

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИЛМИЙ ТАДҚИҚОТ
ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.16/30.12.2019.Т.87.01. РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

ЗИЯДУЛЛАЕВ АНВАР ЭГАМБЕРДИЕВИЧ

**ЦИАНУР КИСЛОТА АСОСИДА ВИНИЛ БИРИКМАЛАР
СИНТЕЗИ, ОЛИНГАН БИРИКМАЛАРНИНГ ХОССАЛАРИ ВА
ҚЎЛЛАНИЛИШИ**

02.00.14 - Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2021

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Contents of the dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Зиядуллаев Анвар Эгамбердиевич

Цианур кислота асосида винил бирикмалар синтези, олинган
бирикмаларнинг хоссалари ва қўлланилиши.....

3

Зиядуллаев Анвар Эгамбердиевич

Синтез виниловых соединений на основе циануровой кислоты,
свойства и применения полученных соединений

21

Ziyadullayev Anvar Egamberdiyevich

Synthesis of vinyl compounds based on cyanuric acid, their
properties and applications

39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works.....

42

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИЛМИЙ ТАДҚИҚОТ
ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.16/30.12.2019.Т.87.01. РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

ЗИЯДУЛЛАЕВ АНВАР ЭГАМБЕРДИЕВИЧ

**ЦИАНУР КИСЛОТА АСОСИДА ВИНИЛ БИРИКМАЛАР
СИНТЕЗИ, ОЛИНГАН БИРИКМАЛАРНИНГ ХОССАЛАРИ ВА
ҚЎЛЛАНИЛИШИ**

02.00.14 - Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2021

Кимё фанлари бўйича фалсафа (PhD) доктори диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси хузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2018.4/PhD/K147 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Тошкент кимё-технология институтида бажарилган.
Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (www.tktiti.uz) ва "Ziyounet" таълим ахборот тармоғида (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Нурманов Сувонкул Эрханович
техника фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Махсумов Абдухамид Гофурович
кимё фанлари доктори, профессор

Акбаров Ҳамдам Икромович
кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Навоний давлат кончилик институти

Диссертация химояси Тошкент кимё-технология илмий тадқиқот институти хузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.16/30.12.2019.T.87.01. рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил «11» май соат 10⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 111116, Тошкент тумани Ибрат МФЙ п/б Шуробозор. Тел.: (99871)199-22-43, факс: (99870)965-77-16, e-mail: gur_tniixt@mail.ru).

Диссертация билан Тошкент кимё-технология илмий тадқиқот институти Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (8 рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 111116, Тошкент тумани Ибрат МФЙ п/б Шуробозор. Тел.: (99871)199-22-43, факс: (99870)965-77-16, e-mail: gur_tniixt@mail.ru).

Диссертация автореферати 2021 йил «3» май кuni тарқатилди.
(2021 йил «3» май даги № 8 рақамли реестр баённомаси).



Джалилов А.Т.

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш раиси т.ф.д., проф, академик

Ширинов Ш.Д.

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш котиби т.ф.PhD.

Бекназаров Х.С.

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси т.ф.д., проф.

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда азот тутган гетероциклик бирикмалар асосида винил гуруҳли моддалар олинмоқда ва улар тиббиётда, қишлоқ хўжалигида, кимё саноатида, текстил, лок-бўёқ, парфюмерия соҳаларида полимерлар, инсектицидлар, доривор препаратлар, сорбентлар, биологик фаол моддалар ва композицион материаллар сифатида қўлланилмоқда. Винил бирикмаларнинг гомоген ва гетероген каталитик шароитларда синтезининг бир қанча усуллари мавжуд бўлиб, улар ичида фаол водород тутган органик бирикмалар билан ацетилен реакцияси орқали синтезини амалга ошириш муҳим аҳамиятга эга.

Жаҳонда бирламчи, иккиламчи алифатик ва гетероциклик аминларни юқори босимда ацетилен углеводородлар билан виниллаш, нозик органик синтез жараёнларини атмосфера босимида амалга ошириш, гидроксил гуруҳли гетероциклик бирикмаларни виниллаш жараёнида катализатор, юқори асосли система ва органик эритувчилар иштирокида винил эфирларини синтез қилиш бўйича илмий ишлар олиб борилмоқда. Бу борада гомоген ва гетероген усулда виниллаш жараёни боришини асослаш, виниллаш жараёни боришига турли омиллар таъсирини аниқлаш, виниллаш реакциялари орқали винил эфирларни синтез қилишни оптималлаштириш ва винил бирикмаларни синтез қилиш технологиясини ишлаб чиқишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамизда маҳаллий хом ашёлар асосида саноатнинг турли соҳалари учун муҳим ҳисобланган моддалар ишлаб чиқаришни кенгайтириш, мавжуд технологик жараёнларни модернизация қилиш орқали жараён боришининг самарадорлигини ошириш, махсулот таннархини камайтириш, импорт махсулот ҳажмини камайтириш ва экспортга мўлжалланган моддалар синтезини кенгайтириш бўйича муҳим чора тадбирлар амалга оширилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантиришга қаратилган Ҳаракатлар стратегиясида¹ “...маҳаллий хомашё ва иккиламчи ресурслардан унумли фойдаланган ҳолда импорт ўрнини босувчи махсулотлар олиш технологиясини яратиш” муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада саноат маҳсулоти ҳисобланган ацетилен асосида турли хил винил бирикмалар синтез қилиш, винил бирикмалар олиш технологиясини такомиллаштириш, олинган бирикмаларни эксплуатацион хоссаларини аниқлаш ва чиқиндиларни қайта ишлаш асосида материаллар ишлаб чиқариш технологияларини яратиш муҳим илмий аҳамиятга эга ҳисобланади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармони, 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сон «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари», 2018 йил 17 январдаги ПҚ-3479-сон

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисидаги” Фармони.

«Мамлакат иқтисодиёти тармоқларининг талаб юқори бўлган маҳсулот ва хомашё турлари билан барқарор таъминлаш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланиши-нинг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нонатехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Ацетилен бирикмалари кимёси, физикаси, технологияси ва қўлланилиши бўйича олиб борилаётган илмий-тадқиқот ишлари жадал ривожланмоқда.

Хорижда ушбу йўналишда Б.А.Трофимов ва О.Н.Темкиннинг илмий ишларида ацетилен спиртлари винил эфирлари юқори асосли системалар асосида синтез қилинган. M.Wiggers ацетилен бирикмалари асосида смола, резина, елим ва пластмассаларни эритувчи препаратлар ишлаб чиқариш, A.Viola винил эфирлари асосида полимер моддалар олиш технологиясини яратиш, J.M.Petersen ацетилен спиртларининг мураккаб винил ҳосилаларини ишлаб чиқиш, J.Okawa ацетилен спиртларини нанокатализаторлар иштирокида синтез қилиш, M.A.Hassan фуранни хлорли ҳосилаларидан тетрагидрофуран эритмасида, литий бутиллат катализаторлари иштирокида ацетилен спиртларини юқори унумда олиш технологиясини яратиш, E.J.Corey ацетилен ва унинг гомологлари асосида олинадиган мономерларнинг резина саноатида қўллаш, R.V.Wannort ацетилен спиртларининг тиббиётда, Yumeng Xi нефт-газ саноатида қўллаш, B.A.Kulkarni эса ацетилен спиртлари замбуруғларга қарши биологик фаоллигини ўрганиш орқали ушбу йўналишнинг ривожланишига улкан ҳисса қўшганлар.

Республикамизда ацетилен ва у асосида олинадиган кимёвий бирикмалар ва уларнинг винил бирикмалари синтезида бир қатор олимлар илмий изланишлар олиб борган. Жумладан, Т.С. Сирлибоев ацетилен асосида борадиган кимёвий жараёнларнинг фундаментал назарий қонуниятлари, А.Г.Махсумов раҳбарлигида пропаргил спирти асосида мураккаб гетероциклик бирикмалари синтези, А.Икромов ацетилен углеводородлари кимёсида турли хил гетероген-каталитик системалар қўллаш орқали маҳсулот унумини ошириш ва янги катализаторларни саноатда қўллаш принциплари, Д.Юсупов томонидан ацетилен асосида азот тутган гетероцикллар олиш устида илмий ишлар олиб борилган.

Ҳозирги кунда мамлакатимизда олиб борилган тадқиқотларда ацетилен асосида янги органик бирикмаларни синтез қилиш, уларнинг физик-кимёвий хоссаларини таҳлил қилиш, синтез қилишда маҳаллий хомашёлардан кенг фойдаланиш, чиқиндиларни қайта ишлаш асосида импорт ўрнини босувчи, арзон, саноатда фойдаланиш мумкин бўлган материаллар ишлаб чиқариш технологияларини яратиш, ацетилен асосида синтез қилинган винил эфирлари асосидаги бирикмаларни турли хил эритувчилар, елимлар, бўёқлар,

мономерлар, биоцидлар ва ингибиторлар сифатида тадқиқ қилиш илмий-амалий аҳамиятга эга ҳисобланади.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режаси билан боғлиқлиги.

Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон миллий университети илмий тадқиқот ишлари режасининг №ОТ-Ф-7-52 «Турли табиатли органик ва ноорганик моддаларнинг таъсирлашиш қонуниятлари ва реакцион қобилияти ҳамда берилган комплекс хоссали янги бирикмалар олиш» лойиҳаси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади цианур кислота винил эфирларини маҳаллий хомашёлар асосида синтез қилиш, жараён боришининг мақбул шароитларини топиш ва уларни олиш технологияларини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

турли усуллар ёрдамида цианур кислотани атмосфера босимида ва босим остида ҳар ҳил катализаторлар ҳамда эритувчиларни қўллаш орқали юқори унум билан синтез қилиш;

цианур кислотани ацетилен иштирокида $\text{MON}+\text{DMCO}$, $\text{MON}+\text{DMFA}$; каталитик системалари асосида атмосфера босимида виниллаш реакциялари орқали винил эфирларни синтез қилиш, жараённинг боришини оптималлаштириш;

цианур кислотани ацетилен иштирокида $\text{ZnO}+\text{DMCO}$, $\text{ZnO}+\text{DMFA}$; каталитик системалари асосида юқори босимда виниллаш реакцияларини олиб бориш орқали винил эфирларни синтез қилиш жараёни учун мақбул шароитларни топиш;

цианур кислота винил эфирлари унуми ва кимёвий реакцияларнинг боришига эритувчилар, катализатор, ҳарорат, реакция давомийлиги ва бошланғич моддалар концентрацияси, миқдори ва табиати таъсирини аниқлаш, реакция механизмлари ва кинетикасини тадқиқ қилиш;

синтез қилинган моддаларнинг хоссаларини физик-кимёвий усулларда аниқлаш, уларнинг квант-кимёвий ҳисоблашларини замонавий компьютер дастурлари ёрдамида ҳисоблаш;

цианур кислота винил эфирларини гомоген ва гетероген каталитик виниллаш реакциялари асосида синтез қилишнинг қулай усулларини ишлаб чиқиш ва технологиясини таклиф этиш;

синтез қилинган винил эфирларни кимё саноатида биокоррозия жараёнини келтириб чиқарувчи микроорганизмларга қарши хусусиятларини аниқлаш;

цианур кислота винил эфирининг галогенли бирикмаларини синтез қилиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида азот тутган гетероциклар, винил эфирлар, гомоген ва гетероген катализ, биологик фаол моддалар, турли катализатор ва эритувчилар олинган.

Тадқиқотнинг предмети цианур кислота, унинг моно-, ди- ва тривинил эфирлари, ишқорий катализаторлар, юқори асосли системалар ва биологик фаол моддалардан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишида гомоген ва гетероген катализ, атмосфера ва юқори босимда виниллаш, ИҚ-, ^1H ва ^{13}C -ЯМР спектроскопия, хромато-масс спектрометрия усуллари, математик моделлаштириш, математик қайта ишлаш ҳамда квант-кимёвий ҳисоблашлардан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

цианур кислотани гомоген шароитда атмосфера босимида юқори асосли системалар ва юқори босимда $\text{ZnO}+\text{DMCO}$, $\text{ZnO}+\text{DMFA}$ каталитик системалари иштирокида ацетилен билан виниллаш реакцияси асосида унинг винил эфирлари синтез қилинган;

цианур кислотани гетероген усулда $\text{KOH}/\text{C}_{\text{фаол}}$ катализаторлигида виниллаш усули ишлаб чиқилган ва цианур кислотанинг моно-, ди- ва тривинил эфирлари синтез қилинган;

цианур кислота винил эфирларининг галогенли бирикмалари синтез қилинган ҳамда жараён боришига таъсир қилувчи омиллар ва кинетик параметрлар аниқланган;

квант-кимёвий ҳисоблашлар орқали цианур кислота молекуласида зарядларнинг ва электронлар зичлигининг тақсимланиши ҳамда фазовий тузилиши асосида молекуланинг фаол марказлари аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

цианур кислота винил эфирларини олиниш технологияси ишлаб чиқилган, жараённинг материал баланси, иқтисодий самарадорлиги ҳисобланган ва технологик жараён регламенти яратилган;

синтез қилинган кислота винил эфирларини металл конструкцияларда биокоррозия жараёнини келтириб чиқарувчи микроорганизмларга қарши хусусиятлари аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги синтез қилинган бирикмаларнинг тузилишини замонавий анализ усуллари: ИҚ-, ^1H -, ^{13}C -ЯМР-спектроскопия, хромато-масс спектрометрия таҳлили ёрдамида исботланганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти гомоген ва гетероген усулда цианур кислота билан ацетиленни таъсирлашиши орқали цианур кислотанинг моно-, ди- ва тривинил эфирлари синтези амалга оширилганлиги, жараён боришига турли омиллар таъсири аниқланганлиги, қўлланилган бирикмаларнинг квант-кимёвий ҳисоблашлари ва назарий тушунчалар асосида реакцияларнинг бориш механизми таклиф этилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти цианур кислота винил эфирлари синтези жараёнининг мақбул шароитлари топилганлиги, уларни олиш технологияси ишлаб чиқилганлиги ва синтез қилинган бирикмаларнинг биологик фаоллиги аниқланганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Цианур кислота ва унинг винил эфирларини гомоген ва гетероген каталитик виниллаш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

цианур кислотанинг винил эфирлари «Электрокимёзавод» ҚК АЖДа металлларнинг водородсульфидли коррозиясига қарши ингибитор сифатида қўлланилган (Ўзбекистон Республикаси «Электрокимёзавод» ҚК АЖнинг 2021 йил 5 январдаги 03-сон маълумотномаси). Натижада, корхонада қўлланилаётган углеродли пўлатни 72–81 % ҳимоя қилиш имконини берган;

цианур кислотанинг тривинилэфири «Elkimyo-superfos» МЧЖ технологик тизимидаги металл конструкциялари коррозиясини олдини олишда жорий этилган (Ўзбекистон Республикаси «Elkimyo-superfos» МЧЖнинг 2020 йил 11 мартдаги 45-сон маълумотномаси). Натижада, технологик ускуналар металлари коррозияси жараёнини 76–84% га камайтириш имконини берган;

винил бирикмаларни синтез қилиш усули Коркит Ата номидаги Қизилўрда университетининг (Қозоғистон) ҳамда цианур кислотани гетероген усулда виниллаш Тожикистон Миллий Фанлар академияси Кимё институтининг илмий-тадқиқот ишларида қўлланилган (Коркит Ата номидаги Қизилўрда университетининг 2020 йил 13 октябрдаги 15-32-03/2030-сон; Тожикистон Миллий фанлар академияси В.И. Никитин номидаги кимё институтининг 2020 йил 14 октябрдаги 31008/23-1/199-сонли маълумотномалари). Натижада, биологик фаол, азот тутган янги органик бирикмаларни синтез қилиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари 12 та, жумладан 3 та халқаро ва 9 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 20 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган республика илмий нашрларида 2 та, хорижий журналларда 6 та мақола нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 117 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўқазилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объекти ва предметлари тавсифланган, Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги келтирилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти ёритилган, натижаларни амалиётга жорий қилиш, нашр этилган илмий ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **“Цианур кислота ҳосилалари ва винил эфирларнинг синтези, хоссалари, қўлланилиши”** деб номланган биринчи бобида асосан цианур кислота, унинг турли хил ҳосилалари ва винил

эфирларнинг олиниш усуллари, шароитлари, синтез қилинган бирикмаларнинг хоссалари ва қўлланилиши бўйича адабиёт маълумотлари келтирилган. Йиғилган маълумотлар қиёсий таҳлил қилинган ва диссертация ишининг мақсад, вазифалари аниқланган.

