

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ
DSc.03/30.12.2019.T.04.01.РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ

ШОКИРОВ УМИДЖОН УТКУР ЎҒЛИ

**АЦЕТИЛЕН, АММИАК ВА АМИНЛАР АСОСИДА ПИРРОЛЛАР
ОЛИШНИНГ ЧИҚИНДИСИЗ ТЕХНОЛОГИЯЛАРИНИ ЯРАТИШ**

02.00.14-Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

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

Тошкент - 2021

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

Шокиров Умиджон Уткур ўғли

Ацетилен, аммиак ва аминлар асосида

пирролар олишнинг чиқиндисиз технологияларини яратиш.....3

Шокиров Умиджон Уткур ўғли

Создание безотходной технологии

получения пирролов из ацетилена, аммиака и аминов.....21

Shokirov Umidjon Utkur ugli

Creation of waste-free technology for

obtaining pyrrole from acetylene, ammonia and amines.....41

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works.....44

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ
DSc.03/30.12.2019.T.04.01. РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ

ШОКИРОВ УМИДЖОН ЎТКИР ЎҒЛИ

**АЦЕТИЛЕН, АММИАК ВА АМИНЛАР АСОСИДА ПИРРОЛЛАР
ОЛИШНИНГ ЧИҚИНДИСИЗ ТЕХНОЛОГИЯЛАРИНИ ЯРАТИШ**

02.00.14-Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧАФАЛСАФА
ДОКТОРИ(PHd)ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент - 2021

Техника фанлари бўйича фан доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2020.4.PhD/Т1287 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Тошкент кимё-технология институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий Кенгаш веб-саҳифаси (www.ik-kimyo.nuu.uz) ҳамда «Ziyonet» ахборот-таълим порталида (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар: **Садриддин Маҳмаддинович Туробжонов**
техника фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар: **Сайфутдинов Рамзиддин**
техника фанлари доктори, профессор
Каримов Рихсибой Қўчқорович
техника фанлари номзоди, профессор

Етакчи ташкилот: А.Султонов номидаги Ўзбекистон кимё-фармацевтика илмий-тадқиқот институти

Диссертация ҳимояси Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.Т.04.01 рақамли Илмий Кенгашнинг «__» _____ 2021 йил соат «__» даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100011, Тошкент ш., Шайхонтохур тумани, А.Навоий кўчаси, 32-уй. Тел.: (99871)244-79-20, факс: (99871)244-79-17, e-mail: tkti_info@edu.uz.)
Тошкент кимё-технология институти Маъмурий биноси, 2-қават, анжуманлар зали).

Диссертация билан Тошкент кимё-технология институти Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (__ рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: (100011, Тошкент ш., Шайхонтохур тумани, А.Навоий кўч.32. Тел.: (99871) 244-79-20).

Диссертация автореферати 2021 йил «__» _____ куни тарқатилди.
(2021 йил «__» _____ даги № __ рақамли реестр баённомаси).

Г. Раҳмонбердиев
Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш раислик қилувчи,
к.ф.д., профессор

Х.Э.Кодиров
Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш котиби,
т.ф.д., профессор

А. Икромов
Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш қошидаги илмий семинар
раиси т.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти. Бугунги кунда гетроциклик бирикмалар олиш органик синтезнинг долзарб вазифаларидан ҳисобланади ва улар орасида пиррол ҳосилалари алоҳида ўрин эгаллайди. Пиррол халқаси кўплаб табиий ва биологик фаол бирикмалар - қон ва ўсимликларга ранг берувчи гемоглабин, хлорофил, В₁₂ витамини, никотин, атропин, какоин каби ўсимлик алкалоидлари ва қатор антибиотиклар таркибида сақланади. Шу билан бирга ацетилен, аммиак ва аминларнинг гетероциклланиш реакциялари учун полифункционал катализаторлар таркибини ишлаб чиқиш, пиррол ва унинг функционал ҳосилалари олишнинг унумдор ва камбосқичли жараёнини такомиллаштириш муҳим аҳамият эга ҳисобланади.

Жаҳон кимё саноатида азот гетероатомли моддалар ишлаб чиқариш ва гетероциклик бирикмалар кимёсини ривожлантириш бўйича илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада, пиррол ва унинг ҳосилаларини синтезлаш, тузилиши ва хоссаларини тадқиқ қилиш, олинган моддаларнинг муқим қўлланилиш соҳаларини аниқлаш, амалиётда қўллаш соҳаларини кенгайтириш бўйича интенсив илмий-тадқиқотлар олиб борилмоқда.

