение. С целью систематического изучения реакций анилина с карбоновыми кислотами проведена его реакция с муравьиной кислотой. Как показали исследования, реакция протекает с образованием формиата анилина, который неустойчив, гигроскопичен и его не удалось выделить в твердом виде. Однако, при хранении в эксикаторе над CaCl₂ получен анилид муравьиной кислоты- форманилид с выходом 54%. Схема реакции:



При проведении реакции кипячения в толуоле в течение 3 часов выход форманилида увеличивается до 67%. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции не влияет на выход продукта. Строение форманилида изучено методами ИК-, ЯМР1Н-спектрокопии и рентгеноструктурного анализа.

В его ИК-спектре появляются нижеследующие характерные полосы поглощения при: 1684 см-1 ν C=O связи, 3020-3262 см-1 ν N-H связи, 691-753 см-1 δ ароматического кольца, 1400, 1441 и 1493 см-1 ν C=C связи ароматического кольца, 1256, 1315 см-1 ν C-N связи. В ЯМР1Н-спектре отмечены сигналы протонов (растворитель- ДМСО-d6): при 10.2м.д. проявляются дублетные сигналы протона альдегидной группы, 3.5м.д. - дублетные сигналы протона N-H связи, 7-7.6м.д. - мультиплетные сигналы протонов ароматического ядра.

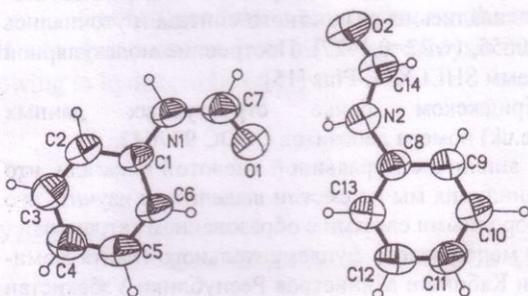


Рис. 1. Строение молекулы форманилида в его кристаллах

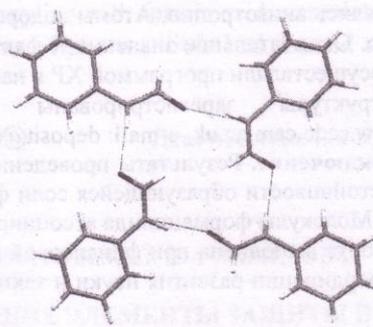


Рис. 2. Тетрамёрные ассоциаты в кристаллической структуре форманилида

В кристаллах молекулы форманилида могут находиться в двух конформационных состояниях, отличающихся друг от друга поворотом вокруг связей C1-N1 или C8-N2 (рис. 1.).

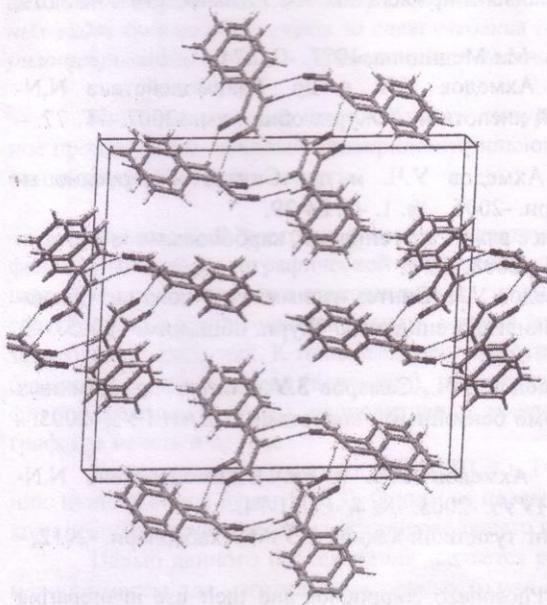


Рис. 3. Кристаллическая структура форманилида

Итак в независимой части элементарной ячейки локализованы две разные молекулы, имеющие плоскую конфигурацию, где угол между их средне-квадратичными плоскостями равен 14.3°. Водородные связи типа N-H...O (N2-H...O1(-x,1-y,1-z): N2-H - 1.05(4) Å, N2...O1 - 2.837(4) Å, угол N-H...O - 160(4)°; N1-H...O2: N1-H - 0.90(5) Å N1-H...O2 - 2.857(4) Å, угол N-H...O - 176(4)°) формируют тетрамер, в котором базисные молекулы связаны с помощью центра инверсии (рис. 2).