Маълумотлар таҳлили шуни кўрсатадики, цианур кислота ва унинг турли хил бирикмалари, жумладан галоген тутган ҳосилалари дунёда кўп миқдорда ишлаб чиқарилади ҳамда турли соҳаларда, айниқса биологик фаол моддалар сифатида қўлланилади. Лекин республикамизда бу туркум моддалар ишлаб чиқарилмайди, керакли миқдори эса импорт ҳисобига фойдаланилади. Цианур кислотанинг винил эфири эса умуман ишлаб чиқарилмайди. Цианур кислота винил эфирини синтези жараёнларини амалга ошириш, оптимал шароитини топиш ва хоссаларини аниқлаш долзарб вазифа эканлиги таъкидланган.

Ишнинг иккинчи боби **“Тажриба қисм. Цианур кислота ҳосилаларини синтез қилиш методикаси”** деб номланади ва тадқиқотлар учун бошланғич моддалар тўғрисидаги маълумотлар, цианур кислотани гомоген- ҳамда гетероген-каталитик усулда виниллаш методикаси, цианур кислотани винил эфирларини галогенлаш методикаси келтирилган. Ундан ташқари синтез қилинган бирикмаларни тузилишини спектрал аниқлаш натижалари ҳам таҳлил қилинган.

Цианур кислота моновинил эфирининг ИҚ-спектри: 3512 cm^{-1} (ОН), 1765 cm^{-1} (C=O), 1384 cm^{-1} (C=N), 1093 cm^{-1} (C-OH), 1254 cm^{-1} (C-O-C), 864 cm^{-1} (=CH₂), 1471 cm^{-1} (=CH), 1660 cm^{-1} (-CH=CH₂).

Цианур кислотанинг моновинил эфири ¹H ЯМР спектрида винил гуруҳи (-CH=CH₂) таркибидаги битта протоннинг (-CH=) кватрет сигнали 7,4 м.у. соҳада, иккита протоннинг (=CH₂) дублет-дублет сигналлари эса 5.133 ва 5.06 м.у. соҳаларда кузатилди. Триазин ҳалқасида жойлашган 6-ҳолатдаги углерод атомининг сигнали 166 м.у. соҳада, 2,4-ҳолатдаги углерод атомлари 163.9 м.у. соҳада, винил гуруҳи таркибидаги углерод атомлари эса 146 (-CH=) ва 95 (=CH₂) м.у. соҳаларда кузатилди.

Цианур кислотанинг моновинил эфири ¹³C ЯМР спектрида δ 5.133-5.055 (2H, 5.13 (dd, $J= 14.8, 2.3$ Hz), 5.06 (dd, $J= 7.8, 2.3$ Hz)), 7.4 (1H, dd, $J= 14.8, 7.8$ Hz). ¹³C-ЯМР: δ (ppm) 166.0, 163.9., 145.5, 94.6

Цианур кислота дивинил эфирининг ИҚ-спектри 3493 cm^{-1} (ОН), 1759 cm^{-1} (C=O), 1386 cm^{-1} C=N, 1091 cm^{-1} (C-OH), 1253 cm^{-1} (C-O-C), 864 cm^{-1} (=CH₂), 2929 и 1438 cm^{-1} (=CH), 1654 cm^{-1} (-CH=CH₂).

Цианур кислотанинг дивинил эфири ¹H ЯМР-спектрида винил гуруҳи (-CH=CH₂) даги иккита протоннинг (-CH=) кватрет сигнали 7,4 м.у. соҳада, тўртта протоннинг (=CH₂) дублет-дублет сигналлари 5.134 ва 5.06 м.у. соҳаларда кузатилди. Триазин ҳалқасида жойлашган 2-ҳолатдаги углерод атоми сигнали 164 м.у. соҳада, триазин ҳалқаси винил гуруҳи тутган 4,6-ҳолатидаги углерод атомлари 166 м.у. соҳада, винил гуруҳи таркибидаги углерод атомлари эса 145 (-CH=) ва 95 (=CH₂) м.у. соҳаларда кузатилди.

Цианур кислотанинг дивинил эфири ^{13}C ЯМР-спектри δ 5.03-5.18 (4H, 5.13 (dd, $J= 14.8, 2.3$ Hz), 5.06 (2H, dd, $J= 7.8, 2.3$ Hz)), 7.40 (2H, dd, $J= 14.8, 7.8$ Hz). ^{13}C -ЯМР: δ (ppm) 166.0, 163.9, 145.5, 94.6.

Цианур кислота тривинил эфирининг ИҚ-спектри 1791 cm^{-1} (C=O), 1400 cm^{-1} (C=N), 1056 cm^{-1} (C-O-C), 761 cm^{-1} (=CH₂), 3053 и 1463 cm^{-1} (=CH), 1693 cm^{-1} (-CH=CH₂).

Цианур кислотанинг тривинил эфири ^1H ЯМР -спектрида винил гурухи (-CH=CH₂) таркибидаги битта протоннинг (-CH=) кватрет сигнали 7,41 м.у. соҳада, иккита протоннинг (=CH₂) дублет-дублет сигналлари эса 5.03 ва 5.06 м.у. соҳаларда кузатилди. Триазин ҳалқасида жойлашган 2,4,6-ҳолатдаги углерод атомларининг сигналлари 166 м.у. соҳада, винил гурухи углеродлари эса 145.5 (-CH=) ва 94.6 (=CH₂) м.у. соҳаларда кузатилди.

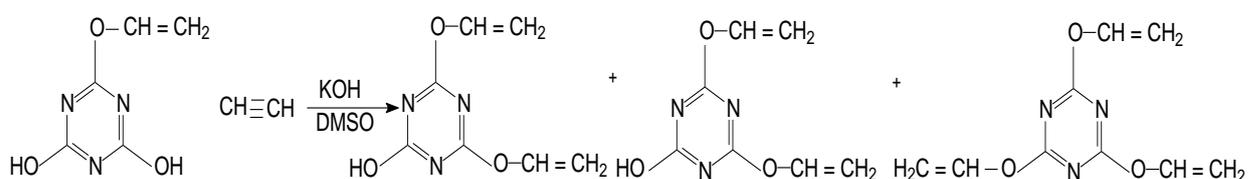
Цианур кислотанинг тривинил эфири ^{13}C -ЯМР спектри δ 5.03-5.18 (6H, 5.13 (dd, $J= 14.8, 2.3$ Hz), 5.06 (dd, $J= 7.8, 2.3$ Hz)), 7.41 (3H, dd, $J= 14.8, 7.8$ Hz). ^{13}C -ЯМР: δ (ppm) 166.0, 145.5, 94.6.

Цианур кислотанинг тривинил эфири гексахлорли бирикмасининг ^1H -ЯМР-спектри δ 3.89-3.92 (6H, 3.91 (d, $J= 4.0$ Hz), 3.91 (d, $J= 4.0$ Hz), 3.91 (d, $J=4.0$ Hz), 3.91 (d, $J=4.0$ Hz)), 6.12-6.17 (3H, 6.14 (t, $J=4.0$ Hz), 6.14 (t, $J=4.0$ Hz)). ^{13}C ЯМР: δ (ppm) 95.2, 47.1, 166.0.

Диссертация ишининг “**Цианур кислота ва унинг винил бирикмалари синтези ва уларнинг физик-кимёвий хоссалари**” деб номланган учинчи бобда цианур кислота синтези, уни атмосфера ва юқори босимда гомоген-каталитик виниллаш, атмосфера босимида гетероген-каталитик виниллаш жараёни, олинган винил эфирларини галогенли ҳосилаларини синтез қилиш натижалари келтирилган ва таҳлил қилинган.

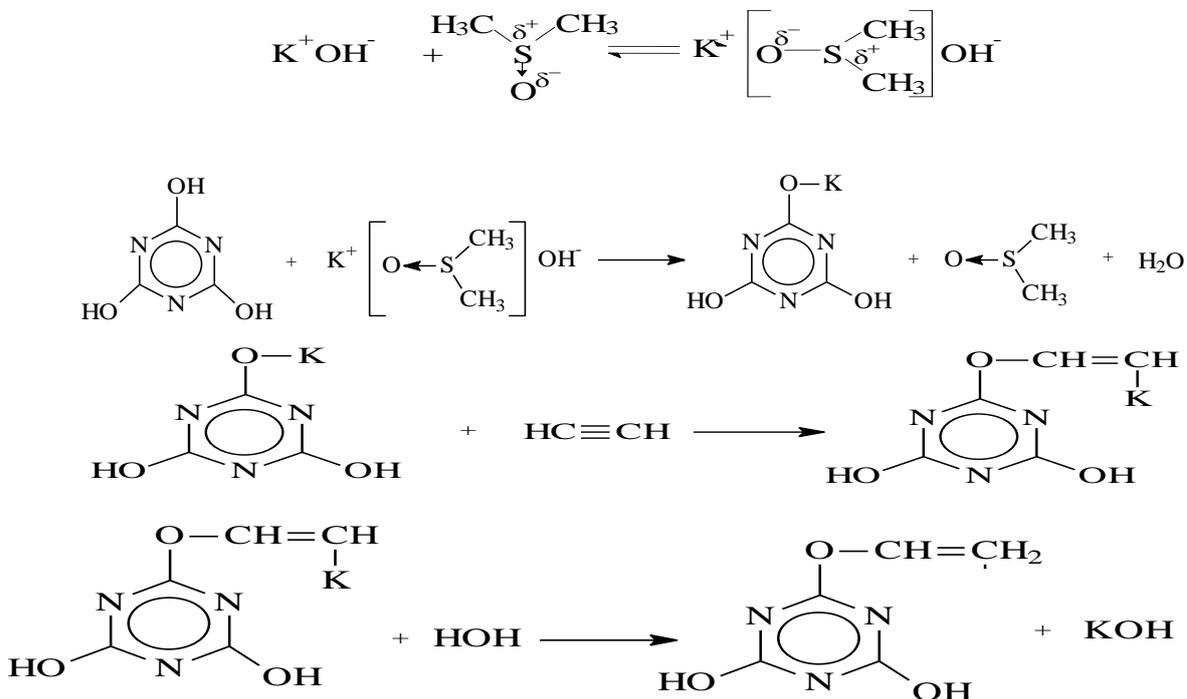
Ишда дастлаб цианур кислота синтези амалга оширилди. Реакция органик эритувчиларда ва турли катализаторлар иштирокида олиб борилди. Катализатор сифатида кислота массасига нисбатан 10 % аммоний хлорид, аммоний нитрат, рух сульфат катализаторларидан фойдаланилди. Жараён 5-10 атмосфера босимида $140-160\text{ }^\circ\text{C}$ да стационар режимда ишлайдиган реакторда олиб борилди.

Диссертация ишида цианур кислота (2,4,6-тригидрокси-1,3,5-триазин) ни атмосфера босимида юқори асосли системалар иштирокида гомоген каталитик усулда ацетилен билан виниллаш жараёни амалга оширилди. Реакция ДМСО эритмасида, кислота массасига нисбатан 10% ли калий гидроксид катализаторлигида $80-140\text{ }^\circ\text{C}$ хароротда 4-8 соат давомида доимий равишда ацетилен юбориш орқали амалга оширилди. Жараёнда қуйидаги схема бўйича цианур кислотанинг винил эфирлари ҳосил бўлиши аниқланди:

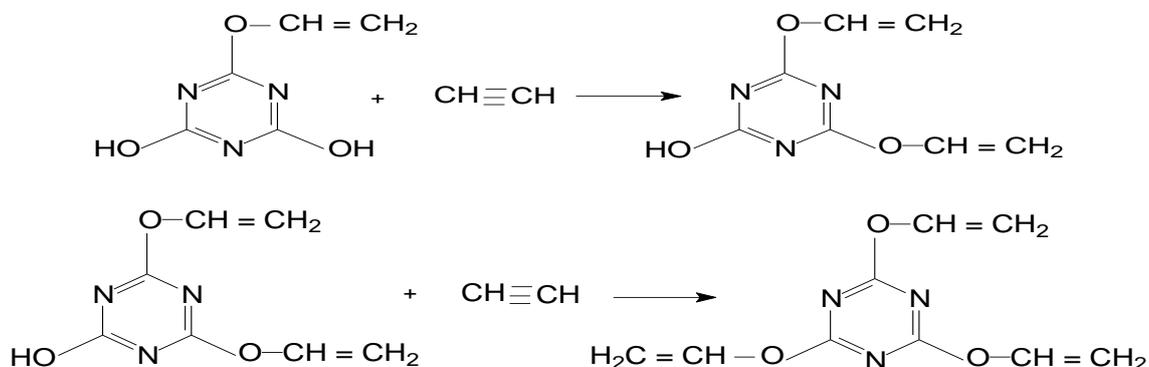


Реакция жараёнида дастлаб, калий гидроксид ва ДМСО юқори асосли

система ҳосил қилади. Система (KOH-DMCO) таркибидаги DMCO калий гидроксиднинг асослик хоссасини оширади ва қуйидаги схема асосида моновинил эфери ҳосил бўлиш жараёнини тезлаштиради:



Цианур кислотанинг ди- ва три винил эфирлари юқоридаги кетма-кетликда мос равишда иккинчи ва учунчи гидроксил гуруҳи фаол водороди ҳисобига ҳосил бўлади:



Цианур кислота винил эфирларини: моновинил (I), дивинил (II) ва тривинил (III) эфирларини синтез қилиш жараёни 120 °C ҳароратда турли эритувчиларда, DMCO ва DMFA, реакция давомийлиги 4-8 соат давомида олиб борилди. Ушбу жараёнда эритувчи сифатида DMFA га нисбатан DMCO қўлланилганда маҳсулотнинг ҳосил бўлиш унуми юқори бўлиши аниқланди. Бундан ташқари реакция давомийлиги 4 соатдан 6 соатга оширилиши билан маҳсулот унумининг ортиши, 8 соатда эса камайиши аниқланди.