Республикада охириги йилларда амалга оширилаётган кенг чоратадбирлар натижасида кимё ва қишлоқ хўжалигига соҳаларини ислоҳ қилиш, рақобатбардош маҳсулотлар турларини кенгайтириш, хомашёларнинг янги захираларини яратиш, улар асосида импорт ўрнини босувчи маҳсулотлар ишлаб чиқариш технологияларини ривожлантириш борасида муайян илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасининг 2017-2021 йилларга мўлжалланган Ҳаракатлар стратегиясида «маҳаллий хомашё ва иккиламчи ресурслардан импорт ўрнини босувчи маҳсулотлар олиш технологияларини яратиш»¹ вазифаси белгилаб берилган. Бу борада сифат жиҳатидан янги босқичга ўтиш орқали кимё саноатини янада ривожлантириш ва диверсификация қилиш билан янги маҳсулот ишлаб чиқариш йўналишида илмий тадқиқот ишлари олиб бориш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7-февралдаги ПҚ-4947-сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистонни ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги, 2018 йил 25-октябрдаги ПҚ-3983-сон «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чоратадбирлари тўғрисида», 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сон «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибадорлигини ошириш чоратадбирлари тўғрисида»ги, 2017 йил 6 апрелдаги «Товарлар (ишлар, хизматлар) ҳажми ва таркибини танқидий таҳлил қилиш, импорт ўрнини босадиган ишлаб чиқаришни маҳаллийлаштиришни чуқурлаштириш тўғрисида»ги Ф-4891-сон қарорлари ва фармони ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

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

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланиши-нинг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимё технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Пиррол ва унинг ҳосилаларини синтезлаш қонуниятлари ва хоссаларини ўрганиш бўйича D. Dolmen, R. Stewert, P. Hiller, J.H. Krueger, C.A. Tones, G.P. Bean, Дж. Джоуль, Т. Смит, Л.И. Верещагин, Е.К. Васильев, А.С. Нахманович, И.Л. Котляревский, К.А. Таросян, С.Г. Бабаян, Н.В. Мужечян, А.Б. Кучкаров, К.М. Ахмеров, Д. Юсупов, А. Икрамов, С.М. Туробжонов ва бошқалар илмий-тадқиқот ишлари олиб боришган.

Улар томонидан гетероциклик бирикмалар синтези учун полифункционал каталлизаторлар таркибини танлаш, гетероциклик бирикмалар ишлаб чиқариш жараёнлари назарий асослари, структураси ва технологияларини такомиллаштириш тавсия этилган.

Шу билан бирга гетероциклик бирикмалар, жумладан пиррол ва унинг ҳосилаларини синтез қилиш учун селектив, хомшаёлар юқори конверсиясини таминовчи таъсир массалари таркибини танлаш, гетероциклик халқа бўйича карбоксиметиллаш реакцияларини кинетик қонуниятларини ўрганиш, қўлланилиш соҳаларини аниқлаш йўналишида илмий ишлар олиб борилмоқда.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ислом Каримов номидаги Тошкент давлат техника университетининг илмий-тадқиқот режасига мувофиқ ПЗ-20170927346 «Оқава сувларни тозалаш учун поликонденсат турдаги янги ион алмашинадиган полимерларни олиш технологиясини ишлаб чиқиш» (2018 - 2020 йй.) ва ЁОТ-Атех-2018-206 «Корхонада меҳнат хавфсизлигига таъсир этувчи салбий омилларни бартараф этиш бўйича чора-тадбирларни ишлаб чиқиш» (2018 - 2019 йй.) мавзусидаги фундаментал ва амалий лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади тузилиши аввалдан белгиланган пиррол ҳосилалари олиш технологиясини яратиш, уларнинг қўлланилиш соҳаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

пиррол ва унинг ҳосилалари синтези учун полифункционал катализаторлар таркибини ишлаб чиқиш;

ацетилен, аммиак ва аминлар асосида пиррол ҳосилалари синтез қилиш ва тузилишини аниқлаш;

ацетилен, аммиак ва аминлар асосида пиррол ҳосилалари синтез қилишнинг мақбул шароитларини ўрганиш;

пирролнинг диазосирка кислота этил эфири ва монохлорсирка кислотаси билан карбоксиметиллаш жараёни реакция шароитлари ва механизмларини тадқиқ қилиш;

пиррол ва унинг ҳосилаларининг ўсимликлар ўсишини стимуллаш хусусиятларини ўрганиш;

пиррол ва унинг ҳосилалари ишлаб чиқариш технологиясини яратиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида металл оксидлари ва фторидлари, ацетилен, аммиак, бутин-2-диол-1,4 асосида синтез қилинган пиррол ва унинг ҳосилалари, пиррол асосида олинган α -карбоксиметилпиррол ўсимликларни ўсишини стимулловчи воситалар олинган.

