

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc03/30/2.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ТУРГУНОВ ЭРХАН

АЦЕТИЛЕН ОКСИ- ВА АМИНЛИ ҲОСИЛАЛАР АСОСИДА ЯНГИ
ПОЛИФУНКЦИОНАЛ БИРИКМАЛАРНИНГ КАТАЛИТИК
СИНТЕЗИ, ХОССАЛАРИ

02.00.03 - Органик кимё

КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc) ДИССЕРТАЦИЯСИ
АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2020

Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)
Contents of abstract of doctor of sciences (DSc)

Тургунов Эрхан

Ацетилен окси- ва аминли ҳосилалар асосида янги полифункционал бирикмаларнинг каталитик синтези, хоссалари 3

Тургунов Эрхан

Каталитический синтез, свойства новых полифункциональных соединений на основе ацетиленовых окси- и аминсоединений..... 27

Turgunov Erkhan

Catalytic synthesis, properties of new polyfunctional compounds based on acetylene hydroxy and amino derivatives..... 52

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works..... 56

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc03/30/2.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ТУРГУНОВ ЭРХАН

**АЦЕТИЛЕН ОКСИ- ВА АМИНЛИ ҲОСИЛАЛАР АСОСИДА ЯНГИ
ПОЛИФУНКЦИОНАЛ БИРИКМАЛАРНИНГ КАТАЛИТИК
СИНТЕЗИ, ХОССАЛАРИ**

02.00.03 - Органик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc) ДИССЕРТАЦИЯСИ
АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2020

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2017.1.DSc/К6 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб саҳифасида ik-kimyo.nuu.uz манзилига ҳамда «ZiyoNet» ахборот-таълим порталида www.ziyo.net манзилига жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи: Нурманов Суванкул Эрханович,
техника фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:
кимё фанлари доктори, профессор
кимё фанлари доктори, профессор
кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот: Самарқанд давлат университети

Диссертация химояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги **DSc03/30/2.2019.К.01.03** рақамли Илмий кенгашнинг 2020 йил "____" _____ соат _____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси 4-уй, Тел.: (99871) 246-07-88; факс: (99871) 246-02-24. e-mail: chem0102@mail.ru.

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университети Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (_____ рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 100104, Тошкент, Университет кўчаси 4, Тел.: (99871) 246-07-88, 227-12-24. Факс: (+99871) 246-02-24.

Диссертация автореферати 2020 йил «__» _____ куни тарқатилди.
(2020 йил «__» _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси).

Х.Т.Шарипов
Илмий даражалар берувчи Илмий
кенгаш раиси, к.ф.д., профессор.

Д. А. Гафурова
Илмий даражалар берувчи
Илмий кенгаш илмий котиби, к.ф.д.

А.К.Абдушукуров
Илмий даражалар берувчи Илмий
кенгаш қошидаги илмий
семинар раиси, к.ф.д., профессор.

КИРИШ (докторлик диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зурурати. Бугунги кунда жаҳонда ацетилен ва унинг ҳосилалари асосида кўпгина қимматли кимёвий моддалар синтез қилинган, баъзилари эса саноат миқёсида ишлаб чиқарилмоқда. Таркибида ацетилен, винил гуруҳи билан биргаликда азот, галоген каби функционал гуруҳлар тутган бирикмалар кўплаб эксплуатацион хоссаларга эга. Бундай моддалар биологик фаол бирикмалар сифатида медицинада, қишлоқ хўжалигида кенг қўламда қўлланилади. Ундан ташқари улар асосида ацетилен гуруҳини кимёвий ўзгартириш орқали кўп сонли бирикмалар олиш мумкин.

Жаҳонда ацетилен спиртлари ва диоллари, аминоспиртлари синтези, уларни гомоген ва гетероген соҳаларда каталитик реакцияларини амалга ошириш, ацетилен спиртларини галогенланишини ўрганиш, галогенгидринлар синтезига эритувчилар ва катализаторлар таъсирини аниқлаш, моддалар стереокимёсини тадқиқ қилиш бўйича илмий тадқиқотлар олиб борилмоқда. Дунёнинг етакчи олимлари томонидан ацетилен спиртлари синтезида турли хил катализаторларни қўллаш, уларни самарадорлик қаторини аниқлаш ва улар асосида турли биологик фаол моддаларни олиш бўйича илмий тадқиқотлар кенг қўламда амалга оширилмоқда.

Мамлакатимизда кимё, айниқса нефт-газ соҳаларига замонавий технологияларни киритиш, модернизация қилиш ва улар асосида янги турдаги маҳсулотларни ишлаб чиқаришга асосланган кўплаб йирик корхоналар ишга туширилди. Айниқса, саноат миқёсида ацетилен углеводородлари ва элемент органик бирикмалар асосида полимерлар, пластик материаллар, эритувчилар, пестицидлар, гармонлар, антибиотиклар, елим ва лок-бўёқларни энергия ва ресурс тежамкор технологиялар бўйича ишлаб чиқаришга катта эътибор берилмоқда. Ацетилен бирикмалар асосида галогенли спиртлар, гетерофункционал бирикмаларни синтез қилиш усуллари самарадорлик қаторини, реакция механизмларини таклиф этиш ва маҳсулот унумига таъсир қилувчи омилларни тизимли таҳлил қилиш, жараёнларни боришини бошқариш ва назорат қилишни илмий асослаш, қўлланилиш соҳаларини топиш долзарб вазифалардан ҳисобланади

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги ПФ-4947-сон Фармони¹ ва 2019 йил 3 апрелдаги «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибadorлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ПҚ-4265-сонли Қарори ижросини таъминлашда ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида» ги Фармони.

амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот Республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи². Ацетилен аминоспиртлари ва уларни ҳосилаларини синтез қилиш, ишлаб чиқариш технологияларини яратиш ва қўлланилиш соҳаларини кенгайтиришга йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасалари, жумладан, Delft University of Technology (Нидерландия), Institute of Bio-Chemistry (Германия), Institute of Organic Chemistry (Дания), University of Ferrara (Италия), University of Lyon (Франция), Federal University of Campina Grande (Бразилия), West Virginia University (АҚШ), The University of Tokyo (Япония), University of Gulbarja (Ҳиндистон), Ain Shams University (Миср Араб республикаси), Christchurch University of Technology (Янги Зеландия), Korea Institute Science and Technology (Жанубий Корея), Institute of Organic Chemistry ва Institute of Organoelement Compounds (Россия), Aristotle University of Thessaloniki (Греция), Ўзбекистон Миллий университети ва Тошкент кимё-технология институтида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Ацетилен спиртлари, уларнинг ҳосилалари синтези ва ишлаб чиқариш технологияларини яратишга оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қуйидаги илмий натижалар олинган: ацетилен аминоспиртларини турли хом-ашёлар, эритувчи ва катализаторлар асосида синтез қилинган, уларни ишлаб чиқариш технологиялари яратилган (Бразилия, Корея), ишқорий металллар, ишқорлар, комбинирланган оғир металллар, минерал тузлар ва нанокатализаторлар ёрдамида синтез қилинган (Греция, Япония); ацетилен ва унинг гомологлари, элемент органик бирикмалар асосида спиртлар олиш технологиялари яратилган (Россия, Австрия); ацетилен спиртлардан кимё, фармацевция ва нефт-газ саноатида турли мақсадларда: резина, елим ва пластмассаларни олишда фойдаланилган (Ҳиндистон, Германия, Италия; Франция).

Дунёда АС ва ҳосилаларини синтез қилиш усулларини ишлаб чиқиш, физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш, қўлланилиш соҳаларини кенгайтириш ва ишлаб чиқариш технологияларини яратиш бўйича қуйидаги устувор йўналишларда: АС ни синтез қилишда $\text{Et}_2\text{O}+\text{PhMe}+\text{Hex}$, $\text{TiCl}_4/\text{Me}_2\text{S}$, $\text{Et}_3\text{N}/\text{Zn}(\text{OTf})_2$, $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ва $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{OPh})_2$ нанокатализаторни қўллаш; АС ишлаб чиқаришда нефт-газ ва кимё саноати чиқиндиларидан фойдаланиш; АС дан фармацевтик препаратлар (витаминлар, гормонлар, антибиотиклар, антибактериологик биоцидлар) ишлаб чиқишда биологик фаол моддалар сифатида, улар асосида эса полимер, резина-каучук ва молекуляр

² Диссертация мавзуси бўйича илмий тадқиқотлар шарҳи <http://WWW.scolar.google.com>, <http://WWW.sciencedirect.com>. ва бошқа манъбалар материаллари асосида тайёрланган.

электроника наноматериаллари олишда янги тикувчи агентлар авлодини яратиш устида илмий изланишлар амалга оширилмоқда.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Ацетилен бирикмалари кимёси, физикаси, технологияси ва қўлланилиши бўйича республикамизда Ф.К. Курбанов томонидан ацетилен аминларини металллар коррозиясига қарши ингибиторлик хоссалари ўрганилган. Д.А.Юсупов ацетилен углеводородлари асосида янги комплексонлар, ионалмашувчи смолалар, туз қатлам ва коррозияга қарши ингибиторлар синтез қилган ва уларни саноатда қўллашга жорий этган. А.Г.Махсумов раҳбарлигида пропаргил спирти асосида хилма хил тузилишдаги мураккаб гетереоатом тутган бирикмалар синтез қилинган, уларнинг тиббиётда қўлланилиш соҳалари аниқланган. Т.С.Сирлибоев ва Б.Ф.Мухиддиновлар томонидан молекуласида фаол водород тутган органик бирикмаларни виниллаш реакцияларининг технологияларини ўрганиш бўйича бир қатор ишлар амалга оширилган. А.И.Икромов томонидан ацетилен углеводород-ларини гетероген-каталитик системалар иштирокидаги аммонолизи тадқиқ қилинган.

Хорижда ушбу йўналишда И.Л.Котляревский, М.С.Фишерлар томонидан ароматик диацетилен бирикмаларни оксидлаш усулида олиш кимёси ривожлантирилган, ацетилен асосида Т.М. Бабаян томонидан ацетилен аминларини тўртламчи тузларини галогенланиши, Қозоғистонда И.Н. Азербайев, К.Б. Ержанов томонидан пиперидинни ацетиленли бирикмалари кимёси ва уларнинг ўсимликларга таъсири ўрганилган, А.В. Щелкунов ацетилен спиртлар синтези ва уларни стимуляторлик хусусиятларини аниқлаган, М.Ф.Шостаковский, Б.А.Трофимовларнинг илмий ишлари винил эфирларни юқори асосли системалар ёрдамида синтез қилишга бағишланган. О.Н.Темкиннинг илмий изланишлари эса ацетилен бирикмаларни ҳосил бўлиш кинетикасини тадқиқ қилишга бағишланган, И.Н.Назаров, Л.И.Бергелсон, А.А.Петровлар томонидан таркибида қўшбоғ ва ацетилен боғи тутган бирикмаларни галогенлаш реакциялари ўрганилган, Новосибирскда бетулон кислотасини ацетиленли ҳосилалари синтези амалга оширилган ва улар асосида триазолли бирикмалар олиниб, турли касалликларга қарши доривор воситалар сифатида таклиф этилган. Л.В.Снегур элемент органик бирикмалар асосида тўйинмаган спиртлар олиш технологиясини яратиш устида илмий изланишлар олиб борган. А.А.Фригнани ацетилен спиртлар асосида металллар коррозиясига қарши ингибиторлар яратган. М.Ф.Родригес нефть маҳсулотларидан алкинларни ажратиб олишда гетероген катализаторларнинг ролини таҳлил қилган. С.С.Фросе нефть микроорганизмлари ва уларга қарши препаратлар ишлаб чиққан. М.Виггерс ацетилен бирикмалари асосида резина, елим ва пластмассаларни эритувчи препаратлар ишлаб чиқаришни, Ж.Окава АС ни нанокатализаторлар иштирокида синтез қилишни, М. Али Хассан литий бутилат катализаторлари иштирокида АС ни юқори унумда олиш технологиясини биринчилардан бўлиб киритган. Е.Ж.Корей ацетилен ва унинг гомологлари асосида олинадиган мономерларнинг резина саноатида, Р.В.Ваннорт АС нинг медицинада, Юменг Хи нефть-газ саноатида

қўлланилишини исботлаб берган, Б.А.Кулкарни эса ацетилен бирикмаларнинг замбуруғларга қарши биологик фаоллигини ўрганиш орқали ушбу йўналишнинг ривожланишига улкан ҳисса қўшган.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасаси илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг «Ацетиленнинг гетероген ўзгаришлари учун маҳаллий хом ашёлар асосида катализаторлар ишлаб чиқаришнинг илмий асослари» (Ф7-13-ОТ-012420, 2012-2014 йй.), «Коррозияга қарши янги авлод биоцидлари технологиясини ишлаб чиқиш ва «Ўзбекнефтегаз» МХК нефть корхоналарида саноат тажриба синовидан ўтказиш» (КА6-001, 2012-2014 йй.) “Винил эфирлар синтезида юқори асосли ва нанотузилишли системаларни қўллашнинг илмий асослари, олинган бирикмаларнинг хоссалари” (Ф-7-52, 2017-2020 йй.) мавзусидаги амалий ва фундаментал лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади ацетилен спиртлари ва аминларини галогенлаш, оксидлаш, уларни ацетилен-аллен гуруҳланиши, кўп компонентли оксидли катализаторлар иштирокидаги гетероген-каталитик ўзгаришларини тадқиқ қилиш ва синтез қилинган бирикмаларни хоссаларини ҳамда қўлланиш соҳасини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари: Фаворский, Реппе, Гриньяр-Иоцич ва Зандмеер реакциялари ёрдамида ацетилен углеводородларга альдегид ва кетонларни таъсир эттириш орқали бирламчи, иккиламчи ва учламчи ацетилен аминларини каталитик синтез қилиш;

олинган ацетилен спиртларини изомерланиши ва дегидратациясини тадқиқ қилиш;

алифатик ва арилалмашинган ацетилен спиртлари ва уларнинг дивинил ҳосилаларини, винилацетилен бирикмаларни эритмаларда галогенлар билан реакцияларини ўрганиш, реакция кинетикаси ва механизмларини таклиф қилиш;

ацетилен аминларини галогенлар билан тўртламчи тузлари ҳосил бўлишини асослаш;

ацетилен гликоллари дегидратацияси натижасида олинган ацетилен моно- ва дивинил ҳосилаларни галогенлаш, гетероатомли бирикмалар синтезининг қулай усулларини ишлаб чиқиш;

турли катализаторлар иштирокида ацетилен аминоспиртларини гидрирлаш реакцияларини тадқиқ қилиш;

ацетилен спиртларини аммиак билан оксидли катализаторлар иштирокида гетероген-каталитик конденсациясини ўрганиш, жараёни математик моделлаштириш ва бориш механизминини таклиф қилиш;

ацетилен аминобирикмалари ва улар асосида олинган моддаларнинг биологик хоссаларини реал объектларда тадбиқ этиш бўйича таклифлар бериш.

Тадқиқотнинг объекти: ацетилен, фенилацетилен, бирламчи, иккиламчи ва учламчи ацетилен спиртлари, ацетилен аминоспиртлари, ацетилен моно- ва диаминлари (пропаргиламинлар), ацетилен диоллари, галогенгидринлар. Фаворский, Реппе, Гриньяр-Иоцич ва Зандмеер реакциялари, гетероген-каталитик, электрофил бирикиш ва нуклеофил алмашишиш реакциялари.

Тадқиқот предмети пропаргил спирти, диметилэтинилкарбинол, метилэтилэтинил-карбинол, улар асосидаги ацетилен диоллари, ацетилен аминоспиртлари, диметиламин, диэтиламин, пиперидин, морфолин, бром, хлор, никель-хром-алюминийли ва алюминий-никелли катализаторлар ва уларнинг фторланган ҳосилаларидан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишида гомоген ва гетероген катализ, ҳайдаш, қуритиш, филтрлаш, гидролиз, экстракция, сепарация, спектроскопия, квант-кимёвий ва элемент таҳлили, хроматография, биологик ва физик-кимёвий тадқиқот усуллари қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги: Ацетилен ва фенилацетиленни карбонил бирикмалар билан Фаворский, Реппе, Гриньяр-Иоцич ва Зандмеер реакциялари асосида бирламчи, иккиламчи, учламчи ацетилен спиртлари ва мос равишда ацетилен диоллари синтез қилинган;

илк бор *n*-алмашинган ароматик кетонларни PCl_5 билан таъсири натижасида ароматик дихлор алмашинган ҳосилалари, уларни калий этилат билан реакцияси натижасида мос равишдаги *n*-алмашинган ароматик ацетилен бирикмалари синтез қилинган;

олинган Манних асосларининг ацетилен боғига сирка кислота эритмасида галогенларни электрофиль бирикиши натижасида транс-дигалогенли янги ҳосилалари олинган, ацетилен аминларни галогенланишидан пергалогенидлар ҳосил бўлиши аниқланган;

винилацетилен карбиноллари қайта гуруҳланиши ва оксидланишга мойиллиги аниқланган;

синтез қилинган этилен карбиноллари дигалоидли ҳосилалари осон дегидратацияланиб дигалоидли дивинил бирикмаларни ҳосил қилиши тасдиқланган;

ацетилен спиртларини аммиак билан гетероген-каталитик реакциялари кўп компонентли оксидли катализаторлар иштирокида тизимли ўрганилган ва пиридин асослари ҳамда пиррол ҳосилалари ҳосил бўлиши аниқланган;

синтез қилинган ацетилен аминоспиртлари, моно ва диаминларининг мис (II) ва темир (III) ионлари билан координацион бирикмалар ҳосил қилишда самарали лигандлар эканлиги аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

Фенилацетилен ва диэтанолламиндан Манних реакцияси асосида олинган 1-фенил-3-диэтанолламинопропин-1 нинг иккита гидроксил гуруҳини хлорга алмаштиришдан ҳосил қилинган моддани онкологик касалликларга қарши фаоллиги аниқланган;

1-пиперидино-4-метилгексин-2-ол-4 нинг дихлорли тўртламчи тузининг маккажўхори майдонларида гербицидлик хусусияти аниқланган;

ацетилен аминлари таркибига сирка кислота эритмасида галогенларни каталитик электрофил бирикиши натижасида ацетокси ҳосилалар ҳосил бўлиш усули ишлаб чиқилган;

ацетилен аминлари таркибига галогенлар киритилиши натижасида учбоғнинг галогенланиши билан бир қаторда унинг таркибидаги охириги ацетилен водороди ҳам галогенга алмашилиши аниқланган;

ацетилен аминларини таркибига галогенлар киритилиши натижасида ҳосил қилинган моддаларнинг бактерицидлик хусусиятини намоён қилиши аниқланган ва муаллифлик гувоҳномаси олинган;

ацетилен спиртларининг кўп компонентли оксидли катализаторлар иштирокида аммиак билан гетероген-каталитик таъсирлашиши натижасида турли пиридин асослари ва пиррол ҳосилалари олиш усули ишлаб чиқилган;

синтез қилинган диметилэтинилкарбинол металллар коррозиясига қарши ингибитор сифатида қўлланилган;

таркибида галоген тутган этилен қатори аминоспиртлари ва аминлари бактерицидлар сифатида қўлланилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Олиб борилган эксперимент натижалари Hyper Chem Activation 7,0 пакети STAT дастури ёрдамида математик моделлаштирилган, синтез қилинган бирикмаларнинг тозалиги Хром-4 хроматографида аниқланган, тузилиши эса ИҚ-, ПМР-, ЯМР-, Tesla BS 567A (100МГц) масс-спектрида, Specord IR-75 ва Varian ЯМР 100, 200, 400 мгц спектрофотометрларида исботланган, таркиби элемент анализ қилинган, электрон тузилиши ва квант-кимёвий катталиклари ACDFREE12 дастурида тадқиқ қилинган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти: Олинган натижаларнинг илмий аҳамияти ацетилен спиртлари, аминоспиртлари, аминлари ва улар асосидаги галоген тутган бирикмалар ва пиридин асосларини олишда жараёнларнинг боришида эритувчи ва фаол катализаторлар танланиши, реакция боришига босим, ҳарорат ва реакция давомийлиги, бошланғич моддалар тузилиши, радикалларнинг фазовий жойлашувини маҳсулот унумига таъсирлари илмий изоҳланишидан иборат.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти синтез қилинган бирикмаларнинг пахта ва маккажўхори ўсимликларини ўсишини тезлаштирувчи ёки гербицидлик хоссаларига, баъзилари эса, масалан 4-пиперидинобутин-2-ол-1 нинг галогеноний тузи мақажўхори ҳосилдорлигини 3,4 ц/га ва нутни 2,8 ц/га ошириш хоссасига эгаллиги билан изоҳланади. Бундан олинган иқтисодий самара гектаридан 3 ва 3,5 миллион сўмга тенг. Ундан ташқари синтез қилинган бирикмаларни пўлатни водород сульфидли коррозиясига қарши фаол ингибитор сифатида қўллаш тавсия этилган.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Ацетилен спиртлари ва ҳосилалари синтези, уларни хоссаларини тадқиқ қилинишидан олинган натижалар асосида:

- ацетилен спиртларини олиш усулига Ўзбекистон Республикасининг ихтирога патенти (№IAP05066, 21.07.2015 й.) олинган. Натижада ацетилен спиртлари унумини оширишга эришилган;

- ацетилен аминларини фторли каучукларни термостабиллашига муаллифлик гувоҳномаси (№1767849, 8.06.1992 й.) олинган, Натижада каучукларни юқори ҳароратларда парчаланмаслигига эришилган;

- пиридин асосларини янги кўп компонентли катализаторлар иштирокидаги синтезига Ўзбекистон Республикасининг ихтирога патенти (№IHDP9500844.1/ГФ. МКИ 6C07D213/08, 07.09.1995 й.) олинган. Бунда пиридин асосларини юқори унум билан ҳосил қилишига эришилган;

- олинган юқори самарали ингибиторлар “Электрокимё” АЖда нейтрал муҳитда синовдан ўтказилган ва жорий қилинган (“Электрокимё” АЖнинг 29 январь 2019 йилдаги №55 –сонли маълумотномаси). Натижада нейтрал муҳитда қўлланиладиган металл қурулмаларининг ишлаш муддати узайишига эришилган;

- синтез қилинган аминспиртлар ва уларнинг тўртламчи тузлари “Электрокимё” АЖда водород сульфидли муҳитда металллар коррозияси ингибитори сифатида амалиётга жорий қилинган (“Электрокимё” АЖнинг 29 январь 2019 йилдаги №55 –сонли маълумотномаси). Натижада водород сульфидли муҳитда қўлланиладиган металл қурулмаларининг коррозиядан химояланиши 94 % бўлишига эришилган;

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 15 та, жумладан, 5 та халқаро ва 10 та Республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 77 та илмий иш чоп этилган, шулардан 1 дарслик, 2 патент, 5 муаллифлик гувоҳномаси, 1 монография, Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари (DSc) асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган нашрларида 17 та, жумладан 10 та мақола республика ва 7 та мақола ҳорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, 5 та боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 191 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект ва предметлари тавсифланган. Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

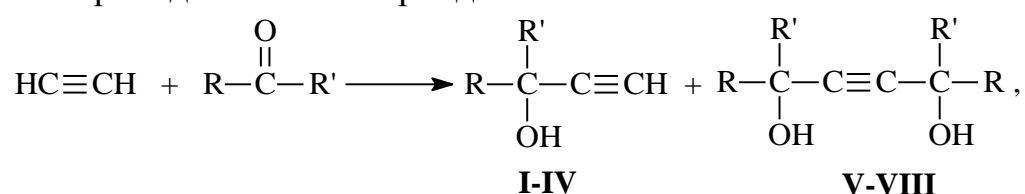
Диссертациянинг “Ацетилен бирикмаларнинг синтези ва хоссаларини ўзига хос хусусиятлари” номли биринчи бобида ацетилен бирикмаларни синтези ва хоссаларига оид адабиёт таҳлили келтирилган бўлиб, унда ацетилен ва унинг ҳосилалари асосида ацетилен спиртлари синтези, галогенли бирикмалар олиш ва ацетилен спиртларининг аммиак билан гетероген каталитик реакцияси натижасида турли гетерохалқали бирикмалар олиниши ёритилган.