Реакция DMCO эритмасида олиб борилганда DMFA га нисбатан винил эфирлар унуми барча реакция давомийлигида юқори унум билан синтез қилинди, 6 соатда DMCO да маҳсулот нисбатан юқори: I– 18,2; II– 21,8; III– 22,6 % унум билан синтез қилинди.

Цианур кислотанинг винил эфирлари унумига эритувчи ва ҳарорат билан биргаликда турли катализаторлар табиати таъсирини ўрганиш ҳам 4, 6, 8 соат давомида, 80 – 140 °С ҳарорат оралиғида олиб борилди. Катализатор сифатида LiOH, NaOH ва KOH ишқорларидан, эритувчи сифатида эса ДМСО ва ДМФА дан фойдаланилди.

Виниллаш жараёни KOH-ДМФА, KOH-ДМСО, LiOH-ДМСО, NaOH-ДМСО эритмаларида 80 °С ҳароратда олиб борилганда винил эфирлари унуми KOH-ДМФА да 26,9; KOH-ДМСО да 39,2 %, 120 °С ҳароратда эса KOH-ДМФА да 39,7 ва KOH-ДМСО да 62,6 % унум билан синтез қилинди.

Цианур кислотанинг винил эфирлари унумига 120 °С да катализатор миқдори ва реакция давомийлиги таъсири ҳам тадқиқ қилинди (1-жадвал).

Катализатор миқдорининг ўрганилган ораликда (5-15%) ошиб бориши билан маҳсулот унумининг ортиши кузатилди. Цианур кислота моновинил эфири синтези реакцияларининг ўртача тезлиги аниқланди ва фаолланиш энергияси ҳисобланди ва унинг қиймати 12,8 кж/мольга тенг.

1-Жадвал

Маҳсулот унумига реакция давомийлиги ва катализатор миқдори таъсири (эритувчи ДМСО, катализатор KOH, ҳарорат 120 °С)

Катализатор миқдори, кислотага нисбатан масс.% да	Цианур кислота винил эфирлари унуми, %		
	I	II	III
Реакция давомийлиги, 4 соат			
5	12,0	12,4	16,6
10	16,0	18,0	18,5
15	14,2	14,8	12,8
Реакция давомийлиги, 6 соат			
5	16,0	16,4	18,6
10	18,2	21,8	22,6
15	16,4	18,5	20,6
Реакция давомийлиги, 8 соат			
5	10,6	12,4	10,4
10	12,0	12,7	13,2
15	12,3	13,0	13,5

Цианур кислотанинг моно-, ди ва тривинил эфирлари синтези жараёнларининг кинетик параметрлари аниқланди (2-жадвал).

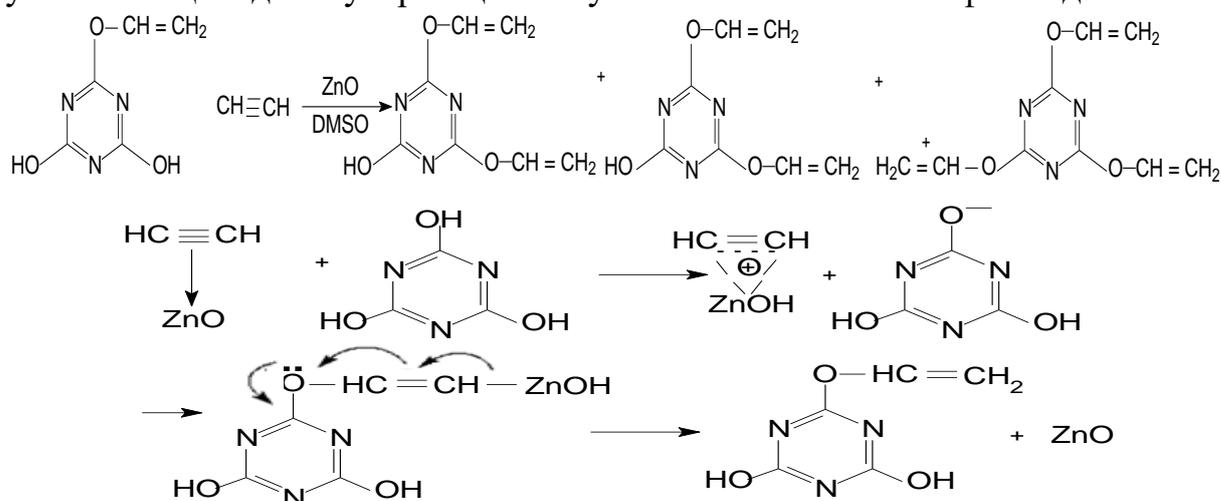
Ҳарорат 80-120 °С оралиғида бўлиши маҳсулот унумини оширади, унинг янада оширилиши (140 °С) эса унумни камайтиради. Реакция давомийлиги 6 соатда 80, 100, 120 ва 140 °С да мос равишда 12,2; 16,7; 18,2 ва 16,4 % бўлишига эришилди.

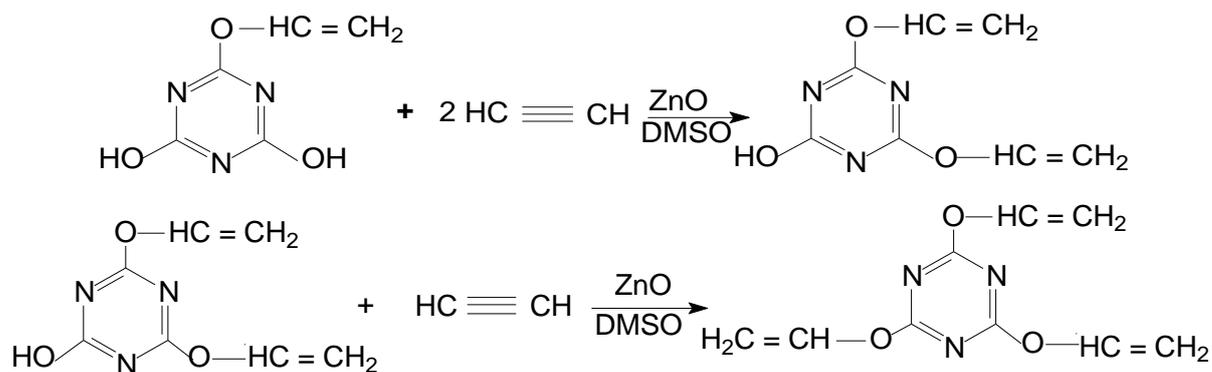
Моновинил эфири синтези жараёнининг кинетик параметрлари

Реакция давомийлиги, соат	Ҳарорат, °C	Маҳсулот унуми		Реакциянинг ўртача тезлиги	
		%	моль/л	тезлиги	
				%/соат	моль/л.соат
4	80	12,6	1,17	3,15	0,29
	100	15,3	1,29	4,82	0,32
	120	16,0	1,34	4,00	0,34
	140	13,6	1,95	3,40	0,49
6	80	12,2	1,16	2,03	0,19
	100	16,7	1,45	2,78	0,24
	120	18,2	1,50	3,03	0,25
	140	16,4	1,42	2,73	0,24
8	80	10,6	1,08	1,33	0,14
	100	11,2	1,13	1,40	0,14
	120	12,0	1,10	1,50	0,14
	140	10,8	1,09	1,35	0,14

Натижалар таҳлили шуни кўрсатадики, реакция давомийлиги 4-8 соат оралиғида ошиб бориши билан ҳароратга боғлиқ равишда маҳсулот унуми ўзгаради. Ҳарорат ошиб бориши билан эса ҳар бир ўрганилган реакция давомийлигида маҳсулот унуми максимум орқали ўтади. Максимум унум 120 °C да кузатилди ва унинг қиймати 4,6,8 соатда 16,0; 18,2 ва 12,0 % ни ташкил этди.

Цианур кислотани юқори атмосфера босимида гомоген-каталитик виниллаш. Цианур кислотанинг винил бирикмалари синтези юқори босимда: 1-20 атм. оралиғида амалга оширилди. Эритувчи сифатида диметилформаид ва диметилсулфоксид, катализатор сифатида рух оксиди қўлланилди ва жараёнда кислотанинг моно, ди ва тривинил эфирлари ҳосил бўлиши аниқланди ва уларни ҳосил бўлиш механизми таклиф этилди.





Цианур кислотани виниллаш реакцияси 10 атм. босимда 2-8 соат давомида 100-160 °С ҳароратда суюқ фазада эритувчилар диметилсулфоксид, диметилформаид ва рух оксид катализатори иштирокида бошланғич маҳсулотлар эквимольяр нисбатда олинган ҳолда инерт газ-азот билан суюлтирилган ҳолда олиб борилди. Жараёнда рух оксиди цианур кислота билан реакцияга киришиб, системада кислотанинг эрувчан металл бирикмасини ҳосил қилади ва ушбу оралиқ бирикма фаол катализатор сифатида виниллаш жараёнини тезлаштиради.

Цианур кислота винил эфири унумига босим таъсири ўрганилди. Бунда жараён 1-20 атмосфера босимида ДМСО ва ДМФА эритмаларида олиб борилди ва мақбул шароит топилди.

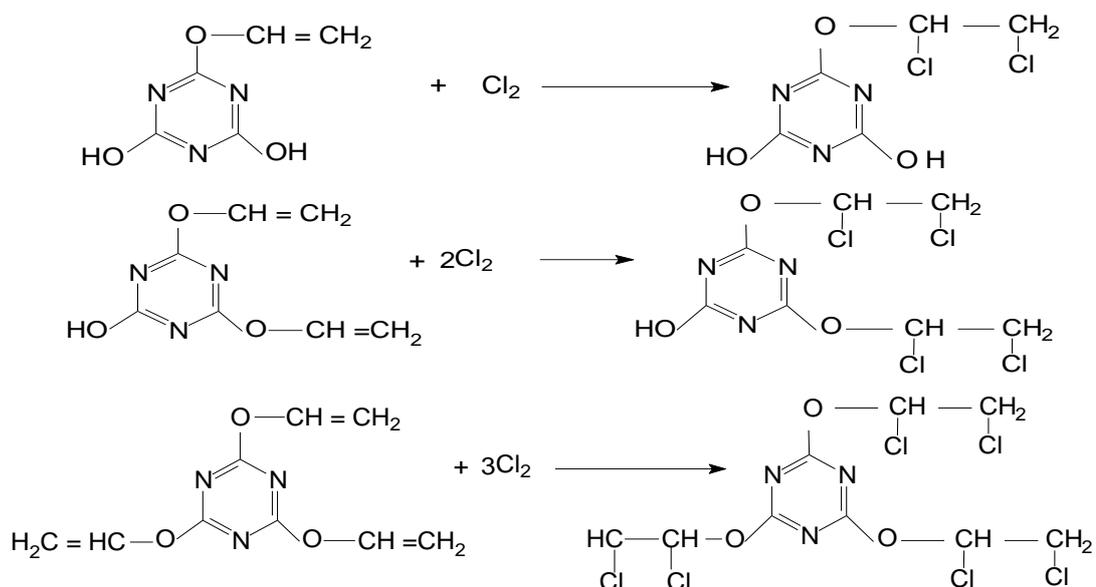
Цианур кислотани ацетилен иштирокида гетероген-каталитик виниллаш. Молекуласида гидроксил гуруҳи тутган бир қатор бирикмаларнинг ацетилен билан бирикиш реакциялари ўрганилган бўлиб, бунда гетероген катализаторлар муҳим рол ўйнайди.

Ишда цианур кислотани винил эфирларини гетероген-каталитик усулда синтез қилиш жараёни ўрганилди. Реакцияда катализатор сифатида $\text{KOH}/\text{C}_{\text{фаол}}$ системасидан фойдаланилди. Жараёнда цианур кислотанинг моно-, ди- ва три винил эфирлари ҳосил бўлиши аниқланди.

Цианур кислотани гетероген усулда виниллаш реакциясида маҳсулот унумига ҳарорат ва бошланғич маҳсулотлар моль миқдорлари нисбати таъсири, катализаторнинг фаол ҳолатга ўтиш вақти аниқланди.

Цианур кислотани ацетилен билан $\text{KOH}/\text{C}_{\text{фаол}}$ катализаторлигида гетероген усулда виниллаш реакциясида цианур кислотанинг моно-, ди- ва тривинил эфирларининг умумий унуми максимал қиймати 86,8 бўлишига эришилди, бунда моно-, ди- ва тривинил эфирларнинг максимал унуми мос равишда 95; 36 ва 27 масс.-% бўлиши аниқланди.

Цианур кислота винил эфирларининг галогенли бирикмаларини синтез қилиш. Азот тутган гетероциклик бирикмалар жумладан цианур кислота ва унинг ҳосилалари биологик фаол моддалар ҳисобланиб, турли соҳаларда кенг қўлланилади. Кислотанинг винил бирикмалари молекуласига галогенлар киритилиши унинг биологик фаоллигини янада оширади. Шунинг учун цианур кислотанинг винил эфирларини галогенлаш жараёни амалга оширилди ва натижада унинг галогенли бирикмалари синтез қилинди:

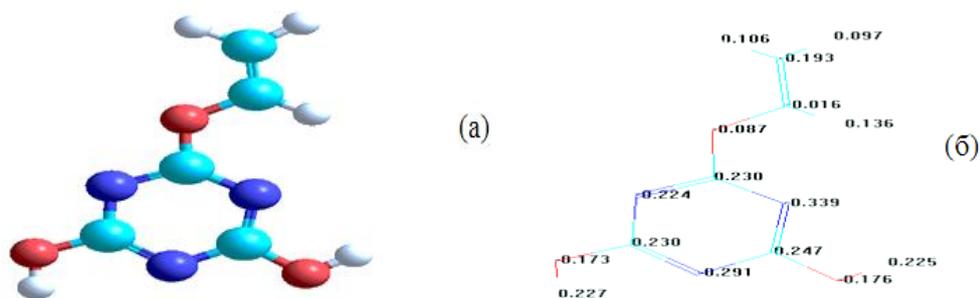


Ишда синтез қилинган цианур кислота винил эфирлари хлорли бирикмаларининг 3d кўриниши, молекуладаги зарядлар тақсимланиши ҳамда квант-кимёвий ҳисоблашлари амалга оширилди.

Диссертациянинг **“Цианур кислотани виниллаш жараёнини математик моделлаштириш ва тажриба натижаларини қайта ишлаш” номли тўртинчи бобда** цианур кислота ва унинг винил эфирлари молекулалари реакцион марказларини аниқлаш, тўлиқроқ тавсифлаш мақсадида квант-кимёвий ҳисоблашлари, молекуланинг фазовий тузилиши, молекула атомларида заряд ва электрон зичликнинг тақсимланиши “Chiper chem” дастури ёрдамида ўрганилди.