Тадқиқотнинг предмети полифункционал катализаторлариштирокидапиррол ва унинг ҳосилалари ҳосил бўлиши қонуниятлари, беш аъзоли азот гетероатомли гетероциклик бирикмаларнинг тузилиши ва физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишида элемент анализ, ИҚ-, ПМР-спектроскопия, хромато-масс спектрометрия, хроматография, термоаналитик ва элемент таҳлил, оптик микроскопия ва олинган пиррол ва пиррол ҳосилаларининг физик-кимёвий ва эксплуатацион хоссаларини аниқлашда анаънавий услублардан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

беш аъзоли азот гетероатомли гетероциклик бирикмалар синтези учун d^{10} -орбиталлари тўлган металл оксидлари асосидаги полифункционал катализаторлар таркиби тадқиқ қилинган;

таъсир массалари таркибини кадмий ва рух фторидлари билан промотрлаш натижасида $Cd(OH)F$, $Zn(OH)F$, $Al(OH)_2F$ ва $Al(OH)F_2$ гидроксифторидлар ҳосил бўлиши рентгенографик усулда исботланиб, пиррол ҳосилалари синтезида селективлиги асосланган;

пирролни диазосирка кислота этил эфири ва монохлорсирка кислота реакциялари таққосланиб, азокўшиш жараёни (унум - 84 %) карбоксиметиллашга (унум - 56 %) нисбатан самарали эканлиги исботланган;

пиррол ва унинг ҳосилалари асосида олинган препарат 0,0000001 % концентрацияларда ўсимликларни ўсишини фаоллаштириш хусусиятларини намоён этиши аниқланиб, эталонган нисбатан буғдой донида ўсиш 24,3 % ва бодринг уруғларида эса 15,9 % га юқори эканлиги асосланган;

тузилиши аввалдан бегиланган пиррол ҳосилалари ишлаб чиқариш технологияси яратилган.

Тадқиқотнинг амалий натижаси қуйидагиларда ўз аксини топган:

беш аъзоли азот гетероатомли гетероциклик бирикмалар синтези учун d^{10} -орбитал тўлган металл оксидлари асосидаги полифункционал катализаторлар олиш технологияси ишлаб чиқилган;

тузилиши аввалдан белгиланган пиррол ва унинг ҳосилалари синтез қилишнинг мақбул шароитлари ишлаб чиқилган;

пиррол ва альфа-карбоксиметилпиррол олиш технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги таҳлилда замонавий физик-кимёвий усуллар ИҚ-спектроскопия, газ-суюқлик хроматографияси, термоаналитик таҳлиллардан, экспериментал маълумотларга статистик ишлов беришда каталитик жараёнлар кинетика ва термодинамикасининг замонавий назарияларидан фойдаланилганлиги, альфа-карбоксиметилпирролнинг ишлаб чиқаришга жорий қилинганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти беш азоти азот гетероатомли гетероцикли бирикмалари синтези учун кадмий ва рух фторидлари билан промотрланган d^{10} -орбитал тўлган металл оксидлари асосидаги полифункционал катализаторлар таркиби яратилганлиги ва пиррол, унинг ҳосилалари олиш жараёнларининг оптимал шароитлари аниқланганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти - пиррол ва унинг ҳосилалари асосида ўсимликларни ўсишини фаоллаштирувчи хусусиятли препарат олинганлиги, буғдой ва бодринг уруғларини ўсишида фойдаланишга тавсия этишдан иборат.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Металл оксидлари ва фторидлари, ацетилен, аммиак, бутин-2-диол-1,4 асосида синтез қилинган пиррол ва унинг ҳосилалари, ўсимликларни ўсишини фаоллаштирувчи воситалар ишлаб чиқариш ва қўллаш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

