

21. Исмаилов Э.Ш. Инфракрасные спектры теней эритроцитов в области полос амид I и амид II при микроволновом облучении. *Биофизика*, т. 21, 1976, с. 940 – 946.
22. Исмаилов Э.Ш. Действие микроволн и лазерного излучения на живые системы. Сб. «Основные научные направления ДагГТУ», Махачкала, 2002, с. 166 – 170.
23. Исмаилов Э.Ш., Абдуллаев Р.Р., Мирзаметова Р.М., Буганов Х.А., Трофименко А.В. Исследование действия СВЧ излучения и тепла на реакцию комплексообразования в системе ПАР – Cr(III). Сб. «Физико – химические методы анализа и контроля производства», Махачкала, 1984, с. 76 – 79.
24. Исмаилов Э.Ш., Дибирова М.М. Применение экстрактов мяты в пищевых технологиях. Сб. «Повышение качества и безопасности пищевых продуктов», Матер. Всероссийской НПК, Махачкала, 2012, с. 39 – 43.
25. Pershin S.M., Ismailov E.Sh., Suleimanova Z.G., Abdulmagomedova Z.N and Zagirova D.Z., Spin – Selective Interaction of Magnetic Ortho-H₂O Isomers with Yeast Cells. *Physics of Wave Phenomena*, Volume 20, Number 3, 2012, p. 223 – 230.
26. Исмаилов Э.Ш., Абдулмагомедова З.Н. Жидкие питательные среды для выращивания активных штаммов дрожжей. . Сб. «Механизмы участия воды в биоэлектромагнитных эффектах». М., Изд. «Новые высокие технологии», специальный выпуск, 2013, с. 124 – 126.
27. Исмаилов Э.Ш., Минхаджев Г.М., Загирова Д.З. Использование качественной воды в пищевой промышленности. . Сб. «Механизмы участия воды в биоэлектромагнитных эффектах». М., Изд. «Новые высокие технологии», специальный выпуск, 2013, с. 127 – 129.
28. «Живая» вода. <http://huashen.do.am/blog/structuravody/2009-10-11-2> .
29. Структура воды. <http://watermarket.ru/articles/2772> .
30. Казимагомедов М.К., Исмаилов Э.Ш. Использование дрожжей как тест – объекта для оценки качества воды и жидких сред. Юг России: экология, развитие, № 3, 2010, с. 103 – 106.
31. Механизмы участия воды в биоэлектромагнитных эффектах. Материалы научного Симпозиума, состоявшегося в 2010 году в Махачкале. Академия технологических наук РФ, издание «Новые высокие технологии», специальный выпуск, 2013, 167 с.

УДК 547.789.9

Абакаров Г.М.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ВОСЬМИЧЛЕННЫХ ТЕЛЛУРСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ С НЕСКОЛЬКИМИ ГЕТЕРОАТОМАМИ

Abakarov G.M.

METHODS OF SYNTHESIS EIGHT-TELLURIUM-CONTAINING HETEROCYCLES WITH MORE HETEROATOMS

В данной статье систематизированы и обобщены данные по синтезу новых восьмичленных теллурсодержащих гетероциклов и новым препаративным методам получения описанных ранее гетероциклов теллура.

Ключевые слова: 1,5-дителлурациклооктан, диарилтеллуросид, теллуразоцин, восьмичленные теллурсодержащие гетероциклы.

In this article systematized and summarized data on the synthesis of new eight-membered tellurium-containing heterocycles and new preparative methods described above produce heterocyclic tellurium.

Key words: 1,5-ditelluracyclooctane, diaryltelluroxide, tellurazocine, eight-membered tellurium-containing heterocycles.

Введение. Известно, что для получения гетероциклических соединений селена применялись в основном реакции, аналогичные тем, которые применялись в химии родственных гетероциклов серы. Однако синтез гетероциклов теллура во многих случаях не мог быть осуществлен с помощью подобных реакций. Гетероциклы теллура изучены в гораздо меньшей степени, чем гетероциклы селена и серы. Методы синтеза серных и селеновых гетероциклов в ряде случаев не могут быть использованы для получения структурно родственных гетероциклов теллура. Это обусловлено спецификой реакционной способности нециклических теллурурганических соединений – предшественников теллурических гетероциклов [1].

