



Journal of Natural Sciences

№1
(2020)

<http://natscience.jspi.uz>



ТАХРИР ХАЙЪАТИ

Бош муҳаррир – Худанов Улугбек Ойбутаевич, доц. Жиззах давлат педагогика институти Табиий фанлар факультети декани.

Бош муҳаррир ёрдамчиси-Мурадова Дилафруз Кадировна, Жиззах давлат педагогика институти Табиий фанлар факультети Кимё ва уни ўқитиш методикаси кафедраси доц.в.б.

ТАХРИРИЯТ АЪЗОЛАРИ

1. **Худанов У** – Табиий фанлар факултети декани, т.ф.н., доц.
2. **Кодиров Т**- к.ф.д, профессор
3. **Абдурахмонов Э** – к.ф.д., профессор
4. **Султонов М**-к.ф.д, доц
5. **Рахмонкулов У-б.ф.д.**, проф.
6. **Хакимов К** –г.ф.н., доц.
7. **Азимова Д**- б.ф.н.
8. **Мавлонов Х**- б.ф.д., доц
9. **Юнусова Зебо** – к.ф.н., доц.
10. **Гудалов М**- фалсафа фанлари доктори (география фанлари бўйича) (PhD)
11. **Мухаммедов О**- г.ф.н., профессор в.б.
12. **Хамраева Н**- фалсафа фанлари доктори (биология фанлари бўйича) (PhD)
13. **Рашидова К**- фалсафа фанлари доктори (кимё бўйича) (PhD)
14. **Мурадова Д**- фалсафа фанлари доктори (кимё фанлари бўйича) (PhD)

СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

¹К.Х.Рашидова, ²Х.И.Акбаров

¹Джизакский государственный педагогический институт

²Национальный Университет Узбекистана

Аннотация. В статье представлены результаты синтеза и обсуждение соответствующих гетероциклических соединений. В результате трехкомпонентной конденсации гетероциклических соединений фосфористой кислоты синтезированы пиперидин-фосфоновые кислоты, а также трициклический 2,3-триметилпиперидо [2,3-d] пиримидин-4-он (1) был синтезирован из 2-аминоникотиновой (2-амино-3-пиперидинкарбоновая) кислота, которая подвергалась конденсации с пирролидоном-2 в присутствии $POCl_3$.

Ключевые слова : пиперидин, фосфористая кислота, трёхкомпонентная конденсация, м-нитробензальдегид, 3-нитрофенил-пиперидин-1-илметилфосфоновая кислота, 2,3-триметил-3,4-дигидропиперидо [2,3-d] пиримидин-4-он

ВВЕДЕНИЕ

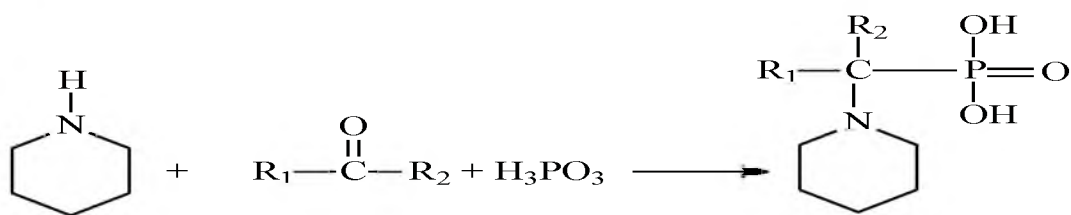
Фосфорорганические соединения широко распространены в природе и находят применение в сельском хозяйстве, медицине и промышленности [1]. В настоящее время можно считать доказанным, что как при коррозии металла, так и при ее ингибировании определяющую роль играет поверхностное комплексообразование, а наиболее перспективными ингибиторами являются хелатообразующие реагенты. Благодаря специфической стереохимии и взаимному влиянию фосфоновых ($-PO_3H_2$) фрагментов эти соединения приобретает ряд уникальных свойств, одним из которых является возможность образования при определенных условиях малорастворимых соединений, имеющих полимерное строение. [1-3].

Имея в своем составе одновременно аминогруппу и остаток фосфоновой кислоты эти соединения обладают широкими возможностями практического использования в качестве биологических активных веществ, комплексонов и аналитических реактивов. Несмотря на интенсивное развитие синтетической химии α -амино-фосфонатов разработка новых методов их синтеза, исследование их химических свойств и также новые возможности практического использования остаются актуальной проблемой [2-7].