Диссертациянинг “Ацетилен спиртлари, аминоспиртлар ва аминларнинг ҳамда улар асосида олинган маҳсулотларнинг синтези ва хоссаларини ўрганиш” номли иккинчи бобида олинган натижалар ва уларнинг таҳлили келтирилган. Маълумки, ацетилен спиртларидаги водород кислотали хоссага эга ва шунга кўра металл ионига алмашилиши мумкин, натижада ҳосил бўлган металлоорганик бирикма турли моддалар билан реакцияга киришади.

Ацетилен спиртлари синтези

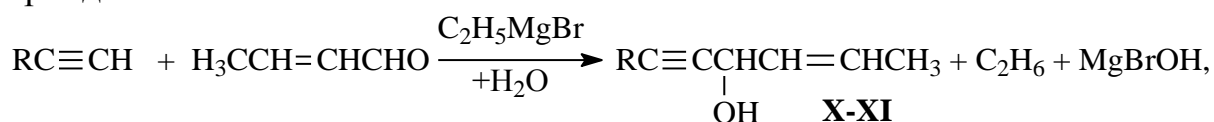
Карбонил бирикмаларни ацетилен билан таъсирлашиши натижасида тегишли ацетилен спиртлари ва ацетилен диоллари (АД) ҳосил бўлади, АСларнинг биринчи вакили пропин-2-ол-1 (ПС) ва АД бутин-2-диол-1,4 Реппе реакцияси асосида формальдегид ва ацетиленни 70-100°C ҳароратда 38,4- ва 32,8% унумларда маҳаллий минерал (Al₂O₃ -10,34; Fe₂O₃ -10,61; СаО-1,06; MgO-2,37; TiO -0,44; Mn₂O₃; SiO₂-46,65; 12,6-CuO) асосида унинг таркибидаги мис миқдорини 20-40% оширилган катализатор иштирокида синтез қилинди.

Иккиламчи ва учламчи АС синтези ацетиленни карбонил бирикмалар (КБ): ацетон, метилэтил кетон ва изо-мой альдегиди билан КОН катализатори иштирокида амалга оширилди:



бу ерда: R=R'=-H (I,V); R=R'=-CH₃ (II,VI); R=-CH₃, R'=-C₂H₅ (III, VII); R=-H, R'=-CH(CH₃)₂.

Винил ацетилен спиртлари (ВАС) синтези бошланғич модда - кротон альдегидининг Гриньяр-Йоцич реакцияси ёрдамида ацетилен бирикмалар билан диэтил эфири эритмасида магний этилбромид таъсирида олиб борилди:

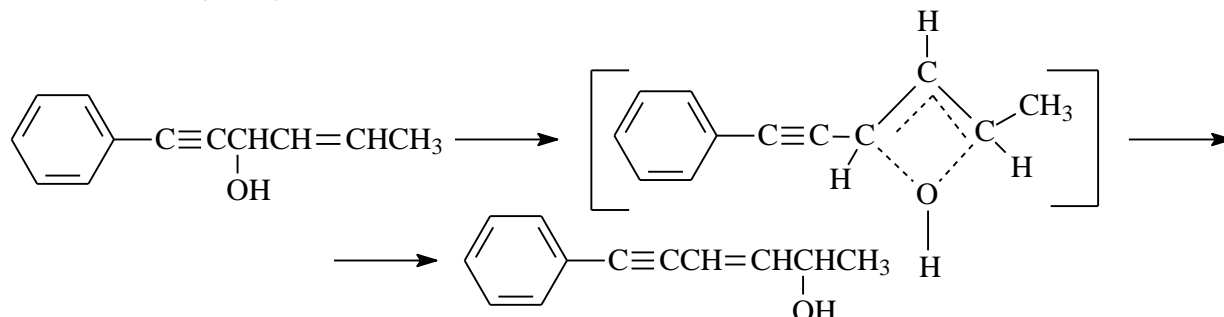


бу ерда R=-H ёки -C₆H₅.

Реакция маҳсулоти XI калий метилат билан этил спирти эритмасида қайнатилиши натижасида гидроксил гуруҳини молекуланинг охирига кўчиши кузатилади ва ВАС-XII ҳосил бўлади:

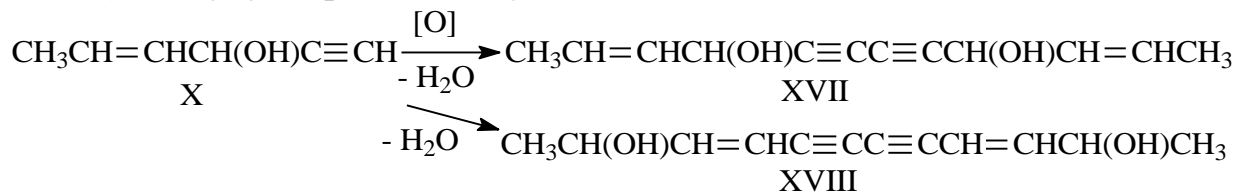


Бу ҳолат молекуланинг SN₁ аллил қайта гуруҳланиши ҳисобига амалга ошиши маълум бўлди:



Анилин асосида олинган диазоний тузини учламчи ацетилен спиртлари билан Зандмеер реакцияси шароитида таъсирлашуви фенил алмашинган АС ҳосил бўлиши ўрганилди.

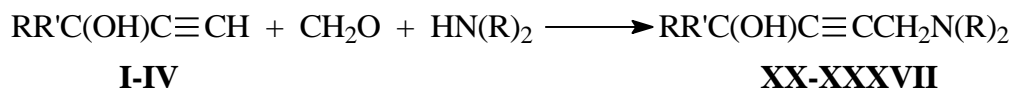
Сирка альдегиди олиш жараёнида чиқинди сифатида ҳосил бўладиган кротон альдегиди асосида олинган ВАС-гексен-4-ин-1-ол-3нинг мис(І)хлорид иштирокида ҳаво кислороди ёрдамида оксидланиши натижасида додекадиен-2,10-диин-5,7-диол-4,9 (XVII) 58% ва додекадиен-3,9-диин-5,7-диол-2,11 (XVIII) 32% унумларда ҳосил бўлади:



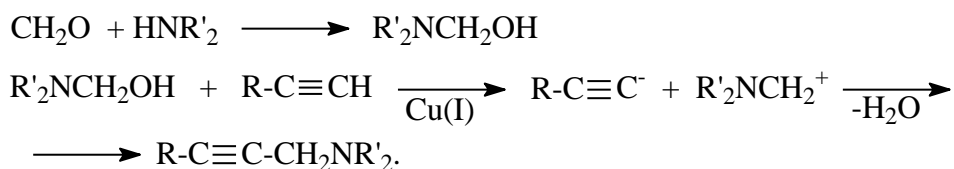
Диацетиленли ҳосилалар бир биридан суюқланиш ҳароратлари билан фарқланади, улар ҳам реакция жараёнида қайта гуруҳланишга учраши кузатилади.

Аминоацетилен спиртлари синтези

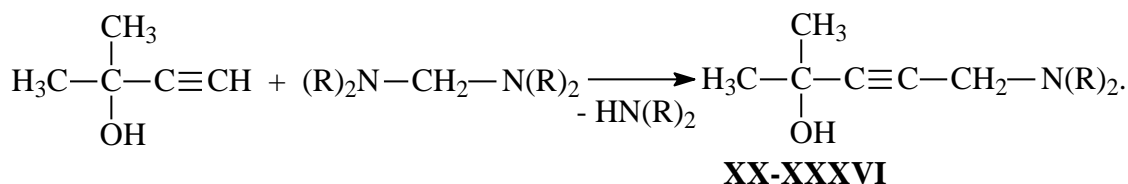
АС Cu₂Cl₂ ёки Cu(CH₃COO)₂ катализаторлари иштирокида n-диоксан эритмасида параформ ва иккиламчи аминларнинг эквимольяр миқдори билан конденсация қилинди. Ушбу реакция натижасида тегишли ААС қуйидаги схема асосида олинган:



Синтез қилинган 14та ААСлардан 4 таси янги, унумлари 48-67% оралиғида. Cu₂Cl₂ иштирокида 3-метил-6-(пиперидин-1-ил)гекс-4-ин-3-ол синтези мисолида АС аминометиллаш кинетикаси ўрганилди. Ушбу реакциянинг фаолланиш энергияси (E) 3,25 кДж/мольни ташкил этади, бу ишлатилган катализаторни юқори фаоллигини кўрсатади. АС аминометилланиши қуйидаги схема асосида амалга ошиши таклиф қилинди:

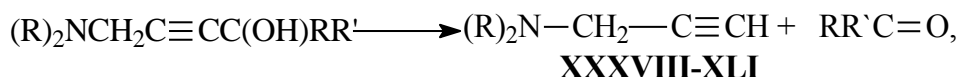


Диметилэтинилкарбинолнинг N, N, N', N'-тетраметилметандиамин, N, N, N', N'-тетраэтилметандиамин, дипиперидин-1-илметан, диморфолинометан билан ўзаро таъсирлашиши натижасида олинди. Реакция толуол эритмасида 98-100⁰С ҳароратда 8 соат давомида қиздирилиши натижасида қуйидаги схема асосида амалга ошади:



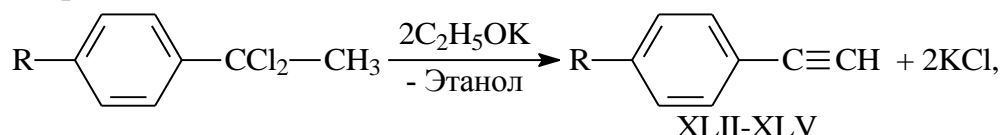
Ацетилен аминлари (пропаргиламинлар AA) синтези

AA ларни олишда иккита усул ишлатилган: а) Фаворскийнинг тескари реакцияси асосида синтез қилинган ААСларни парчалаш асосида тегишли AA олинди:



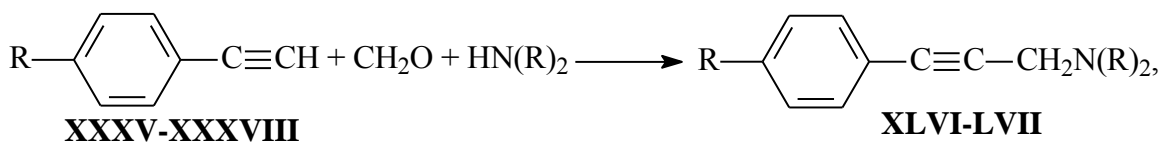
бу ерда (R)₂=(CH₃)₂ (XXXVIII); -(C₂H₅)₂ (XXXIX); -(CH₂)₅-(XL); -(CH₂)₂O(CH₂)₂-(XLI). Реакция 120-130⁰С ҳароратда 1-4 соат давом этади. ААларнинг унуми анча юқори ва 70-78% ни ташкил этади. Уларнинг E қийматлари мос равишда 6,06-6,49 кДж/моль эканлиги ҳисобланди. Бу эса жараёнда S_NI механизм асосида ААСларнинг парчаланиши натижасида алкоголят ҳосил бўлишини кўрсатади.

б) қуйидаги схема асосида синтез қилиб олинган алмашинган фенил-ацетиленлар асосида AA олиш:



бунда R=-H (XLVI-XLIX); -CH₃ (L-LII); -OCH₃ (LIII-LV); -Cl (LVI); -N(CH₃)₂ (LVII).

Синтез қилинган XLII-XLV бирикмалар Манних реакцияси асосида мис(I)хлорид катализатори иштирокида параформ+иккиламчи аминлар жуфтлиги билан таъсирлаштириб тегишли ААлар олинди:

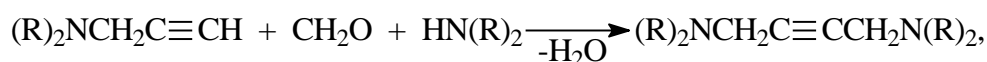


бу ерда R=-CH₃ (XLII); -OCH₃ (XLIII); -Cl (XLIV); -N(CH₃)₂ (XLV); -N(R)₂=-диметиламино, -диэтиламино-, -пиперидино- ёки морфолино гуруҳлари.

Бунда 1-пиперидино-3-фенилпропин-2 ҳосил бўлишидаги E қиймати 5,7 кДж/мольни ташкил этади.

Ацетилен диаминлари синтези

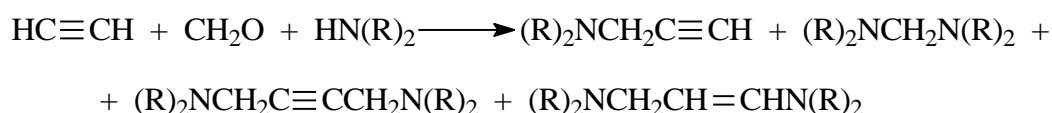
1,4-бис-/ди(амино)/-бутин-2 типдаги ацетилен диамины (АДА), асосан, Cu_2Cl_2 катализатори иштирокида ААларнинг параформ ва иккиламчи аминлар билан ўзаро таъсирлашиши натижасида (Манних реакцияси) олинган:



LVIII-LXI

бунда: $(\text{R})_2 = -(\text{CH}_3)_2$ (LVIII); $-(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (LIX); $-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ (LX); $-(\text{CH}_2)_5$ (LXI).

Барча ҳолатларда реакция п-диоксан эритмасида $90-95^\circ\text{C}$ ҳароратда 4-6 соат давом этади ва АДА унуми 70-90% га етади. Модификацияланган Реппе усулида АДА синтез қилиш имконияти мис монохлориди катализатори иштирокида $80-100^\circ\text{C}$ ҳароратда, реакция давомийлиги 4 соат бўлганда ацетилен билан параформ+иккиламчи аминлар конденсацияланиши натижасида тегишли АДА билан биргаликда қўшимча бирикмалар ҳосил бўлади:



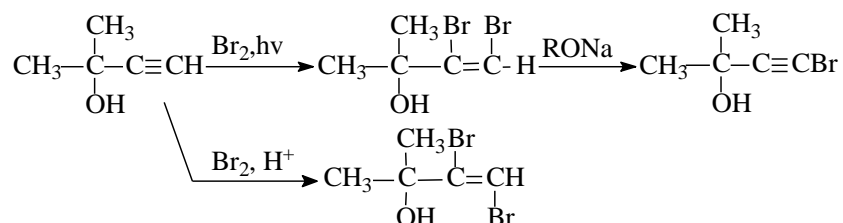
Жараённинг E қиймати ($5,13$ кДж/моль) ҳисобланган ва бу одатда нуклеофил алмашилиш реакциялари энергияси қийматига тўғри келади.

Синтез қилинган барча АС, ААС, АА ва АДА ларнинг элемент таркиби, синдириш кўрсаткичлари, зичлиги, қайнаш ва суюқланиш ҳароратлари аниқланди, уларнинг тузилишлари ИҚ- ва ЯМР спектрлар асосида тасдиқланди.

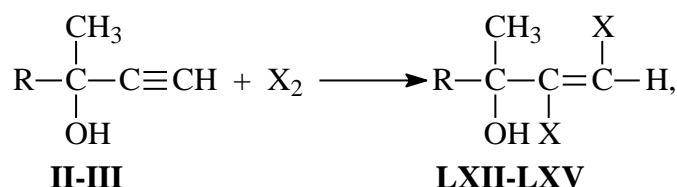
Диссертациянинг “**Ацетилен бирикмалари хоссаларининг тадқиқи**” мавзусидаги **учинчи боб**да синтез қилинган ацетилен бирикмалар, яъни АС, ААС, ПА ва 1,4-аминобутинларнинг $\text{C}\equiv\text{C}$ боғига галогенларни электрофил бирикиш жараёнлари тадқиқ қилинди.

Ацетилен спиртларини галогенлаш

а) ДМЭКни сувли сирка ва хлорид кислоталарда бромланиши стереоспецифик тарзда амалга ошади ва асосан транс-дибромвинилкарбинол ҳосил бўлишига олиб келади. Фотокимёвий бромланиш пайтида асосан цис-изомери ҳосил бўлади, кислотали муҳитда эса фақат транс-изомерини олиш мумкин:

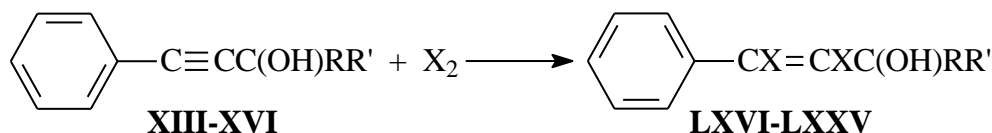


ДМЭК ва МЭЭКни галогенланиши хлорид кислотанинг сувли эритмасида (0,01 н) амалга оширилди:



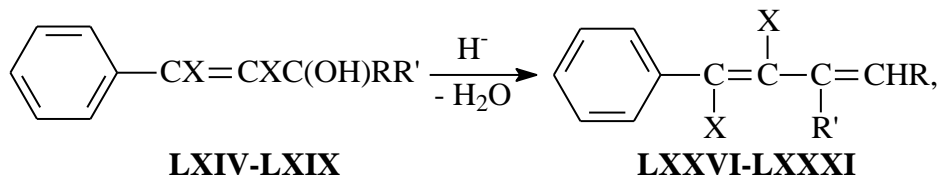
бу ерда R=-CH₃, -C₂H₅; X=-Br, -Cl.

б) Синтез қилинган арилАС 30°C ҳароратда ССl₄ эритмасида бромланиши ва хлорланиши натижасида 68-80% унум билан тегишли цис- ва транс-дигалоидгидринлар ҳосил қилинган, уларнинг тузилиши ПМР- ва ИҚ-спектрлар ёрдамида исботланган:



Ароматик дивинилбирикмаларни галогенли ҳосилалари

Синтез қилинган ААС (XIII-XVI)ларни сульфат кислотанинг суюлтирилган эритмаси (0,5%) билан ишлов берилиши натижасида тегишли дигалоген алмашинган дивинил ҳосилалари синтез қилинди:

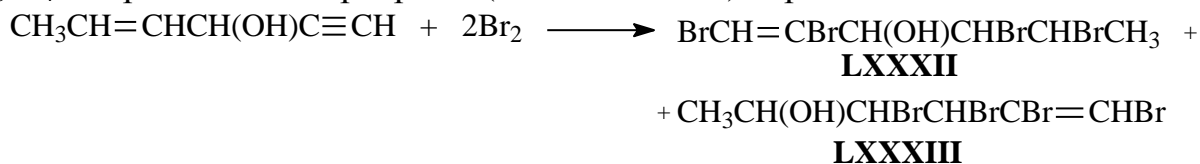


бу ерда R=-CH₃, R'=-H (LXXXVI); -CH₃ (LXXXVII); -C₃H₇ (LXXXVIII); -C₅H₁₁ (LXXXIX); R=-CH₃, R'=-H (LXXX); X=-Br, -Cl.

Аниқланишича транс-1,2-дигалогенли ҳосилалар осон дегидратацияланади, аммо уларнинг цис-ҳосилалари ўзгаришларга учрамайди. Олинган бирикмаларнинг индивидуаллиги ва тузилиши ГСХ ва ИҚ-спектрлар асосида аниқланди.

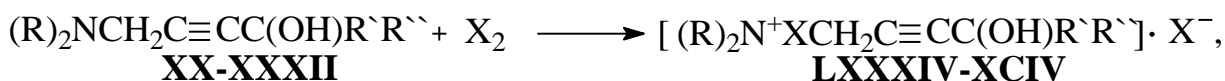
Винилацетилен спиртларни (ВАС) галогенланиши

Кротон альдегиди асосида синтез қилинган ВАСнинг бромланиши тадқиқ қилинди ва бунда унинг тегишли тетрабромли бирикмалари ҳосил бўлиши аниқланди. Улар ўз навбатида қайта гуруҳланишга учрайди ва C₆H₈Br₄O таркибли изомерларини (LXXX-LXXXI) беради:



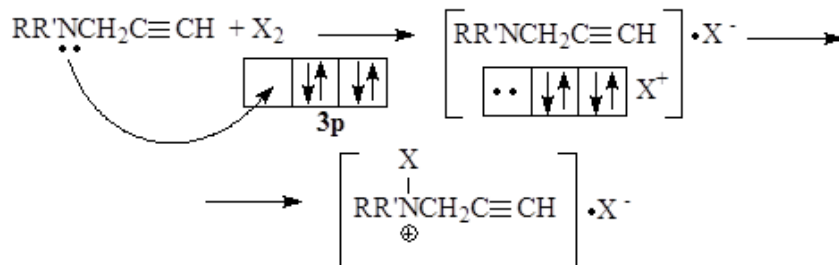
Ацетилен аминоспиртларини галогенлаш

Ацетилен аминоспиртлари (ААС) (XX-XXXII) 0-10⁰С ҳароратда диэтил эфири, ацетон, ССl₄, бензол эритмаларида галогенлар (хлор ва бром) билан реакцияга киришади ва қуйидаги схемага мувофиқ тегишли галоид аммонийли тузлар ҳосил қилади:

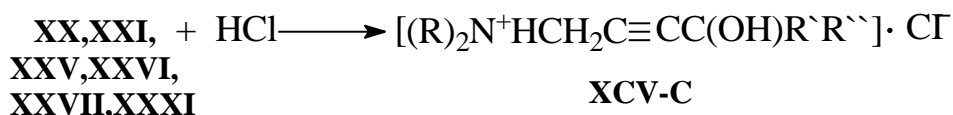


бу ерда X=-Br, -Cl.