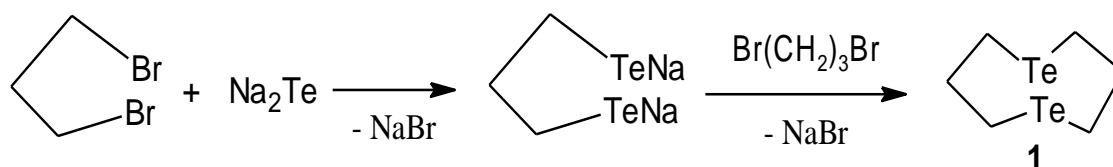
Особенности химического поведения органических соединений теллура определяются следующими факторами [2]:

1. Повышенной нуклеофильностью анионов $R\text{Te}^-$ и Te^{2-} и диорганилтеллуридов $R_2\text{Te}$ по сравнению с другими халькогенорганическими производными;
2. Пониженной термодинамической и кинетической стабильностью теллурических производных $R\text{TeX}$ (X – галоген);
3. Способностью атома теллура в различных координационных состояниях образовывать весьма стабильные (по сравнению с атомами серы и селена) внутримолекулярные координационные связи с атомами кислорода и азота;
4. Тенденцией производных дикоординированного теллура – диорганилтеллуридов $R_2\text{Te}$ и диорганилдителлуридов $R_2\text{Te}_2$ легко вступать в реакции окислительного присоединения галогенов с образованием структур, содержащих теллур в степенях окисления IV и VI;
5. Наивысшей в ряду диорганилхалькогенидов R_2M ($M=O, S, Se, Te$) нуклеофильностью диорганилтеллуридов;
6. Сильной поляризацией связей $\text{Te}=\text{X} \leftrightarrow \text{Te}^+ - \text{X}^-$ ($X=\text{CR}_2, \text{NR}, \text{O}$), ответственной за специфические реакции π -теллуранов;
7. Резко повышенной стабильностью производных тетракоординированного теллура – σ -теллуранов $R_2\text{TeX}_2$ и $R\text{TeX}_3$ и тетраорганилтеллуранов $R_4\text{Te}$ по сравнению с аналогичными производными серы и селена;
8. Низкой энергией связи $\text{C} - \text{Te}$ по сравнению со связями $\text{C} - \text{S}$ и $\text{C} - \text{Se}$.

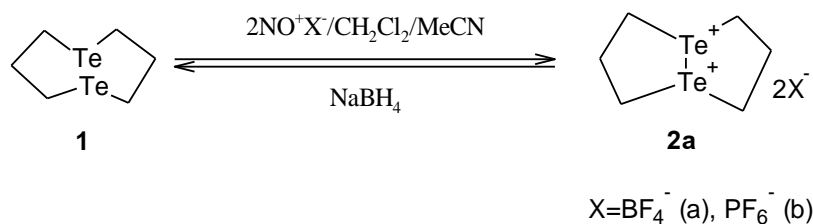
МЕТОДЫ СИНТЕЗА ВОСЬМИЧЛЕННЫХ ТЕЛЛУРСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

1. Методы синтеза восьмичленных теллуросодержащих гетероциклов с двумя гетероатомами

Получение восьмичленного гетероцикла с двумя атомами теллура – 1,5-дителлурациклооктана путем взаимодействия 1,3-дибромпропана с Na_2Te описано в работе [3].



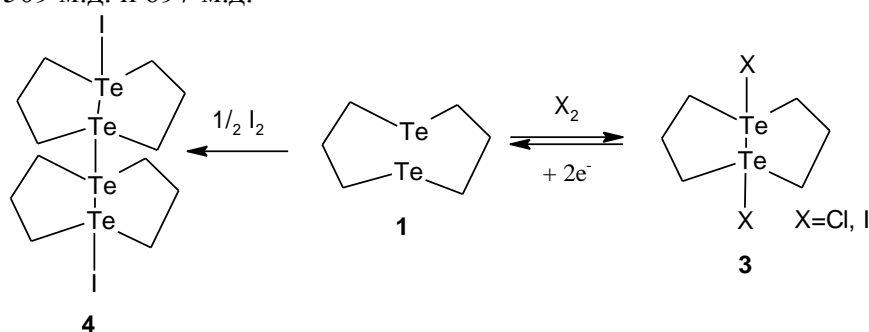
Отмечено что, двухэлектронное окисление гетероцикла **1** NO^+BF_4^- или NO^+BF_6^- приводит к дикатионам **2** с выходами, превышающими 80% [3,4]. При переходе от нейтрального гетероцикла **1** к дикатионам **2** наблюдается существенный низкочастотный сдвиг сигнала ^{125}Te (δ ^{125}Te для **1** (в CHCl_3) 163,5 м.д., а для **2a** (в DMSO) 1303,7 м.д.).