ацетилен бирикмаларини аммиак ва аминлар билан бир босқичда дегидратациялаш-гетероцикллаш орқали пиррол ва унинг ҳосилалари ишлаб чиқариш амалиётга жорий қилинган (Қишлоқ хўжалиги вазирлигининг 2020 йил 13 июлдаги №14-3060 сон маълумотномаси). Натижада рух, хром, темир оксидлари, кадмий, алюминий фторидлари ва Навбахор бентонити асосида полифункционал катализатор таркиби ишлаб чиқилиб, ацетиленни аммиак ва аминлар билан гетероцикллаш билан пиррол ва унинг ҳосилалари ишлаб чиқариш;

пиррол ва унинг функционал ҳосилалари ўсимликларни ўсишини фаоллаштирувчи препарат сифатида амалиётга жорий қилинган (Қишлоқ хўжалиги вазирлигининг 2020 йил 13 июлдаги №14-3060 сон маълумотномаси). Натижада 0,0000001 % концентрацияларда ўсимликларни ўсишини фаоллаштирувчи, хусусиятлари эталонган нисбатан буғдой уруғларида 24,3 % ва бодринг уруғларида эса 15,9 % га юқори бўлган препарат олиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари маъруза кўринишида 2 та халқаро ва 1 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 9 та илмий ишлар чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 6 та мақола, улардан 3 та республика ва 3 та хорижий (шулардан 1 та мақола Scopus базасидарўйхатда бўлган) журналларданашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан ташкил топган бўлиб, 113 бетдан иборат.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объекти 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 «**Пиррол хосилалари синтези, хоссалари ва қўлланилиш соҳаларининг замонавий ҳолати**» деб номланган биринчи бобида мавзуга доир илмий тадқиқотлар натижалари, хорижий ва маҳаллий адабиётлар таҳлили батафсил баён этилган. Маълумотлар умумлаштирилган ва илмий таҳлил қилинган. Беш аъзоли азот гетероатомли героциклик бирималар синтез қилишнинг Кнорр, Ганч ва Паал-Кнорр каби классик усуллар таққосланиб, ацетилен ва кетоксимлардан, аминокетонлардан, ацетилен ва аминлардан пиррол ва унинг гомологлари синтезидаги муаммолар ҳамда уларнинг қўлланилиш соҳалари тадқиқотчилар томонидан кенг ўрганилган. Эълон қилинган ишларни танқидий таҳлил қилиш натижасида тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари белгиланган.

Диссертациянинг «**Тадқиқот объектлари ва усуллари, моддаларнинг физик-кимёвий хоссалари**» деб номланган иккинчи бобида тадқиқотларда қўлланилган усулларнинг баёни ва хомашёларни танлаш бўйича маълумотлар келтирилган. Хомашёлар ва олинган маҳсулотларнинг таркиби, тузилиши ва физик-кимёвий хоссаларини аниқлашда замонавий таҳлил усулларидан фойдаланилган. Пиррол ва α -карбоксиметилпиррол синтези учун полифункционал катализатор тайёрлаш усули, уларнинг муҳим физик-кимёвий хоссалари, табиий бентонит тупроқ асосидаги, ацетилен ва аммиакнинг гетероциклланишида юқори фаоллика эга бўлган катализатор намуналарининг ИСР-масс-спектрал, комбинирланган нур таралиш ва оптик микроскопия усулларидан таҳлил қилинган.

Диссертациянинг «**Пиррол ва α -карбоксиметилпиррол олиш ва хоссаларини тадқиқ қилиш**» деб номланган учинчи бобида, моно- ва бифункционал дастлабки хомашёлардан пиррол қатор гетероциклик бирикмалар ҳосил бўлиш реакциялари келтирилиб, айнан мураккаб ва кўп босқичли кетма-кет амалга ошириладиган жараёнлардегидратация, изомерланиш, конденсация, дегидроцикллаш ва бошқа босқичлар орқали ўтиши асосланган. Бу жараёнларни буғ фазада полифункционал хусусиятларга эга катализаторлар иштирокида амалга оширилиши, катализаторлар танлашда таркибдаги ҳар бир компонентнинг пиррол ҳосил бўлишидаги хусусиятлари ҳисобга олинган.

Ацетилен ва аммиакдан пиррол синтез қилишда, таркибида d^{10} - орбиталлари (Cu^{+1} ; Ag^{+1} ; Au^{+2} ; Hg^{+2} ; Zn^{+2} ; Cd^{+2} ; Pt^{+2} ; Ni^0 ва б.) тўлдирилган элементлар сақлаган полифункционал катализаторлардан фойдаланилди. Булар орасида кадмий ва рух экологик хавфсиз ва мавжуд элементлар қаторида бўлгани учун ацетилен ва аммиакнинг гетероциклланиш жараёнида кўпроқ ўрганилди.