Наиболее распространенный путь синтеза α -аминофосфоновых кислот - химическая обработка соответствующих α -аминофосфонатов [13-14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ СИНТЕЗА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В данной работе приведены результаты синтез α -амино-фосфонатов на основе пиперидина. Получение *m*-нитробензальдегида, 2,2-динитрофенилгидразина, гидрохлорида пиперидин 1-ил метиленфосфоновой кислоты, и 2,4-динитрофенилгидразина и 2,3-триметилен-3,4-дигидропиридо [2,3-d] пиримидин-4-она. Синтез проводился на основе карбонильных соединений с использованием пиперидина, формальдегида, *m*-нитробензальдегида, ацетона и пирролидона-2. Реакция проходит в трехкомпонентной системе гидрофосфорильное соединение-карбонильное соединение (альдегид или кетон)-амин приводит к α аминокилфосфонатам, которое принято называть α аминокилфосфатами (АФ) [2]. При получении АФ основная задача состоит в создании аминокилфосфонатного соединения состава P(O)-C-N. В этой связи наибольший интерес представляет способ синтеза АФ, приведенный в схеме 1. [2-3]. Скорость реакции зависит от природы основности амина, а также карбонильного соединения. Ниже показана реакция трехкомпонентной конденсации пиперидина с карбонильными соединениями.



1) $R_1=R_2=H$; 2) $R_1=H$, $R_2=m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}$; 3) $R_1=R_2=\text{CH}_3$

Схема 1. Реакция пиперидина с карбонильными соединениями и фосфористой кислотой (трехкомпонентная конденсация)

Фильдс полгогал, что взаимодействие проходит по типу реакции Манниха. Но, о механизме реакции существует разнообразные мнения исследователей. Реакции ортофосфористой кислоты с формальдегидом протекает с высоким выходом и для этой реакции наиболее вероятным считают механизм реакции Манниха[2].

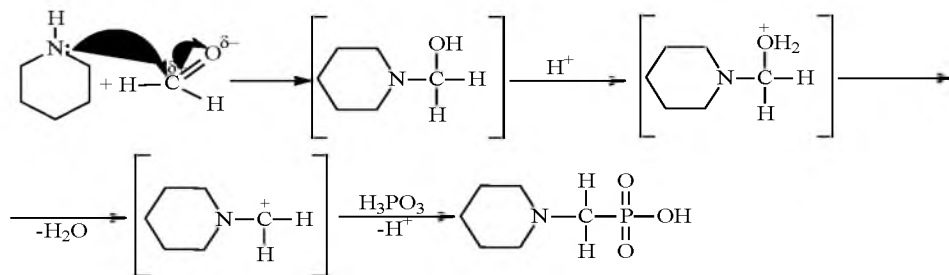


Схема 2. Механизм получения гидрохлорида пиперидин 1-ил метилфосфоновой кислоты..

Сначала в результате взаимодействия пиперидина с ацетоном получается α аминокислот, который при реакции с гидрофосфорильными соединениям превращается в АФ. Для реакции в системе ацетон-пиперидин-ортофосфористая кислота также можно предложить данный механизм, но в отличие вышеуказанных для реакции с участием м-нитробензальдегида в качестве промежуточного продукта образуется гидроксифосфонат. Это можно объяснить тем, что реакция более основного амина как пиперидин с м-нитробензальдегидом протекает очень медленно и приводит к образованию м-нитробензилиденциклогексиламина, который является практически нерастворимым как в выбранной среде, так и в большинстве органических растворителей[2-3].

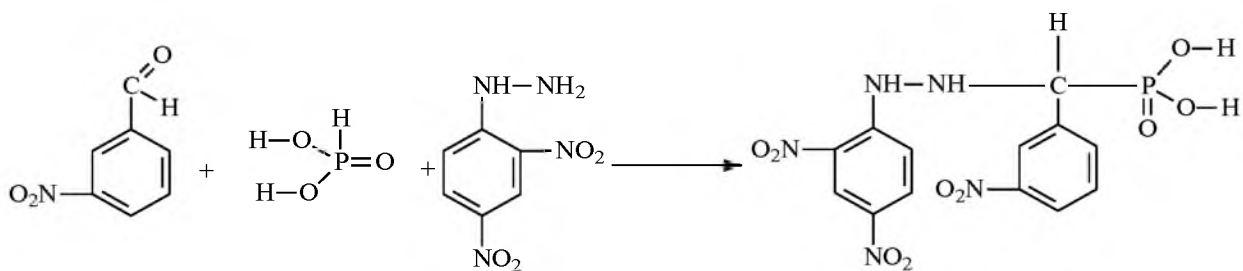


Схема3 Реакция м-нитробензальдегид и 2,4-динитрофенилгидразина с фосфористой кислотой(трехкомпонентная конденсация)