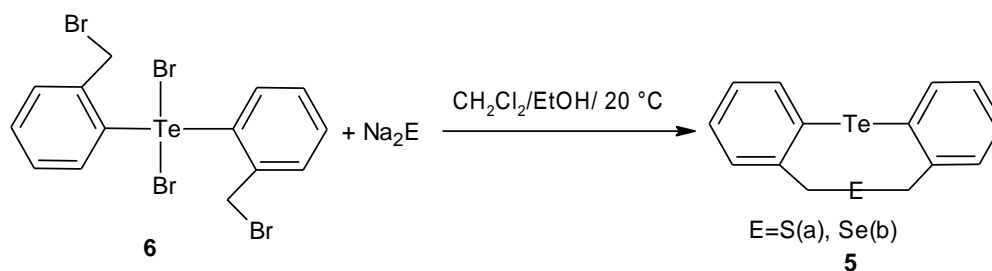
Дикатионы проявляют окислительные свойства. PhSH и PhNHNHPh окисляются этими солями в дифенилдисульфид и азобензол с выходами 91% и 80% соответственно [3, 4].

В результате окисления 1,5-дителлурациклооктана 1 эквивалентным количеством галогенов образуются дигалогенодителлураны **3** со значительными выходами, содержащие связи $\text{Te}^{\text{IV}}-\text{Te}^{\text{IV}}$ [5]. Сигналы ядер ^{125}Te в спектрах ЯМР ^{125}Te соединений обнаруживают сильнополюсный сдвиг по сравнению с дикатионами **2**: 706 м.д. для $\text{X}=\text{I}$ и 1008 м.д. для $\text{X}=\text{Cl}$.

После обработки гетероцикла **1** 0,5 экв I_2 при комнатной температуре в атмосфере аргона образуется соединение, которому на основании спектральных данных авторы приписывают строение димерадителлурана **4** [5]. Действительно, в спектре ЯМР ^{13}C этого соединения наблюдаются три резонанса с δ 28,7, 35,0 и 41,2 м.д., а в спектре ЯМР ^{125}Te – два сигнала при 509 м.д. и 697 м.д.

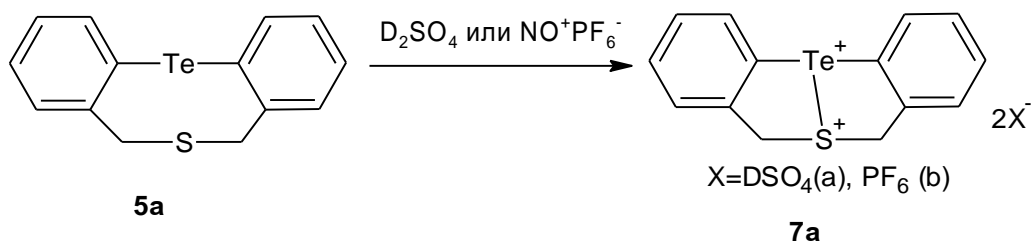


Восьмичленные гетероциклы типа **5**, содержащие наряду с атомом Te атомы S **5a** ($\text{E}=\text{S}$) или Se **5b** ($\text{E}=\text{Se}$), были синтезированы, исходя из бис(2-бромметилфенил)теллуриды бромиды **6** [5,6]. Обработкой последнего Na_2S или Na_2Se гетероциклы **5a,b** были получены с выходами 40% и 52% соответственно [5,6].