Бунда галогенларнинг $C\equiv C$ боғига бирикиши кузатилмайди. Азотнинг боғланмаган электрон булутлари sp^3 гибридланади ва фазовий йўналишига тўғри келади. Бундан ташқари азот атомини бўлинмаган электрон жуфти ва галогеннинг эркин 3- ёки 4d-орбитали туфайли кўшимча π -боғланиш мавжуд. Бунинг натижасида азот атомининг электрон жуфтлари галоген билан таъсирлашади:



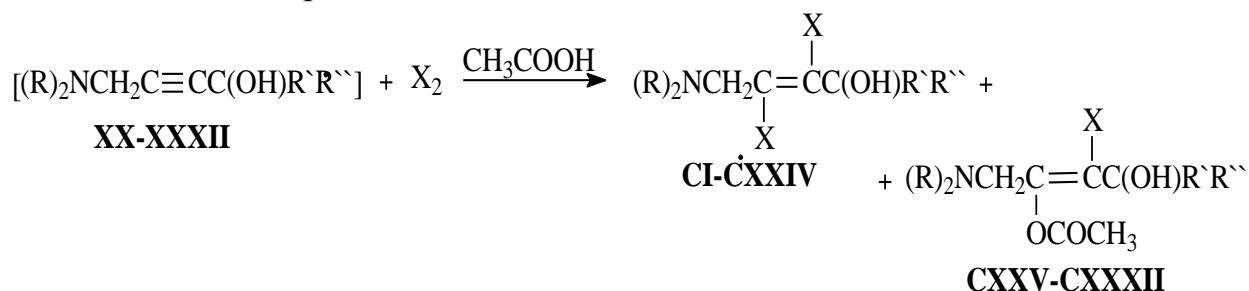
ААС нинг ацетон эритмасидаги эквивалент миқдордаги газсимон HCl билан таъсири натижасида уларни гидрохлоридлари ҳосил бўлади:



Hyper Chem дастуридан фойдаланиб, молекуланинг атомларида зарядларнинг тақсимланиши аниқланди ва заряди -0.255 бўлган азот ўзининг электрон жуфтлари ҳисобига галогенлар билан бирикма ҳосил қилиши тасдиқланади.

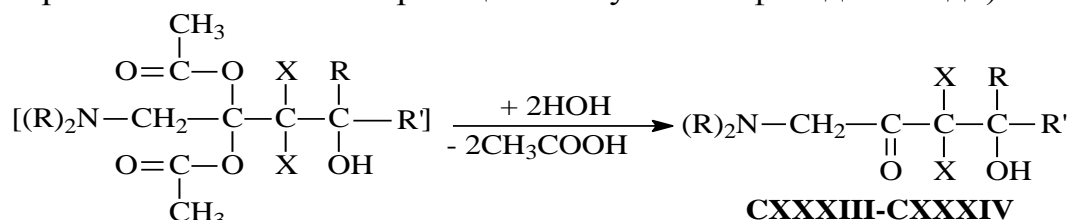
Тўртламчи дигалоид аммоний тузлари бир вақтнинг ўзида галогеннинг тригалоид ионига солволизланишини рағбатлантирувчи катализатор ва потенциал электрофил $\equiv N \dots Br^- \dots Br^+ \dots Br^-$ ролини ўйнайди ва кутбланган галоген ионлари билан $C\equiv C$ таъсирлашиши асосида ҳосил бўлган π -комплекснинг барқарорлигидан далолат беради. Ҳосил бўлган маҳсулотларнинг унуми функционал гуруҳларни турига, ҳамда уларни учбоғга нисбатан жойлашган ўрнига ҳам боғлиқ.

Асос кўринишидаги ААСларни музли сирка кислота муҳитида галогенланиши натижасида транс-дигалоидли ҳосилалар, шунингдек, галоген ва эритувчини аралаш (биргаликда) бирикиш маҳсулотлари ва галоид ацетатли ҳосилалари олинган:



Кейинчалик эритмани натрий бикарбонат билан нейтралланиши натижасида галогенли асослар - **СII-CXXXV** ва ацетокси алмашинган галогенгидринлар - **СXXXVI-CXXXIII** ҳосилалари олинди. **СII-CXXXV** галогенли бирикмаларнинг ҳосил бўлиши реакция харорати ва давомийлигига боғлиқ. Бундан ташқари

ААСларни хлорланишида бромланишга нисбатан мақсадли маҳсулотларнинг ҳосил бўлиши анча юқори (58-70%) эканлиги аниқланган. Худди шу шароитларда ААСларнинг бромли ҳосилаларини унуми 48-56%ни ташкил этади, ацетокси ҳосилалар **CXXVI-CXXXIII** унумлари эса 28-52% (1-Жадвал). Реакция давомийлиги 2-3 соатни ташкил этади. Ушбу жараёнда сув ёки метанолдан эритувчи сифатида фойдаланилиши сирка кислота каби аралаш маҳсулотларга олиб келиши аниқланди ва натижада оксиамино-кетонлар - **CXXXIV-CXXXV** реакция маҳсулоти сифатида олинди):



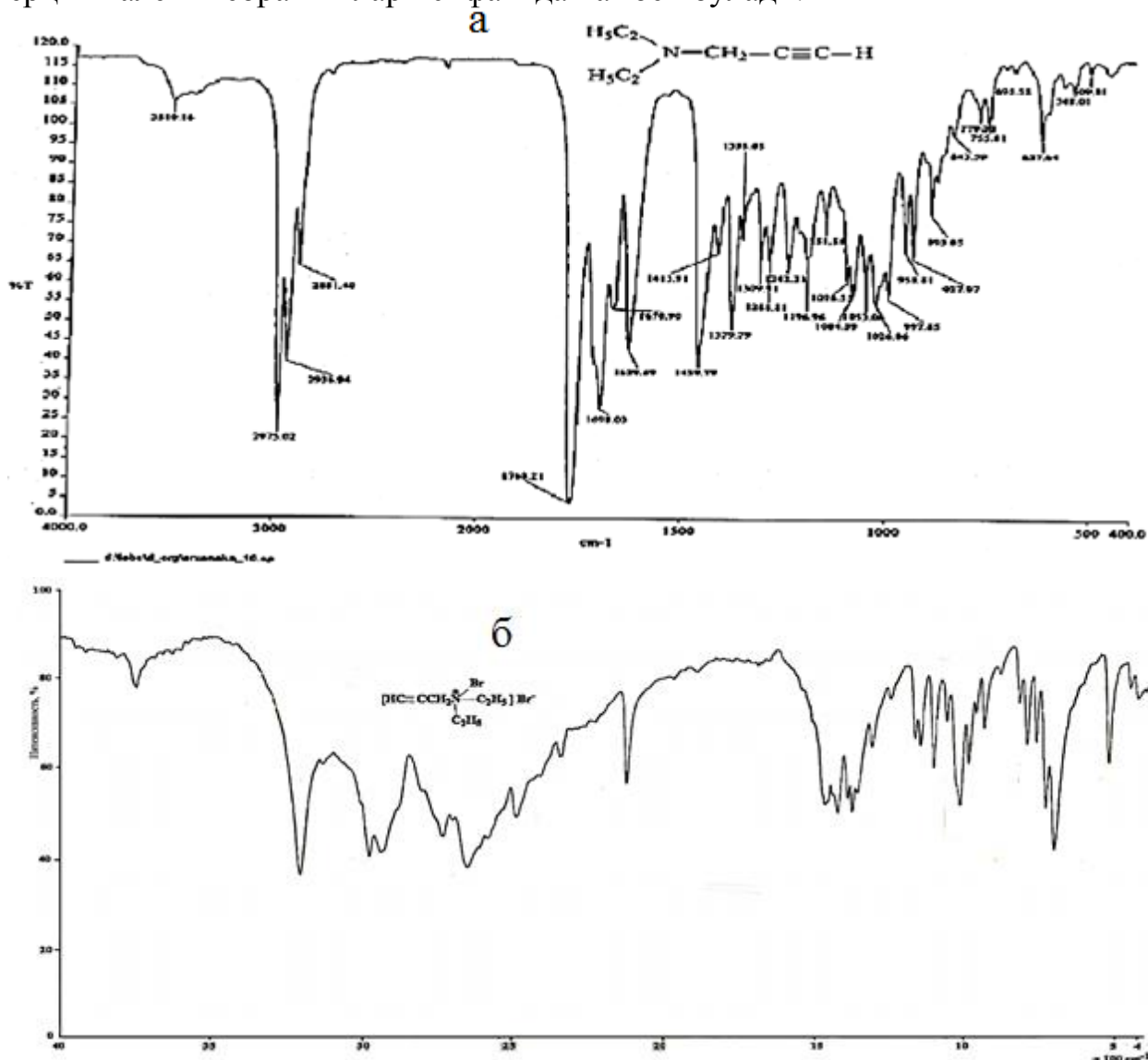
1-Жадвал

Синтез қилинган аминлар галогенгидринларининг ацетокси ҳосилалари

№	Бирикмалар номи	Брутто-формула	Унуми, %	Қ.т.. °С/ мм с.у.	n_D^{20}	d_4^{20}
CXXV	1-Диэтиламино-3-хлор-2-ацетокси-4-метилпентен-2-ол-4	$C_{12}H_{22}NO_3Cl$	52,0	105-106/12	1,5405	1,0150
CXXVI	1-Диэтиламино-3-хлор-2-ацетокси-4-метилгексен-2-ол-4	$C_{13}H_{24}NO_3Cl$	55,6	109-110/12	1,5490	1,1210
CXXVII	1-пиперидино-3-хлор-2-ацетокси-4-метилпентен-2-ола-4	$C_{13}H_{22}NO_3Cl$	54,5	115-116/12	1,5565	1,1395
CXXVIII	1-пиперидино-3-хлор-2-ацетокси-4-метилгексин-2-ола-4	$C_{14}H_{24}NO_3Cl$	57,0	118-119/12	1,5600	1,1405
CXXIX	1-Диэтиламино-3-бром-2-ацетокси-4-метилпентен-2-ол-4	$C_{12}H_{22}NO_3Br$	50,5	111-112/12	1,5800	1,1280
CXXX	1-Диэтиламино-3-бром-2-ацетокси-4-метилгексен-2-ол-4	$C_{13}H_{24}NO_3Br$	52,0	114-115/12	1,5905	1,1295
CXXXI	1-Пиперидино-3-бром-2-ацетокси-4-метилпентен-2-ол-4	$C_{13}H_{22}NO_3Br$	51,8	120-121/12	1,6105	1,1270
CXXXII	1-Пиперидино-3-бром-2-ацетокси-4-метилгексин-2-ол-4	$C_{14}H_{24}NO_3Br$	54,1	123-124/12	1,6220	1,1290

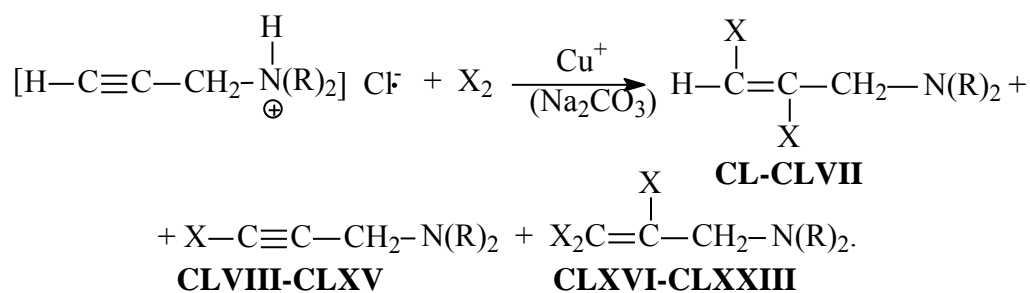
Умуман олганда ушбу шароитларда, бошланғич реагентларнинг ўзаро таъсири иккинчи даражали кинетик тенгламага бўйсунди. Таъкидлаш жоизки, ААС ва уларнинг гидрохлоридларини галогенланиш тезлиги ишлатилган эритувчиларнинг акцепторлик хоссаларига боғлиқ. Жараёнда дастлаб галоген эритувчи таъсирида қутбланади ва у билан оралиқ комплекс ҳосил қилади, бу эса ўз навбатида галоген катиони (X^+)ни $C\equiv C$ боғига электрофил ҳужуми учун қулай шароит яратади.

кенг валент тебранишлар тўртламчи азотга хосдир. Карбинолларда ҳам худди шундай ҳолат кузатилади, аммо ингичка ютилиш $3600-3200\text{ см}^{-1}$ соҳада ёрқин валент тебранишлари сифатида намоён бўлади.



1-Расм. 1-Диэтиламинопропин-2 (а) ва унинг дибромаммонийли тузи (б) ИҚ-спектрлари.

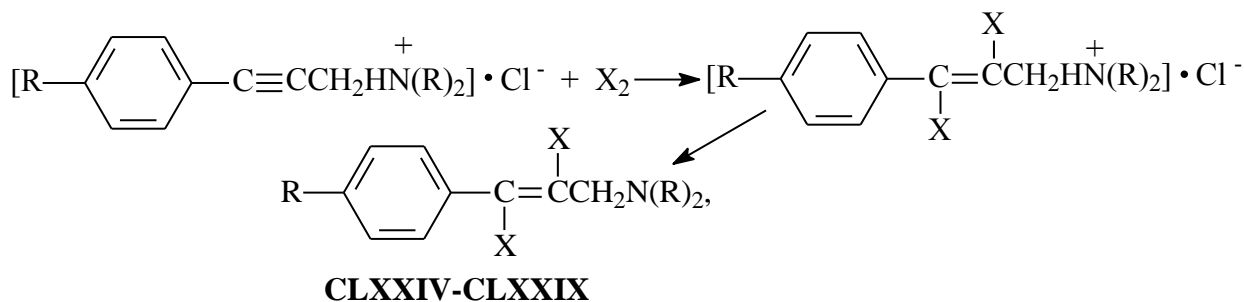
XXXVIII-XLI, LVIII-LXI бирикмаларнинг гидрохлоридларини хлороформ эритмасида мис (I) хлорид катализатори иштирокида $25-35^{\circ}\text{C}$ ҳароратда хлорланиши ва бромланиши анча осонлик билан ва қисқа вақтда (25-30 мин.) учбоғ ёнидаги водород атомига нисбатан геминал ҳолатда бўлган транс-дигалоидли (CLXI-CLVIII) аллиламинларнинг ҳосил бўлишига олиб келади (60-66%). Асосий маҳсулотлар билан бир қаторда галоген алмашинган ацетилен аминлари (CLIX-CLXVI) $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{X}$ ва ушбу моддага галогеннинг бирикиши натижасида (CLXVII-CLXXIV) $-\text{CX}=\text{CX}_2$ қўшимча маҳсулотлар сифатида ҳосил бўлади. Эритмани сувли натрий карбонат (0,01%) билан нейтралланиши натижасида эркин асослар ажратиб олинади:



бу ерда $-\text{N}(\text{R})_2$ =-диметиламино-, -диэтиламино-, -пиперидино- ёки морфолино гуруҳи; $\text{X}=\text{Br}, -\text{Cl}$.

Ушбу реакция катализаторсиз бир сутка давомида амалга ошади ва реакция маҳсулотларининг унуми нисбатан анча паст.

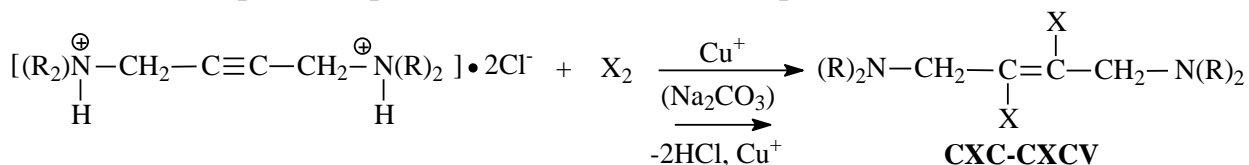
Галогенларни ароматик халқадаги 4-ҳолатдаги метил, метокси, хлор ва диметиламин алмашган арилацетилен пропаргиламинлари ацетилен гуруҳига хлор ва бромни бириктириш реакцияси уларни гидрохлоридлари ҳолатида хлороформ эритмасида олиб борилди. Кейинчалик эритмани натрий карбонатни 2%-ли эритмаси билан нейтралланиши эркин асосларга олиб келади:



бу ерда $\text{R}=\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{CH}_3\text{O}, -\text{Cl}, -(\text{CH}_3)_2\text{N}$; $-\text{N}(\text{R})_2$ =-диметиламино-, -диэтиламино-, -пиперидино- ёки морфолиногуруҳи; $\text{X}=\text{Br}, -\text{Cl}$.

Галогенларни 1,4-бутин-2-илдиаминлар билан реакцияси

Ацетилен диаминларини (ПДА) (IX-XII) гидрохлоридлар ҳолатида хлороформ эритмасида ва Cu_2Cl_2 катализатори иштирокида $25-30^\circ\text{C}$ ҳароратда хлорланиши ва бромланиши ўрганилди. Бунда реакциянинг асосий маҳсулотлари сифатида молекуладаги галогенларнинг (E)-транс тузилишдаги дигалоидли бирикмалари (ССXXIII-ССXXX) ажратиб олинди:

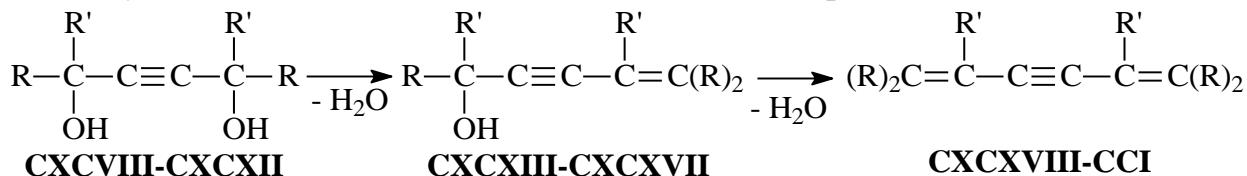


бу ерда $-\text{N}(\text{R})_2$ =-диметиламино-, -диэтиламино-, -пиперидино- ёки морфолино гуруҳи; $\text{X}=\text{Br}, -\text{Cl}$.

Диссертациянинг “Ацетилен бирикмалар асосида турли синтезлар ва олинган моддаларнинг хоссалари” мавзусидаги тўртинчи бобида ацетилен гликоллари дегидратацияси, аминодиенлар синтези, ацетилен аминоспиртларини гидроксил гуруҳини галогенларга алмаштириш реакциялари, уларни гидрогенлаш, ацетилен бирикмалари ва улар асосидаги маҳсулотларни эксплуатацион хоссаларини ўрганиш натижалари келтирилган.

Ацетилен диолларини дегидратациялаш.

Ди иккиламчи-, ди учламчи ацетилен γ -гликолларни дегидратациялаш учун янги модификацияланган усул – қуруқ $ZnCl_2$ катализатори қўлланилиши таклиф этилди. Унинг афзаллиги шундаки, реакция шароитида $ZnCl_2$ каталитик миқдорда қўлланилган ҳолда махсулот унуми 80-95% ни ташкил этади. γ -Ацетилен гликолладини (АГ) дегидратациялаш орқали куйидаги схема бўйича тегишли ВАС ва дивинил ацетиленлари (ДВА) синтез қилинди:

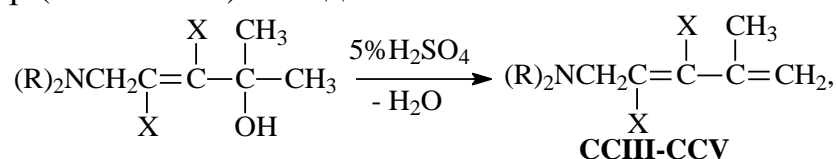


Бирикмаларнинг ИҚ-спектрларида метил ва метилен гуруҳларининг симметрик ва носимметрик тебранишлари $3000-2800 \text{ см}^{-1}$ соҳада, $1700-1690 \text{ см}^{-1}$ соҳада эса $C\equiv C$ боғи ёнидаги углероднинг валент тебранишлари кузатилади (частоталар $3106 (\nu_{CH})$ -, 1942 - ва 1845 (обертонлар) -, $1600 (\nu_{C=C})$ -, 970 - ва $945-920 \text{ см}^{-1} (\nu_{CH})$). ОН гуруҳига хос бўлган деформацион тебранишлар эса $3600-3200 \text{ см}^{-1}$ соҳада кузатилади.

Уларнинг ПМР-спектрларида -ОН (1Н 4,7 ppm), =СН- (1Н, 2.4 ppm) протонлари сигналлари мавжуд. Углероддаги протонлар ажралган мультиплет шаклида намоён бўлади, бу эса қўшбоғдаги углероднинг алмашганлигини кўрсатади, шунга кўра -СН=СН- фрагменти мавжуд бўлади. 1,3 м.у. соҳадаги иккига ажралган дуплет сигнали қўшбоғдаги метил ва метилен гуруҳларини бир вақтни ўзида кўрсатади. Метил ва метилен фрагментларнинг кенг чўққилари мос равишда 0,9-1,0-, 1,5-1,6- ва 1,6-2,0 м.у. сохаларга силжийди.

Аминодиенлар - кўп функционал мономерлар синтези

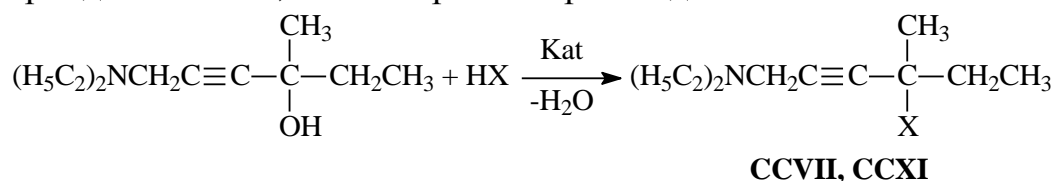
Синтез қилинган этилен аминоспиртларининг галогенли ҳосилаларини дегидратациялаш жараёни ўрганилди ва бунда галоид алмашинган аминодиенлар (ССIII-ССV) олинди:



бу ерда $-N(R)_2$ -диметиламино-, -диэтиламино-, -пиперидино- ёки морфолино гуруҳи; X=-Br, -Cl.