Для этой реакции можно предложить следующий механизм, согласно которого она начинается с присоединения диалкилфосфита к бензальдегиду, за которым следует замещение гидроксигруппы циклогексиламино группой. В различные механизмы можно объяснить с позиции жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО), согласно которой жесткие кислоты (алифатические кетоны и альдегиды) быстро реагируют с жесткими основаниями. Мягкие основания – фосфиты предпочтительно взаимодействуют с мягкими кислотами ароматическими карбонильными соединениями [2]. С этой точки зрения можно предположить, что реакция 2,4-динитрофенилгидразина с м-нитробензальдегидом протекает по этому механизму.

Трициклический 2,3-триметиленпиридо [2,3-d] пиримидин-4-он (1) был синтезирован из 2-аминоникотиновой (2-амино-3-пиридинкарбоновая) кислоты, которая подвергалась конденсации с пирролидоном-2 в присутствии $POCl_3$.

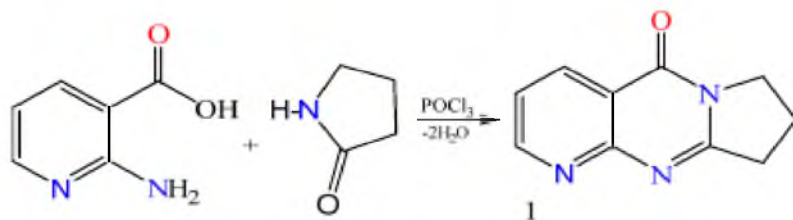


Схема4. Синтез 2,3-триметилен-3,4-дигидропиридо [2,3-d] пиримидин-4-он 2,3-триметиленпиридо [2,3-d] -пиримидин-4-он получается с выходом 81%,

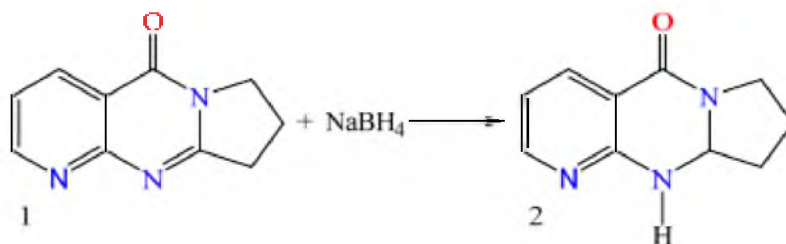


Схема5 Реакции 1 с NaBH₄.

Методика синтеза. Смесь, 0,025 моль соответствующего соединения пиперидина и 0,05 моль фосфористой кислоты, 5 мл соляной кислоты и 5 мл воды кипятили в течение 30 минут. К смеси прибавили 0,1 моль формальдегида и ещё кипятили 2 часа после отгонки. Отогнали воду. Образовавшуюся смолу растерли с бензолом. При комнатной температуре выпавший осадок—отфильтровывали и высушили. Трехкомпонентной конденсацией были получены гетероциклические соединения на основе пиперидина с фосфоновой кислотой, которое представляют собой белые, слегка желтоватые кристаллические вещества, плохо растворимые в ацетоне, диметилформамиде, но хорошо растворимые в воде. Структура этих веществ подтверждена методами масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, и рентгеноструктурным анализом. Контроль за ходом реакций и индивидуальностью синтезированных веществ осуществляли методом масс-спектрометрии — на приборе LKB 9000, энергия ионизирующих электронов 70 эВ.

Синтез 2,3-триметилен-3,4-дигидропиридо [2,3-d] пиримидин-4-он проводился следующим способом: Реакционную смесь нагревали при 80-90 °С в течение 4 часов, охлаждали до комнатной температуры и добавили 100 мл воды. Водный раствор обрабатывали 5%-ным раствором NaOH до pH 7,5-8. Экстрагировали хлороформом (3x100 мл) и органическую фазу сушили над Na₂SO₄, ESI-MS спектр продукта реакции дает сильную полосу молекулярного иона [M + H] при m/z 190, что указывает на молекулярную массу этого

фрагмента 189, и наряду с результатами ЯМР ^1H спектральные данные приводят к молекулярной формуле $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$.