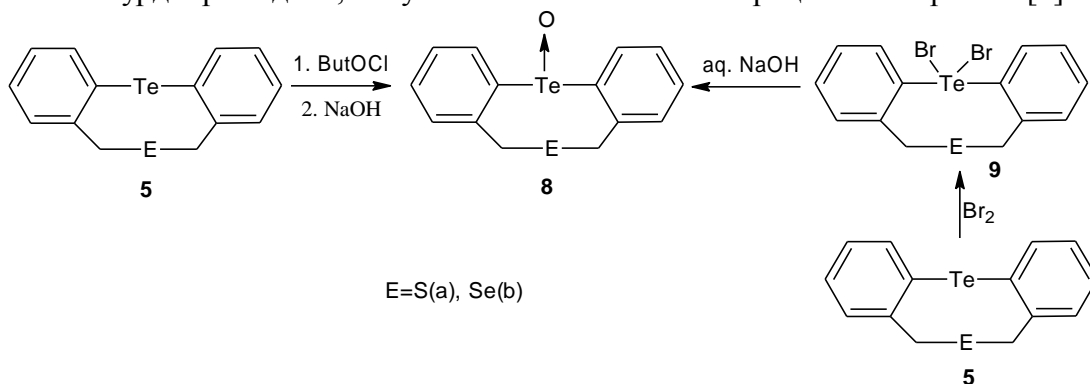
Согласно спектральным данным (ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{125}Te) **5H**, **7H** – дибензо-[b,d][1,5]теллуриотиицин **5a** в растворе CDCl_3 при -50°C существует как равновесная смесь изомеров: лодки (δ ^{125}Te 493,5 м.д.; 75%) и кресла (δ ^{125}Te 538,3 м.д.; 25%). Величина потенциала электрохимического окисления гетероцикла **5a** (0,41 V) на 0,15 V ниже, чем Ph_2Te ; это, по мнению авторов [6], обязано трансаннулярному взаимодействию между

атомами халькогенов. Растворение соединения **7a** в концентрированной D_2SO_4 сопровождается образованием трансаннулярной $Te - S$ связи в дикатионе **7a**. Стабильная соль **7b**, выделенная в индивидуальном состоянии, была получена окислением теллуратиоцина **5a** $NO^+PF_6^-$ [5,6].

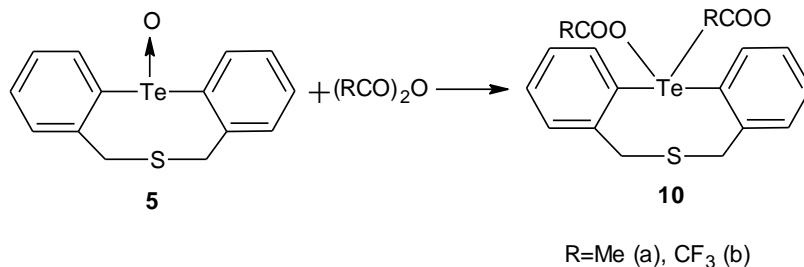


Как и рассмотренный ранее дикатион **1**, соль **7b** действует как окислитель, превращая $PhSH$ в дифенилдисульфид, а фенотиазин – в соответствующий катион-радикал [5,6].

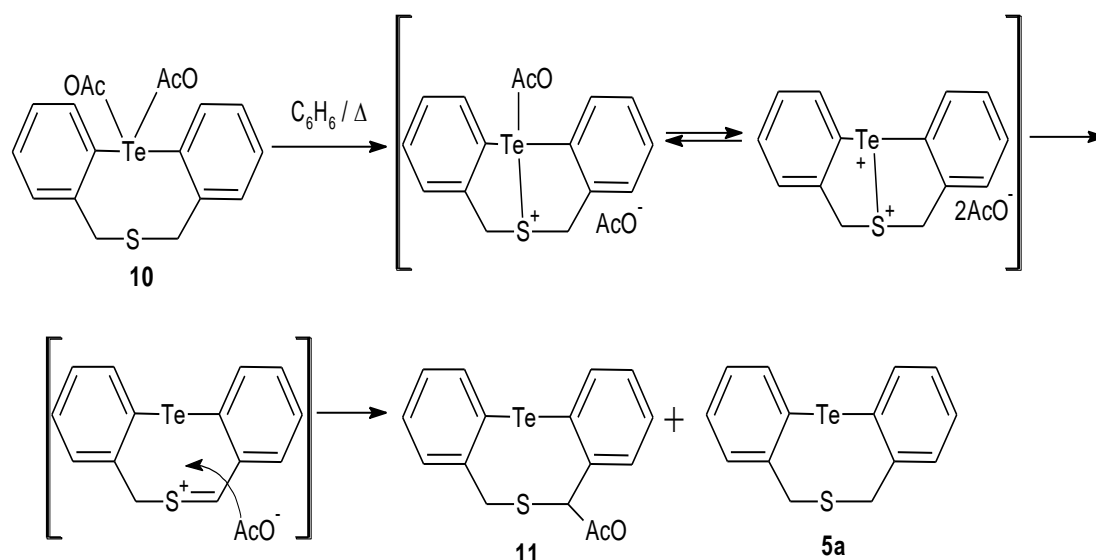
Подобно диорганителлуридамгетероцикла **5** окисляются $ButOCl$ в соответствующие теллуриды **8** [6]. Величины ^{125}Te химических сдвигов (δ 1154 м.д. для **8a** и 1159 м.д. для **8b**) однозначно свидетельствует о том, что окислению подвергается атом теллура, поскольку δ ^{125}Te для Ph_2TeO составляет 1035 м.д. Интересно отметить, что при окислении структурно родственного селенатиоцина образуется смесь сульфоксида (67%) и селеноксида (33%) [6]. Теллуриды **8** были синтезированы также щелочным гидролизом теллуридибромидов **9**, полученных окислением гетероциклов **5** бромом [6].