Цианур кислота молекуласининг 3d тузилиши шуни кўрсатадики, гетероциклик ҳалқа sp^2 тузилишга эга бўлиб текисликда жойлашган, гидроксил гуруҳи водороди ҳалқага нисбатан sp^2 ҳолатда жойлашган. Заряд ва электрон зичликнинг тақсимланиш қийматлари таҳлилига кўра, молекулада гидроксил гуруҳи ва азот атомлари бир хил ҳолатни эгалласада, электронлар тақсимланиши бир-биридан қисман фарқ қилади. Масалан, 3 та гидроксил гуруҳи резонанс (ўзгарувчан) ҳолатда бўлгани учун уларнинг зарядлари бир хил эмас (0,224; 0,225 ва 0,227 эВ). Мос равишда электрон зичликнинг тақсимланиши ҳам, молекулада азот атомлари заряди ҳам турлича, яъни -0,223; -0,295 ва -0,366 эВ, кислород атомлари заряди эса -0,172; -0,172 ва 0,176 эВ га эга. Демак цианур кислота кето ва енол структурадан ташқари мураккаб тузилишга эга. Молекулада зарядларнинг бундай тақсимланишини резонанс ҳолат орқали тушунтириш мумкин, яъни цианур кислота икки хил таутомер ҳолатда лактим (цианур кислота) ва лактам (изоцианур кислота) ҳолатда бўлади ва улар бир-бирига ўтиб туради.

Цианур кислота моновинил эфири молекуласида эса цианур кислотага нисбатан водород атомининг винил гуруҳига алмашиниши молекуланинг тузилиш жиҳатдан ўзгармаган гуруҳларида ҳам зарядлар тақсимланишини ўзгаришига олиб келади (1-расм).



1- Расм. Цианур кислота моновинил эфирининг 3d тузилиши (а), молекулада зарядлар (б) ва электрон зичликнинг тақсимланиши

Винил гуруҳининг киритилиши боғланган кислород атоми зарядини -0,172 дан -0,087 эВ га ўзгаришига олиб келади. Алмашинмаган гидроксил гуруҳларидаги кислороднинг заряди деярли ўзгармасдан қолади. Ҳалқадаги азот атомлари заряди эса қайта тақсимланиш натижасида мос равишда -0,223 дан -0,224 га, -0,295 дан -0,291 га ва -0,366 дан -0,339 эВ га ўзгаради. Лекин бу ўзгаришлар реакцион марказ ҳисобланган гидроксил гуруҳлари фаоллигига, яъни водород атомларининг фаоллигига айтарли таъсир этмайди.

Цианур кислота дивинил эфири молекуласининг 3d тузилиши ва молекулада заряд ҳамда электрон зичликнинг тақсимланиши ҳам тадқиқ қилинди. Цианур кислота дивинил эфири молекуласида зарядлар тақсимооти таҳлили шуни кўрсатадики, молекула гидроксил гуруҳидаги кислород атоми заряди деярли ўзгармайди, яъни унинг қиймати цианур кислота, моновинил эфири ва дивинил эфирида мос равишда -0,172; 0,173 ва 0,173 эВ ни, ҳалқадаги 3 та азот атоми эса мос равишда -0,223; -0,295; -0,366; -0,224; -0,339; -0,291 ва -0,220; -0,312; -0,292 эВ га тенг. Демак гидроксил гуруҳи водороднинг винил гуруҳига алмашилиши ҳалқадаги заряд ва электрон зичликнинг тақсимланишига билвосита таъсир этади, лекин алмашинмаган иккинчи ва учинчи гидроксил гуруҳи электрон зичлиги тақсимланишига таъсир этмайди.

Цианур кислотани гомоген каталитик усулда виниллаш жараёнини математик моделлаштириш. Цианур кислотани виниллашда борадиган кимёвий жараёнларни математик моделлаштириш бирикмалар синтезида технологик параметрларни аниқлашга имкон беради.

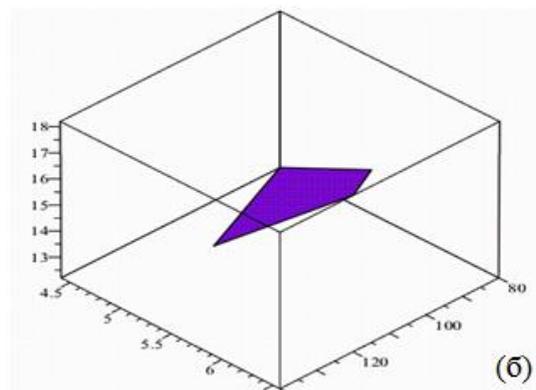
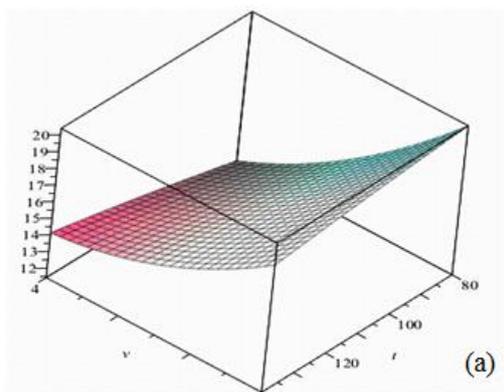
Ишда цианур кислотани ацетилен билан каталитик виниллаш жараёнида олинган тажриба натижаларини математик моделлаштириш кам сонли квадратлар усулидан фойдаланган ҳолда амалга оширилди.

Жараённи моделлаштириш икки босқичда олиб борилди:

1. Тажриба натижаларига кўра танланган боғлиқликнинг ташқи кўриниши аниқланди.

2. $Y = f(x, a_1, a_2, \dots, a_k)$ функциясидаги боғлиқлик коэффиценти танланди ва ушбу боғлиқлик биринчи функциядаги a_i орқали чиқарилди.

Маҳсулот унуми ва реакция ўртача тезлиги асосида Maple-2018 дастури ёрдамида натижалар иконограммаси тузилди (2-расм).



2-Расм. Ҳарорат ва реакция давомийлигининг моновинил эфири унумига таъсири иконограммаси (а)-тажрибада (б)-математик моделлаштирилганда

Цианур кислота ва унинг ҳосилалари синтези натижаларини математик қайта ишлаш. Тажриба натижалари Maple-2018 дастуридан фойдаланилган ҳолда математик қайта ишланди. Цианур кислотани гетероген каталитик усулда виниллаш жараёни 380-480 °С ҳароратларда олиб борилганда ҳосил бўлган винил эфирлари унумини математик қайта ишлаш натижаларини қуйида кўрсатилган тартибда изохлашимиз мумкин.

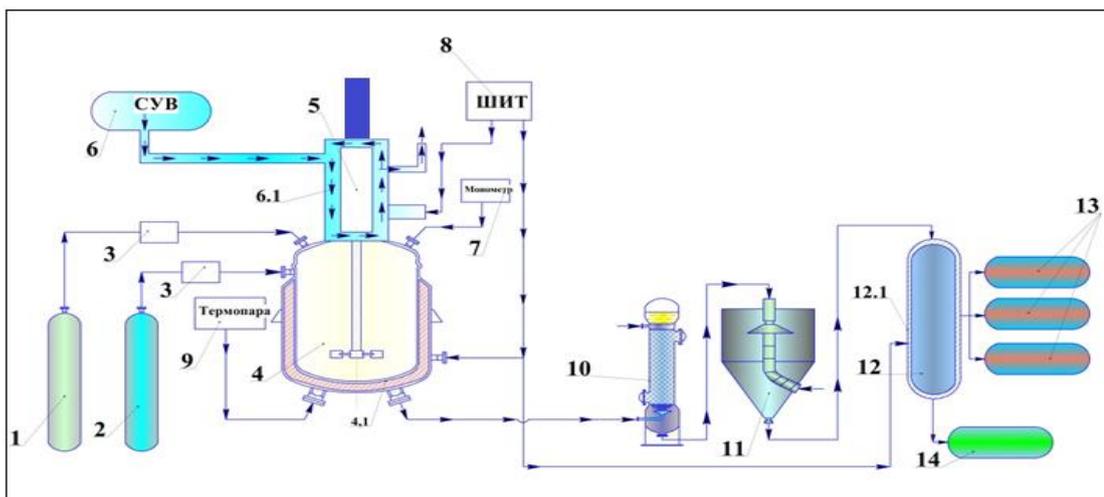
Математик ҳисоблашлар, кислотани виниллаш реакцияси давомийлиги 3 соатда олиб борилганда винил эфирлар юқори унум билан синтез қилинишини инобатга олган ҳолда ўша қийматлар асосида олиб борилди.

Цианур кислотани гетероген каталитик усулда виниллаш жараёнида ҳосил бўлган моновинил эфири унуми натижаларини математик қайта ишлаш моделини яратиш маҳсулот унумини ҳароратга боғлиқлик тажриба натижалари қийматига асосланлиди.

Ишнинг бешинчи боби **“Цианур кислота ва унинг винил эфирларини ишлаб чиқариш технологиялари ва қўлланилиши”** деб номланади ва бунда цианур кислотани юқори асосли система асосида атмосфера босимида, органик эритувчилар ва рух оксид катализатори иштирокида юқори босимда ацетилен иштирокида виниллаш жараёни технологияси яратилди.

Цианур кислотани гомоген каталитик усулда органик эритувчилар ва рух оксид катализатори иштирокида юқори босимда ацетилен юбориш орқали ҳам виниллаш жараёни технологияси ишлаб чиқилди (3-расм).

Ушбу жараёнда ацетилен ва азот газлари (1, 2) махсус баллонлардан юборилади, уларнинг сарфи монометрлар (3) ёрдамида назорат қилинади ва реакторга (4) уланади. Реакторга цианур кислота рух оксид ва ДМСО солинади ва аралашма 80 °С гача қиздирилиб (4.1) суюқ ҳолатга ўтказилади. Ҳосил бўлган суюқ ҳолатдаги каталитик система аралаштиргич (5) ёрдамида арашлаштириб турилган ҳолатда ҳарорат 140 °С га кўтарилади ва 10 атм босимида ацетилен ва 10 атм. босимда азот инерт газ 4 соат давомида юборилади. Аралаштиргич сув (6) ёрдамида совутилиб (6.1) турилади.



1,2–ацетилен ва азот баллони, 3 –монометр, 4–реактор, 4,1- қиздиргич, 5- генератор,6, 6.1-сув билан совутиш қурилмаси, 7-монометр, 8-шит қурилмаси, 9-термопара, 10-экстракция қурилмаси, 11-қуритиш қурилмаси,12-ректификация колоннаси, 12.1-тен, 13-йигич, 14-органик қолдиқ.

3- Расм. Цианур кислота винил эфирларини гомоген каталитик усулда юкори босимда ишлаб чиқариш технологик схемаси

Реактор ичидаги босим монометр (7), ҳарорат эса термопара (9) ёрдамида назорат қилинади. Жараён тўхтатилиб реактор совитилади ва ҳосил бўлган маҳсулот экстракция қурилмасига (10) жўнатилади, маҳсулот қурилади (11) ва ректификация колоннасига (12) юборилади. Колоннада маҳсулот қиздирилиб (12.1.) цианур кислота винил эфирлари ва қўшимча маҳсулотлар фракцияларга (13-14) ажратилади.

Синтез қилинган бирикмаларнинг биологик фаоллиги. Маълумки цианур кислота, унинг галогенли ҳосилалари биологик фаол моддалар сифатида қўлланилади. Унинг молекуласига винил гуруҳи киритилиши биологик фаоллигини янада оширади. Шунинг учун синтез қилинган цианур кислотанинг винил эфирларини биологик фаоллиги ўрганилди. Ушбу тадқиқотлар ЎзР ФА Микробиология институти ходимлари билан ҳамкорликда олиб борилди.

3-Жадвал

Синтез қилинган бирикмаларни микроорганизмларга таъсири

№	Синтез қилинган бирикмалар	Микроорганизмларни нобуд қилиши, %
1	Цианур кислотаси	72
2	Цианур кислота моновинил эфири	76
3	Цианур кислота дивинил эфири	77
4	Цианур кислота три винил эфири.	84
5	Цианур кислота винил эфирлари аралашмаси.	79

Синтез қилинган бирикмаларни биологик фаоллигини аниқлаш учун уларни нефт-газ саноатида қўлланиладиган металл конструкцияларидан олинган қиринди намуналаридан ажратилган микроорганизмларга таъсири ўрганилди (3-жадвал). Натижалар таҳлили шуни кўрсатадики, цианур кислота тадқиқ қилинган микроорганизмларни 72 % ни нобуд қилади. Цианур кислота молекусидаги гидроксил гуруҳини винил гуруҳига алмаштирилиши бирикманинг биологик фаоллигини-микроорганизмларга қарши таъсирини оширади.

Цианур кислотанинг моно-, ди- ва три эфери қаторида уларнинг биокоррозияни келтириб чиқарувчи микроорганизмларни нобуд қилиш даражаси ортади ва мос равишда 76, 77 ва 84 фоизни ташкил этади. Синтез қилинган винил эфирлар аралашмасининг фаоллиги эса ўртача 79 фоизга тенг.

ХУЛОСА

1. Цианур кислотани виниллаш жараёни атмосфера босимида КОН, юқори босимда ZnO, гетероген каталитик усулда фаоллантирилган кўмир/КОН катализаторлари ва эритувчилар ДМСО, ДМФА ва гексан иштирокида амалга оширилган ва цианур кислотанинг винил эфирлари синтез қилинган, реакциянинг бориш механизми таклиф қилинган, катализатор миқдори ва мақбул эритувчилар ҳамда жараённинг оптимал параметрлари аниқланган.

2. Цианур кислотани галогенлаш натижасида галогенли ҳосилалари синтез қилинган ва уларни тузилиши аниқланган, жараён боришига турли омиллар таъсири аниқланган.

3. Синтез қилинган бирикмаларнинг тузилиши ИҚ-, ¹H-, ¹³C-спектроскопия ва хромато-масс-спектрометрия усуллари ёрдамида исботланган. Maple-2018 компьютер дастурлари ёрдамида виниллаш жараёни математик моделлаштирилган, цианур кислота молекуласининг квант-кимёвий ҳисоблашлари амалга оширилган ва молекула таркибидаги гидроксил гуруҳида электронлар зичлиги юқорилиги аниқланган, унинг водороди виниллаш жараёни кетишига имкон берадиган реакцион марказ эканлиги кўрсатилган.

4. Цианур кислота ва ацетилендан цианур кислотанинг винил эфирларини гомоген ва гетероген усулда олиш технологиялари тавсия этилган.

5. Синтез қилинган винил эфирларнинг биологик фаоллиги ўрганилган ва металл конструкциялар биокоррозиясига қарши ингибитор сифатида қўллаш тавсия этилган.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.16/30.12.2019.Т.87.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ТАШКЕНТСКОМ НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ ИНСТИТУТЕ ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ЗИЯДУЛЛАЕВ АНВАР ЭГАМБЕРДИЕВИЧ

**СИНТЕЗ ВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ
ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ
ПОЛУЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.14 - Технология органических веществ и материалы на их основе

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ ((PhD) ПО
ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Ташкент – 2021

Тема диссертации доктора философии (PhD) по техническим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2017.3.PhD/T335.

Диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте. Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета по адресу www.tktiti.uz и информационно-образовательном портале «ZiyoNET» по адресу www.ziyo.net.uz.

Научный руководитель:

Нурманов Сувонкул Эрханович
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Махсумов Абдухамид Гофурович
доктор химических наук, профессор

Акбаров Хамдам Икромович
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация:

Навоийский государственный горный институт

Защита диссертации состоится «11» май 2021 г. в «10» часов на заседании Ученого совета DSc.16/30.12.2019.T.87.01 при Ташкентском научно-исследовательском институте химической технологии по адресу: 111116, Ташкентская область, Ташкентский р-н, ул. Шурабазар, (+99871) 199-22-43, факс: (+99870) 965-77-16, e-mail: tktiti.uz

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии за № 8, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (111116, Ташкентская область, Ташкентский р-н, Шурабазар, (+99871) 199-22-43, факс: (+99870) 965-77-16, e-mail: gup_tniixt@mail.ru).