Рентгеноструктурный анализ. Параметры кристалла элементарной ячейки гидрохлорида пиперидина -1-илметилефосфоновой кислоты уточнено и определены на дифрактометре CCD Xcalibur Ruby (Oxford Diffraction) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, графитого монохроматора ($T=288\text{ K}$) [4]. Поправка на поглощение вводилась по программе SADABS [5]. Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXS-97 [7] и уточнены по программе SHELXL-2014/7 [7].

Для 2,3-триметилен-3,4-дигидропиридо[2,3-d]пиримидин-4-он в инфракрасном спектре наблюдаются полосы поглощения, характерные для амидокарбонильных групп ($\text{N}-\text{C}=\text{O}$) в области 1683 см^{-1} , а полосы поглощения двойной связи $\text{C}_2=\text{N}_1$ проявляются в области 1625 см^{-1} .

В спектре ЯМР ^1H ароматические протоны 1 (CDCl_3) наблюдаются в слабых полях при 7.31-7.34 м.д. вид дубликата дубликатов (1H, dd, $J = 4,6, 7,9$, H-6), 8,48-8,53 (1H, ppm $J = 2,0, 7,9$, H-5) и 8,86-8,89 (1H, частей на миллион, $J = 2,0, 4,6$, H-7).

Все неводородные атомы уточнены методом наименьших квадратов (по F2) в полноматричном анизотропном приближении. Атомы водорода при атомах углерода заданы геометрически и уточнены по схеме наездника с фиксированными параметрами изотропного смещения $U_{\text{iso}}=nU_{\text{eq}}$ (U_{eq} – эквивалентный изотропный параметр смещения соответствующих атомов углерода).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К.Х.Рашидова, Х.И.Акбаров, Самаров З.У. “Синтез пиперидинфосфоновых кислот”, *Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.* 2018. № 1(55).
2. Х.И.Акбаров, К.Х.Рашидова, Л.А.Азимов “Разработка двухкомпонентных

ингибиторов коррозии на основе полиэлектролита и гетероциклических соединений “,Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. 2019. № 11(65).

3. Kholikov A.J. Phisico-chemical properties alkilaminomethylen-fosfonovyh inhibitors // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. -Vienna (Austria), 2015.-№11-12. -P.68-71.

4. CrysAlisPro. Data Collection and Processing Software for Oxford Diffraction Ltd, x-ray Diffractometers. Yarnton, England, 2009.

5. V.P. Kukhar and H.R. Hundson, Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids: Chemistry and Biological Activity, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 2000.

6. J. Huang and R. Chen, “HYPERLINK an overview of recent advances on the synthesis and biological activity of α -aminophosphonic acid derivatives”, Heteroatom Chemistry, vol. 11, pp.480-492, 2000.

7. L. X. Xiao, K. Li, and D. Q. Shi, “A Convenient Synthesis and Herbicidal Activity of N-phosphonoalkylpyrazolo[4,3-e][1,2,4]-triazolo[1,5-d]pyrimidines, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements” vol. 183, no. 12, pp. 3156-3165, 2008.

ТАХРИР ХАЙЪАТИ

Бош муҳаррир – Худанов Улугбек Ойбутаевич, доц. Жиззах давлат педагогика институти Табиий фанлар факультети декани.

Бош муҳаррир ёрдамчиси-Мурадова Дилафруз Кадировна, Жиззах давлат педагогика институти Табиий фанлар факультети Кимё ва уни ўқитиш методикаси кафедраси доц.в.б.

ТАХРИРИЯТ АЪЗОЛАРИ

1. **Худанов У** – Табиий фанлар факултети декани, т.ф.н., доц.
2. **Кодиров Т**- к.ф.д, профессор
3. **Абдурахмонов Э** – к.ф.д., профессор
4. **Султонов М**-к.ф.д, доц
5. **Рахмонкулов У-б.ф.д.**, проф.
6. **Хакимов К** –г.ф.н., доц.
7. **Азимова Д**- б.ф.н.
8. **Мавлонов Х**- б.ф.д., доц
9. **Юнусова Зебо** – к.ф.н., доц.
10. **Гудалов М**- фалсафа фанлари доктори (география фанлари бўйича) (PhD)
11. **Мухаммедов О**- г.ф.н., профессор в.б.
12. **Хамраева Н**- фалсафа фанлари доктори (биология фанлари бўйича) (PhD)
13. **Рашидова К**- фалсафа фанлари доктори (кимё бўйича) (PhD)
14. **Мурадова Д**- фалсафа фанлари доктори (кимё фанлари бўйича) (PhD)

УДК 543.27.546.171.