Эти тетрамеры не ассоциируются другими водородными связями между собой, кроме Ван-дер-Ваальсовых. Укладка этих тетрамеров приводит к образованию плотной кристаллической структуры с коэффициентом упаковки, равным 0.674 (рис.3).

Синтез форманилида. В круглодонную колбу, снабжённую обратным холодильником, поместили раствор 10г (0.108 моль) анилина в 15 мл толуола, 5г (0.108 моль) муравьиной кислоты в 15 мл толуола. Реакционную смесь кипятили 3 часа, затем отгоняли толуол, густой остаток сушили в эксикаторе над хлористым кальцием. Продукт реакции перекристаллизовали из абсо-

лотного толуола. Выход продукта 8.7г (67%), т.пл. =420С [12]. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре Sistem-2000 в интервале 400-4000 см⁻¹. Спектры ЯМР ¹H регистрировали на приборе UNITY 400 plus Varian с рабочей частотой 400 мг в дейтеродиметилсульфоксиде.

Рентгеноструктурный анализ. Кристаллы форманилида были выращены из раствора толуола при комнатной температуре. Кристаллографические параметры монокристаллов определены и уточнены на CCD-дифрактометре «Xcalibur Oxford Diffraction» (CuK α -излучение, графитовый монохроматор, при комнатной температуре): кристаллы моноклинные, a=11.4310(12) Å, b=5.8839(7) Å, c=19.2713(15) Å, β =94.379(7)°, V=1292.4(4)Å³, Z=8, D_{выч.}= 1.38 г/см³, пр.гр. P21/n.

Стратегия сбора экспериментальных данных осуществлялась с помощью программы CrysAlisPro [13]. Интегральные интенсивности были измерены методом ω -сканирования, монохроматизированного отражением от графитового кристалла. После усреднения эквивалентных и удаления слабых отражений с $I < 2\sigma(I)$ получен рабочий массив, состоящий из 1235 отражений. Поправка на поглощение производилась методом «multi-scan» в пакете программ CrysAlisPro [13]. Структуры расшифрованы прямым методом с помощью комплекса программ SHELXS-97 [14] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов программой SHELXL-97 [14]. Все неводородные атомы уточнялись анизотропно. Атомы водорода устанавливались из разностного синтеза и уточнялись изотропно. Окончательное значение R-фактора: R=0.0655, (wR2=0.1927). Построение молекулярной графики осуществляли программой XP в пакете программ SHELXTL-Plus [15].

Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>, e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) номера депозитов CCDC 977642.

Заключение. Результаты проведения реакции анилина с муравьиной кислотой показали, что из-за неустойчивости образующейся соли формиата анилина мы не смогли выделить и изучить его свойства. Молекулы форманилида ассоциируются водородными связями с образованием тетрамера.

Работа выполнена при финансовой поддержке молодёжного фундаментального гранта Комитета по координации развития науки и технологий при Кабинете Министров Республики Узбекистан (ЁФ-7-04).

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Великородов А.В. Экологически безопасный органический синтез. -Астрахань: Изд. дом Астраханский университет, 2012. -226 с.
2. Травень В.Ф. Органическая химия. -М.: ИКЦ Академкнига, 2004. -Т. 2. -С. 67.
3. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применения. -М.: Химия, 1997. -С. 159, 207.
4. Машковский М.Д. Лекарственные средства. -М.: Медицина, 1977. -С. 274.
5. Ахмедов К.Н., Таджимухамедов Х.С., Ахмедов У.Ч. и др. Взаимодействие N,N-диэтилгидразина с муравьиной и о-бензоилбензойной кислотами // Журн. общ. хим. -2007. -Т. 77. - Вып. 8. -С. 1256-1260.
6. Таджимухамедов Х.С., Ахмедов К.Н., Ахмедов У.Ч. и др. Синтез и строение п-нитробензоата N,N-диэтилгидразиния // Узб. хим. журн. -2006. -№. 1. -С. 24-29.
7. Ахмедов У.Ч. Реакции N,N-диэтилгидразина с алкилгалогенидами, карбоновыми кислотами и ангидридами кислот. Автореф....канд. хим. наук. -Т., 2008. -22 с.
8. Ахмедов К.Н., Таджимухамедов Х.С., Ахмедов У.Ч. Синтез несимметричного диэтилгидразина и его реакции с карбоновыми кислотами и алкилгалогенидами // Журн. общ. хим. -2005. -Т. 75. -Вып. 11. -С. 1802-1805.
9. Ахмедов К.Н., Таджимухамедов Х.С., Ахмедов У.Ч., Самаров З.У. Синтез четвертичных солей 1,1-диэтилгидразина с некоторыми замещёнными бензойными кислотами // ДАН РУз. -2005. - № 3. -С. 48-51.
10. Таджимухамедов Х.С., Ахмедов К.Н., Ахмедов У.Ч. и др. Взаимодействие N,N-диэтилгидразина с фталевым ангидридом // Вестник НУУз. -2005. -№ 4. -С. 71-74.
11. Ахмедов У.Ч. Чумоли кислота анилидининг тузилиши хакида // ЎзМУ хабарлари. -2012, - № 3/1. -С. 5.
12. Grimmel H.W., Guenther A., Morgan J.F. Phosphazo compounds and their use in preparing amides // J. Am. Chem. Soc. -1946. -Vol. 68. -P. 539-541.
13. CrysAlisPro, Version 1.171.33.40. Oxford Diffraction, UK. -2007.
14. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. -2008. -A 64. -P. 112-122.