Ацетилен аминоспиртлар гидроксил гуруҳини галогенга алмаштириши

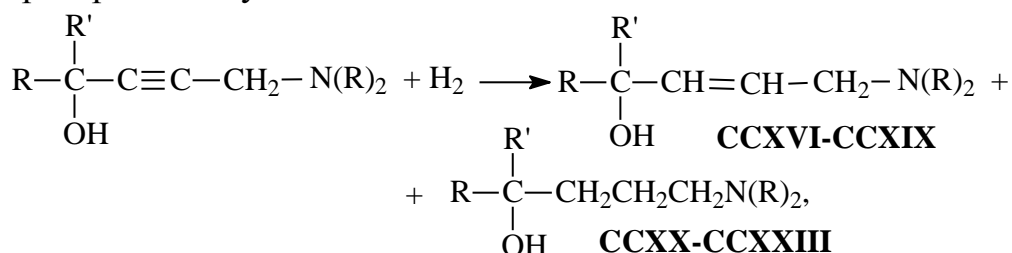
ААС 5-диэтиламино-2-метилпентин-3-ол-2 таркибидаги гидроксил гуруҳини галогенларга алмаштириш хлороформ эритмасида $CaCl_2$, NH_4Cl катализаторлари иштирокида хона хароратида ($15-20^0C$) газсимон водород хлорид ёки концентранган гидробромид кислоталари таъсирида амалга оширилди ва ССVII, ССXI бирикмалар олинди:



бу ерда X=-Cl (ССVII), X=-Br (ССXI)

Ацетилен аминоспиртларини гидрогенлаш

Ацетилен аминоспиртларини каталитик гидрогенлаш сирка кислотасининг сувли эритмасида ва спиртнинг ишқорли эритмасида Реней никели катализатори иштирокида водород юбориш орқали амалга оширилди ва реакция шароитига қараб этилен қатори бирикмалари ва тўйинмаган аминоспиртлар ҳосил бўлиши аниқланди:



бу ерда R=-CH₃; R'=-CH₃, -C₂H₅; -N(R)₂= диметиламино, -диэтиламино, -пиперидино- ёки -морфолино гуруҳи

Аминоацетиленларнинг биометаллар билан комплекс бирикмалари

Синтез қилинган баъзи ацетилен аминларини Cu²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Co²⁺ ионлари билан комплекс ҳосил қилиш жараёнлари ўрганилди. Лигандлар сифатида ацетилен моно- ва диаминлар, аминоспиртлари ва уларнинг эфирлари ишлатилди. Бунда ҳосил бўлган моно- ва бидендант тузилишга эга бўлган координацион бирикмалар тузилиши дериватографик, кимёвий таҳлил, оптик ютилиш ва ИҚ-спектроскопия маълумотлари натижаларига асосида аниқланди.

Ацетилен бирикмалар ва улар асосидаги маҳсулотларнинг эксплуатацион хоссалари

Ацетилен аминоспиртлари (XX-XXXII), уларни пергалогенидлари (LXXXII-XCII) ва гидрохлоридларининг (XCIII-XCVIII) гербицидлик фаоллиги, пахта ва маккажўхори каби муҳим экинларга нисбатан танлаб таъсир этиши, ҳамда алмашинган аминопентиноллар ва аминогексиноллар асосида олинган турли хлороний, бромоний тузлари ва гидрохлоридларини ўсимликларга стимулловчи ва ингибирловчи таъсири ўрганилди. Танлаб олинган 12 та фаол моддаларнинг турли маданий ўсимликлар – буғдой навлари Albidum-43 (*Triticum durum*), маккажўхори-160 (*Sorghumdurra*) ва нут-173 (*Cicer dRICTINUM*) уруғларининг униб чиқиши ва ўсишига таъсири тадқиқ қилинди. Барча синтез қилинган препаратлар кам захарлиги ва (уларнинг LD₅₀ 1000 мг/кг дан ошмаслиги) аниқланди. Синалган бирикмалар орасида буғдой ва нут уруғларини ўсишини самарали рағбатлантирувчи бирикма - 1-пиперидил-2,3-дихлорбутен-2-ол-4 топилди. Бегона ўсимлик ширицага қарши юқори танлаб таъсир этувчи гербицид сифатида 1-пиперидил-2,3-дихлор-4-метил-2-гексен-4-ол танланди.. Бирикмалардан 1-фенил-3-морфолилпропин-1, 1-фенил-1,2-дихлор-3-пиперидилпропен-1, 1-фенил-1,2-дихлор-3-морфолилпропен-1, 1-фенил-1,2-дибром-3-пиперидилпропен-1, 1-фенил-1,2-дибром-3-морфолилпропен-1лар ва 1-фенил-3-пиперидилпропин-1 нинг гидрохлориди 6 кунлик микроблар экмаларига нисбатан юқори бактерицидликга эга эканлиги аниқланди.

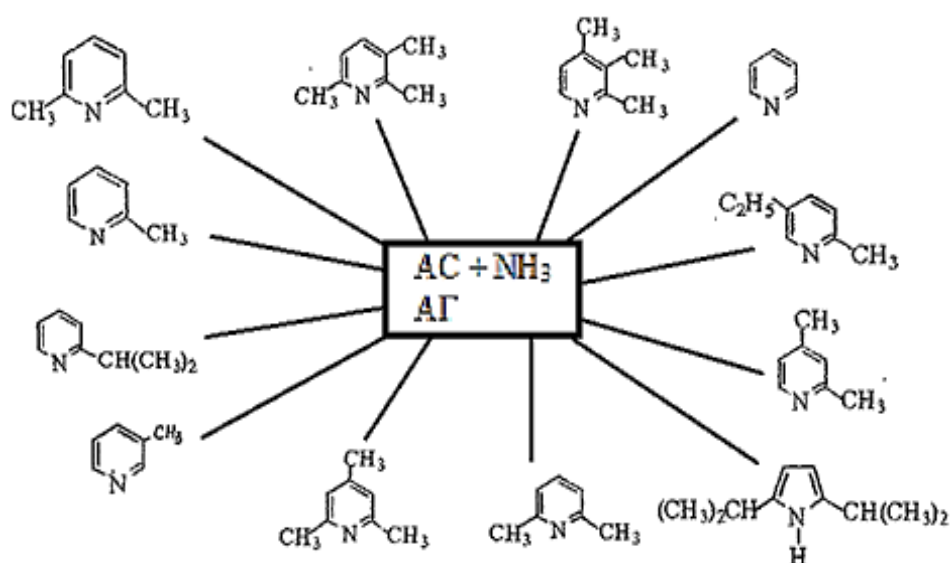
Металлар коррозияси ингибиторлари

Ацетилен спиртларининг металллар коррозиясига қапрши ингибиторлик синовлари гравиметрик усулда 20% HCl эритмасида 60°C ва 20% H₂SO₄ эритмасида 80°C ҳароратда ўтказилди. Синовларнинг давомийлиги 0,24 соатни ташкил этди, пўлатдан ясалган намуналар (Ст.3) 7,2 10⁻⁴ м² ишчи юзасига эга ва уни ингибирлаш учун уротропин кўшиш йўли билан тайёрланган ДМЭК эритмаси ишлатилди. Уротропинни кўшмасдан тавсия этилган ингибитор концентрацияси 0,1 г/лга пасайиши билан коррозия тезлиги 2,138 г/(м² соат) га камаяди ва 0,5 г/л концентрацияда ҳимоя даражаси ва ингибирловчи кўрсаткичи саноат ингибитори И-1-А кўрсаткичидан юқори.

Диссертациянинг “Ацетилен спиртлари, диоллари ва аммиак асосида пиридин асосларининг гетероген-каталитик синтези” мавзусидаги бешинчи бобда аммиак билан ацетилен спиртлари ва диолларининг гетероген-каталитик реакциялари натижасида алкилпиридинлар ва пиррол ҳосилаларини олиш имконияти аниқланди. Алкил пиридинлар унумига турли омиллар (каталитатор таркиби, бошланғич моддаларни киритилиш тезлиги ва уларни моляр нисбатлари, ҳарорат, реакция давомийлиги) таъсири аниқланди. Таъриба натижаларига асосланиб, шунингдек баъзи бир оралиқ маҳсулотларни ажратиб олиш орқали бирикмаларни ҳосил бўлишини илмий асосланган механизмлари таклиф этилди ва маҳсулотларни мураккаб аралашмалардан ажратиш усуллари ишлаб чиқилди.

Ишлаб чиқилган 15та кўп компонентли каталитик системалар орасида ЦХА-рух, хром, алюминий тутган 3 та ўзига хос специфик каталитаторлар танлаб олинди ва пиридин асослари (ПА) синтезида фойдаланилди.

ПА ва пиррол ҳосилаларининг ҳосил бўлиш схемаси 2-расмда келтирилган. Бунда пиридин асослари билан биргаликда ацетонитрил ва



2-Расм. Пиридин асослари ва пиррол ҳосилаларининг АС, АД ва аммиак асосидаги синтези умумий схемаси.

пиррол ҳосилалари (ССХХVII-ССLII) ҳосил бўлиши кўрсатилди. Олинган гетероҳалқали бирикмалар орасида 2 та янги бирикма адабиётларда тавсифланмаган.

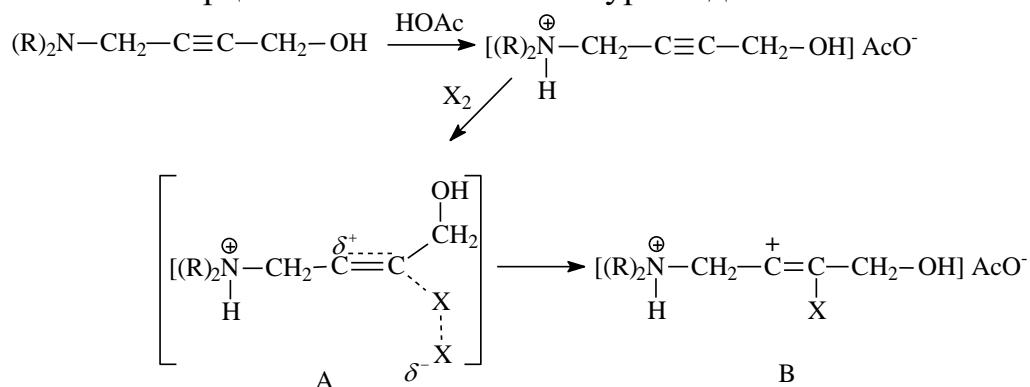
Синтез қилинган ПА айримлари (2,4-ДМП, 2,3,6-ТМП) М-20 марказдаги пўлатда (ГОСТ 1050-88) синалганда водород сульфидли коррозиясига қарши самарали ингибиторлик хоссани намоён қилди.

Аминларни галогенли ҳосилаларини ҳосил бўлиш кинетикаси ва механизми

Ацетилен аминобирикмаларини галогенлаш реакциялари кинетик жиҳатдан таҳлил қилинди. Ўрганилган ацетилен аминлар таркибидаги учбоғга галогенларни бириктириш реакцияси тезлиги карбокатионларни ҳосил бўлиш лимитловчи босқичини ҳисобга олган ҳолда қуйидаги умумий тенглама орқали тавсифланади.

$$-d(X_2)/dt = [AAC](k_2[X_2] + k_3[X_2]^2 + k_{Br^-}[X_2][Br^-]) \quad (1)$$

Тўғри занжирли ААС учун ҳисобланган $\Delta S = -30$ энтропия қиймати алмашинган ацетилен ААС учун $\Delta S = -28$ э.б.га тўғри келади. Ушбу ҳолатда ароматик ўринбосарлар тутган ацетилен аминлари учун энтропия қиймати $\Delta S = -40$ э.б. ни ташкил этади. ΔS ва ΔH қийматларининг ўзгариши арил АА галогенланиши тезлик константаси k_3 орқали ифодаланади. Бу ўзгаришларни учинчи тартибли реакциялар учун хос бўлган механизм нуқтаи назаридан тушунтириш мумкин. Бу эса ААС учбоғи ҳисобига галогенни гетеролизланиши орқали амалга ошишини кўрсатади:



Тезлик константаларининг ҳисобланган қийматлари график усулда олинган натижаларга нисбатан анча фарқ қилади. Лекин олинган натижалар ацетилен аминларини сирка кислота эритмасидаги галогенланиши учун мос келади.

Диссертациянинг “**Бошланғич моддалар, ацетилен окси- ва аминоҳосилалари асосида бирикмалар синтези методикаси ва уларнинг анализи**” мавзусидаги **олтинчи бобида** ишлатилган бошланғич моддалар, АС, АА, АД ва улар асосидаги бирикмаларни ажратиб олиш, қўлланилган катализаторлар олинишининг методик кўрсатмалари келтирилган.

ХУЛОСАЛАР

1. Синтез қилинган ацетилен аминоспиртлари, моно- ва диаминларини кислотали мухитда катализаторлар иштирокида $C\equiv C$ боғларига галогенларнинг электрофиль бирикиш реакциялари тадқиқ қилинган ва юқори унум билан транс-дигалогенли этилен қатори аминлари ҳосил бўлиши аниқланган. Моноаминларда галогенларни бирикиши билан бир қаторда уч боғ тутган углероддаги водороднинг галогенга алмашилиши келтирилган.

2. ААСларни сирка кислота эритмасида галогенланиши натижасида галогенларни эритувчи билан биргаликда учбоғга бирикиши аниқланган ва аминоспиртларнинг ацетокси ҳосиллари ҳосил бўлиши исботланган. Молекуланинг гидроксил гуруҳини ароматик гуруҳга алмаштирилиши ўринбосарларни ўзаро таъсири сабабли реакция тезлигининг ошишига олиб келиши кўрсатилган.

3. Иккиламчи ва учламчи ацетилен спиртларини аммиак билан янги кўп компонентли оксидли каталитик системалар иштирокида конденсацияси тизимли ўрганилган. Жараёнда қўлланилган ЦХА-1, ЦХА-2 ва ЦХА-3 катализаторларининг фаоллиги ва танлаб таъсир этиши кўрсатилган.

4. Пиридин асослари синтезида ацетилен спиртларини катализаторлар иштирокида винилацетилен бирикмаларгача дегидратацияланиши натижасидаги оралиқ маҳсулот реакцияни лимитловчи бошқичини белгилаши аниқланган.

5. Пиридин асосларининг ҳосил бўлиш механизмлари тадқиқ қилинган ва уларни кинетик моделлари яратилган, умумий жараёни тавсифловчи кинетик тенгламалар келтириб чиқарилган.

6. Аминоспиртлар, уларни эфирлари ва диаминларини мис (II) ва темир (III) ионлари билан координацион бирикмалар синтезида самарали лигандлар эканлиги аниқланган. Олинган комплекслар таркиби ва тузилиши ўрганилган, уларни ҳосил бўлиш қонуниятлари тақлиф этилган.

7. Синтез қилинган ацетилен аминоспиртлари, моно- ва диаминлар, шунингдек улар асосидаги галогенли ҳосилаларнинг кам захарлилиги аниқланган (LD_{50} 1000 мг/кг дан кам). Таркибида хлор тутган баъзи аминоспиртлар маданий ўсимликларни ўсишини бошқарувчи, ҳамда пахта ва маккажўхори майдонларидаги бегона ўтларга қарши селектив гербицидлар сифатида тавсия этилган.

8. Синтез қилинган аминларнинг галогенли бирикмалари ва пиридин ҳосилаларини микробларга қарши хоссалари ва ингибиторлик фаоллиги тадқиқ қилинган, уларни баъзи бир кенг тарқалган патоген микроорганизмларни ўсишини тўхтатувчи ва ўлдирувчи, шу билан бирга металллар коррозиясини ингибирловчи воситалар эканлиги аниқланган. Улар асосида олинган моддаларнинг баъзилари металллар коррозияси ингибиторлари сифатида “Электрокимё” АЖ ҚҚда қўлланилган.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc03/30/2.2019.К.01.03 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
УЗБЕКИСТАНА**

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

ТУРГУНОВ ЭРХАН

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, СВОЙСТВА НОВЫХ
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ
АЦЕТИЛЕНОВЫХ ОКСИ- И АМИНОПРОИЗВОДНЫХ**

02.00.03 - Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК (DSc)**

Ташкент- 2020

Тема докторской диссертации (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2017.1.DSc/К6.

Докторская диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета по адресу ik-kimyo.nuu.uz и Информационно-образовательном портале “ZIYONET” по адресу www.ziyonet.uz

Научный консультант Нурманов Суванкул Эрханович,
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор
доктор химических наук, профессор
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация Самаркандский государственный университет

Защита диссертации состоится “_____” _____ 2020 г. в _____ часов на заседании Научного совета **DSc03/30/2.2019.К.01.03** при Национальном университете Узбекистана (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская, 4, НУУз, Тел.: (99871) 246-07-88; факс: (99871) 246-02-24. e-mail: chem0102@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрировано за номером _____). Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская, 4, Тел.: (99871) 246-07-88, 227-12-24. Факс: (+99871) 246-02-24.

Автореферат диссертации разослан “_____” _____ 2020 г.
(протокол рассылки № _____ от _____ 2020 г.)

Х.Т. Шарипов
Председатель ученого совета
по присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор

Д.А.Гафурова
Ученый секретарь ученого совета по
присуждению ученых степеней, д.х.н.

А.К.Абдушукуров
Председатель научного семинара
при ученом совете по присуждению
учёных степеней д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора химических наук)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В данное время в мире на основе ацетиленов и его производных синтезированы многочисленные ценные химические вещества, некоторые из них производятся в крупном промышленном масштабе. Соединения, содержащие в своем составе такие функциональные группы как винильная наряду с атомами азота и галогенов, обладают многочисленными эксплуатационными свойствами. Такие соединения в качестве биологически активных соединений в широком масштабе применяются в медицине и в сельском хозяйстве. Кроме этого на их основе путем химических превращений ацетиленовой группы можно получать многочисленные соединения.

В мире проводится научные исследования по синтезу ацетиленовых спиртов и диолов, аминспиртов, их каталитические превращения в гомо- и гетерогенных условиях; изучение реакции галогенирования ацетиленовых спиртов, определение влияния природы растворителей и катализаторов на синтез галогенгидринов, исследование стереохимии образующихся веществ. Со стороны ведущих ученых мира осуществляются работы по применению различных катализаторов для синтеза ацетиленовых спиртов, определении их ряда эффективности и получении биологически активных веществ на их основе.

В республике были пущены четыре новых предприятия по выпуску новой продукции, модернизированы и введены передовые технологии в химическую и нефтегазовую отрасли. В этом аспекте основное внимание уделяется выпуску полимерных материалов, пластических масс, растворителей, пестицидов, гормональных препаратов, антибиотиков, лакокрасочных материалов по безотходной, энерго- и ресурсосберегающим технологиям. В этом аспекте неотложными задачами являются синтез и разработка эффективных методов получения галогенпроизводных спиртов, гетерофункциональных соединений, предложение механизмов реакций, систематическое исследование факторов, действующих на выходы продуктов, научное обоснование управления и прослеживание за процессами, изыскание отраслей применения продуктов.

Данное диссертационное исследование в значительной мере служит исполнению указов президента Республики Узбекистан ПФ-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» и ПК-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности» и других нормативно-правовых актов³.

^{3 3} Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7-февралдаги ПФ-³4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Харакатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони.

Связь исследований с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено согласно с основными приоритетными направлениями развития науки и технологий VII “Химическая технология и нано технологии” республики Узбекистан.

Обзор научных исследований по теме диссертации за рубежом⁴. Исследования по синтезу ацетиленовых спиртов и их производных, разработке их технологии производства и расширению отраслей их применения проводятся в ведущих научно исследовательских центрах мира и высших учебных заведениях, в том числе Delft University of Technology (Нидерландия), Institute of Bio-Chemistry (Германия), Institute of Organic Chemistry (Дания), University of Ferrara (Италия), University of Lyon (Франция), Federal University of Campina Grande (Бразилия), West Virginia University (США), The University of Tokyo (Япония), University of Gulbarja (Индия), Ain Shams University (Арабская республика Каир), Christchurch University of Technology (Новая Зеландия), Korea Institute Science and Technology (Южная Корея), Institute of Organic Chemistry и Institute of Organoelement Compounds (Россия), Aristotle University of Thessaloniki (Греция), Национальном университете Узбекистана и Ташкентском химико-технологическом институте (Узбекистан).

На основе проведенных исследований в мире по синтезу ацетиленовых спиртов, их производных и разработке технологий их производства получен ряд научных результатов, в том числе: ацетиленовые аминспирты синтезированы на основе различных исходных продуктов, растворителей и каталитических систем, разработаны технологии их производства (Бразилия, Корея); синтезированы с помощью катализаторов - щелочные металлы, щелочи, комбинированные тяжелые металлы, минеральные соли и нанокатализаторов (Греция, Япония); разработаны технологии получения спиртов на основе реакции ацетилена и его гомологов с элементом органическими соединениями (Россия, Австрия); АС использованы в качестве исходного сырья для получения резин, клеев и пластических масс для химической, фармацевтической и нефте-газовой промышленности (Индия, Германия, Италия, Франция).

В мире проводятся разработки способов синтеза АС и их производных, определения их физико-химических свойств, расширения их областей применения и улучшения технологии производства по следующим приоритетным направлениям: использование нанокатализаторов типа $\text{Et}_2\text{O} + \text{PhMe} + \text{Hex}$, $\text{TiCl}_4/\text{Me}_2\text{S}$, $\text{Et}_3\text{N}/\text{Zn}(\text{OTf})_2$, $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ и $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{OPh})_2$ при синтезе АС; использование отходов производства химической промышленности при производстве АС; неустанно ведутся научные исследования по получению фармацевтических и биологически активных препаратов (витамины, гормоны, антибиотики, антибактериологические биоциды), созданию новых

⁴ Обзор научных исследований по теме диссертации подготовлены согласно <http://WWW.scolar.google.com>., <http://WWW.sciencedirect.com>. и другим материалам..

сшивающих агентов для получения полимеров, резин-каучуков и наноматериалов для молекулярной электроники.

Степень изученности проблемы. По химии, физике, технологии и применению ацетиленовых соединений в республике со стороны Ф.К.Курбанова изучены ингибиторные свойства ацетиленовых аминов против коррозии металлов, Д.А.Юсуповым на основе ацетиленовых углеводородов синтезированы новые комплексоны, ионообменные смолы, ингибиторы против солеотложения и коррозии, которые внедрены в производство. Под руководством А.Г.Махсумова синтезированы гетероатомсодержащие соединения различного строения на основе пропаргилового спирта и выявлены области их применения в медицине. Т.С.Сирлибаев и Б.Ф.Мухиддинов разработали технологию винилирования органических соединений, содержащих в своем составе гидроксильные группы. А.И.Икрамов изучал реакции аммонолиза ацетиленовых углеводородов.