Автореферат диссертации разослан «3» май 2021 года.
(протокол рассылки № 8 от «3» май 2021 г.).



Джалилов А.Т.
Председатель научного совета
по присуждению учёных степеней,
д.х.н., проф., академик

Ширинов Ш.Д.
Учёный секретарь научного совета по
Присуждению учёных степеней, PhD тех.

Бекназаров Х.С.
Председатель научного семинара
при научном совете по присуждению
учёных степеней, д.т.н., проф.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире вещества, содержащие винильной группы получают на основе азотсодержащих гетероциклических соединений и используются в медицине, сельском хозяйстве, химической и текстильной промышленности, красках, парфюмерии в качестве полимеров, инсектицидов, лекарств, сорбентов, биологически активных веществ и композиционных материалов. Существует несколько методов синтеза виниловых соединений в гомогенных и гетерогенных каталитических условиях, среди которых важным является их синтез реакцией ацетилен с органическими соединениями, содержащими активный водород.

Сегодня в мире проводятся научные исследования винилирование первичными, вторичными алифатическими и гетероциклическими аминами с ацетиленовыми углеводородами при высоких давлениях, процессы тонкие органического синтеза при атмосферном давлении, винилирование гетероциклических соединений, содержащего гидроксильной группы в присутствии катализаторов, высокоосновных систем и органических растворителей. Поэтому важным является изучении процесса гомогенного- и гетерогенного винилирования, определить влияние различных факторов на процесса, математическое моделирование и математическую обработку процесса, изучение технологических параметров и разработку технологии синтеза виниловых соединений.

В Республике важным является расширению производства веществ на основе местного сырья, которые применяется в различных отраслей промышленности, внедрение новых методов, повышение эффективности процесса за счет модернизации существующих процессов, снижение производственных затрат, сокращение импорта и принимаются меры по расширению синтеза экспорт ориентированных продуктов. «Стратегия действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»² ставит задачи «создания технологии получения импортозамещающей продукции с эффективным использованием местного сырья и вторичных ресурсов». В связи с этим важным становится синтез различные виниловые соединения на основе ацетилен, который является промышленным продуктом страны, разработать технологических процессов и определить эксплуатационные свойства полученных соединений.

Данное диссертационное исследование, в определенной степени, служит выполнению задач, предусмотренных в указе Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № УП-4947 «Стратегия дальнейшего развития Республики Узбекистан», в постановлении от 25 октября 2018 года № ПП-3983 «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности в Республике Узбекистан», в постановлении 17 января 2018 года № ПП-3479 «О мерах по обеспечению стабильных поставок

² Указ Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года №УП-4947 «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

востребованной продукции и сырья в экономику» а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии в республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий в республике: VII «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Научные исследования в области химии, физики, технологии и применения соединений ацетилена в мире стремительно развиваются.

За рубежом по этому направлению Б.А. Трофимов, О.В Темкин синтезировали виниловые эфиры ацетиленовых спиртов на основе высокоосновных систем, M.Wiggers разработал производство смол, резины, клеев и растворителей пластмасс на основе ацетиленовых соединений, A.Viola разработал технологию получения полимерных веществ на основе виниловых эфиров, J.M.Petersen разработал синтез сложных виниловых производных ацетиленовых спиртов, J.Okawa синтезировал ацетиленовые спирты в присутствии нанокатализаторов, M.A.Hassan разработал высокоэффективную технологию получения ацетиленовых спиртов из хлорированных производных фурана в растворе тетрагидрофурана в присутствии литий-бутиловых катализаторов, E.J.Corey разработал применение мономеров, полученных на основе ацетилена и его гомологов, в резиновой промышленности, R.V.Wannort применение ацетиленовых спиртам в медицине, Yumeng Xi - применение в нефтегазовой промышленности, В.А.Kulkarni внес огромный вклад в развитие этой области, изучая биологическую активность ацетиленовых спиртов против грибов.

В нашей стране ряд ученых проводили исследования по синтезу ацетилена и химических соединений на его основе и их виниловых соединений. В том числе Т.С.Сирлибоев разработал основные теоретические закономерности химических процессов на основе ацетилена; синтезы сложных гетероциклических соединений на основе пропаргилового спирта проведены под руководством А.Г.Махсумова. А.Икрамов усовершенствовал принципы повышения продуктивности продукции за счет использования различных гетерогенно-каталитических систем в химии ацетиленовых углеводородов и применения новых катализаторов в промышленности. Д.Юсупов провел исследования по получению азотсодержащих гетероциклов на основе ацетилена.

В настоящее время синтез новых органических соединений на основе ацетилена, анализ их физико-химических свойств, широкое использование местного сырья в процессе синтеза, создание импортозамещающих недорогих технологий промышленного производства на основе переработки отходов, исследование соединений виниловых эфиров на основе ацетилена в качестве различных растворителей, клеев, красителей, мономеров, биоцидов и ингибиторов имеют научное и практическое значение.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного или научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационная работа осуществлена в рамках проекта Национального университета Узбекистана ОТ-Ф-7-52- «Закономерности взаимодействия и реакционной способности органических и неорганических веществ различной природы и получение новых соединений с заданным комплексом свойств».

Цель исследования является синтез виниловых эфиров циануровой кислоты на основе местного сырья, определение оптимальных условий процесса и разработка технологий их производства.

Задачи исследования:

синтез циануровой кислоты с высоким выходом различными методами при атмосферном давлении и под давлением с использованием различных катализаторов и растворителей;

циануровая кислота в присутствии ацетиленов МОН + ДМСО, МОН + ДМФА; синтез сложных виниловых эфиров винилированием при атмосферном давлении на основе каталитических систем, оптимизация проведения процесса;

изучение винилирования циануровой кислоты ацетиленом в присутствии каталитических систем $ZnO+DMSO$, $ZnO+DMFA$; нахождение оптимальных условий синтеза её сложных виниловых эфиров под высоким давлением;

определение влияния растворителей, катализаторов, температуры, продолжительности реакции, концентрации и природы исходных веществ на выход простых виниловых эфиров циануровой кислоты и других химических реакций, изучение их механизмов и кинетики;

изучение свойств синтезированных веществ физико-химическими методами, проведение квантово-химических расчетов с использованием современных компьютерных программ;

разработка безотходной, энерго- и ресурсосберегающей, экологически безопасной, экономичной технологии производства виниловых эфиров циануровой кислоты;

разработка удобных методов синтеза виниловых эфиров циануровой кислоты гомогенно и гетерогенно каталитическими реакциями;

определение антимикробных свойств синтезированных виниловых эфиров и выявление области их применения в химической промышленности;

синтез галоген содержащих соединений виниловых эфиров циануровой кислоты, их использование для очистки промышленных сточных вод и бассейнов от микроорганизмов.

Объект исследования. Азотсодержащие гетероциклы, виниловые эфиры, гомогенный и гетерогенный катализ, биологически активные вещества, различные катализаторы и растворители.

Предмет исследования. Циануровая кислота, моно-, ди- и тривиниловые эфиры циануровой кислоты, щелочные катализаторы, высокоосновные системы и биологически активных веществ.

Методы исследования. В диссертации были использованы методы гомогенного и гетерогенного катализа, винилирование при атмосферном и высоком давлении, ИК-, ^1H и ^{13}C -ЯМР -спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, математическое моделирование, математическая обработка и квантово-химические расчеты.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

виниловые эфиры были синтезированы реакцией циануровой кислоты с ацетиленом в присутствии высокоосновных систем при атмосферном давлении и каталитических систем $\text{ZnO} + \text{DMSO}$, $\text{ZnO} + \text{DMFA}$ при высоком давлении;

разработан гетерогенной метод винилирования циануровая кислота в присутствии катализатора $\text{KOH}/\text{C}_{\text{акт}}$ и синтезированы его моно-, ди- и тривиниловые эфиры, предложен механизм их образования;

синтезированы галоген содержащие соединения виниловых эфиров циануровой кислоты, определены влияющие факторы и кинетические параметры процесса;

квантово-химическими расчетами молекулы определено активные центры молекулы на основе распределения зарядов и электронной плотности, а также пространственной структуры молекулы циануровой кислоты.

Практические результаты исследования заключаются в следующем: разработана технология получения виниловых эфиров циануровой кислоты и внедрена в практику, рассчитан материальный баланс и экономическая эффективность синтеза а также разработан технологический регламент процесса;

показано, что синтезированные виниловые эфиры кислоты обладают антимикробными свойствами против микроорганизмов, вызывающими биокоррозию металлических конструкций.

Достоверность результатов исследования объясняется, тем что строение синтезированных соединений подтверждено современными методами анализа: ИК-, ^1H -, ^{13}C -ЯМР-спектроскопией, хромато-масс-спектрометрией.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования заключается в том, что предложены методы синтеза моно-, ди- и тривинилового эфиров циануровой кислоты гомогенным и гетерогенным взаимодействием циануровой кислоты с ацетиленом, определено влияние различных факторов на протекание изученных реакций, проведены квантово-химические расчеты использованных соединений и на основе теоретических понтиях рекомендованы механизм протекания реакций.

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что найдены оптимальные условия синтеза виниловых эфиров циануровой

кислоты, разработана технология их получения, и определена биологическая активность синтезированных соединений.

Внедрение результатов исследований. На основании научных результатов, полученных при гомогенном и гетерогенном каталитическом винилировании циануровой кислоты и ее виниловых эфиров:

виниловых эфиров циануровой кислоты были использованы в СП АО “Электрохимзавод” при разработке ингибитора сероводородной коррозии металлов (справка №03 СП АО “Электрохимзавод” Республики Узбекистан от 05.01.2021 г.). В результате была достигнута 72-81% защита углеродистой стали;

тривинилового эфира циануровой кислоты внедрены в технологическую систему ООО «Elkimyo-superfos» для предотвращения коррозии металлоконструкций (Справка №45 от 11 марта 2020 года ООО «Elkimyo-superfos» Республики Узбекистан). В результате процесс коррозии металлов уменьшается на 76-84 %;

метод синтеза виниловых соединений использован в научно-исследовательской работе Кызылординского университета имени Коркит Ата (Казахстан) а также винилирования циануровой кислоты гетерогенным способом использованы в научно-исследовательской работе Института химии Национальной Академии Наук Таджикистана (справка №15-32-03/2030 Кызылординского университета имени Коркит Ата от 13 октября 2020 г. и №31008/23-1/199 Института химии имени В.И.Никитина Национальной Академии Наук Таджикистана от 14 октября 2020 г.). В результате дано возможности синтеза новые биологически активные, азотсодержащие органические соединения.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были представлены и обсуждены на 12 научно-практических конференциях, в том числе 3-ти международных и 9-ти республиканских.

Публикация результатов исследования. Всего по теме диссертации опубликована 20 научная работа, в том числе 2 статьи в республиканских научных журналах и 6 статей в зарубежных журналах, которые рекомендованы к публикации основных научных результатов диссертаций доктора философии (PhD) ВАК РУз.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации составляет 117 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

В введении обоснована актуальность и необходимость исследования, описываются цели и задачи, объекты и предмет исследования, его соответствие приоритетам науки и техники, научная новизна и практические результаты исследования, подчеркивается научная и практическая значимость результатов, приведена информация о опубликованных научных работах по теме диссертации.

Первая глава диссертации, озаглавленная «Синтез, свойства, применение производных циануровой кислоты и ее виниловых эфиров» содержит в основном литературу по циануровой кислоте, ее различным производным и методам получения ее сложных виниловых эфиров, условиям, свойствам и применению синтезированных соединений. Проведено сравнение собранных данных и определены цели и задачи диссертации.

Анализ данных показывает, что циануровая кислота и ее различные соединения, включая галогенсодержащие производные, производятся в больших количествах во всем мире и используются в различных областях, особенно в качестве биологически активных веществ. Однако, в нашей стране эти вещества не производятся и они импортируются в необходимых количествах. Реализация процессов синтеза виниловых эфиров циануровой кислоты, поиск оптимальных условий их синтеза и определение их свойств является актуальной задачей.

Вторая глава работы - «Экспериментальная часть. Методология синтеза производных циануровой кислоты» - приведены методы синтеза эфиров циануровой кислоты гомогенно и гетерогенно- каталитическими способами, метод галогенирования полученных виниловых эфиров циануровой кислоты. Также были проанализированы методы спектрального определения структуры синтезированных соединений.

В ИК-спектре моновинилового эфира циануровой кислоты 3512 см^{-1} (ОН), 1765 см^{-1} (C=O), 1384 см^{-1} (C=N), 1093 см^{-1} (C-OH), 1254 см^{-1} (C-O-C), 864 см^{-1} (=CH₂), 1471 см^{-1} (=CH), 1660 см^{-1} (-CH=CH₂).

В ¹H ЯМР спектре моновинилового эфира циануровой кислоты кватерный сигнал одного протона (-CH=) в составе винильной группы (-CH=CH₂) наблюдался в области 7,4 м.е., дублет-дублетные сигналы двух протонов (=CH₂) наблюдались в области 5.133 и 5.06 м.е. соответственно. Сигнал атома углерода в 6 положении триазинового кольца наблюдался в области 166 м.е., атомы углерода в 2,4 положениях наблюдались в области 163.9 м.е., сигналы атомов углерода в винильной группе наблюдались в области 146 (-CH=) и 95 (=CH₂) м.е. соответственно.

В ¹³C-ЯМР моновинилового эфира циануровой кислоты δ 5.133-5.055 (2H, 5.13 (dd, $J= 14.8, 2.3\text{ Hz}$), 5.06 (dd, $J= 7.8, 2.3\text{ Hz}$)), 7.4 (1H, dd, $J= 14.8, 7.8\text{ Hz}$). ¹³C-ЯМР: δ (ppm) 166.0, 163.9., 145.5, 94.6

В ИК-спектре дивинилового эфира циануровой кислоты 3493 см^{-1} (ОН), 1759 см^{-1} (C=O), 1386 см^{-1} C=N, 1091 см^{-1} (C-OH), 1253 см^{-1} (C-O-C), 864 см^{-1} (=CH₂), 2929 и 1438 см^{-1} (=CH), 1654 см^{-1} (-CH=CH₂).

В ¹H ЯМР спектре дивинилового эфира циануровой кислоты кватерный сигнал двух протонов (-CH=) в составе винильной группы (-CH=CH₂) наблюдался в области 7,4 м.е., дублет-дублет сигналы четырех протонов (=CH₂) наблюдались в области 5.134 и 5.06 м.е. соответственно. Сигнал атома углерода во 2 положении триазинового кольца наблюдался в области 164 м.е., атомы углерода в 4,6 положениях наблюдались в области

166 м.е., сигналы атомов углерода в винильной группе наблюдались в области 145 (-CH=) и 95 (=CH₂) м.е. соответственно.

В ¹³C-ЯМР дивинилового эфира циануровой кислоты δ 5.03-5.18 (4H, 5.13 (dd, J= 14.8, 2.3 Hz), 5.06 (2H, dd, J= 7.8, 2.3 Hz)), 7.40 (2H, dd, J= 14.8, 7.8 Hz). ¹³C-ЯМР: δ (ppm) 166.0, 163.9, 145.5, 94.6.