15. Siemens; XP. Molecular Graphics Program. Version 5.03. Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, -USA, 1994.

У. Ч. Ахмедов, К. Н. Ахмедов, Х. С. Тожимухамедов, М. Т. Хонкелдиева, С. А. Талипов

АНИЛИННИ ЧУМОЛИ КИСЛОТА БИЛАН АЦИЛЛАШ

Анилиннинг чумоли кислотаси билан реакциясининг мукобил шароитлари аниқланди. Рентгенузилиш анализи ёрдамида форманилид молекуласи водород боғлари ёрдамида тетрамер ҳосил қилиши кўрсатилди.

U. Ch. Akhmedov, K. N. Akhmedov, H. S. Tadjimukhamedov, M. T. Xonkeldiyeva, S. A. Talipov

ACYLATION OF ANILINE WITH FORMIC ACID

Optimal conditions of carrying out the reaction of anyline with formic acid were determined. It was shown on the base of X-ray analysis that molecules of phormanilide had formed tetramers owing to hydrogen bonds.

Дата поступления 20.10.2014

УДК 655.2:676.017

С. Р. КАМАЛОВА, С. Д. КОМИЛОВА, Ж. П. ХОЛМАТОВ, Э. Ш. ША-АХМЕДОВА

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВИДЫ БУМАГ, СОДЕРЖАЩИЕ ЭЛЕМЕНТЫ ЗАЩИТЫ В ВИДЕ ОКРАШЕННЫХ ВОЛОКОН

Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности,
Ташкентское отделение Узбекского научно-исследовательского института натуральных волокон

Аннотация. Приведены результаты исследований по получению ценных видов бумаг на основе хлопковой целлюлозы и отходов кокономотального производства. Защитные свойства специальных видов бумаги обеспечены за счет введения окрашенного натурального шелка и отходов полиакрилонитрильного волокна, окрашенного специальными катионными красителями.

Ключевые слова: ценные бумаги, натуральный шелк, хлопковая целлюлоза, кокономотальное производство, отходы полиакрилонитрильного (ПАН) волокна, бумажная масса, краситель, катионный желтый, степень защиты.

Введение. В настоящее время существует достаточно много различных методов борьбы с фальсификацией полиграфической продукции, способных обеспечить высокий уровень защиты. Защита бумаги от подделки становится в наши дни всё более актуальной. Деньги, акции, документы, сертификаты и другие ценные бумаги, а также товары известных торговых марок всегда нуждались в защитных технологиях. К таким технологиям относятся различные водяные знаки, полимерная нить в бумажной массе, волокна (ворсинки), металлизированные полоски, планшетки, химическая защита, флуоресцентные частицы, радиоактивные микрочастицы, муаровый эффект, орловская и металлографская печать и другие.

На протяжении ряда лет в ТИТЛП и в ТО УзНИИНВ проводились исследования по получению ценных видов бумаг [1,2,3]. Одним из первых результатов является способ введения в бумажную композицию специального электропроводящего волокна нитрон предложенный авторами [2].

Целью данного исследования является разработка трех вариантов оптимального состава бумажной массы для изготовления ценных бумаг на основе хлопковой целлюлозы с включениями отходов кокономотального производства и защитных элементов, обеспечивающих степень защиты.

Новизна данной работы заключается в том, что в бумажную массу, содержащую хлопковый линт и отходы кокономотального производства, вводится натуральный шелк, обработанный специ-