За рубежом в данном направлении И.Л.Котляревским и М.С.Фишером развита химия диацетиленовых соединений, получение ароматических диацетиленовых соединений путем окислительного сочетания; Т.М.Бабаяном изучено галогенирование четвертичных аммониевых солей ацетиленовых аминов, в Казахстане И.Н. Азербаяевым и К.Б. Ержановым исследована химия пиперидил содержащих ацетиленовых соединений и изучено их действие на растения, А.В. Щелкунов определил стимулирующие свойства ацетиленовых спиртов; научные исследования М.Ф.Шостаковского и Б.А.Трофимова посвящены синтезу виниловых эфиров в высокоосновных средах. Исследования О.Н.Темкина посвящены кинетике образования ацетиленовых соединений; И.Н. Назаров, Л.И.Бергельсон и А.А.Петров исследовали реакции галогенирования соединений, содержащих в своей составе тройную и двойную связи; в Новосибирском институте углехимии осуществлены синтезы ацетиленовых производных бетулоновой кислоты и на их основе получены триазольные соединения, которые предложены в качестве лекарственных средств; Л.В.Снегур провел научные исследования по разработке технологий получения ненасыщенных спиртов на основе элементарноорганических соединений. А.А.Фригнани разработал ингибиторы против кислотной коррозии металлических и стальных материалов на основе ацетиленовых спиртов; М.Ф.Родригес выявил роль гетерогенных катализаторов при выделении алкинов из состава нефтепродуктов; С.С.Фросе разработал препараты против микроорганизмов в нефтепродуктах; М.Виггерс, Ж.Окава и Али Хассан разработали технологию получения препаратов на основе ацетиленовых соединений, растворяющих смолы, резины, клеи и пластмассы и исследовали синтезы ацетиленовых спиртов с высокими выходами в присутствии нанокатализаторов на основе хлорпроизводных фурана. Е.Ж.Корей, Р.В.Ваннорт, Юменг Хи использовали мономеры на основе ацетилена и его гомологов в резинотехнической и нефте-газовой промышленности. Б.А.Кулкарни исследовал биологическую активность

ацетиленовых спиртов против грибков и внес свою лепту в развитие данного направления.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения. Диссертационное исследование выполнено согласно плану научно-исследовательских работ Национального университета Узбекистана «Научные основы разработки катализаторов на основе местного минерального сырья для гетерогенных превращений ацетилена» (Ф7-13-ОТ-012420, 2012-2014 гг.), по темам прикладных и фундаментальных исследований «Разработка технологии нового поколения антикоррозионных биоцидов и их испытание на предприятиях компании «Узбекнефтегаз» (КА6-001, 2012-2014 гг.) «Научные основы применения высокоосновных и наноструктурных систем при синтезе виниловых эфиров, свойства полученных соединений» (Ф-7-52, 2017-2020 гг.).

Цель исследования заключается в систематическом изучении процессов галогенирования ацетиленовых спиртов и аминов; окислительного сочетания, ацетилен-алленовую перегруппировку, гетерогенно-каталитических превращений в присутствии многокомпонентных оксидных катализаторов и определение свойств и отраслей применения синтезированных соединений.

Задачи исследования: синтез первичных, вторичных и третичных АС различными методами (реакции Фаворского, Реппе, Гриньяра-Иоцича и Зандмеера, реакции ацетилена и его производных с некоторыми альдегидами и кетонами);

исследование дегидратации и изомеризации полученных ацетиленовых спиртов;

исследование реакции галогенов с алифатическими и арилзамещенными ацетиленовыми спиртами, дивинилпроизводными и винилацетиленовыми соединениями в растворе, предложение кинетики и механизмов;

обоснование образования четвертичных солей ацетиленовых аминов с галогенами;

изучение дегидратации ацетиленовых гликолей и разработка приемлемых методов синтеза гетероатомных соединений галогенированием образующихся ацетиленовых моно- и дивинилпроизводных;

исследование реакции гидрирования ацетиленовых аминспиртов;

изучение гетерогенно-каталитической конденсации ацетиленовых спиртов с аммиаком в присутствии многокомпонентных оксидных катализаторов, математическое моделирование и обсуждение механизмов изученных процессов;

изыскание путей практического применения в реальных объектах ацетиленовых аминов и соединений на их основе как биологически активных соединений.

Объекты исследования: ацетилен; фенилацетилен; первичные, вторичные и третичные ацетиленовые спирты; ацетиленовые аминспирты; ацетиленовые моно- и диамины (пропаргиламины), ацетиленовые диолы,

галогенгидрины, Реакции Фаворского, Реппе, Гриньяра-Иоцича, Зандмеера, электрофильного присоединения и нуклеофильного замещения.

Предмет исследования: пропаргиловый спирт, диметилэтинилкарбинол, метилэтинилкарбинол, ацетиленовые диолы и аминоспирты на их основе. Диметиламин, диэтиламин, пиперидин, морфолин, бром и хлор, катализаторы составами: никель-хром-алюминиевые и алюминий-никелевые катализаторы катализаторы и их фторированные производные.

Методы исследования: В диссертационной работе использованы гомогенный и гетерогенный катализ, методы перегонки, ректификации, сушки, фильтрования, гидролиз, экстракция, сепарация, спектроскопии. Квантово-химический и элементный анализ, хроматография, биологические и физико-химические методы анализа.

Научная новизна исследования: на основе реакций ацетилена и фенилацетилена с карбонильными соединениями по реакциям Фаворского, Реппе и Зандмеера получены первичные, вторичные и третичные АС и соответствующие им диолы. При этом для получения пропаргилового спирта, бутиндиола и арилзамещенных АС предложен катализатор состава: Al_2O_3 -10,34; Fe_2O_3 -10,61; CaO -1,06; MgO -2,37; TiO_2 -0,44; Mn_2O_3 ; SiO_2 -46,65; 12,6- CuO ;

впервые на основе реакции ароматических кетонов с PCl_5 синтезированы дихлор производные ароматических соединений, которые при обработке этилатом калия синтезированы *n*-замещенные ароматические ацетиленовые соединения;

реакцией электрофильного присоединения галогенов по тройной связи полученных оснований Манниха были получены новые транс-дигалоген-производные;

выявлены перегруппировки и окислительное сочетание полученных винилацетиленовых карбинолов;

показано, что дигалогенпроизводные синтезированных этиленовых карбинолов легко претерпевают дегидратацию, приводящую к дивинил-производным дигалоидсодержащих соединений;

систематически изучены гетерогенно-каталитические реакции ацетиленовых спиртов и диолов с аммиаком и при этом получены пиридиновые основания и производные пиррола;

синтезированные ацетиленовые аминоспирты, моно- и диамины являются эффективными лигандами при образовании координационных соединений с ионами меди (II) и железа (III).

Практические результаты исследования заключаются в следующем: соединение, полученное замещением двух гидроксильных групп на хлор 1-фенил-3-диэтаноламинопропин-1 полученное на основе реакции Манниха из фенилацетилена и диэтанолamina, проявляет высокую активность против онкологических заболеваний;

определены гербицидные свойства четвертичной дихлораммониевой соли 1-пиперидино-4-метилгексин-2-ола-4 в посевах кукурузы;

разработана методика получения ацетокси производных каталитическим электрофильным присоединением галогенов к ацетиленовым аминам в растворе уксусной кислоты;

установлено замещение конечного ацетиленового атома водорода на галоген у ацетиленовых аминов наряду с галогенированием тройной связи;

определены бактерицидные свойства у соединений, полученных введением галогенов в состав ацетиленовых аминов, на что получено авторское свидетельство;

разработаны способы получения пиридиновых оснований и производных пиррола на основе гетерогенно-каталитических реакций ацетиленовых спиртов с аммиаком в присутствии многокомпонентных оксидных катализаторов;

синтезированный диметилэтинилкарбинол применен в качестве ингибитора коррозии металлов;

синтезированные галогенпроизводные аминоспиртов и аминов этиленового ряда использованы в качестве бактерицидных препаратов.

Достоверность полученных результатов исследования. Результаты проведенных исследований математически моделированы пакетом STAT 7,0 программы Nuper Chem Activation, чистота синтезированных соединений определена на хроматографе Хром-4 и обоснована современными физико-химическими методами анализа, а структуры доказаны ИК-, ПМР-, ЯМР- и масс-спектроскопически на приборах Tesla BS 567A (100МГц), Specord IR-75 и Varian ЯМР 100, 200, 400 мгц, состав по элементу анализу, а электронное строение и квантово-химические величины исследованы по программе ACDFREE12.

Научная и практическая значимость полученных результатов:

Научная значимость полученных результатов объясняется научным истолкованием способов получения ацетиленовых спиртов, аминоспиртов и галогенпроизводных, пиридиновых оснований, подбором растворителей и активных катализаторов, давления, температуры и продолжительности процесса, действием строения начальных реагентов на выход продуктов реакции, фазовое расположение радикалов.

Практическая значимость научных исследований заключается в получении новых соединений, ряд которых проявляли стимулирующее или гербицидное действие на растения хлопчатник и кукуруза. Например, галогенониевая соль 4-пиперидинобутин-2-ола-1 повышает урожайность кукурузы на 3,4 и нута на 2,8 г/га и при этом экономическая эффективность составляет 3,0 и 3,5 миллиона сумов на гектар соответственно. Кроме этого предложено использовать синтезированные продукты в качестве ингибиторов коррозии стали в сероводородной среде.

Внедрение результатов исследования. На основе результатов, полученных по синтезу и изучению свойств ацетиленовых спиртов и их производных:

-получен патент (№ 1 AP05066, 21.07.2015 г.) Республики Узбекистан на способ синтеза ацетиленовых спиртов. В результате достигнуто значительное увеличение выхода ацетиленовых спиртов;

- получено авторское свидетельство на термостабилизации фторкаучуков (№1767849, 8.06.1992 й.) путем использования ацетиленовых аминов. В итоге достигнуто стабилизации фторкаучуков при высоких температурах;

- получен предварительный патент (№IHDP9500844.1/ГФ. МКИ 6C07D213/08, 07.09.1995 й.) Республики Узбекистан на способ синтеза пиридиновых оснований в присутствии монокомпонентных катализаторов. В итоге достигнуто значительное увеличение выхода пиридиновых оснований;

-полученные высокоэффективные ингибиторы прошли испытания в нейтральной среде предприятия закрытого акционерного общества «Электрохимзавод» и рекомендованы к производству (решение ФТК-03/1495 ЗАО “Электрохим завода” от 29 января 2019 года). В итоге удалось увеличить продолжительность работы металлических оборудования.

-синтезированные аминспирты и их четвертичные соли ингибиторы против биологической коррозии металлического оборудования нефте- и газо перерабатывающих предприятий прошли испытания в водород сульфидной среде лаборатории предприятия закрытого акционерного общества «Электрохимзавод» и рекомендованы к производству (решение ФТК-03/1495 ЗАО “Электрохим завода” от 29 января 2019 года). В результате достигнуты высокие (94%) противокоррозионные защиты оборудования.

Апробация результатов исследования. Результаты исследований доложены и обсуждены на 15 научно–практических конференциях, в том числе 5 международных и 10 республиканских.

Публикация результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 77 научных работ; из них 1 учебное пособие, 2 патента, 5 авторских свидетельств, 1 монография, 17 научных статей, в том числе 10 в республиканских и 7 зарубежных журналах, рекомендованных ВАК РУз к опубликованию основных результатов докторской диссертации (DSc).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации составляет 191 страницу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и целесообразность исследования, его цели и задачи, охарактеризованы объекты и предметы. Показано соответствие исследования основным направлениям развития науки и технологии, изложена научная новизна и практические результаты, оценена научная и практическая значимость, внедрение полученных результатов в практику, приведена информация об опубликованных работах и структуре диссертации.

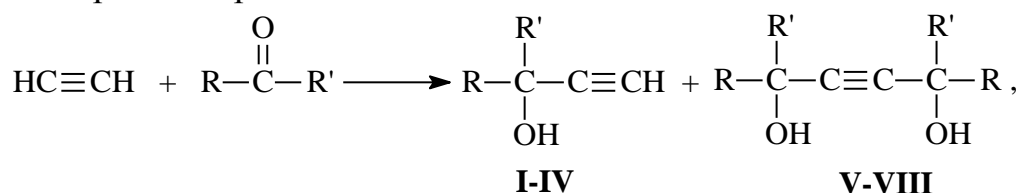
В первой главе «О некоторых особенностях синтеза и свойств ацетиленовых соединений» приведены литературные материалы: - охватывающие методы синтеза ацетиленовых спиртов на основе ацетилена и его производных; - изучены химические свойства ацетиленовых соединений, в частности, присоединением галогенов по кратной связи и некоторые гетерогенно-каталитические превращения.

Во второй главе «Синтез и исследование свойств ацетиленовых спиртов, аминоспиртов и аминов, а также продуктов, полученных на их основе» освещены результаты синтеза АС, аминоспиртов ААС, ацетиленовых моно- и диаминов. Известно, что ацетиленовый водород в синтезированных АС обладает достаточной кислотностью и поэтому может обмениваться на ионы металлов. При этом получающиеся промежуточные металлоорганические соединения далее легко реагируют с системой параформальдегид-вторичный амин по реакции Манниха.

Синтез ацетиленовых спиртов

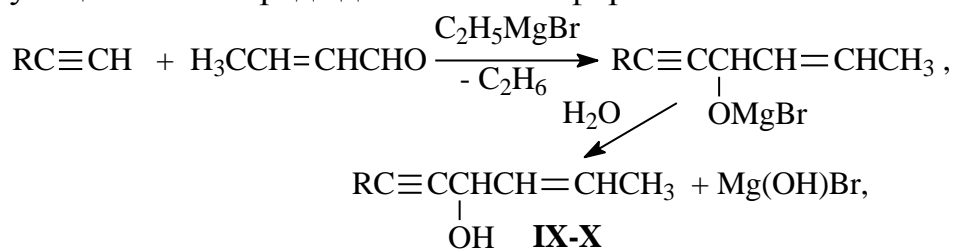
В результате взаимодействия карбонильных соединений с ацетиленом получены соответствующие АС и ацетиленовые диолы (АД). Первые представители ацетиленовых спиртов – пропин-2-ол-1 – пропаргиловый спирт (ПС) и бутин-2-диол-1,4 были синтезированы по реакции Реппе при 70-100⁰С взаимодействием ацетилена и формальдегида с выходами 38,4 и 32,8% соответственно с использованием нового катализатора, полученного на основе местного сырья и имеющего состав (масс.%): Al₂O₃ -10,34; Fe₂O₃ - 10,61; CaO-1,06; MgO-2,37; TiO -0,44; Mn₂O₃;SiO₂-46,65; 12,6-CuO.

Вторичные и третичных АС хорошие результаты дало взаимодействие ацетилена с ацетоном, метилэтилкетонем и изо-масляным альдегидом в присутствии порошкообразного КОН:



где, R=R'=-H (I,V); R=R'=-CH₃ (II,VI); R=-CH₃, R'=-C₂H₅ (III, VII);
R=-H, R'=-CH(CH₃)₂ (IV, VIII).

Для синтеза винилацетиленовых спиртов (ВАС) в качестве исходного компонента был использован кротоновый альдегид, который по реакции Гриньяра–Иоцича действием ацетилена или фенилацетилена был превращен в соответствующие ВАС в среде диэтилового эфира:



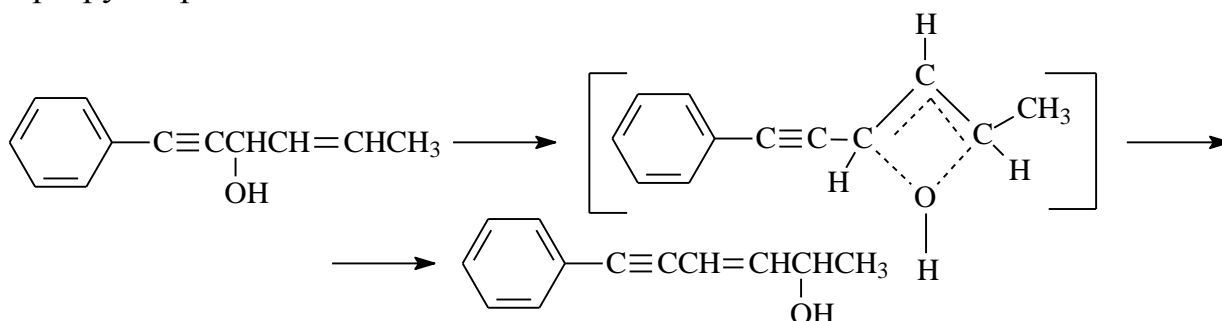
где, R=-H или -C₆H₅.

Выявлено, что полученный спирт XI при кипячении с метилатом калия в

растворе метанола перегруппировывается в XII:

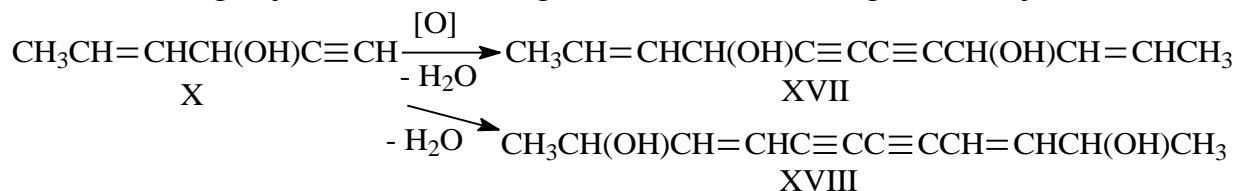


Образование данного продукта объясняется аллильной перегруппировкой согласно $\text{S}_{\text{N}}1$ замещения:



На основе фенилацетиленов в условиях реакции Зандмеера были получены фенилзамещённые АС.

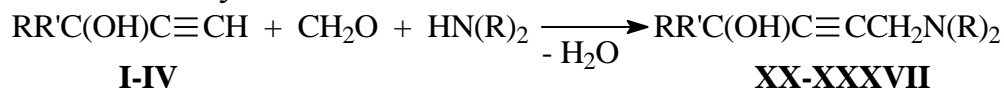
Гексен-4-ин-1-ол-3, полученный на основе отхода производства уксусного альдегида и кротонового альдегида, претерпевает окислительное сочетание в присутствии однохлористой меди и кислорода воздуха:



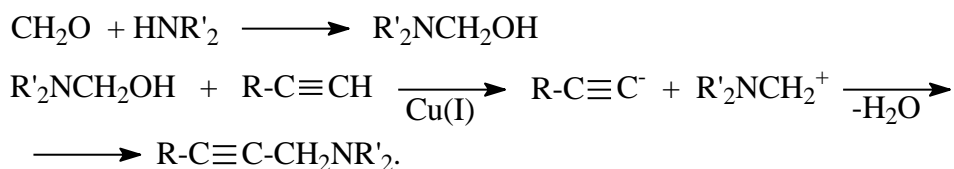
с образованием двух продуктов: додекадиен-2,10-диин-5,7-диола-4,9 с выходом 58% и додекадиен-3,9-диин-5,7-диола-2,11 с выходом 32%, которые резко отличаются по их температурам плавления, что наглядно демонстрирует уместность перегруппировки до момента окисления молекулы винилкарбинола.

Синтез ацетиленовых аминоспиртов

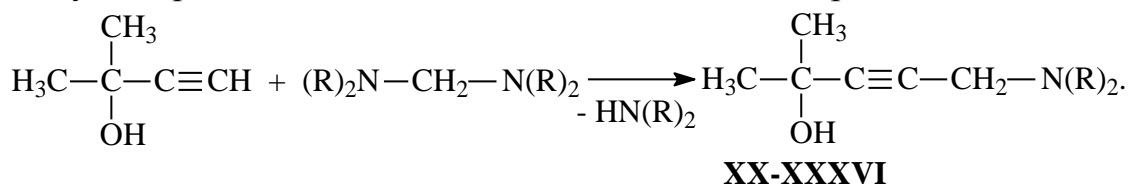
Конденсацию АС с эквимольными количествами параформа и вторичного амина проводили в среде *n*-диоксана в присутствии катализаторов Cu_2Cl_2 или $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. В результате данной реакции получены соответствующие ААС по схеме:



Синтезировано 14 ААС, из них 4 являются новыми, выходы которых находятся в пределах 48-67%. На примере синтеза 5-пиперидино-2-метилпентин-3-ола-2 (XXVI) в присутствии Cu_2Cl_2 исследована кинетика аминометилирования АС. Энергия активации (*E*) данной реакции составляет 3,25 кДж/моль, что указывает на высокую эффективность использованного катализатора. Предложено, что аминометилирование АС протекает по следующему механизму:



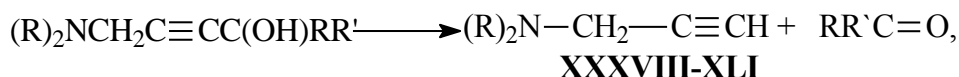
Конденсацию диметилэтинилкарбинола с N,N,N',N'-тетраметилметандиамином, N,N,N',N'-тетраэтилметандиамином, дипиперидин-1-илметаном, диморфолинометаном (полученных взаимодействием параформальдегида с соответствующими вторичными аминами в среде диоксана) проводили в среде толуола при 98-100⁰С в течении 8 часов. Реакция протекает по схеме:



Синтез ацетиленовых аминов (пропаргиламинов АА)

Для получения ацетиленовых аминов (АА) были использованы два метода:

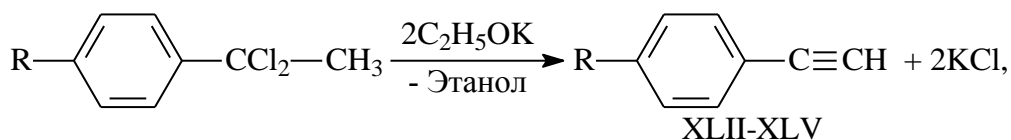
а) обратная реакция Фаворского, т.е. разложение синтезированных ААС по схеме:



где (R)₂ = -(CH₃)₂ (XXXVIII); -(C₂H₅)₂ (XXXIX)
-(CH₂)₅- (XL); -(CH₂)O(CH₂)₂- (XLI).

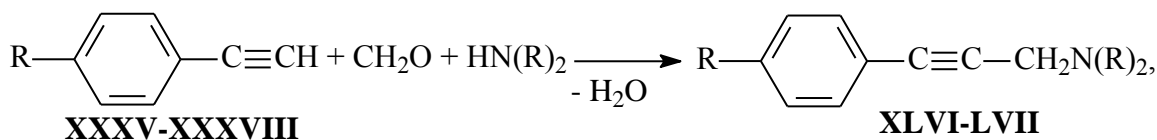
Реакция протекает в течение 1-4 часов при 120-130⁰С. Выходы АА достаточно высокие и доходят до 78%. Рассчитанные значения Е соответственно равны 1,06 и 6,49 кДж/моль, что указывает на протекание в обоих случаях процесса разложения через образование алкоколятов по механизму S_N1.