В ИК-спектре тривинилового эфира циануровой кислоты 1791 см⁻¹ (C=O), 1400 см⁻¹ (C=N), 1056 см⁻¹ (C-O-C), 761 см⁻¹ (=CH₂), 3053 и 1463 см⁻¹ (=CH), 1693 см⁻¹ (-CH=CH₂).

В ¹H ЯМР спектре тривинилового эфира циануровой кислоты квартетный сигнал одного протона (-CH=) в составе винильной группы (-CH=CH₂) наблюдался в области 7,41 м.е., дублет-дублет сигналы двух протонов (=CH₂) наблюдались в области 5.03 и 5.06 м.е. соответственно. Сигналы атомов углерода в 2,4,6 положениях триазинового кольца наблюдались в области 166 м.е., сигналы атомов углерода в винильной группе наблюдались в области 145.5 (-CH=) и 94.6 (=CH₂) м.е. соответственно.

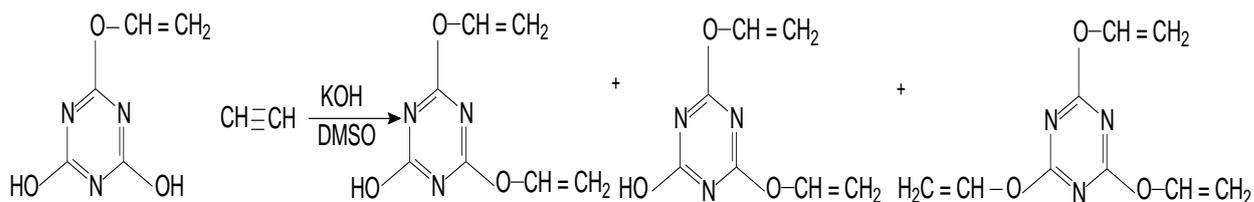
В ¹³C-ЯМР тривинилового эфира циануровой кислоты δ 5.03-5.18 (6H, 5.13 (dd, J= 14.8, 2.3 Hz), 5.06 (dd, J= 7.8, 2.3 Hz)), 7.41 (3H, dd, J= 14.8, 7.8 Hz). ¹³C-ЯМР: δ (ppm) 166.0, 145.5, 94.6.

В ¹H ЯМР спектре гексахлорного соединения тривинилового эфира циануровой кислоты δ 3.89-3.92 (6H, 3.91 (d, J= 4.0 Hz), 3.91 (d, J= 4.0 Hz), 3.91 (d, J=4.0 Hz), 3.91 (d, J =4.0 Hz)), 6.12-6.17 (3H, 6.14 (t, J=4.0 Hz), 6.14 (t, J=4.0 Hz)). ¹³C ЯМР: δ (ppm) 95.2, 47.1, 166.0.

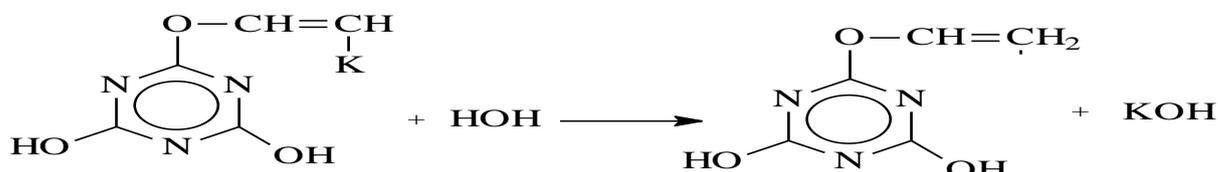
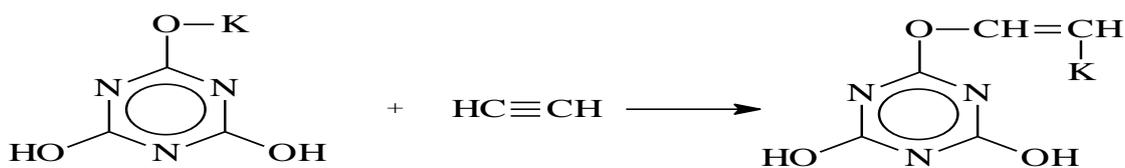
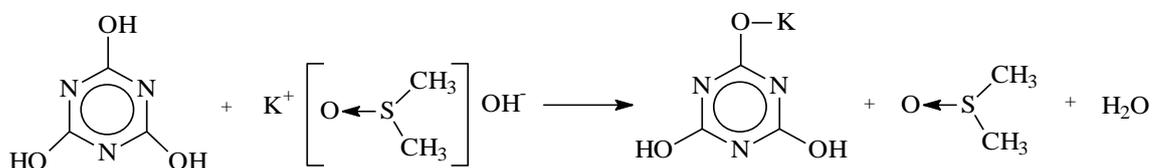
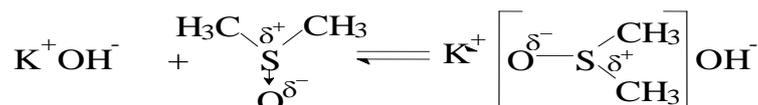
Третья глава диссертации озаглавлена «Синтез циануровой кислоты и ее виниловых соединений и их физико-химические свойства», в которой приведены синтезы циануровой кислоты, винилирование ее гомогенно-каталитическим методом при атмосферном и высоком давлении, процессы гетерогенно-каталитические винилирования при атмосферном давлении, синтез гологенсодержащих производных полученных виниловых эфиров и обсуждении полученных результатов.

В исследовании изначально был проведен синтез циануровой кислоты. Реакцию проводили в органических растворителях и в присутствии различных катализаторов. В качестве катализаторов использовались 10% хлорид аммония, нитрат аммония, сульфат цинка по отношению к массе кислоты. Процесс осуществлялся в реакторе, работающем в стационарном режиме при 140-160°C и давлении 5-10 атмосфер. Структура циануровой кислоты доказана с использованием ИК-, ¹H-, ¹³C-ЯМР и хромато-масс-спектров.

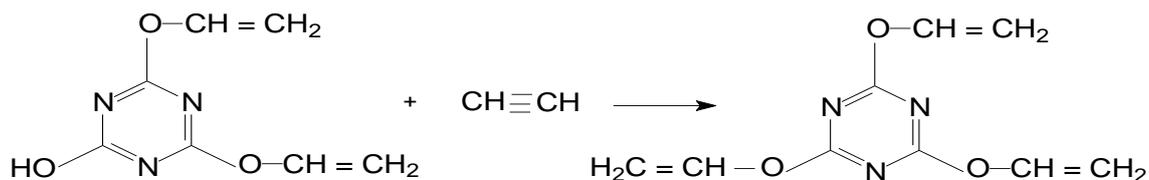
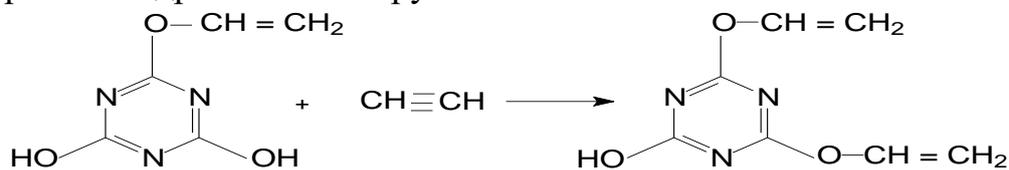
Исследовано винилирование циануровой кислоты (2,4,6-тригидрокси-1,3,5-триазина) ацетиленом гомогенно-каталитическим методом с участием высокоосновных систем при атмосферном давлении. Реакцию проводили в растворе ДМСО при использовании в качестве катализатора гидроксида калия (10 % по отношению к массе кислоты) при 80-140 °С в течение 4-8 часов непрерывного впрыскивания ацетилена. При этом образование виниловых эфиров циануровой кислоты происходило по следующей схеме:



Первоначально в реакции гидроксида калия и ДМСО образуется высокоосновная система. ДМСО в системе (KOH-ДМСО) увеличивает основные свойства гидроксида калия и ускоряет образование моновинилового эфира по следующей схеме:



Ди- и тривиниловый эфиры циануровой кислоты образуются в указанной выше последовательности за счет активных атомов водорода во второй и третьей гидроксильных группах соответственно:



Синтез сложных виниловых эфиров циануровой кислоты: моновинилового (I), дивинилового (II) и тривинилового (III) проводили при 120 °С в различных растворителях: ДМСО и ДМФА, продолжительность реакции 4-8 часов. Показано, что выход продуктов в растворе ДМСО выше,

чем в ДМФА. Кроме того, наблюдается его увеличение с увеличением продолжительности реакции с 4 до 6 часов, а затем он снижался с возрастанием времени до 8 часов.

При проведении реакции в растворе ДМСО выходы сложных виниловых эфиров были высокими по сравнению с ДМФА при разной продолжительности реакции и составили при проведении реакции 6 часов: I - 18,2; II - 21,8; III- 22,6%.

Изучение влияния концентрации циануровой кислоты, природы растворителя и температуры, а также природы различных катализаторов на выход виниловых эфиров также проводилось в течение 4, 6, 8 часов в интервале 80 - 140 °С. Щелочи LiOH, NaOH и KOH использовали в качестве катализаторов, а ДМСО и ДМФА - в качестве растворителей.

При проведении винилирования в системах КОН-ДМФА, КОН-ДМСО, при 80 °С выход простых виниловых эфиров в КОН-ДМФА составляет 26,9; 39,2% и при температуре 120 °С - 39,7 и 62,6%.

Также было изучено влияние содержания катализатора и продолжительности реакции на выход виниловых эфиров циануровой кислоты при 120 °С (табл. 1).

Таблица 1

Влияние продолжительности реакции и количества катализатора на выход продуктов (растворитель ДМСО, катализатор КОН, температура 120 °С)

Мас.% катализатора по отношению к кислоте	Выход виниловых эфиров циануровой кислоты,%		
	I	II	III
Продолжительность реакции, 4 ч.			
5	12,0	12,4	16,6
10	16,0	18,0	18,5
15	14,2	14,8	12,8
Продолжительность реакции, 6 ч.			
5	16,0	16,4	18,6
10	18,2	21,8	22,6
15	16,4	18,5	20,6
Продолжительность реакции, 8 ч.			
5	10,6	12,4	10,4
10	12,0	12,7	13,2
15	12,3	13,0	13,5

Увеличение выхода продуктов наблюдалось при увеличении количества катализатора в диапазоне 5–15%. Например, при продолжительности реакции 6 часов в растворе ДМСО и количестве КОН 10% выходы эфиров составили: моновинилового- 18,2; дивинилового- 21,8; тривинилового- 22,6%. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции и содержания катализатора отрицательно сказалось на их выходах.

Таблица 2

Кинетические параметры синтеза моновинилового эфира циануровой кислоты

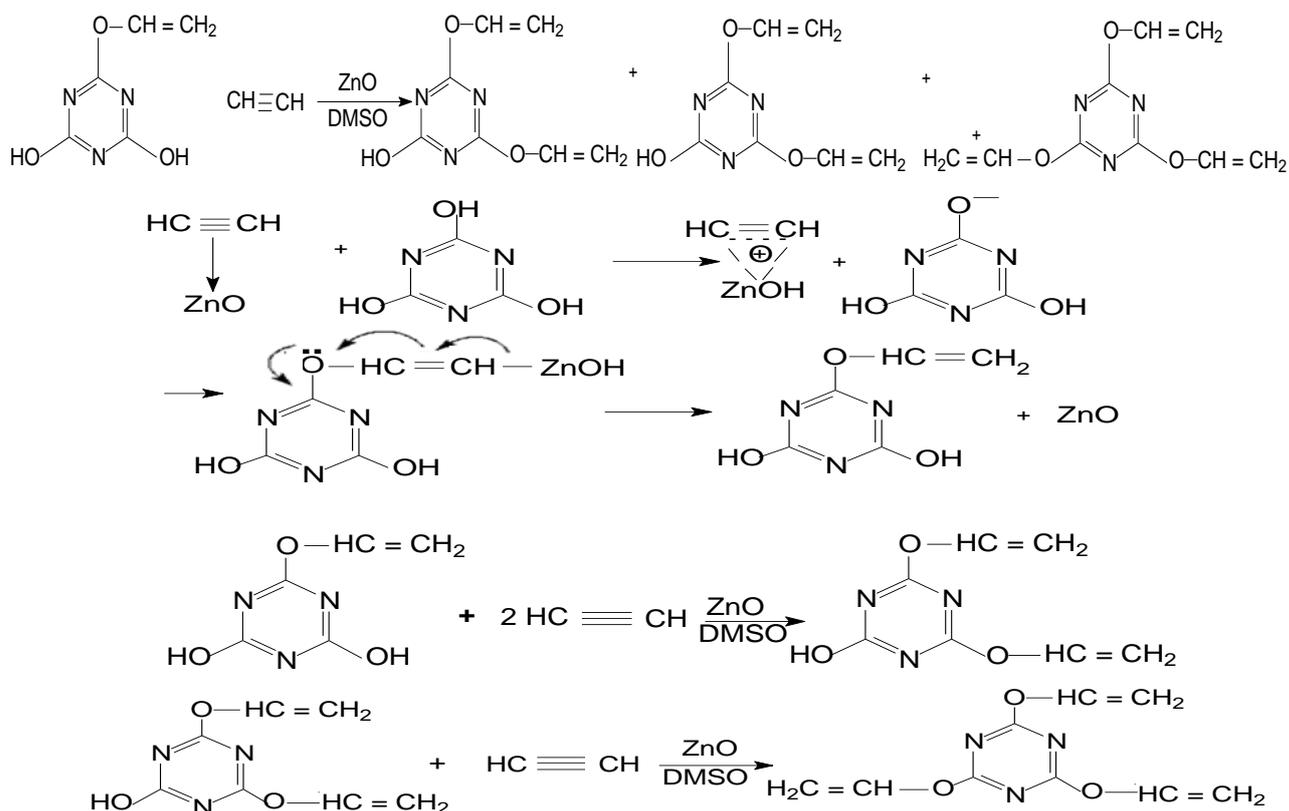
Время реакции, час	Температура, °С	Выход продукта		Средняя скорость реакции	
		%	моль/л	%/час	моль/л.час
4	80	12,6	1,17	3,15	0,29
	100	15,3	1,29	4,82	0,32
	120	16,0	1,34	4,00	0,34
	140	13,6	1,95	3,40	0,49
6	80	12,2	1,16	2,03	0,19
	100	16,7	1,45	2,78	0,24
	120	18,2	1,50	3,03	0,25
	140	16,4	1,42	2,73	0,24
8	80	10,6	1,08	1,33	0,14
	100	11,2	1,13	1,40	0,14
	120	12,0	1,10	1,50	0,14
	140	10,8	1,09	1,35	0,14

Определена средняя скорость реакции синтеза моновинилового эфира циануровой кислоты и рассчитана энергия активации, которая составляет 12,8 кДж/моль. Анализ результатов показал, что его выход зависит от температуры и продолжительности реакции в диапазоне 4–8 часов. С увеличением температуры его выход проходит через максимум при 120 °С и его значения, которые составляют при продолжительности 4,6,8 часов соответственно 16,0 18,2 и 12,0 % (табл. 2).