Тадқиқотлар давомида кадмий ва рухнинг фторидлари билан промотрланган полифункционал катализаторларнинг рентгенографик усуллар билан ўрганилиши натижасида, рух, кадмий ва алюминий фторидлари катализаторларни тайёрлаш - термик ишлов бериш вақтида юқори каталитик

фаолликни таъминловчи гидроксифторидларни $\text{Cd}(\text{OH})\text{F}$; $\text{Zb}(\text{OH})\text{F}$, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}:\text{Al}(\text{OH})\text{F}_2$ ҳосил қилади.

Рентгенографик тадқиқотлар шуни тасдиқлайдики, катализаторлар полуаморф-кристалл ҳолатида - кимёвий боғланган сув сақлаган ҳолатида юқори фаоллик намоён этади. Катализаторларни тоблаш хароратларини 450 дан 650 °С гача оширилиши билан кристалл фазанинг улуши ортиб, кимёвий боғланган сув миқдори камаяди, гидроксифторидлар парчаланиб, катализаторнинг солиштирма юзаси ҳамда фаоллиги камаяди.

Тажрибалар, катализатор таркибида рух, кадмия ва алюминий гидроксифторидлари билан бир қаторда 3,0 - 5,0 % масс. рух, хром (III) ва темир (III) оксидларининг бўлиши, гетероциклик бирикмалар синтезида юқори фаоллик ва барқарорлик намоён этишини кўрсатади.

Пиррол ҳосил бўлиш реакцияси бир неча элементар босқичлардан (дегидратация, изомерланиш, конденсация, дегидроцикллаш ва б.) иборат. Адабиётлардан бу элементар босқичлар рух, кадмий, хром, темир ва бошқалар сақловчи катализаторлар иштирокида амалга ошиши маълум.

Буғ фазада моно- ва бифункционал бирикмалардан гетероциклик бирикмалар синтези учун юқорифаолликка эга, барқарор янги катализаторлар таркибини аниқлаш мақсадида 25та намунадаги катализаторлар тайёрланди (1-жадвал).

1-жадвал

Тайёрланган катализаторлар таркиби

№	Катализатор таркиби, масс. %	Катализаторнинг шартли белгиси
1	ZnO - 20,0; Al ₂ O ₃ -80,0	ЦА-1
2	CdF ₂ -10,0; Cr ₂ O ₃ -10,0; Al ₂ O ₃ -80,0	КХА-3
3	CdO -10,0-11,0; CaO-41,0-45,0; P ₂ O ₅ -43-45,0	ККФ (саноат)
4	CdF ₂ -3,0; ZnO-15,0; AlF ₃ -2,0; Al ₂ O ₃ -80,0	КЦФА-2
5	CdF ₂ -5,0; ZnO-10,0; ZnF ₂ -5,0; Al ₂ O ₃ -80,0	КЦФА-5
6	CdF ₂ -10,0; ZnO-10,0; Al ₂ O ₃ -80,0	КЦА-10
7	CdF ₂ -20,0; ZnF ₂ -5,0; Al ₂ O ₃ -80,0	КЦА-5
8	CdF ₂ -20,0; AlF ₃ -5,0; Al ₂ O ₃ -85,0	КАА-25
9	CdF ₂ -10,0; AlF ₃ -10,0; Al ₂ O ₃ -80,0	КАА-20
10	CdF ₂ -15,0; CoF ₂ -5,0; AlF ₃ -5,0; Al ₂ O ₃ -75,0	ККАА-25
11	CdF ₂ -15,0; AlF ₃ -3,0; Al ₂ O ₃ -82,0;	КАА-18
12	CdF ₂ -10,0; CoF ₂ -5,0; AlF ₃ -5,0; Al ₂ O ₃ -80,0	ККАА-20
13	CdF ₂ -18,0; AlF ₃ -5,0; Al ₂ O ₃ -77,0	КАА-23
14	CdF ₂ -15,0; ZnO-3,0; Al ₂ O ₃ -82,0	КЦА-18
15	CdF ₂ -5,0; ZnO-5,0; Cr ₂ O ₃ -5,0; Fe ₂ O ₃ -5,0; Al ₂ O ₃ -80,0	КЦХФ-20
16	CdF ₂ -10,0; Cr ₂ O ₃ -5,0; ZnO-5,0; Al ₂ O ₃ -80,0	КХЦ-20
17	CdF ₂ -15,0; CoF ₂ -5,0; AlF ₃ -5,0; Al ₂ O ₃ -75,0	ККА-25
18	CdF ₂ -15,0; AlF ₃ -3,0; Бентонит-82,0	КАБ-18
19	CdF ₂ -10,0; ZnO-5,0; Fe ₂ O ₃ -2,0; Бентонит-80	КЦФБ-20
20	CdF ₂ -2,0; ZnO-3,0; Cr ₂ O ₃ -3,0; Fe ₂ O ₃ -3,0; Al ₂ O ₃ -89,0	КЦХФ-11
21	CdF ₂ -10,0; ZnO-5,0; ZnF ₂ -3,0; Fe ₂ O ₃ -2,0; Бентонит-80	КЦЦФВ-20
22	CdF ₂ -3,0; ZnO-5,0; Cr ₂ O ₃ -3,0; Fe ₂ O ₃ -5,0; AlF ₃ -3,0; Бентонит-81,0	КЦХФАВ-19
23	CdO-5,0; ZnO-5,0; Cr ₂ O ₃ -3,0; Fe ₂ O ₃ -3,0; AlF ₃ -5,0; Бентонит-79,0	КЦХФАВ-21
24	CdF ₂ -10,0; ZnO-10,0; Бентонит-80,0	КЦВ-20
25	CdF ₂ -5,0; ZnO-5,0; Cr ₂ O ₃ -5,0; Al ₂ O ₃ -80,0	КЦХА-20