б) превращение ранее полученных замещенных фенилацетиленов согласно уравнения:



R = -CH₃ (XLII); -OCH₃ (XLIII); -Cl (XLIV); -N(CH₃)₂ (XLV).

Синтезированные соединения XLII-XLV по реакции Манниха в присутствии катализатора хлористой меди (I) действием пары параформ+вторичный амин превращены в соответствующие пропаргиламины по схеме:

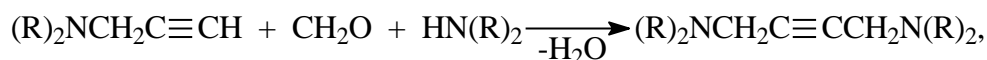


где, R = -H (XLVI-XLIX), -CH₃ (L-LII), OCH₃ (LIII-LV), -Cl (LVI), -N(CH₃)₂ (LVII);
-N(R)₂ = - диметиламино, - диэтиламино, пиперидино или -морфолиногруппы.

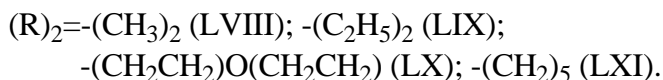
Рассчитанное значение Е, образования 1-пиперидино-3-фенилпропина-2, составляет 5,7 кДж/моль.

Синтез ацетиленовых диаминов

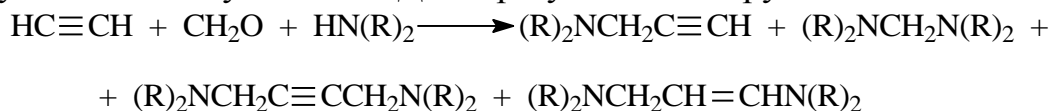
Ацетиленовые диамины (АДА) типа 1,4-бис-/ди(амино)/-бутины-2 в основном получены по реакции Манниха взаимодействием синтезированных АА с параформом и вторичными аминами в присутствии катализатора Cu_2Cl_2 :



LVIII-LXI



Причем во всех случаях реакция легко протекает в среде *n*-диоксана при 90-95°C и продолжительности 4-6 час., а выходы АДА при этом достигают 70-90 %. Изучалась также возможность синтеза таких диаминов по методу Реппе непосредственно из самого ацетилена по реакции Манниха в присутствии однохлористой меди в качестве катализатора при 80-100°C и продолжительности реакции до 4 часов. Однако, показано, что при этом наряду с соответствующими АДА образуются еще другие вещества:



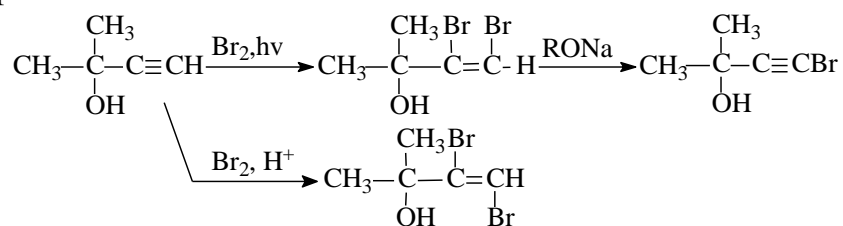
Рассчитано значение E (5,13 кДж/моль), что соответствует значениям реакций типичного нуклеофильного замещения.

Для всех синтезированных АС, ААС, АА и АДА определены элементный состав, показатели преломления, плотности, температуры кипения или плавления, а их структуры установлены по данным ИК-, ЯМР- и ПМР-спектров.

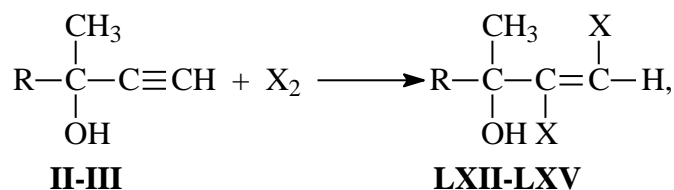
В третьей главе «Исследование свойств ацетиленовых соединений» изложены основные результаты исследования свойств синтезированных ацетиленовых соединений, т.е. электрофильное присоединение галогенов по $\text{C}\equiv\text{C}$ связи АС, ААС, пропаргиламинов и 1,4-диаминобутинов

Галогенирование ацетиленовых спиртов

а) Бромирование ДМЭК в уксусной или хлористоводородной кислотах протекает стереоспецифично и приводит преимущественно к образованию транс-дибромвинил диметилкарбинола, фотохимическое бромирование в основном приводит к цис-изомеру, а в кислой среде удается получить только транс-изомеры:

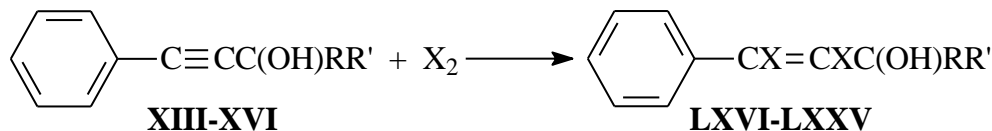


В связи с этим галогенирование ДМЭК и МЭК проводили в водном растворе соляной кислоты (0,01н):



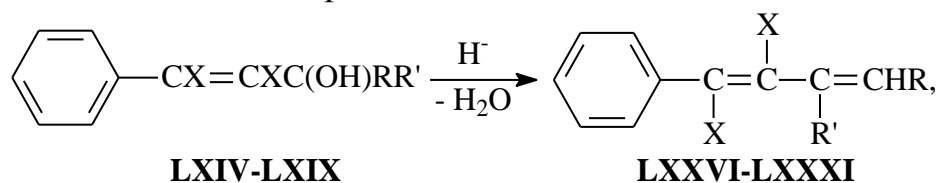
где, R=-CH₃, -C₂H₅; X=-Cl, -Br.

б) Проведено бромирование и хлорирование синтезированных арил АС в среде ССl₄ при 0-30⁰С и получены соответствующие цис- и транс-дигалогенгидрины с выходами 68-80%, их строения доказано на основе данных ЯМР и ИК-спектров:



Галогенпроизводные ароматических дивиниловых соединений

На основе ААС (XIII-XVI) обработкой слабым раствором серной кислоты (0,5%) были синтезированы соответствующие дигалогензамещенные дивиниловые производные:

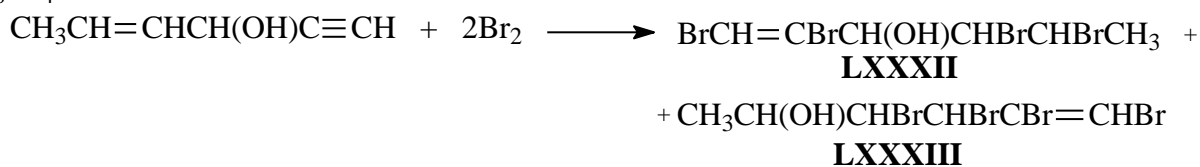


везде, R=-CH₃, R'=-H (LXXVI), -CH₃ (LXXVII), -C₃H₇ (LXXVIII), -C₅H₁₁ (LXXIX);
R=-CH₃, R'=-H (LXXX), -CH₃ (LXXXI); X=-Cl, -Br.

Установлено, что транс-1,2-дигалогенпроизводные подвергаются дегидратации, а их цис-производные не претерпевают изменения. Индивидуальность и строение полученных соединений установлены на основе данных ГЖХ и ИК-спектров.

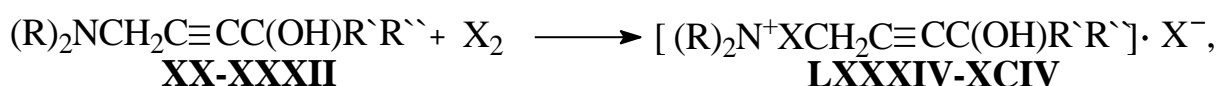
Галогенирование винилацетиленовых спиртов (ВАС)

Исследовано галогенирование синтезированного ВАС на основе кротонового альдегида и при этом образуются соответствующие тетрабромпроизводные виниловых карбинолов, которые в течении реакции претерпевают перегруппировку и образуют соответствующие изомеры С₆Н₈Вr₄О:



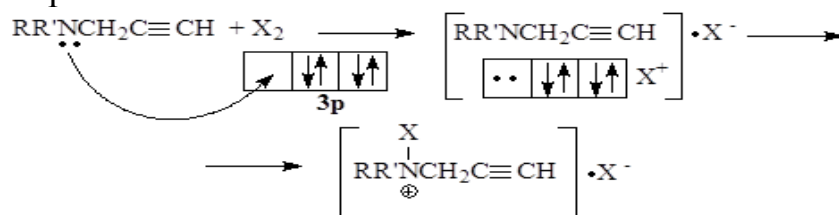
Галогенирование ацетиленовых аминосиртов

Проведено взаимодействия ААС (XX-XXXII) в среде растворителей таких как диэтиловый эфир, ацетон, ССl₄, бензол с галогенами (хлором и бромом) при 0-10⁰С и показано, что при этом образуются соответствующие галоидаммониевые соли согласно схемы:

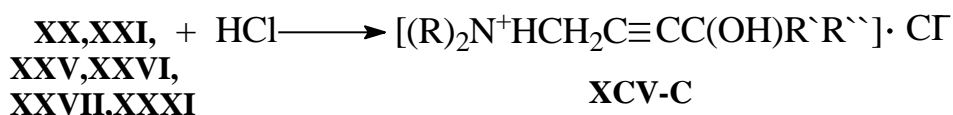


где, X= -Br, -Cl.

Присоединение галогенов по C≡C связи не происходит, а вследствие sp³ гибридизации атома азота несвязанного двух электронного облака происходит перекрывание с ориентацией в пространстве. Кроме того, в молекуле галогенов имеет место дополнительное π-связывание, возникающее за счет неподеленной электронной пары одного атома и свободной 3- и 4d-орбитали другого, в результате чего происходит перекрывание неподеленных электронных пар атома азота с галогеном:



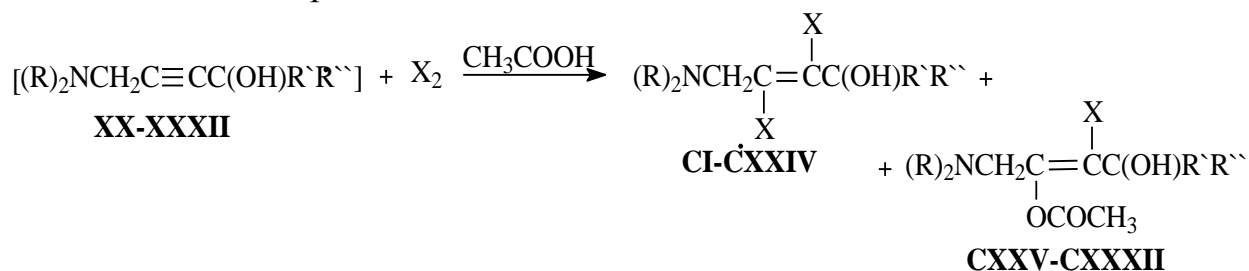
Взаимодействие ААС с эквимольным количеством газообразного HCl в растворе ацетона приводит к соответствующим гидрохлоридам.



Используя программу Hyper Chem выяснена электроотрицательность молекулы и показано, что азот, имеющий заряд -0,255, способствует присоединению галогенов по его неподеленным электронным парам.

Четвертичная дигалоидаммониевая соль одновременно выполняет роль катализатора, способствующего сольволизу галогена в тригалогенид ион – потенциальному электрофилу: ≡N⁺...Br⁻...Br⁺...Br⁻ обладающей большей устойчивостью, образующегося π-комплекса между C≡C связи с поляризованными ионами галогенов, кроме того выходы образующихся продуктов зависят как от типа функциональных групп, так и их расположения относительно кратной связи.

При галогенировании ААС в виде оснований в среде ледяной уксусной кислоты получены транс-дигалоидпроизводные, а также продукты смешанного (сопряженного) присоединения галогенов и ацетат аниона - галоидацетатные производные:



Последующей нейтрализацией раствора гидрокарбонатом натрия получены свободные основания **CI-CXXXIV** и ацетоксизамещенные производные

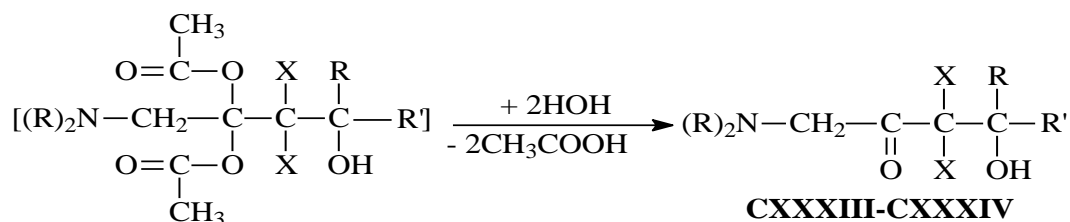
галогенгидринов **CXXXV-CXXXII**. Выходы галогенопроизводных соединений зависят от температуры и продолжительности реакции, причем при хлорировании аминоспиртов выходы целевых продуктов оказались значительно выше, чем в случае их бромирования и составляли 58-70%. В тех же условиях бромпроизводные аминоспиртов образовались с относительно низкими (48-56%) выходами и в то же время ацетоксизамещенные галоидгидрины **CXXXV-CXXXII** (Табл.1) образуются со стабильными (28-52%) выходами от теоретического. Продолжительность реакции составляло 2-3 часов. Установлено, что применение воды или метанола также приводит к смешанным продуктам, как и при использовании

Таблица 1

Ацетоксипроизводные галоидгидринов аминов

№	Название соединений	Брутто-формула	Выход, %	Т. кип. °С/ мм.рт.ст (или Т.пл.)	n_D^{20}	d_4^{20}
CXXXV	1-Диэтиламино-3-хлор-2-ацетокси-4-метилпентен-2-ол-4	$C_{12}H_{22}NO_3Cl$	52,0	105-106/12	1,5405	1,0150
CXXXVI	1-Диэтиламино-3-хлор-2-ацетокси-4-метилгексен-2-ол-4	$C_{13}H_{24}NO_3Cl$	55,6	109-110/12	1,5490	1,1210
CXXXVII	1-пиперидино-3-хлор-2-ацетокси-4-метилпентен-2-ола-4	$C_{13}H_{22}NO_3Cl$	54,5	115-116/12	1,5565	1,1395
CXXXVIII	1-пиперидино-3-хлор-2-ацетокси-4-метилгексин-2-ола-4	$C_{14}H_{24}NO_3Cl$	57,0	118-119/12	1,5600	1,1405
CXXXIX	1-Диэтиламино-3-бром-2-ацетокси-4-метилпентен-2-ол-4	$C_{12}H_{22}NO_3Br$	50,5	111-112/12	1,5800	1,1280
CXXX	1-Диэтиламино-3-бром-2-ацетокси-4-метилгексен-2-ол-4	$C_{13}H_{24}NO_3Br$	52,0	114-115/12	1,5905	1,1295
CXXXI	1-Пиперидино-3-бром-2-ацетокси-4-метилпентен-2-ол-4	$C_{13}H_{22}NO_3Br$	51,8	120-121/12	1,6105	1,1270
CXXXII	1-Пиперидино-3-бром-2-ацетокси-4-метилгексин-2-ол-4	$C_{14}H_{24}NO_3Br$	54,1	123-124/12	1,6220	1,1290

уксусной кислоты, что подтверждает образование галогенгидринов аминокетонов:




В целом взаимодействие исходных реагентов подчиняется кинетическому уравнению второго порядка. Необходимо подчеркнуть, что скорость галогенирования ААС и их ХГ существенно зависит от акцепторных свойств использованных растворителей. По-видимому, вначале реакции растворитель поляризует галоген, образуя с ним переходный комплекс, что создает благоприятные условия для электрофильной атаки по $\text{C}\equiv\text{C}$ связи катионом галогена (X^+).

Реакцией ААС с галогенами в растворе уксусной кислоты и присутствии катализатора хлористой меди (1) были выделены соответствующие ацетоксипроизводные моногалогенпроизводных аминоспиртов с выходами 18-30%. При этом с увеличением мольного соотношения галоген: ААС=2:1 в реакционной среде становится преобладающим образование дигалоид-производных амино- и кетоспиртов и их выход при 40°C в промежутке времени 1,5 часа составляет около 68-70%. Таким образом было получено два галогенпроизводных аминокетокарбинолов (табл. 2).

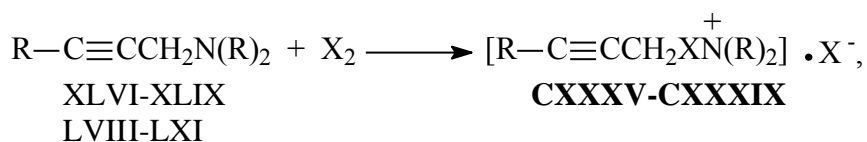
Таблица 2

Аминокетокарбинолы

№	Структурная формула соединений	Название и брутто-формула	Выход, %	Т. кип. или Т. пл./ $^\circ\text{C}$ мм.рт.ст.
СХХХІІІ	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1-(диметиламино)-3,3-дихлор-4-гидроксибутан	38,5	123-124
СХХХІV	 $\text{NCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CCBr}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1-(пиперидино)-3,3-дибром-4-гидроксибутан	42	132-133

Реакции пропаргиламинов с галогенами

Исследован синтез дигалоидаммониевых солей пропаргил аминов, образующихся при их взаимодействии с эквимолекулярным количеством галогенов при 10°C . В последствии по данным масс- и ИК-спектров было выяснено, что эти соединения представляют собой четвертичные аммониевые соли, образующиеся за счет координации (кватернизации) галогенов с неподеленной парой атома азота:



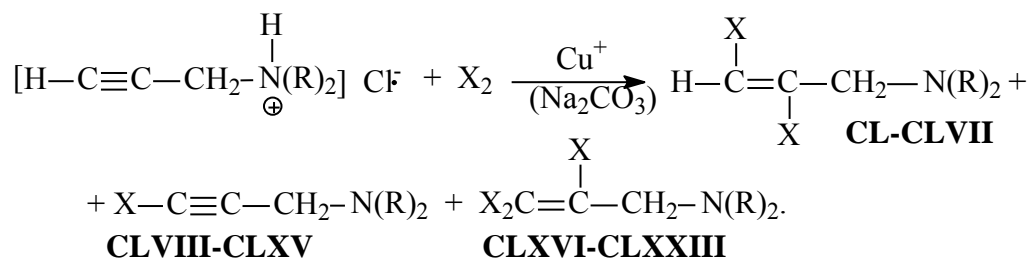
где R=-H; -N(R)₂= - диметиламино, - диэтиламино, - пиперидино или морфолиногруппы; X= -Br или - Cl.

Для выяснения различий в структуре исходных ацетиленовых аминов и их аммониевых солей был проведен анализ их ИК-спектров и элементного состава. В качестве примера на рис.1 и 2 приведены ИК-спектры 3-диэтиламинопропина-1 и его диброаммониевой соли.

В ИК-спектрах всех синтезированных дихлор- и диброаммониевых четвертичных солей интенсивность полосы валентных колебаний, свойственной С≡С при 2200 см⁻¹, усиливается, что указывает на отсутствие внутримолекулярных связей. Наряду с этим перекрывающиеся полосы валентных колебаний конечной ≡С-Н связи при 3200 см⁻¹ также явно разрыхлены.

Широкие плечи валентных колебаний при 3000-2200 см⁻¹ иллюстрируют наличие четвертичного азота. Для карбинолов также наблюдается аналогичная картина, но с проявлением ярких валентных колебаний при 3600-3200 см⁻¹ в виде узкого пучка (Рис.1а, б).

Проведено хлорирование и бромирование соединений XXXI-XXXIV, XLVII-L, LI-LIII, LIV-LVI, LVII-LVIII в виде их гидрохлоридов, в присутствии катализатора хлористой меди (I) при 25-35⁰С. Реакция протекает без осложнений и в короткий промежуток времени (25-30 мин.) приводя к дигалогенпроизводным аллиламинов с геминальным расположением галогенов в отношении конечного атома водорода (CL-CLVII с выходами 60-66%). Наряду с основными продуктами побочно образуются галогензамещенные ацетиленовые амины (CLVIII-CLXV) -С≡С-Х и (CLXVI-CLXXIII) -СХ=СХ₂ за счет обмена атома водорода на галоген. После нейтрализации раствора водным карбонатом натрия (0,01%) выделены свободные основания:



-N(R)₂=-диметиламино, -диэтиламино, -пиперидино- или - морфолиногруппы; X=-Cl, -Br.

Было выяснено, что без катализатора данная реакция протекает за сутки и выходы продуктов реакции сравнительно низкие.