СЕНСОР ДЛЯ КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА В ГАЗОВОЙ СРЕДЕ

Муминова Н.И., Юнусова З., Абдурахманов Э.

Джизакский государственный педагогический институт

Аннотация. Разработан сенсор для определения содержания фтористого водорода в газовой среде. Разработанный сенсор характеризуется высокой чувствительности, селективности и может быть использовано для непрерывного автоматического контроля содержания фтористого водорода в газовых средах.

Annotation. A sensor has been developed to determine the content of hydrogen fluoride in a gaseous medium. The developed sensor is characterized by high sensitivity, selectivity and can be used for continuous automatic control of the hydrogen fluoride content in gaseous media.

Ключевые слова: термокаталитический сенсор, катализатор, фтористый водород, экоаналитический мониторинг.

Key words: thermocatalytic sensor, catalyst, hydrogen fluoride, ecoanalytical monitoring.

Переносные газоанализаторы, предназначенный для определения галогеноводородов, не обеспечивает селективного определения индивидуальных соединений при их совместном присутствии в воздухе. Эффективность мер по защите воздушной среды от загрязнений примесями техногенного характера, в том числе галогеноводородами, определяется надежностью средств экологического мониторинга [1,2]. Используемые в них сенсоры должны обладать быстродействием, чувствительностью и селективностью по определяемому компоненту. До 80% мирового парка технических средств мониторинга воздушной среды базируется на использовании электрохимических, термокаталитических и

полупроводниковых сенсоров, которые обладают высокой надежностью, точностью, простотой обслуживания, низким энергопотреблением и доступностью[3]. Однако такие сенсоры галогеноводородов с требуемыми параметрами до настоящего времени не созданы и их разработка представляется актуальной задачей.

Целью настоящей работы является оптимизация условий, разработка, создание, испытание и внедрение высокоселективных полупроаодниковых методов для определения фтористого водорода в широком интервале его концентраций. В работе изготовлен селективный полупроаодниковой сенсор фтористого водорода, включающий в себя два чувствительных элемента (рабочий и компенсационный) и два постоянных резистора, подключенных в мостовую схему. В ходе проведения экспериментов подобраны оптимальные значения напряжения питания сенсора, изучены динамические, градуировочные характеристики и стабильность работы сенсора. Испытаниям подвергнуты пять и более полупроаодниковых сенсоров.

Зависимость величины сигнала сенсора от напряжения питания изучали при нормальных условиях на примере газовой смеси фтористого водорода в воздухе 0,72 % об.(Таблица 1).

Таблица 1

Результаты изучения зависимости аналитического сигнала ППС- HF от напряжения питания сенсора (C_{HF} 0,72 % об, $n= 5$, $P= 0,95$)

Напряжение, В	Сигнал сенсора, мВ		
	$x \pm \Delta x$	S	$Sr * 10^2$
0,50	1,3±0,1	0,05	2,9
0,75	1,7±0,1	0,06	2,8
1,00	2,9±0,1	0,08	2,2
1,25	6,6±0,1	0,09	1,4
1,50	14,8±0,1	0,08	0,5

1,75	16,3±0,1	0,09	0,7
2,00	15,7±0,2	0,14	1,0
2,25	15,2±0,1	0,11	0,8
2,50	15,0±0,1	0,08	0,5
2,75	14,8±0,1	0,07	0,4
3,00	14,1±0,2	0,13	0,9

Из результатов по подбору оптимального питания можно заключить, что наиболее высокий сигнал сенсора наблюдается в интервале питания 1,75-2,00 В, поэтому все последующие опыты проводились при питании датчика 1,9 В. Увеличение и уменьшение значения питания от оптимального сопровождается уменьшением величины полезного аналитического сигнала сенсора. Очевидно, ниже 1,75 В происходит частичное (неполное) адсорбция фтористого водорода на рабочем чувствительном элементе, а выше 2,00 В имеет место адсорбция отдельных компонентов смеси на сравнительном элементе, что в конечном счете приводит к уменьшению разности сигналов рабочего и сравнительного элементов и, соответственно, полезного сигнала сенсора.