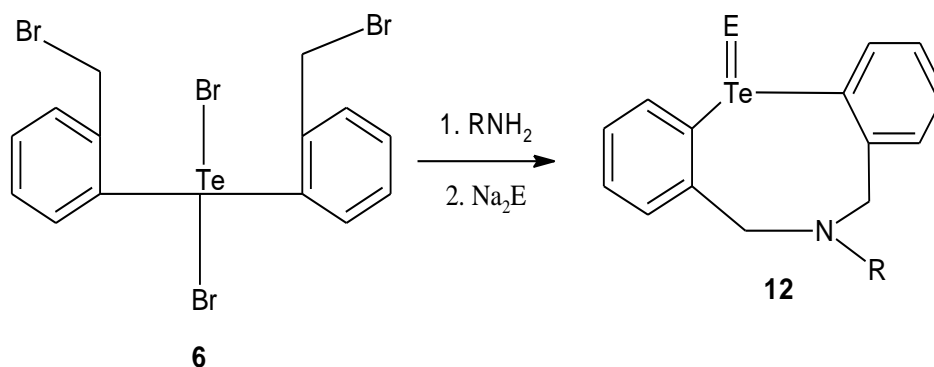
Подобно диарилтеллуридам [7], 12-оксо-5Н,7Н-дибензо[*b,d*][1,5]теллуратиоцин **5a** при реакции с $(RCO)_2O$ образует дикарбоксилаты **10** [6,8].



При кипячении диацетата **10a** в бензоле образуется смесь сульфида **11** (выход 23%) и гетероцикла **5a** (выход 60%). Образование этих продуктов объясняется трансаннулярным $S - Te$ взаимодействием в интермедиатах, возникающих в процессе реакции [6,8].



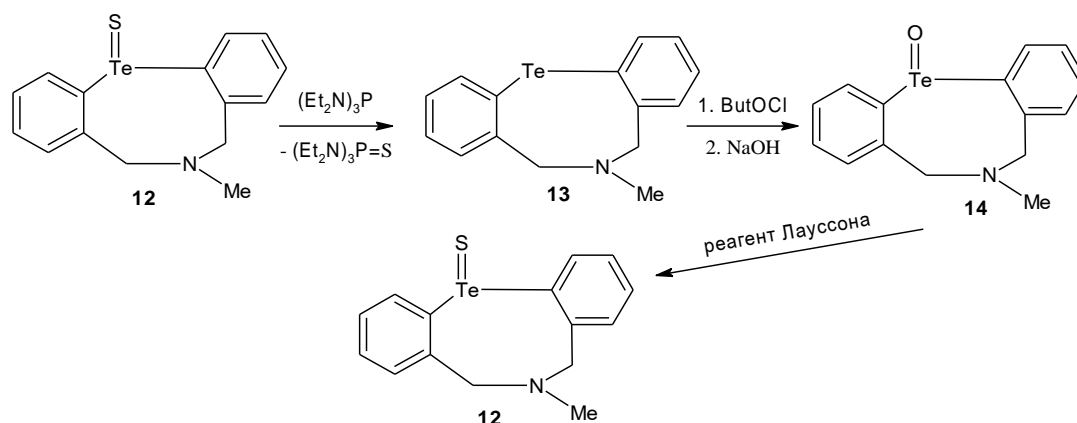
Довольно редкие в теллурорганической химии производные, содержащие связи $\text{Te} = \text{E}$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$), были получены при попытках синтеза N – замещенных – 5Н,7Н – дибензо[*b,d*][1,5]теллуразоцинов [8]. Так, при взаимодействии тетрабромида **6** с MeNH_2 с последующим добавлением в реакционную смесь Na_2S происходит не восстановление группы TeBr_2 , а образование теллуросульфида **12a**. Подобная реакция с PhCY_2NH_2 и Na_2Se приводит к теллуроселениду **12b**.