С целью дальнейшего изучения влияния заместителей на реакции электрофильного присоединения галогенов к незамещенному, метил-,

метокси-, хлор- и диметиламин замещенным арилацетиленовым пропаргил-аминам были проведены реакции хлора и брома с их гидрохлоридами в среде

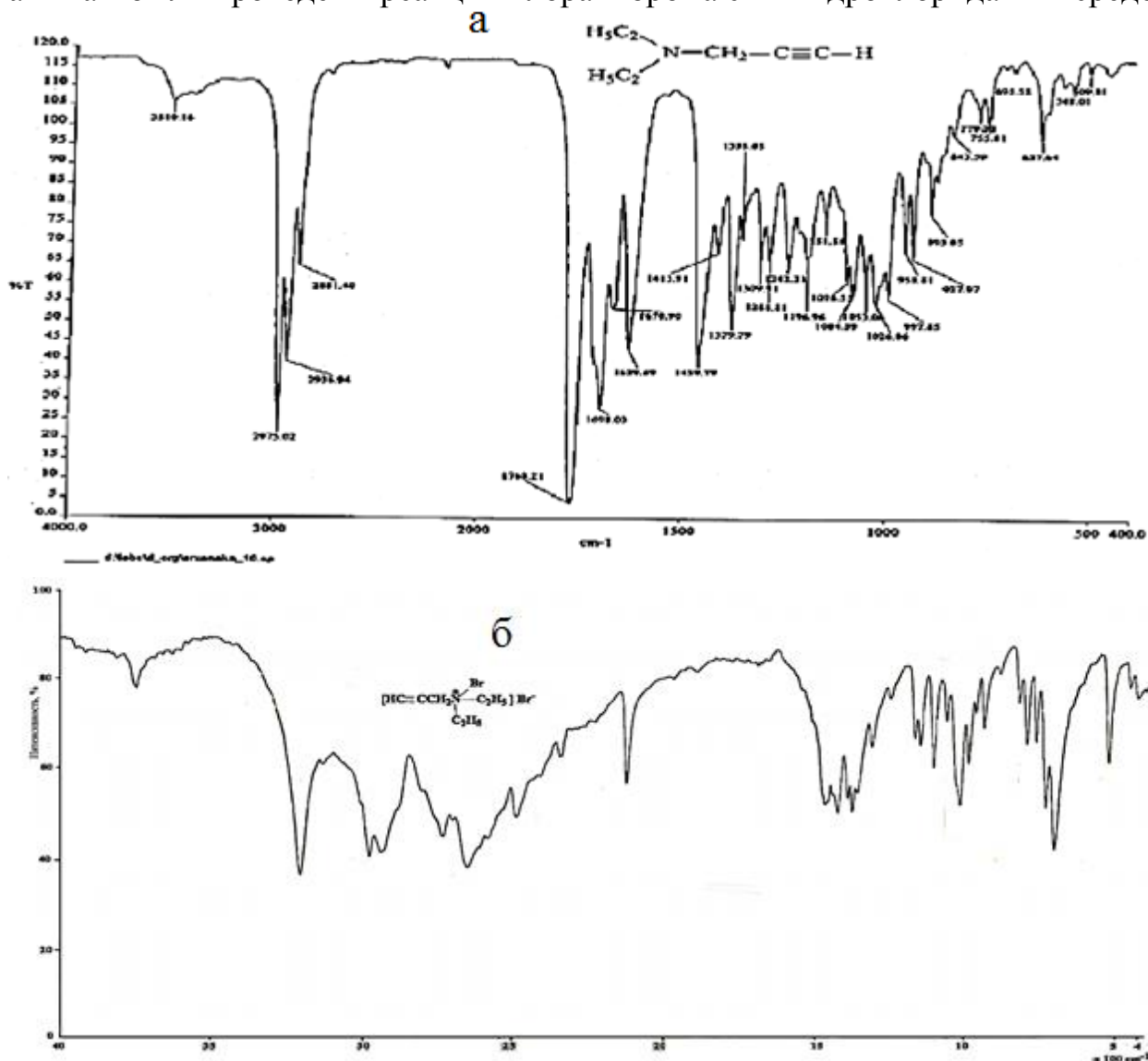
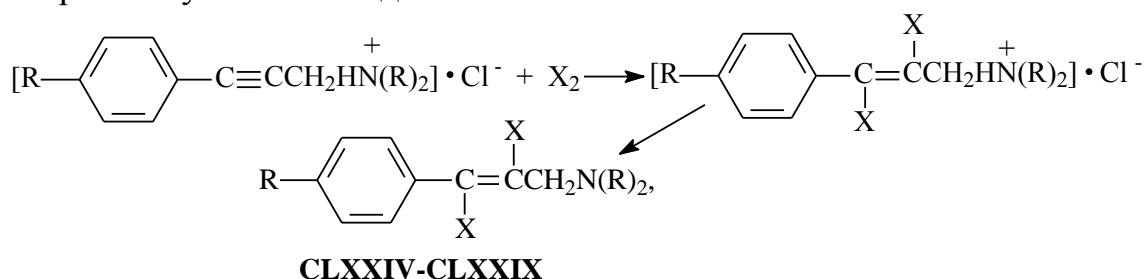


Рис.1. ИК-спектры 1-Диэтиламинопропина-2 (а) и его диброаммониевой соли (б).

хлороформа и после нейтрализации раствора 2%- ным раствором карбоната натрия получены свободные основания по схеме:

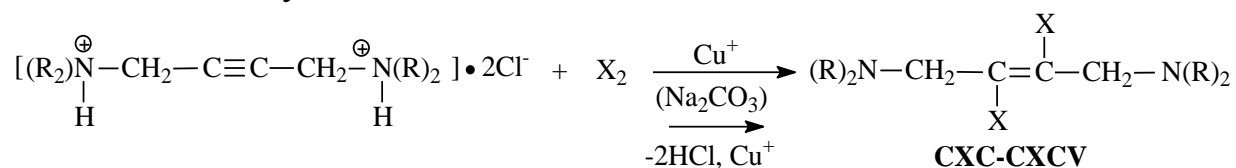


где R= - H, - CH₃, - H₃C-O-, - Cl, -(CH₃)₂N-; -N(R)₂ = - диметиламино, - диэтиламино, - морфолино или - пиперидиногруппы; X= - Cl, - Br.

Реакции галогенов с 1,4-бутин-2-илдиаминами

Исследовано хлорирование и бромирование ацетиленовых диаминов (IX-XII) в виде их гидрохлоридов в среде хлороформа и присутствии

катализатора Cu_2Cl_2 при 25-30⁰С. При этом основными продуктами оказались дигалогенпроизводные диаминов (ССХХІІІ-ССХХХ) с (Е)-*транс*-строением галогенов в молекуле:

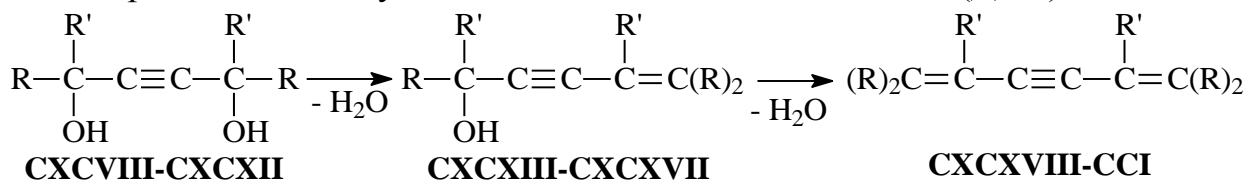


- $\text{N}(\text{R})_2$ = - диметиламино, - диэтиламино, - пиперидино или морфолино группы;
 - X = - хлор или бром.

В четвертой главе «Различные синтезы на основе ацетиленовых соединений и их свойства» приведены дегидратация ацетиленовых гликолей, синтез аминодиенов, замещение гидроксильных групп ацетиленовых аминоспиртов, их гидрирование и исследование эксплуатационных свойств ацетиленовых соединений и продуктов на их основе.

Дегидратация ацетиленовых диолов

Предложен новый модифицированный метод дегидратации ацетиленовых дивторично- и дитретичных γ -гликолей в присутствии катализатора сухого ZnCl_2 , преимуществом которого является то, что при соблюдении условий реакции с использованием каталитического количества ZnCl_2 (гликоль: $\text{ZnCl}_2=200$ г:1г) удается получить продукты в необходимых количествах (с выходами 80-95%). Дегидратацией γ -ацетиленовых гликолей (АГ) удалось синтезировать индивидуальные ВАС и дивинил ацетилены (ДВА) по схеме:



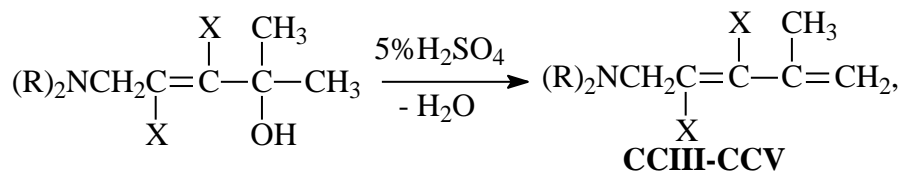
В ИК-спектрах соединений имеются асимметричные и симметричные валентные колебания метильных и метиленовых групп, проявляющиеся в области 300-2800 cm^{-1} , в области 1700-1690 cm^{-1} полосы обусловленные валентными колебаниями замещенного углерода при $\text{C}\equiv\text{C}$ связи (частоты 3106(γ_{CH})-, 1942- и 1845 (обертоны)-, 1600($\gamma_{\text{C}=\text{C}}$)-, 970- и 945-920 cm^{-1} (γ_{CH})). Широкая полоса деформационных колебаний в области 3600-3200 cm^{-1} характерные для -ОН группы.

Спектры ПМР содержат сигналы протонов -ОН (1H 4,7 м.д.), =CH- (1H, 2,4 м.д.). Протоны у углерода проявляются в виде мультиплета с резким разрыхлением, что указывает на замещенность углерода при двойной связи, следовательно, должен присутствовать фрагмент -CH=CH-. Расщепленный дублет при 1,3 м.д. характеризует метильную и метиновую группы совместно при двойной связи. Широкие плечи метильных и метиленовых фрагментов находятся соответственно при 0,9-1,0-, 1,5-1,6-, и 1,6-2,0 м.д.

Аминодиены – синтез многофункциональных мономеров

Исследована дегидратация полученных ранее галогенопроизводных этиленовых аминоспиртов и при этом удалось получить диеновые галоид

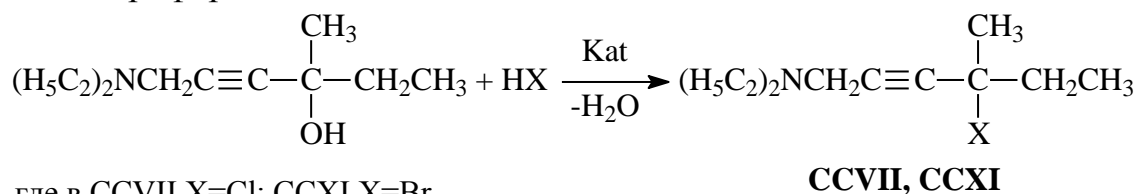
замещенные аminosоединения (ССIII-ССV) по схеме:



где, $(\text{R})_2\text{N}$ = -диметиламино, -диэтиламино, -пиперидино или -морфолиногруппы;
 X = -Cl, -Br.

*Замещение гидроксильной группы ацетиленовых
 аминоспиртов на галогены*

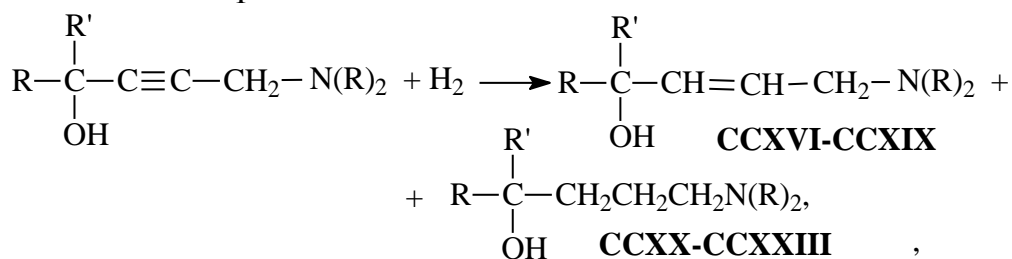
Проведена реакция замещения гидроксильной группы в ААС 5-диэтиламино-2-метилпентин-3-ола-2 на галоген действием газообразного хлористого водорода или концентрированной бромистоводородной кислоты в присутствии CaCl_2 , NH_4Cl при комнатной температуре ($15-20^\circ\text{C}$) в среде сухого хлороформа:



где в ССVII $\text{X}=\text{Cl}$; ССXI $\text{X}=\text{Br}$.

Гидрирование ацетиленовых аминоспиртов

Проведено каталитическое гидрирование ацетиленовых аминоспиртов в водных растворах уксусной кислоты и щелочном растворе этанола в присутствии катализатора скелетного никеля Ренея и показано, что в зависимости от условий проведения реакции образуются этиленовые и насыщенные аминоспирты:



где, $\text{R}=-\text{CH}_3$; $\text{R}'=-\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$; $-\text{N}(\text{R})_2$ = -диметиламино, диэтиламино, пиперидино или морфолино группы.

Комплексные соединения аминоацетиленов с биометаллами

Исследованы процессы комплексообразования синтезированных некоторых ацетиленовых аминов с ионами Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} . В качестве лигандов использованы ацетиленовые моно- диамины, аминоспирты и их эфиры. При этом строение образующихся координационных соединений с моно- и бидендатной структурой определено методами дерифатографии, химического анализа, оптического поглощения и ИК-спектроскопии.

*Эксплуатационные свойства ацетиленовых соединений
 и продуктов на их основе*

Изучена гербицидная активность ряда ацетиленовых аминоспиртов **XX-XXXII**, пергалогенидов (**LXXXIV-XCIV**) и гидрохлоридов (**XCV-XCVIII**)

ацетиленовых аминоспиртов и избирательность их действия по отношению к таким важным культурам как хлопчатник и кукуруза. Изучено также стимулирующее и ингибирующее действие на растения замещенных аминокентиолов и аминокексиолов, синтезированных на их основе различных хлорониевых, бромониевых солей, а также гидрохлоридов. Также исследовано влияние 12 выявленных наиболее активных веществ на всхожесть семян и рост различных видов культурных растений: пшеницы сорта Альбидум-43 (*Triticum durum*), сорго Оранжевый-160 (*Sorghumdurra*) и нут-173 (*Cicer drictinum*). Определено, что все синтезированные препараты являются малотоксичными и их ЛД₅₀ не превышают 1000 мг/кг. Среди испытанных соединений выявлен новый препарат - 1-пиперидил-2,3-дихлорбутен-2-ол-4, который эффективно стимулирует прорастание семян пшеницы и нута. Наиболее высокой избирательной гербицидной активностью против сорного растения - щирицы колосистой обладает 1-пиперидил-2,3-дихлор-4-метил-2-гексен-4-ол. Препараты 1-фенил-3-морфолилпропин-1; 1-фенил-1,2-дихлор-3-пиперидилпропен-1, 1-фенил-1,2-дихлор-3-морфолил пропен-1, 1-фенил-1,2-дибром-3-пиперидилпропен-1, 1-фенил-1,2-дибром-3-морфолилпропен-1 и ХГ 1-фенил-3-пиперидилпропина-1 обладают высокой бактерицидной активностью против 6 суточных культур.

Ингибиторы коррозии металлов

Коррозионные испытания АС проведены гравиметрическим методом в 20%-ном растворе HCl при 60°C и 20%-ном растворе H₂SO₄ при 80°C. Продолжительность испытаний составляла 0,24ч, образцы стали (Ст. 3) имели рабочую поверхность $7,2 \cdot 10^{-4}$ м², для ингибирования применяли подготовленные растворы чистого ДМЭК и с добавками уротропина. При уменьшении концентрации предполагаемого ингибитора без добавки уротропина до 0,1 г/л скорость коррозии снижается до 2,138 г/(м² ч), а при концентрации 0,5 г/л степень защиты выше и ингибирующий эффект больше, чем у известного промышленного ингибитора И-1-А.

В пятой главе «Гетерогенно-каталитический синтез пиридиновых оснований (ПО) на основе ацетиленовых спиртов, диолов и аммиака» изучены гетерогенно-каталитические реакции АС и диолов с аммиаком. Впервые выяснены возможности получения алкилпиридинов и производных пиррола конденсацией вторичного и третичных α-АС, дивторичного и дитретичных АГ с аммиаком, а также в присутствии ацетилена или карбонильных соединений. Установлена степень влияния различных факторов (состав катализатора, скорость подачи исходных реагентов и их мольное соотношение, температура, продолжительность реакции) на выход алкилпиридинов. На основании полученных экспериментальных данных, а также с выделением некоторых промежуточных продуктов предположены наиболее вероятные и научно обоснованные механизмы образования азотсодержащих органических соединений. Разработаны способы разделения сложных смесей целевых продуктов.

Среди 15 разработанных многокомпонентных каталитических систем подобраны 3 наиболее специфичных катализатора серии ЦХА-цинк; хром алюминиевые для проведения изученных реакций.

Показана возможность образования при этом наряду с ПО - ацетонитрила и производных пиррола (ССХХVII-ССLII). Среди полученных азотсодержащих органических соединений 2 являются новыми и в литературе не описаны.

Схема синтеза ПО и производных пиррола представлены на рис.2.

Некоторые из синтезированных ПО оказались высокоэффективными ингибиторами сероводородной коррозии стали марки 20 (ГОСТ 1050-88).

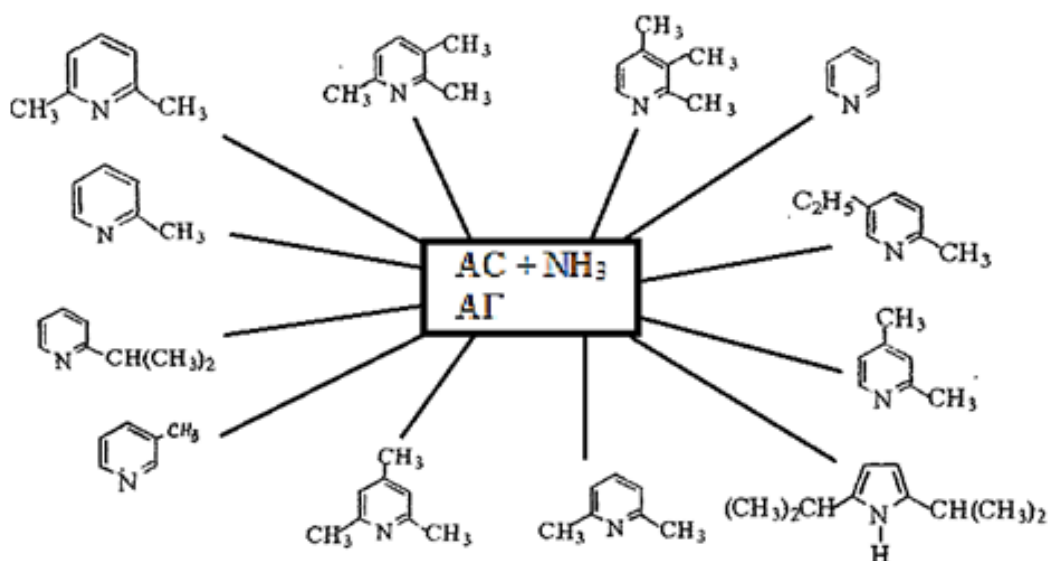


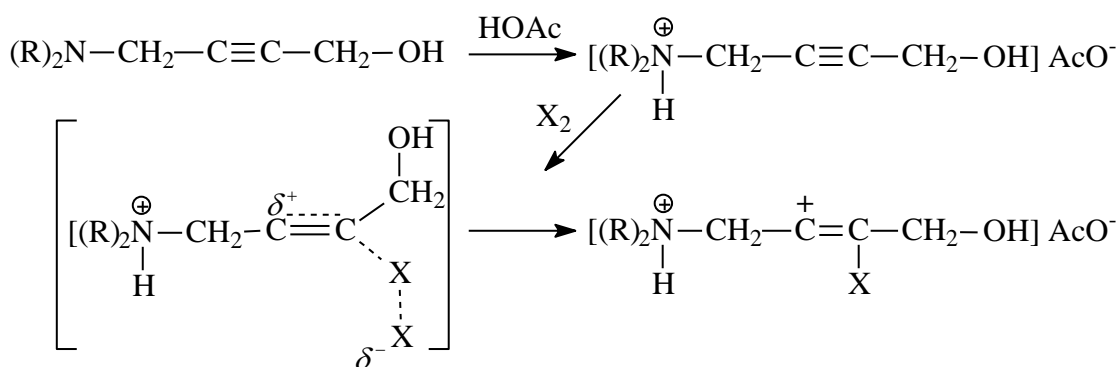
Рис.2. Общая схема синтеза пиридиновых оснований и производных пиррола на основе АС, АГ и аммиака

Кинетика и механизм образования галогенпроизводных аминов

Освещены кинетические аспекты галогенирования ацетиленовых аминов. Скорость присоединения молекулярных галогенов к изученным ААС описывается следующим общим уравнением с учетом лимитирующей стадии образования карбокатиона.

$$-d(X_2)/dt = [AAC](k_2[X_2] + k_3[X_2]^2 + k_{Br^-}[X_2][Br^-]) \quad (1)$$

Для ААС $\Delta S = -30$, аналогичное значение $\Delta S = -28$ было получено для замещенных ААС; было вычислено значения $\Delta S = -40$ для АрАС. Соответствующее уменьшение ΔS и соответственно ΔH , наблюдаемое для процесса галогенирования АрАА описываемого k_3 по сравнению с таковым, описываемым k_2 ($\Delta H^\ddagger = 7,0$ ккал/моль и $\Delta S^\ddagger = -38$ по сравнению с 12,3 ккал/моль и -19 э.е. для k_2 процесса). Эти изменения можно объяснить с точки зрения обычного механизма, постулированного для процесса третьего порядка и гетеролизом галогенов по связи ААС, протекающего согласно схемы:



Как указывают средние отклонения (\pm) полученные значения констант скорости менее надежны, чем полученные графическим методом. Однако, точность достаточна, чтобы принять уравнение за выражение общей скорости бромирования ацетиленов в уксусной кислоте.

В шестой главе диссертации «Исходные вещества, методики синтеза и анализа соединений на основе ацетиленовых окси- и аминопроизводных» приведен перечень использованных исходных продуктов, выделение АС, АА, АД и продуктов на их основе, методические указания получения использованных катализаторов.

В дальнейшем приводятся основные выводы по полученным результатам, список использованных 256 наименований литературных источников, список публикаций диссертанта, а также таблицы 1, характеризующие синтезированные вещества и спектроскопические данные подтверждающие строение полученных соединений представлены в виде приложения.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы реакции электрофильного присоединения галогенов по $C\equiv C$ связи полученных ацетиленовых аминспиртов, моно- и диаминов в кислой среде и при этом образуются ряд транс-дигалогенпроизводные аминов. Установлено, что при галогенировании моноаминов наряду с присоединением по тройной связи одновременно происходит замещение конечного атома водорода на галоген.

2. Проведением галогенирование ААС в среде уксусной кислоте и показано, что оно протекает путем сопряженного присоединения растворителя и галогена с образованием ацетоксипроизводных аминспиртов. Выявлено, что с изменением структуры в углеводородной части в основном гидроксильной группы на ароматические остатки скорость реакции изменяется в пользу скорости галогенирования, что демонстрирует влияние заместителей на реакции галогенирования.

3. Систематически исследованы кинетические закономерности и механизмы каталитической конденсации вторичных и третичных АС и гликолей с аммиаком. Найдены оптимальные условия и разработаны эффективные технологии синтеза пиридиновых оснований на новых каталитических системах. Показано, что при конденсации АС с аммиаком наибольшей активностью, селективностью и стабильностью обладают

катализаторы ЦХА-1, ЦХА-2 и ЦХА-3.

4. Выявлено, что ацетиленовке спирты в присутствии катализаторов дегидратируются до винилацетиленовых углеводов, а последние промежуточные продукты определяют лимитирующую стадию образования пиридиновых оснований.