Динамические характеристики разработанных сенсоров проверялись при скачкообразном изменении концентраций фтористого водорода на входе сенсора. Опыты проводили пятикратно при нормальных условиях, как при увеличении, так и при уменьшении концентрации HF. Проверка динамических характеристик сенсора сопровождалась непрерывной записью переходного процесса диаграммной ленты самопишущего прибора, скорость движения которой была выбрана такой, при которой график переходного процесса (ГОСТ 13320-81) укладывался на отрезке диаграммной ленты длиной 15 см.

Момент изменения концентрации на входе ППС отмечался на диаграммной ленте и был взят как начало отсчета времени. Из результатов экспериментов (таблица 2) следует, что у разработанного сенсора время начала реагирования ($T_{0,1}$) составляет 1 с постоянное время ($T_{0,63}$) не более 2 с, время установления показаний ($T_{0,9}$) 4 с и полное время (T_n) составляет 7 с.

Таблица 2.

Динамические характеристики сенсора фтористого водорода

Содерж. фтористого водорода в смеси, % об	Динамические характеристики	Время, с.		
		ППС HF-1	ППС Н-2	ППС HF-3
0,0025	$T_{0,1}$	1	1	1
	$T_{0,63}$	2	2	1
	$T_{0,9}$	3	4	3
	T_n	5	7	5
0,0052	$T_{0,1}$	1	1	1
	$T_{0,63}$	2	2	2
	$T_{0,9}$	3	4	4
	T_n	5	5	6
0,0104	$T_{0,1}$	1	1	1
	$T_{0,63}$	2	2	2
	$T_{0,9}$	3	4	4
	T_n	7	5	6

Градуировочные характеристики сенсоров фтористого водорода изучались в нормальных условиях ($T_{0.c} = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $P_{0.c} = 720 \pm 30$ мм рт ст). Опыты проводились в диапазоне концентраций HF от 0,001 до 0,0433 % об.

Число параллельных опытов составило 5. Полученные данные градуировочных характеристик представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Градуировочная характеристика полупроводникового сенсора фтористого водорода (n = 5, P = 0,95)

Концентрации фтористого водорода в смеси, % об	Сигнал сенсора, мВ		
	$x \pm \Delta x$	S	$Sr \cdot 10^2$
0,0012	2,8±0,1	0,07	2,4
0,0025	5,5±0,1	0,09	1,4
0,0038	9,1±0,1	0,08	0,8
0,0052	12,5±0,1	0,10	0,7
0,0072	16,6±0,2	0,15	1,0
0,0104	24,8±0,1	0,11	0,4
0,0133	31,0±0,2	0,16	0,5
0,0168	39,8±0,2	0,17	0,4
0,0196	45,0±0,1	0,18	0,5
0,0221	51,5±0,2	0,16	0,3
0,0250	59,3±0,2	0,19	0,3

Как следует из приведенных данных, в изученном интервале концентраций зависимость сигнала от концентрации HF имеет прямолинейный характер.

Опыты по изучению селективности работы полупроводникового сенсора фтористого водорода проводились в присутствии водорода, оксида углерода (II) и метана которые присутствуют с фтористым водородом в составе отходящих газов предприятий химической промышленности и др. Эксперименты проводили при нормальных условиях (Т_{о.с.}- 20±2°С, Р_{о.с.}- 720±30 мм.рт.ст) с применением стандартных смесей. Полученные при этом

результаты показывают, что разработанный сенсор обеспечивает селективность определения фтористого водорода в присутствии таких горючих примесей воздуха, как метан, оксид углерода и водород. Погрешность сенсора за счет неизмеряемых компонентов, не превышает 1,5%.

Таким образом, можно заключить, что разработан высокоэффективный полупроводниковый сенсор мониторинга фтористого водорода. Разработанный сенсор вполне пригоден для непрерывного автоматического контроля содержания фтористого водорода в газовых средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кальвода Р., Зыкова Я., Штулок К. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды.-М.:Химия,1990.-240 с.
2. Вечер А.А., Жук П.и,Химические сенсоры.-Минск: Университетское,1990.-87 с.
3. Карпов Е.В., Басовский Е.М. Расширение функциональных возможностей и улучшение характеристик датчиков метана.//Сов. методы и средства автомат. контроля атмос. воздуха и перспективы их развития./Тез. докл. Всесоюз. конференции. Киев: 1987.С.71.
4. Абдурахманов Э. Разработка термокаталитических методов для создания высокоселективных автоматических анализаторов токсичных и взрывоопасных газовых смесей.//Авт. дис. на соис. уч. ст. док. хим. наук. Ташкент. 2004, 42 с.