$\text{E} = \text{S}, \text{R} = \text{Me}$ (a), $\text{E} = \text{Se}, \text{R} = \text{PhCH}_2$ (b)

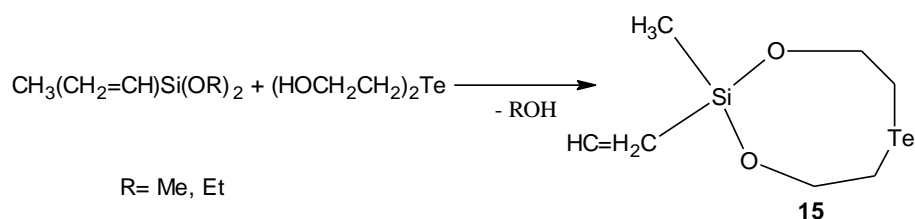
Методом РСА была изучена структура теллуроселенида **12b** [9], который существует в виде двух кристаллографических независимых единиц с эквивалентными связями $\text{Te} - \text{Se}$. Длина этой связи, составляющая 2.445 Å примерно на 0.1 Å меньше длины связи $\text{Te} - \text{Se}$ в бис(2-этилкарбоксифенилтеллурилен)селениде $(2\text{-EtO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Te})_2\text{Se}$ (2.536 Å) [10] и отвечает, вероятно, двойной связи $\text{Te} = \text{Se}$. Обращает на себя внимание длина трансаннулярной связи $\text{Te} \cdots \text{N}$, равная 2.620 Å, что значительно меньше суммы ванн-дер-ваальсовых радиусов элементов (3.70 Å) [11]. Авторы [9] считают эту связь ответственной за стабильность $\text{Te} = \text{Se}$ фрагмента в **12b**.

Соединение **12a** при обработке эквивалентным количеством $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$ превращается в теллуразоцин **77** (выход 96%). Превращение теллуразоцина **13** в теллуриоксид **14** протекает под действием VU^+OCl с последующей обработкой реакционной смеси водным раствором NaOH . Интересно, что под действием реагента Лауссонателлуриоксид **14** превращается в теллуросульфид **12a**, тогда как в случае бис(2-метилфенил)теллуриоксида происходит его восстановление [9].



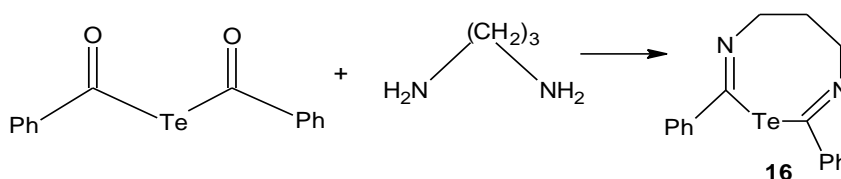
2. Методы синтеза восьмичленных теллуродержащих гетероциклов с тремя и четырьмя гетероатомами.

Восьмичленный теллуродержащий гетероцикл с четырьмя гетероатомами – 1,3-диокса-6-теллура-2-силациклооктан **15** был получен с выходом 95% взаимодействием метилвинилдиалкоксисиланов с бис(2-гидроксиэтил)теллуридом [12].

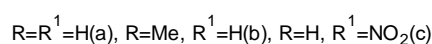
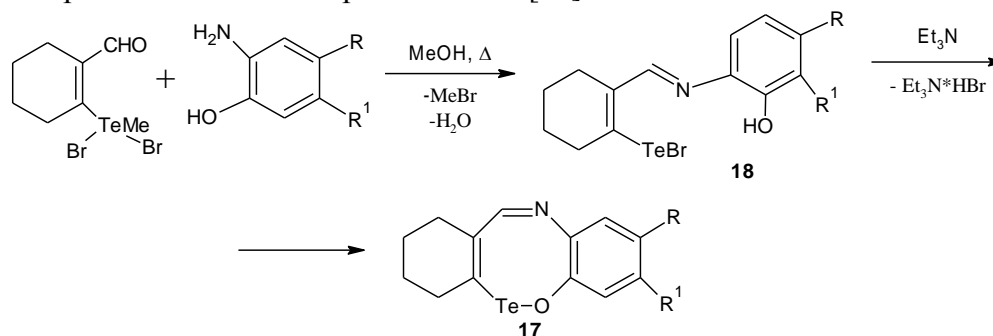


На основе спектров ЯМР 1H и ^{29}Si [9] предполагается, что трансаннулярное взаимодействие Si→халькоген возможно только в гетероцикле **15**.