5. Осуществлен анализ каталитических реакции конденсации АС и гликолей с аммиаком. Установлены вероятные механизмы их протекания и построены адекватные кинетические модели. Предложены кинетические уравнения, описывающие обобщенный механизм конденсации АС с аммиаком с учетом структуры промежуточных соединений.

6. Показано, что аминспирты, их эфиры и диамины являются эффективными лигандами при синтезе координационных соединений с ионами меди(II) и железа(III). Изучены состав и структура полученных комплексов, установлен ряд закономерностей их образования.

7. Показано, что синтезированные ацетиленовые аминспирты, моно- и диамины, а также галогенсодержащие продукты на их основе являются малотоксичными веществами (LD_{50} превышает 1000 мг/кг). Хлорсодержащие аминспирты предложены как эффективные стимуляторы роста культурных растений, а также избирательными гербицидами против сорных растений в посевах хлопчатника и кукурузы.

89. Исследована антимикробная активность полученных галогенсодержащих аминов, производных пиридина и показано, что они сильно подавляют или убивают некоторые широко распространенные патогенные микроорганизмы. Препараты, полученные на основе ацетиленовых спиртов, рекомендованы в АО СП «Электрохим завод» в качестве ингибиторов коррозии металлических поверхностей.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC
DEGREES DSc03/30/2.2019. K.01.03 AT THE
NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

TURGUNOV ERKHAN

**CATALYTIC SYNTHESIS, PROPERTIES OF NEW
POLYFUNCTIONAL COMPOUNDS BASED ON
ACETYLENE HYDROXYL AND AMINO DERIVATIVES**

02.00.03 – Organic chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF SCIENCE (DSc)
IN CHEMICAL SCIENCES**

Tashkent- 2020

The title dissertation (DSc) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2017.1.DSc/K6.

The dissertation has been carried out at the National University of Uzbekistan

The abstract of the dissertation is posted in three languages (Uzbek, Russian and English (resume)) on the scientific council website ik-kimyo.nuu.uz and Information-educational portal "ZIYONET" www.ziyonet.uz

Scientific supervisor

Nurmanov Suvanqul Erxanovich,
Doctor of technical sciences, professor

Official opponents:

Doctor of chemical sciences, professor

Doctor of chemical sciences, professor

Doctor of chemical sciences, professor

Leading organization

Defense of the dissertation will be held on "____" _____ 2020 г. в _____ o'clock at the meeting of the Scientific Council DSc.27.06.2017. K.01.03 at the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek (Address: 100174, Tashkent, Universitetskaya St.4, Chemical faculty, Tel: (99871)246-07-88, (99871)277-12-24; fax.: (99871)246-53-21. E-mail: chem.0102@mail.ru)

The dissertation has been registered at the Information Resource Center of the National University of Uzbekistan under №___ from which it can be found in the IRC (100174, Tashkent, Administrative Building of the National University of Uzbekistan, Phone:(998971)246-67-71.

The abstract of the dissertation has been distributed on "____" _____ 2020.
Protocol of the register № _____ on "_____" _____ 2020.

Kh. Sharipov

Chairman of the Scientific Council for the
Award of Scientific Degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

D.Gafurova

Academic Secretary of the Scientific Council
for the Award of Scientific Degrees,
Doctor of Chemical Sciences

A. Abdushukurov

Chairman of the Scientific Seminar at the
Scientific Council for the Award
of Scientific Degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

INTRODUCTION (abstract of DSc thesis)

The aim of research work is systematical investigation: processes of halogenation of alcohols, amines containing in their composition triple bond $-C\equiv C-$ oxidational combination of acetylenic alcohols and acetylene-allenic rearrangement acetylenic and vinyl acetylenic alcohols; heterogeneous catalytically reactions acetylenic alcohols in the presence of multy-component catalysts on the base of oxide of different metals; explanation of structure and composition of synthesized compounds; influence of different factors on investigated reactions: temperature, duration, nature and quantity of catalysts and ratio of initial components; structure of obtained compounds by different spectroscopically methods, propose of the mechanisms of forming of new compounds and determination of different possible fields of their application.

The objects of the research work are acetylene, phenyl acetylene (PhA); primary secondary and tertiary acetylenic alcohols (AA); acetylenic amino alcohols (AAA); acetylenic mono- and diamines; acetylenic diols (AD); halogen hydrines, pharmlaldehyde, acetone, methylethylketone, aromatic aldehydes, aniline, dimethylamine, diethyl amine, piperidine, morpholine. Methods of synthesized different new acetylenic compounds and their derivatives: Favorsky, Reppe, Grignard-Iocich, Sandmeyer; electrophilic addition and nucleophilic substitution of triple bond $-C\equiv C-$.

The scientific novelty of the research work: on the base of reaction of acetylene and phenylacetylene (PA) with carbonylic compounds by reactions Favorsky, Reppe and Sandmeyer primary, secondary and tertiary acetylenic alcohols (AA) and corresponding diols have been obtained. For synthesis of propargylic alcohol new catalyst of the composition (mas. %): Al_2O_3 -10,34; Fe_2O_3 -10,61; CaO -1,06; MgO -2,37; TiO_2 -0,44; Mn_2O_3 ; SiO_2 -46,65 and 12,6-CuO was proposed.

By reaction aminomethylation of acetylene and AA with secondary amines and paraphormaldehyde and also by dezamination –tetramethylmethane diamines in pressure of AA and catalyst Cu_2Cl_2 corresponding acetylenic aminoalcohols (AAA) have been synthesized by high yields.

On the base of reaction chlorination of aromatically ketones will using PCl_5 dihalogen derivatives of aromatically compounds were synthesized which at treatment by C_2H_5OH have formed corresponding aromatically acetylenic compounds wish $-CH_3$; $-OCH_3$; $-Cl$ and $-N(CH_3)_2$ substitutions in proposition of benzene ring. Obtained compounds by reaction Mannich were transferred in acetylenic amines on the base of which trans-dihalogen derivatives have been obtained.

At the first time catalytically halogenation of some acetylenic amino compounds in solution of CH_3COOH was investigated. Acetylen-allenic regrouping and oxidational combination of obtained vinyl acetylenic carbinols have been determined.

It was shown that dihalogen derivatives of synthesized ethylene alcohols can be dehydrated with formation of divinyl derivatives dihalogen containing compounds. It was determined that in all cases in reaction of halogenation of AA, AAA perhalogenides were formed owing to lone pairs of nitrogen atom in amino compounds and at this bond $-\text{C}\equiv\text{C}-$ was remained primary state and also it was shown.

That introduction of halogen atom its π -complexes with triple bond has been formed. Obtained compounds were extra gated in pure state what has allowed to predict mechanism of electrophilic addition of halogens by triple bond.

Systematically heterogenous-catalytical reaction of AA and acetylenic diols with NH_3 in the presence of multicomponent oxide catalysts have been investigated and also has been determined that pyridine bases and derivatives of pyrrole were the base products. By extraction of intermediate products ways of products formation in investigated reaction were determined.

On the base of obtained experimental data for the first time possible mechanisms of investigated reaction were proposed. It was determined that some synthesized AAA, mono- and diamines are effective ligands at formation complexes compounds with ions of Cu(II) and Fe(III) .

Implementation of the research results. On the base of results obtained by synthesis and investigation of properties of AA and their derivatives:

- obtained heel-effective inhibitors have been tested on the enterprise of closed joint stock society of laboratory SP-AO "Electrokimyo" (reference FTK-03/1495 p.355 "Electrokimyo" dated December 30, 2018). Results of this investigation were promoted to provide of industry by new inhibitors of metals corrosion;

- obtained nitrogen- and halogen containing stimulations of grave of plants were tested in laboratory OJK "Fergana nitrogen" (decision N 23/11-463 and protocols of testings' N248 and 249 dated December 21, 2018). It was shown that during realization of proposed in dissertation recommendations a nobler of economical and social indices has been reached;

- with aim of organization of production of nitrogen- and halogen-containing compounds the test batches of them were prepared and also corresponding technical condition have been elaborated.

The structure and volume of the thesis. Dissertation consists from introduction, four chapters, conclusions, list of the used literature and the application. The volume of the dissertation is 193 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; I part)

1. Тургунов Э. Ацетиленовые спирты. Часть 1. Монография. /LAP LAMBERT Academic Publishing is a trademark of International Book Market Service Ltd., member of Omni Scriptum Group. 17 Meldrum Street, Beau Bassin 2018. 71504, Mauntius. ISBN: 978-613-9-86984-8.-251с.
2. Тургунов Э., Кабулов Б.Ж. Кимёда анализнинг хроматографик усуллари (дарслик). -2017. – «Университет» -156 с.
3. Тургунов Э., Содиков М.К., Сирлибоев Т.С., Иргашева Г. Синтез ацетиленовых аминоспиртов. //Ўзб. хим. ж -1999.-№2.-С.30-33. (02.00.00; №6)
4. Тургунов Э., Содиков М.К., Файзуллаева М.Ф., Сирлибаев Т.С., Рахматова С.Р. Новый способ синтеза ениновых соединений. Химия природных соединений (специальный выпуск)-1997.-С.65-67. (02.00.00; №1)
5. Тургунов Э. Садыков М.К., Сирлибоев Т.,Иргашева Г. Замещение гидроксильной группы аминоспиртов на галогены. //Хим. прир. соед. (специальный выпуск) –1998.С.142-144. (02.00.00; №1)
6. Тургунов Э., Содиков М.К., Рашидова С.Ш. Гидрирование ацетиленовых аминоспиртов. //Хим. прир. соед. (спец.выпуск) –1998.С.97-99. (02.00.00; №1).
7. Тургунов Э., Садииков М.К., Сирлибоев Т., Нуриахмедова Т. Синтез галогенсодержащих соединений на основе пропаргиламинов. //Ж. Орг. хим.-1999.-Т.35.-В.8.-С.1161-1164. (02.00.00; F0,635)
8. Тургунов Э., Файзуллаева М.Ф., Сирлибаев Т.С. Каталитическая гетероциклизация ацетиленовых спиртов. //Узб.хим.ж.-1996.-№4.-С.43-48. (02.00.00; №6)
9. Тургунов Э., Сирлибаев Т.С., Зиядуллаев О.Э., Садииков М.К., Нурмонов С.Э. Синтез ацетиленовых спиртов методом разложения diaзосоединений. //ЎзМУ хабарлари.-2009.-№3.-С.85-87. (02.00.00;№12)
10. Тургунов Э. Синтез сложных эфиров арилацетиленовых спиртов. //Ўзб.кимё ж.-2009.-№ 5.-С.31-33. (02.00.00; №6)
11. Тургунов Э., Юлдашев А., Садииков М.К. Четвертичные аммониевые соли ацетиленовых аминов. //Докл.АНРУз.-2010.-№2.-С.64-67. 02.00.00;№1)
12. Ярмагов С.С., Нурманов С.Э. Тургунов Э. Синтез ацетиленовых аминов. //Ўзб.кимё ж.-2010.-№6.-С.15-18. (02.00.00;№6)
13. Тургунов Э., Ахмедов В.Н., Кадиров Т.Дж., Кадирханов Ж. Синтез винилэтинилхлорсилана. //ЎзМУ хабарлари за 2012 г. (02.00.00;№12)
14. Turgunov E., Suleymanova G.G., Sobirova D.K., Hudoyberdieva Z., Kolyadin V.G., Fayzullaeva M. Herbicide activity of acetylenic amino alcohols and their ammonium bases. //European Science Review.-2016.-March-April, - №3-4, p.317-320. (02.00.00; Web of Science, Scopus, №2).

15. Tojiddinov S., Mamasoliev U., Turgunov E., Berkinov E., Alimova D., Kalyadin V.G., Nurmonov S. Halogenation of some acetylenic amino alcohol. Национальная ассоциация ученых. Ежемесячный научный журнал, Россия, № 4/2014, Часть 3, с.107. (02.00.00; РИНЦ)
16. Тургунов Э., Холмуродова Л.Э., Джумагулов Ш.Х. Каталитическое галогенирование ацетиленовых моно- и диаминов. //Universum, Химия и биология. Апрель 2018 г. №4(46) (02.00.00; Web of Science, Scopus, №2).

Патентлар (патенты; patents)

17. Нурманов С.Э., Мавлоний М.Э., Зиядуллаев О.Э., Тургунов Э. Способ получения ацетиленовых спиртов. Патент РУз IAP 20110321. Ташкент. – Официальный бюллетень. -2013. -№ 1(141). С.20.
18. Хакимов Р., Асамов М.К., Сирлибоев Т.С., Зияев А.Л., Андреева А.И., Тургунов Э. Аминопроизводные пропина в качестве термостабилизаторов фторкаучука. Авторское свидетельство СССР №1767849. 8 июня 1992 г.
19. Тургунов Э., Файзуллаева М., Сирлибоев Т. Способ получения пиридиновых оснований. ДСП. Решение о выдаче патента № ИНДР 9500844.1/ГФ. МКИ 6 С 07 D 213/08 от 07.09.1995.

II бўлим (II часть; II part)

20. Сирлибоев Т.С., Закиров С., Курбанов А.И., Тургунов Э., Рахимова С.Р. Синтез некоторых эфиров 1-гексин-3-ола и 1-пиперидино-2-гептин-4-ола. Депонирована в УзНИИТИ №1506-Уз91.
21. Тургунов Э., Сирлибаев Т.С., Рахимова С.Р., Исламова Ш.А. Бромирование карбоксиметилового эфира диметилэтинилкарбинола. Депонирована в УзНИИТИ №1505-Уз91.
22. Тургунов Э., Сирлибаев Т., Содиков М.К., Аминодиены – полифункциональные мономеры. Тезисы докладов научной конференции по проблемам химии высокомолекулярных соединений.- Бухара,-1998 г.- С.21.
23. Тургунов Э., Садыков М.К., Сирлибоев Т., Рахимова С.Р. Синтез мономеров на основе многофункциональных органических соединений. Тезисы докладов конференции молодых ученых по химии и физики высокомолекулярных соединений.-Ташкент,-1998 г.-С.37.
24. Садиков М.К., Тургунов Э., Сирлибоев Т.С., Кучкарова М. Синтез винилацетиленового спирта на основе кротонового альдегида. Тезисы докладов Международного Симпозиума “Полимерлар хакидаги фан XXI аср бўсағасида”, -Ташкент,-20-22 октябрь 1999.-С. 9-10.
25. Тургунов Э., Садиков М.К., Сирлибоев Т., Рахимова С.Р., Нуриахмедова Т. Четвертичные аммониевые соли ацетиленовых аминов. Труды Научно-технической конференции. «Проблемы развития химии и технологии органических соединений в Узбекистане» 13-15 октябрь 1998 год. Тез.докл.-С.80-82.
26. Тургунов Э., Садыков М.К., Сирлибоев Т.С. Использование 1-Пиперидино-2,3-дихлор-4-метилпентен-2-ола-4 в качестве стимулятора роста растений. Научно-практическая конференция «Проблемы создания,

- производства и применения минеральных удобрений и дефолиантов на основе местного сырья». –Ташкент, 23-24 марта 2000г.-С.65.
27. Тургунов Э., Садилов М.К., Сирлибаев Т.С., Кучаров Н. Разработка высокоэффективных способов утилизации кротонового альдегида химическим превращением его в винилацетиленовые спирты. Материалы научно-практической конференции «Analytical chemistry and problems of ecology», Самарканд,-2000 г.-С.139-141.
 28. Тургунов Э. Галоидацетиленовое ацетиленовых аминоспиртов. Республика илмий-амалий конференцияси «Кимёнинг долзарб муаммолари» Макола тезислари, Самарканд, 6-7 ноябр 2009й.С.11.
 29. Тургунов Э., Садилов М.К., Зияев М.А. Сопряженное галогенирование ацетиленовых аминов. Материалы международной научно-технической конференции «Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития» Навои 12-14 мая 2010. С.442.
 30. Насридинов Д., Содиков М.К., Тургунов Э. Коррозияга қарши янги авлод ингибиторларини яратиш. Материалы республиканской научно-технической конференции «Перспективы развития техники и технологии и достижения горно-металлургической отрасли за годы независимости Республики Узбекистан», Навои, 12-14 мая 2011г. С.250.
 31. Қодирхонов Ж., Содиков М.К., Нурманов С.Э., Тургунов Э. Саноат чиқиндиларини қайта ишлаш. Сборник трудов Республиканской научно-практической конференции “Актуальные проблемы очистки нефти и газа от примесей различными физико-химическими методами” 20-21 мая 2011 г. Карши, С .145.
 32. Тургунов Э., Ибрагимова К.И., Содиков М.К. Диазотирлаш усулида 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 синтези. “Актуальные проблемы очистки нефти и газа от примесей различными физико-химическими методами” 20-21 мая 2011 г. Карши, С 153-154.
 33. Содиков М.К., Сафарова М., Зияев М., Тургунов Э. Ароматик ацетилен спиртларини галогенлаш. “Актуальные проблемы очистки нефти и газа от примесей различными физико-химическими методами” 20-21 мая 2011 г. Карши, С.151.
 34. Тургунов Э., Садилов М.К. Ацетиленовые аминоспирты потенциальные реагенты для синтеза биологически активных соединений. Материалы республиканской конференции с международным участием «Зеленая химия в интересах устойчивого развития». г.Самарканд. 2012 год, стр.286.
 35. Тургунов Э., Садилов М.К., Парманов А.Б., Шодиева Г. Синтез винилацетиленового спирта на основе кротонового альдегида. Материалы республиканской конференции с международным участием «Зеленая химия в интересах устойчивого развития». г.Самарканд. 2012 год, стр.284.
 36. Садилов М.К., Тургунов Э., Савриева Д. Синтез транс-дигалоген-содержащих этиленовых аминоспиртов. Материалы республиканской

- конференции с международным участием «Зеленая химия в интересах устойчивого развития». г.Самарканд. 2012 год, стр.265.
37. Садиков М.К., Кадирханов Ж., Чоршамов Н.Ш., Тургунов Э. Замещение гидроксильной группы ацетиленовых аминоспиртов на галогены. Материалы республиканской конференции с международным участием «Зеленая химия в интересах устойчивого развития». г.Самарканд. 2012 год, стр.285.
38. Содиков М.К., Тургунов Э., Шарипов Ш.Р., Кучкарова С.А., Аминодиены-полифункциональные мономеры. Материалы республиканской конференции с международным участием «Зеленая химия в интересах устойчивого развития». г.Самарканд. 2012 год, стр.287.
39. Тургунов Э., Чоршамов Н.Ш., Ахмедов Ж.А. Хлорирование ацетиленовых моноаминов. ЎЗМУ 95 йиллиги ва Кимё факультети профессор-ўқитувчилари ва ёш олимларининг илмий-амалий анжумани. Кимё фанининг долзарб муаммолари, 2014 г. С.79.
40. Тургунов Э., Колядин В.Г., Ниязметов Ш.С., Бурийева С. Галогенирование ацетиленовых аминоспиртов. Республиканская научно-практическая конференция. 8-9 апреля Бухара-2014г. С.91.
41. Бурийева С.Р., Турғунов Э. Каталитические реакции ацетилена с аминами. Республиканская научно-практическая конференция. 19-20 май Ташкент-2014 г., С.112.
42. Тургунов Э., Турабов Н.Т., Икрамов А., Бурийева С.Р., Содиков М.К. Комплексы ацетиленовых аминов с некоторыми ионами металлов. Республиканская научно-практическая конференция. 19-март Термез-2014 г., С.91.
43. Тургунов Э., Ниязметов Ш. Электрофильное присоединение в ряду ацетиленовых аминоспиртов. Республиканская научно-практическая конференция. 8-9 апреля 2014-года, г. Бухара, С.112.
44. Тургунов Э., Алимова Д. Комплексные соединения биометаллов с аминокетиленами. «Биоорганик кимё фани муаммолари» илмий амалий анжумани. 2014 йил 21-22 ноябрь, Наманган, С.88.
45. Turgunov E. Synthesis of incombustible materials on the base of acetylenic amines. Symposium proceedings IPS. New Trends of Development Fundamental and Applied Physics: Problems, Achievements and Prospects 10-11 November 2016, Tashkent, Uzbekistan. 2016. P.348.
46. Тургунов Э., Сулаймонова Г.Г. Ароматик ацетилен аминлари синтези ва уларни каталитик галогенлаш. Тезисы докладов конференции «Горно-металлургический комплекс. Достижения, проблемы и перспективы инновационного развития» 15-16 ноября, Навои 2016 год, стр.238.
47. Тургунов Э., Файзуллаева М., Усмонов Ж., Джумагулов Ш. Новый способ синтеза ениновых соединений. Сборник трудов 2017, Международная научно-практическая online конференция «Энерго- и ресурсосберегающие технологии: опыты и перспективы»

- Кизилординский государственный университет имени Коркыт Ата, Кызылорда 30.03.2017, с.231.
48. Беркинов Э.С. Тургунов Э. Мамасолиев У.М., Тожиддинов С. Табиий бирикма лупининни ацетиленли хосилаларини синтез қилиш, Назарий ва амалий кимё ёшлар нигоҳида, Тошкент 2015 й., б.27
 49. Тожиддинов С., Мамасолиев У.М., Тургунов Э., Беркинов Э.С. Перспективный ингибитор коррозии металлов. Назарий ва амалий кимё ёшлар нигоҳида, Тошкент 2015 й., б.103.
 50. Мамасолиев У.М., Тургунов Э., Беркинов Э.С., Тожиддинов С. Стимулирующая активность ацетиленовых спиртов. Назарий ва амалий кимё ёшлар нигоҳида, Тошкент 2015 й., б.59.
 51. Тургунов Э., Файзуллаева М.Ф., Рахимова С.Р., Сирлибаев Т.С. Ацетилен спиртлари асосидаги алкилпиридинлар синтези. // Кимевий реактивларнинг синтези ва уларни ишлаб чиқариш. Сб. научн. трудов ТашГУ-Ташкент. -1995. -С.67.
 52. Тургунов Э., Шарипова Н., Кувватова Г., Бекназаров Ж. Ацетилен спиртларини аминолкиллаш. Кимё саноатида инновацион технологиялар ва уларни ривожлантириш истиқболлари Республикаси илмий-амалий анжумани. УрДУ. – 2017, б.49-50.
 53. Тургунов Э., Ахмедов Ж., Чоршамов Н.Ш. Новый способ синтеза ацетиленовых аминоспиртов. Кимё фанининг долзарб муаммолари, НУУз, -Ташкент, -2013, -б.26-27
 54. Тургунов Э., Кадирханов Ж.М., Нурмонов С.Э. Уротропиннинг ацетилен билан реакцияси. Кимё муаммолари ёш олимлар нигоҳида. НУУз, - Ташкент, 2012 г.-с.62.