Определены также кинетические параметры синтеза дивинилового и тривинилового эфиров циануровой кислоты.

Повышение температуры в пределах 80-120 °С увеличивает выход продукта, а при дальнейшем ее повышении (140 °С) выход снижается. При продолжительности реакции 6 часов и при температуре 80, 100, 120 и 140 °С выход продукта составляет соответственно 12,2; 16,7; 18,2 и 16,4 %.

Гомогенно-каталитическое винилирование циануровой кислоты при высоком давлении. Синтез винильных соединений циануровой кислоты при высоком давлении проводился в диапазоне 1-20 атм. В качестве растворителей использовали ДМФА и ДМСО, в качестве катализатора - оксид цинка, при этом доказано образование ее моно-, ди- и тривинилового эфиров и предложен механизм их образования:



Винилирование циануровой кислоты проводили в течение 2-8 часов при давлении 10 атм и 100-160 °С в присутствии растворителей ДМСО, ДМФА и катализатора ZnO, который реагирует с циануровой кислотой с образованием промежуточного растворимого металлического соединения, которое ускоряет винилирование в качестве активной формы катализатора.

Изучено влияние давления на выход виниловых эфиров циануровой кислоты. При этом процесс проводили в растворах ДМСО и ДМФА при давлении 1-20 атм. и найдены оптимальные условия процесса.

Гетерогенно-каталитическое винилирование циануровой кислоты ацетиленом. Исследовано присоединение ацетилена к соединениям, содержащим гидроксильную группу, и при этом показана важная роль гетерогенных катализаторов.

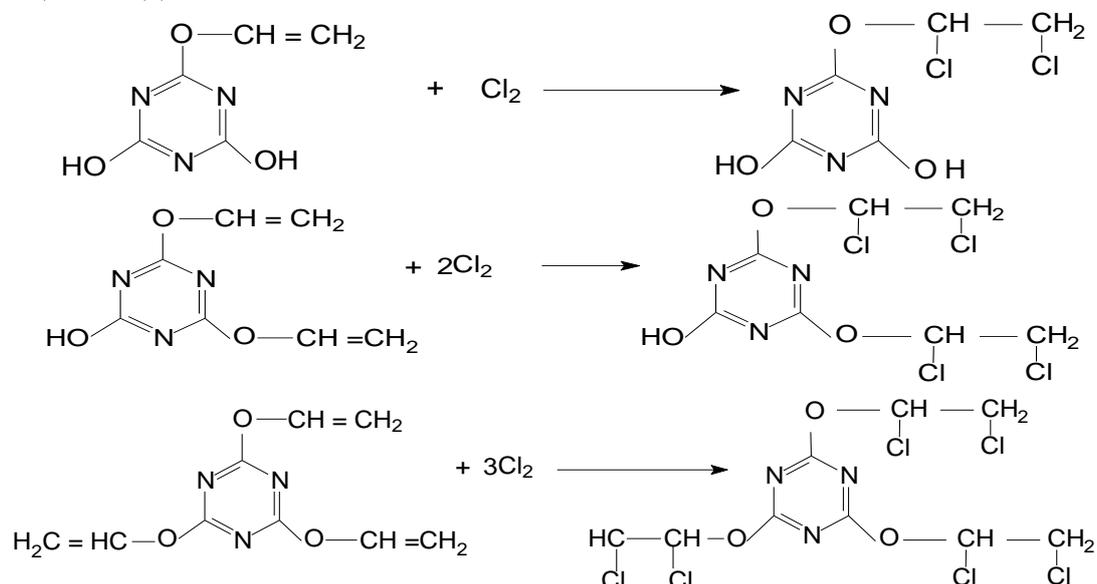
Изучен также синтез виниловых эфиров циануровой кислоты гетерогенно-каталитическим методом в присутствии системы KOH/C_{акт} в качестве катализатора. При этом было определено образование моно-, ди- и тривинилового эфиров циануровой кислоты.

В гетерогенном методе проведения винилирования определено влияние температуры, соотношения молярных количеств исходных реагентов, времени перехода катализатора в активное состояние на выход продуктов.

Максимальный выход моно-, ди- и тривинилового эфиров циануровой кислоты при гетерогенном ее винилировании в присутствии катализатора KOH/C_{акт} составил 86,8 % и при этом максимальные выходы моно-, ди- и тривинилового эфиров равны 95; 36 и 27 масс.% соответственно.

Галогенирование виниловых эфиров циануровой кислоты. Азотсодержащие гетероциклические соединения, в том числе циануровая

кислота и ее производные, являются биологически активными веществами и широко используются в различных областях. Введение атомов галогенов в молекулы ее виниловых соединений еще больше увеличивает их биологическую активность. Поэтому было проведено галогенирование виниловых эфиров циануровой кислоты и синтезированы ее галоген содержащие соединения:



В ходе исследования были подготовлены трехмерные изображения хлорированных соединений виниловых эфиров циануровой кислоты, распределение зарядов в их молекулах и проведены квантово-химические расчеты.

В четвертой главе диссертации «**Математическое моделирование процесса получения винилциануровой кислоты и обработка результатов экспериментов**» приведены квантово-химические расчеты, пространственная структура молекул, распределение зарядов и электронной плотности на атомах молекул, полученные с использованием программы *Chiper chem*, с целью определения реакционных центров молекул циануровой кислоты и ее виниловых эфиров. 3d-структура молекулы циануровой кислоты показывает, что гетероциклическое кольцо имеет sp^2 -гибридизацию и расположено в плоскости, а атомы водорода гидроксильных групп находятся также в sp^2 -состоянии относительно кольца. Согласно анализу значений распределения зарядов и электронной плотности, распределение электронов частично отличается друг от друга, хотя гидроксильная группа и атомы азота в молекуле находятся в одном состоянии. Например, поскольку 3 гидроксильные группы находятся в резонансном (переменном) состоянии, их заряды не одинаковы (0,224; 0,225 и 0,227 эВ). Соответственно и распределение электронной плотности и зарядов атомов азота в молекуле различны, т.е. -0,223; -0,295 и -0,366 эВ, а заряд атомов кислорода -0,172; -0,172 и 0,176 эВ. Это означает, что циануровая кислота имеет сложную структуру в дополнение к кето- и енольной структуре. Такое распределение зарядов в молекуле можно объяснить резонансным состоянием, т.е. циануровая кислота существует в двух разных таутомерных состояниях:

лактиме (циануровой кислоте) и лактаме (изоциануровой кислоте), которые переходят друг в друга.

В молекуле моновинилового эфира циануровой кислоты замена атома водорода на винильную группу приводит к изменению распределения зарядов даже в структурно неизменных группах молекулы (рис. 1).

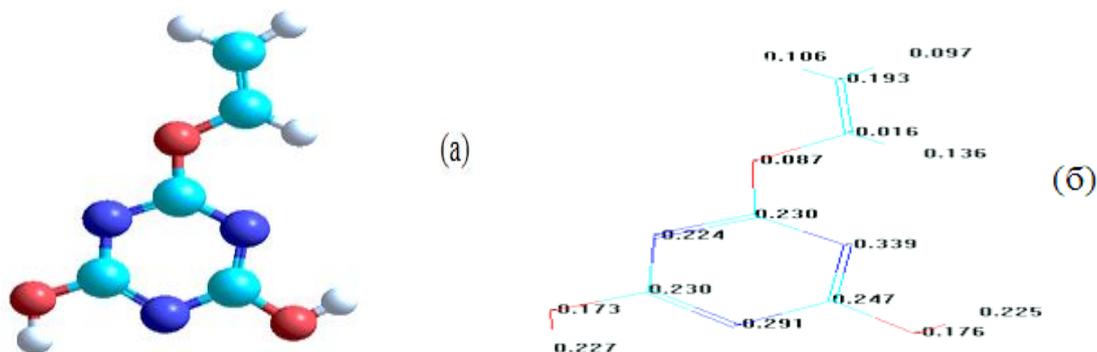


Рис.1. 3d-структура моновинилового эфира циануровой кислоты (а), распределение зарядов и электронной плотности в молекуле (б)

Введение винильной группы приводит к изменению заряда связанного атома кислорода с $-0,172$ до $-0,087$ эВ. Заряд кислорода в неизменных гидроксильных группах практически не меняется. С другой стороны, заряд атомов азота в кольце изменяется от $-0,223$ до $-0,224$, от $-0,295$ до $-0,291$ и от $-0,366$ до $-0,339$ эВ соответственно в результате перераспределения. Однако, эти изменения существенно не влияют на активность гидроксильных групп, которые являются реакционными центрами, т.е. на активность атомов водорода.

Изучена также 3d-структура дивинилового эфира циануровой кислоты, распределение в нем зарядов и электронной плотности.

Анализ распределения зарядов в его молекуле показывает, что заряд атома кислорода в гидроксильной группе молекулы практически не изменяется, т.е. его значения составляют для циануровой кислоты, ее моно и дивинилового эфиров $-0,172$; $0,173$ и $0,173$ эВ, и для 3 атомов азота в кольце равны соответственно; $-0,223$ $-0,295$; $-0,366$; $-0,224$; $-0,339$; $-0,291$ и $-0,220$; $-0,312$; $-0,292$ эВ. Следовательно, замена водорода гидроксильной группы на винильную группу косвенно влияет на распределение зарядов и электронную плотность в кольце, но не влияет на распределение электронной плотности второй и третьей гидроксильных групп.

Математическое моделирование процесса получения винилциануровой кислоты гомогенно-каталитическим методом

Математическое моделирование винилирования циануровой кислоты позволяет определить технологические параметры синтеза требуемых соединений. В ходе исследования математическое моделирование экспериментальных результатов, полученных в процессе каталитического взаимодействия винилциануровой кислоты с ацетиленом, проводилось методом наименьших квадратов.

Моделирование процесса проводилось в два этапа:

1. По результатам эксперимента определялся вид выбранной зависимости.

2. Выбирается коэффициент зависимости от функции $Y = f(x, a_1, a_2, \dots, a_k)$ и эта зависимость выводится с помощью a_i в первой функции.

На основе выхода продукта и средней скорости реакции была построена иконограмма результатов с использованием программы Maple-2018 (рис. 2).

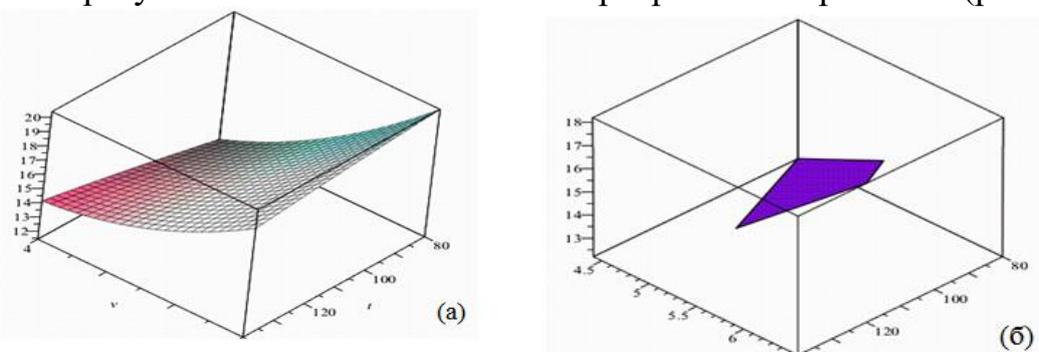


Рис. 2. Влияние температуры и продолжительности реакции на выход моновинилового эфира при экспериментальном (а) и математическом моделировании иконограммы (б).

Математическая обработка результатов синтеза циануровой кислоты и ее производных.

Математическая обработка результатов эксперимента проводилась с использованием программы Maple-2018. Результаты математической обработки виниловых эфиров, образующихся при проведении процесса винилциануровой кислоты гетерогенно-каталитическим методом при температурах 380-480 °С можно пояснить в следующем порядке.

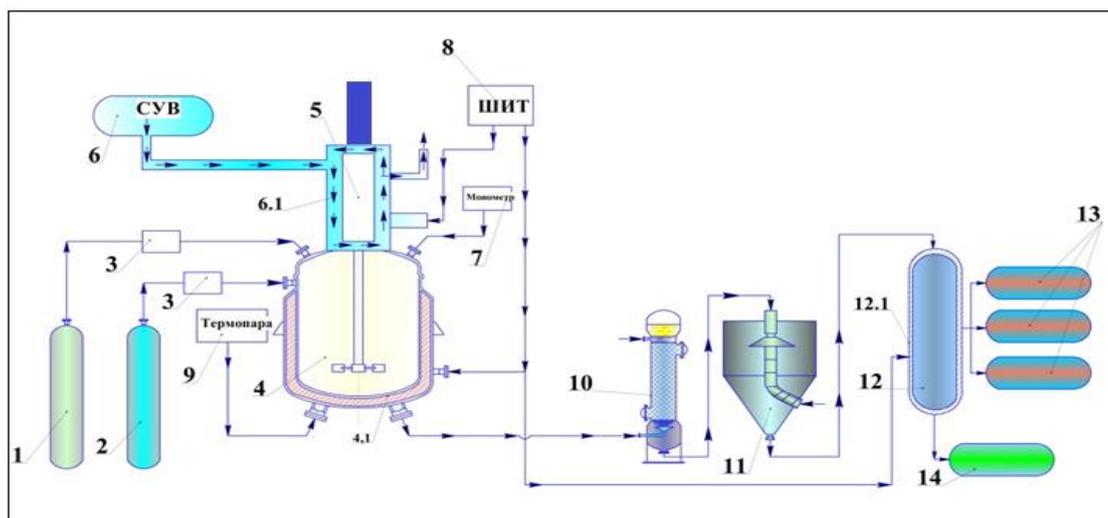
Математические расчеты были выполнены на основе результатов винилирования при продолжительности 3 часа, при которых наблюдаются максимальные выходы виниловых эфиров.

Модель математической обработки результатов образования моновинилового эфира циануровой кислоты гетерогенно-каталитическим способом основана на экспериментальных результатах зависимости выхода от температуры.

В пятой главе названной «**Технология и применение циануровой кислоты и ее виниловых эфиров**» разработана технология синтеза виниловых эфиров циануровой кислоты на основе высокоосновной системы при высоком давлении в присутствии ацетилена при атмосферном давлении, органических растворителей и катализатора на основе оксида цинка (рис.3).

В данном процессе газообразные ацетилен и азот направляются из специальных баллонов (1,2) и подаются в реактор (4), расход этих газов контролируется манометрами (3). Реактор заполняется циануровой кислотой, оксидом цинка и ДМСО, смесь нагревается нагревателем (4,1) до 80 °С и сжижается, при ее перемешивании мешалой (5), температура повышается до 140 °С, затем ацетилен и инертный газ азот подаются в

реактор (4) в течении 4-х часов при 10 атм. Смеситель (6) охлаждаются водой (6,1).



1,2-баллоны с ацетиленом и азотом; 3,7-манометр, 4-реактор; 4,1-нагреватель, 5-мешалка, 6-бак для воды, 6,1-устройство для водяного охлаждения, 8-щитовое устройство, 9-термопара, 10-экстракционное устройство, 11-сушилка, 12-ректификационная колонна, 12.1-т.н., 13-ёмкости для фракций, 14-ёмкость для органического остатка.