Схема реакции использована для получения восьмичленных теллуразотных гетероциклов с одним атомом теллура и двумя атомами азота **16**.



Из восьмичленных теллур-, кислород-, азот-содержащих гетероциклов следует отметить 1-окса-2-теллура-6-азоциклоокта-3,5-диен **17**, полученный с выходом 80–90% путем обработки суспензии 2-бромтеллуруренилциклогексенилен-2-гидроксианилинов **18** эквимолярным количеством триэтиламина [13].



Строение синтезированных соединений подтверждено данными ЯМР ¹H.

ЯМР ¹H соединения **17** (ДМСО-d₆, м.д.): 1.70-3.03 (м, 8H, (CH₂)₄), 2.27 (с, 3H, CH₂), 6.90-7.35 (м, 4H, H-аром.), 9.47 (с, 1H, CH=N), 10.72 (с, 1H, OH).

Библиографический список:

1. Абакаров Г.М., Пантин В.А., Мурсалова М.Г., Ихласова Б.И., Алимйрзоева З.М. Синтез бензопроизводных 1-оксо-2-теллура-6-азациклооктадиена-3,5. // Современные проблемы химии и нефтехимии: наука, образование, производство, экология. Материалы Всероссийской научно-практической конференции. Сборник научных трудов. – Махачкала: ГОУ ВПО «ДГТУ», 2008. С.34-36.
2. Садеков И.Д., Минкин В.И. Специфика реакционной способности теллуруорганических соединений. Успехихимии. 64 (6), 1995. С. 527-561.
3. H. Fujihara, T. Ninoi, R. Akaishi, T. Erata, N. Furukawa. Tetrahedron Lett., 32, 4537-4540 (1991).
4. H. Fujihara, N. Furukawa. Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem., 67, 131-134 (1992).
5. H. Fujihara, Y. Takaguchi, T. Ninoi, T. Erata, N. Furukawa. J. Chem. Soc., Perkin 1, 2583-2584 (1992).
6. H. Fujihara, Y. Takaguchi, Y. Y. Chiu, T. Erata, N. Furukawa. Chemistry Lett., 151-154 (1992).
7. Y. Takaguchi, H. Fujihara, N. Furukawa. Organometallics, 15, 1913-1919 (1996).
8. V. I. Naddaka, I. D. Sadekov, A. A. Maksimenko, V. I. Minkin. Sulfur Rep., 8, 61-100 (1988).
9. H. Fujihara, Y. Takaguchi, N. Furukawa. Chemistry Lett., 501-502 (1992).
10. H. Fujihara, T. Uchara, N. Furukawa. J. Am. Chem. Soc., 117, 6388 (1995).
11. N. L. M. Dereu, R. A. Zingaro, E. A. Meyers. Cryst. Struct. Commun., 10, 1353-1364 (1981).
12. L. Pauling. «The Nature of the Chemical Bond», 3 ed., Cornell University Press, Ithaka, New York, 1960.
13. М. Г. Воронков, С. Н. Адамович, В.А. Потапов, В. И. Рохлин, Б.З, Штеренберг, Р.Г. Мирсков, С.В. Амосова. 1,3-Диокса-6-халькогена-2-силациклооктаны. Изв. АН СССР, сер.хим. 1859-1961 (1987).

УДК 573.6.086.83:664.022.3

Гаджиева А.М., Мурадов М.С.

ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫРАЩИВАНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ ТОМАТОВ В ПРЕДГОРНЫХ РАЙОНАХ РЕСПУБЛИКИ ДАГЕСТАН

Gadgieva A.M., Muradov M.S.

NEW EFFECTIVE METHODS OF TOMATO CULTIVATION AND PROCESSING IN THE FOOTHILL AREA OF THE REPUBLIC OF DAGESTAN

Проанализированы особенности выращивания и переработки томатов в условиях равнинной части Дагестана. Приведена схема комплексной переработки томатов, а также аппаратурная схема линий переработки томатов. Разработаны инновационные способы переработки томатов.

Ключевые слова: *Дагестан, томаты, выращивание, переработка, технология.*