Рис.3. Технологическая схема производства виниловых эфиров циануровой кислоты при атмосферном давлении гомогенно-каталитическим методом

Давление внутри реактора контролируется манометром (7), а температура регулируется термопарой (9). Когда процесс останавливается, реактор охлаждается и полученный продукт направляется в экстракционное устройство (10), потом подаётся в сушилку (11), далее направляется в ректификационную колонну (12), которая обогревается теном (12.1). Продукт нагревается в колонне, смесь разделяется на фракции - виниловые эфиры циануровой кислоты и побочные продукты, которые собираются в специальные ёмкости (13,14).

Биологическая активность синтезированных соединений. Известно, что циануровая кислота и ее галогенированные производные используются как биологически активные вещества. В результате внедрения винильной группы в её молекулу дополнительно усиливается её биологическая активность. По этой причине была изучена биологическая активность виниловых эфиров синтезированной циануровой кислоты. Эти исследования проводились совместно с сотрудниками института Микробиологии АН РУз. Для определения биологической активности синтезированных соединений изучено их действие на микроорганизмы, выделенные из соскобов от металлических конструкций, используемых в нефтегазовой отрасли (Таблица-3). Анализ результатов показывает, что циануровая кислота может уничтожать 72% изученных микроорганизмов. Замена гидроксильной группы в молекуле циануровой кислоты винильной группой увеличивает

биологическую активность соединения, а также его противодействие на микроорганизмы.

Таблица 3

Действие синтезированных соединений на микроорганизмы

№	Синтезированные соединения	Уровень уничтожения микроорганизмов, %
1	Циануровая кислота	72
2	Моновиниловый эфир циануровой кислоты	76
3	Дивиниловый эфир циануровой кислоты	77
4	Тривиниловый эфир циануровой кислоты	84
5	Смесь виниловых эфиров циануровой кислоты	79

Наряду с моно-, ди- и тривиниловыми эфирами циануровой кислоты скорость их уничтожения микроорганизмами, вызывающими биокоррозию, увеличивается и составляет 76, 77 и 84 % соответственно. Активность синтезированной смеси виниловых эфиров в среднем составляет 79 %.

ВЫВОДЫ

1. При винилировании циануровой кислоты при атмосферном давлении в присутствии KOH и ZnO в качестве катализатора, а также при высоком давлении в присутствии растворителей ДМСО и ДМФА, гетерогенно-каталитических катализаторов типа активированный уголь/KOH в растворе гексана синтезированы виниловые эфиры, предложен механизм реакций, определены количества катализаторов, природа растворителя и оптимальные условия их проведения.

2. Синтезированы галогенированные продукты в результате галогенирования циануровой кислоты, определена их структура и выявлено влияние различных факторов на протекание процесса.

3. Структура синтезированных соединений подтверждена методами ИК-, ^1H -, ^{13}C -спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии, процесс винилирования математически смоделирован с использованием компьютерных программ Maple-2018, выполнены квантово-химические расчеты виниловых эфиров и гидрогенизация гидроксильной группы в молекуле. Было показано, что высокая электронная плотность является реакционным центром, протекания винилирования.

4. Разработаны технологии получения виниловых эфиров циануровой кислоты с использованием ацетиленом гомогенным и гетерогенным методами.

5. Изучена биологическая активность некоторых синтезированных виниловых эфиров и они рекомендованы к применению в качестве ингибиторов биокоррозии металлических конструкций.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES
DSc.16/30.12.2019.T.87.01. AT THE TASHKENT SCIENTIFIC RESEARCH
INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

TOSHKENT CHEMICAL – TECHNOLOGY INSTITUTE

ZIYADULLAYEV ANVAR EGAMBERDIYEVICH

**SYNTHESIS OF VINYL ESTERS ON THE BASIS OF CYANURIC
ACID, PROPERTIES AND APPLICATIONS OF THE OBTAINED
COMPOUNDS**

02.00.14 – Technology of organic substances and materials based on them

**DOCTOR OF PHILOSOPHY IN CHEMISTRY ((PhD) DISSERTATION
ABSTRACT**

Tashkent – 2021

Doctor of Philosophy in chemistry (PhD) dissertation topic Registered in the Higher Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under the number B2018.4/PhD/K147.

The dissertation was completed at the Tashkent chemical-technology institute.

The abstract of the dissertation is available in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) on the website of Academia Council (www.tktiti.uz) and on the Information and educational portal "Ziyonet" (www.ziyonet.uz).

Scientific adviser:

Nurmanov Suvonqul Erxanovich
Doctor of Technical Sciences, professor

Official opponents:

Makhsufov Abdukhamid Gafurovich
Doctor of Chemical Sciences, professor

Akbarov Hamdam Ikromovich
Doctor of Chemical Sciences, professor

Leading organization:

Navoi State Mining Institute

The defense of the dissertation will take place on «11» may 2021 «10⁰⁰» at the meeting of Scientific Council DSc. 16/30.12.2019.T.87.01 at the Tashkent scientific research institute of chemical technology (Address: 111116, Tashkent district Ibrat NCA p/b Shurobozor. Phone: (99871)199-22-43, Fax: (99870)965-77-16, e-mail: gup_tniixt@mail.ru).

The dissertation is available at the Information Resource Center of Tashkent chemical – technology institute (registered under number 8). (Address: 111116, Tashkent district Ibrat NCA p/b Shurobozor. Phone: (99871)199-22-43, Fax: (99870)965-77-16, e-mail: gup_tniixt@mail.ru).

The abstract of the dissertation was distributed on 2021 «3» may.
(register protocol No. 8 in «3» may 2021).



Jalilov A.T.

Chairman of the Scientific Council for awarding of the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, prof, academic

Shirinov Sh.D.

Scientific Secretary of the Scientific Council for awarding the scientific degrees
Doctor of Philosophy (PhD) in Technology Sciences

Beknazarov X.S.

Chairman of the Scientific Seminar under Scientific Council for awarding the scientific degrees,
Doctor of Technology Sciences, prof

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research work is to synthesize cyanuric acid vinyl esters on the basis of local raw materials, finding optimal conditions for the process and the development of technologies to obtain them.

The objects the research work is nitrogen containing heterocycles, vinyl esters, homogeneous catalysis, biologically active substances, various catalysts and solvents.

The scientific novelty of the research is as follows:

vinyl ethers were synthesized on the basis of vinylation reaction of cyanuric acid with acetylene in the presence of high-base systems at atmospheric pressure and catalytic systems at high pressure ZnO+DMSO, ZnO+DMFA in homogenic conditions;

the mechanism of formation of cyanuric acid vinyl esters has been proposed and the role of the highly basic system has been shown;

their halogenated compounds were synthesized on the basis of vinyl esters of cyanuric acid, the mechanism of the reaction was determined and the kinetics of the process were determined;

the process of vinyl cyanuric acid with acetylene was mathematically modeled and the results obtained were mathematically processed.

Implementation of research results. Based on scientific results obtained on homogen and heterogen catalytic vinylation of cyanuric acid and its vinyl esters:

Vinyl esters of cyanuric acid were used as an inhibitor against hydrogen sulfide corrosion of metals in the “Elektrokimyo zavod” JSC (reference №.03 on 05.01.2021 of “Elektrokimyo zavod” JSC of the Republic of Uzbekistan). As a result, 72-81 % protection of carbon steel was achieved;

trivinium ether of cyanuric acid was introduced to prevent corrosion of metal structures in the technological system of LLC “Elkimyo-superfos” (reference book of LLC “Elkimyo-superfos” of the Republic of Uzbekistan dated March 11, 2020 №.45). As a result, the corrosion process of metals was reduced by 76-84 percent;

the method of synthesis of vinyl compounds was used in the research work of the university Kizilurda (Kazakistan) (reference of the university of Kizilurda named after Korkit Ata dated October 13, 2020, №. 15-32-03/2030). As a result, it allowed to increase the efficiency of research work;

the results of vinyl cyanuric acid were used .in the research work of the institute of chemistry of the national academy of sciences of Tajikistan named after B.I.Nikitin (reference of the institute of chemistry of the national academy of sciences of Tajikistan named after B.I.Nikitin dated October 14, 2020, №. 31008/23-1/199). As a result, it allowed the synthesis of a series of new organic compounds.

The structure and volume of the dissertation. The content of the dissertation consists of an introduction, five chapters, a conclusion, a list of references and appendices. The volume of the dissertation is 117 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Зиядуллаев А.Э. Использование растворов и катализаторов при синтезе виниловых эфир 2-4-6-гидрокси 1-3-5-триазин //Universum: технические науки: Электрон. научн. журн. Россия, 2020. -№12(81). - С. 36-40. (02.00.00 № 2)

2. Зиядуллаев А.Э., Зиёев Б.Т. Гетерогенно-каталитическая реакция циануровой кислоты с ацетиленом //Universum: технические науки: Электрон. научн. журн. Россия, 2020. -№12(81). - С. 41-45. (02.00.00 № 2)

3. А.Э. Зиядуллаев., С.Э.Нурманов., М.Э.Мавлоний., Ш.Х.Джумагулов. Влияние природы растворителей на каталитическое винилирование циануровой кислоты при высоких давлениях //Узбекский химический журнал. Тошкент, 2020. - №3. - С. 11-16. (02.00.00 № 6).

4. A.E. Ziyadullayev., S.E. Nurmanov., D.X. Mirxamitova., D. Xandanov., K.X. Ziyadullayeva. Azot tutgan geterosiklik birikmalarni vinillash jarayonida yuqori asosli sistemalarning ahamiyati // Кимё ва кимё технологияси журнали. Тошкент, 2018. -№ 4. - С. 24-28. (02.00.00 № 3).

5. Зиядуллаев А.Э., Нурманов С.Э., Жумартова У., Парманов А.Б., Солиев М. Теоретические основы реакции гомогенного каталитического винилирования циануровой кислоты //Евразийский союз ученых Ежемесячный научный журнал. Россия, 2019. -№ 9.- С. 37-41. (№ 5. Global Impact Factor, № 12. Index Copernicus, № 13. Bielefeld Academic Search Engine, № 17. Open Academic Journals Index).

6. Ziyadullaev A.E., Nurmonov S.E., Parmonov A.B. Study of the catalytic reaction of acetylene // Journal of science. Lyon, France. 2020, - №8. - P. 11-15. (№2. Journal Impact Factor, №12. Index Copernicus)

7. Ziyadullaev A.E., Nurmonov S.E., Parmonov A.B., Jumartova U.U., Mavloniy M.I. Mathematical processing of the results of synthesis of vinyl ethers of cyanuric acid // East European Scientific Journal.(Warsaw, Poland). 2020, - № 3. - P. 61-70. (№12. Index Copernicus. № 14. Research Bib).

8. Ziyadullaev A., Nurmonov S., Kalyadin V., Parmonov A., Jumartova U. Homogeneous catalytic vinylation of 2,4,6-trihydroxy-1,3,5-triazine by acetylene at high pressure // The scientific heritage. Budapest, Hungary. 2020, - № 44. - P. 11-17. (№12. Index Copernicus, №19. Scientific Indexing Services).

II бўлим (II часть; part II)

9. А.Э.Зиядуллаев., Д.Х.Мирхамитова., Ш.К.Турасуннат., С.Э.Нурманов. 2,4,6-тригидрокси-1,3,5-триазинни виниллаш жараёнида юқори асосли системаларнинг аҳамияти // Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиш истиқболлари Республика илмий-амалий анжумани Тошкент, 2018. – С. 170-171.

10. Ш.К.Турасуннат., А.Э.Зиядуллаев., Э.Тешабоева., Д.Мирхамитова. Цианур кислотани виниллаш реакцияси. Ўзбекистоннинг иқтисодий ривожланишида кимёнинг ўрни. Илмий-амалий анжумани материаллари. Самарқанд, 2018. - С. 22-23.

11. А.Э.Зиядуллаев., Д.Х.Мирхамитова., Ш.К.Турасуннат., С.Э.Нурманов. Цианур кислотани ацетилен асосида каталитик виниллаш // Табиий бирикмалардан қишлоқ хўжалигида фойдаланиш истиқболлари. Гулистон, 2018. - С. 132-134.

12. А.Э.Зиядуллаев, Д.Х.Мирхамитова, Ш.К.Турасуннат, С.Э.Нурманов. Цианур кислота тузилиши ва айрим кимёвий хоссалари // «Фан ва таълим-тарбиянинг долзарб масалалари» мавзусидаги Республика илмий-назарий ва амалий анжуман материаллари. Нукус, 2018. - С. 45-46.

13. А.Э.Зиядуллаев, С.Э.Нурманов 2,4,6-тригидрокси-1,3,5-триазинни виниллаш жараёнига катализаторлар табиати таъсири // Proceedings of the international conference «Modern innovation: chemistry and chemical technology of acetylene compounds. Petroleum chemistry. Catalysis» Тошкент, 2019. -С.190.

14. А.Э.Зиядуллаев, С.Э.Нурманов, Э.Тешабоева Цианур кислотани винил ҳосилаларини гомоген шароитда виниллаш реакциясини тадқиқ қилиш // XXI-аср аналитик кимёси. Муаммолари ва ривожланиш истиқболлари. Илмий амалий анжуман материаллари. Тошкент, 2018. - С. 108-109.

15. А.Э.Зиядуллаев, С.Э.Нурманов, Э.Тешабоева. Цианур кислотани виниллаш жараёнида катализаторлар табиати ва ацетилен бериш тезлиги таъсири //Труды Международной научной конференции «Непрерывное образование в устойчивом развитии: Проблемы и решения». Чирчик, 2019. - С. 265-266.

16. А.Э.Зиядуллаев, С.Э.Нурманов, У.Жумартова, Г.Ёдгорова. Цианур кислотани каталитик виниллаш //Труды Международной научной конференции «Непрерывное образование в устойчивом развитии: Проблемы и решения» Чирчик, 2019. - С. 266-267.

17. А.Э.Зиядуллаев, С.Э.Нурманов. Vinylation of cyanuric acid by acetylene at high pressure //Функционал полимерлар фанининг замонавий ҳолати ва истиқболлари. Тошкент, 2020. - С. 184-186.

18. А.Э.Зиядуллаев, С.Э.Нурманов. Цианур кислота ва ацетилен асосида винил мономерлар синтези //Функционал полимерлар фанининг замонавий ҳолати ва истиқболлари. Тошкент, 2020. - С. 183.

19. Зиядуллаев А., Нурманов С. Цианур кислотани ацетилен иштирокида гетероген-каталитик виниллаш реакцияси. “Аналитик кимё фанининг

долзарб муаммолари” VI республика илмий-амалий анжумани. Термиз, 2020.
- С. 161-162.

20.Зиядуллаев А., Нурманов С. Цианур кислотани гетероген-каталитик виниллашда ацетилен ва бошланғич моддалар миқдори //“Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” VI республика илмий-амалий анжумани. Термиз, 2020. - С. 167-168.

Автореферат “Ўзбекистон кимё журналі” таҳририятида таҳрир қилинди

Босишга рухсат этилди: 30.04.2021 йил.
Бичими 60x84 1/16, “Times New Roman”
гарнитурда рақамли босма усулида босилди.
Шартли босма табоғи 2,6875. Адади 100. Буюртма № 12
Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академияси
Асосий кутубхонаси босмахонасида чоп этилди
Тошкент шаҳри, Зиёлилар кўчаси, 13- уй.