Тайёрланган катализаторларнинг айрим физик-кимёвий ва эксплуатацион хусусиятлари 2-жадвалда берилган.

2-жадвал

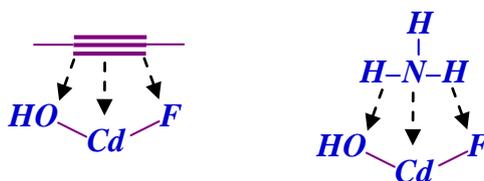
Тайёрланган катализаторларнинг физик-кимёвий ва эксплуатацион хусусиятлари

№	Катализатор	Солиш-тирма юзаси, м ² /г	Механик мустаҳкамлиги, МПа	Регенерациягача фаололик муддати, соат	Унумдорлиги, г/кг.кат.час.	Дастлабки хом ашё конверсияси,%
1	ЦА-1	96,3	-	48,0	42,0	62,0
2	КХА-3	-	3,62	52,0	50,3	66,0
3	ККФ (пром.)	112	3,20	28,0	61,0	70,0
4	КЦФА-2	120	4,2	80,0	71,0	82,0
5	КЦФА-5	165	4,6	96,0	76,0	85,0
6	КЦА-10	156	4,8	72,0	68,0	87,0
7	КЦА-5	-	-	48,0	42,0	78,0
8	КАА-25	157	4,0	52,0	38,6	70,0
9	КАА-20	-	3,8	36,0	47,0	61,0
10	ККАА-25	110	5,1	56,0	64,0	72,0
11	КАА-18	128	4,5	48,0	71,0	68,0
12	ККАА-20	174	4,0	52,0	74,0	72,0
13	КАА-23	143	4,6	48,0	68,4	72,0
14	КЦА-18	128	4,3	48,0	72,0	68,0
15	КЦХФ-20	165	4,7	96,0	80,2	75,0
16	КХЦ-20	156	5,1	72,0	832,0	78,0
17	ККА-25	110	5,0	10,0	68,0	82,0
18	КАБ-18	128	5,6	96,0	84,0	80,0
19	КЦФБ-20	176	7,2	72,0	84,0	85,0
20	КЦХФ-11	112	6,1	96,0	102,0	90,0
21	КЦФВ-20	-	4,0	48,0	76,0	75,0
22	КЦХФАВ-19	-	4,2	36,0	54,0	64,0
23	КЦХФАВ-21	-	4,6	36,0	42,0	61,0
24	КЦВ-20	-	4,2	22,0	35,0	56,0
25	КЦХА-20	184	8,2	144	130	91,0

Технологик жаранёинг мақбул шароитларини аниқлаш мақсадида ацетилен ва аммиакдан соф (98,5 - 99,0 % тозаликдаги) пиррол олиш жараёни кинетикаси ва механизми ўрганилди.

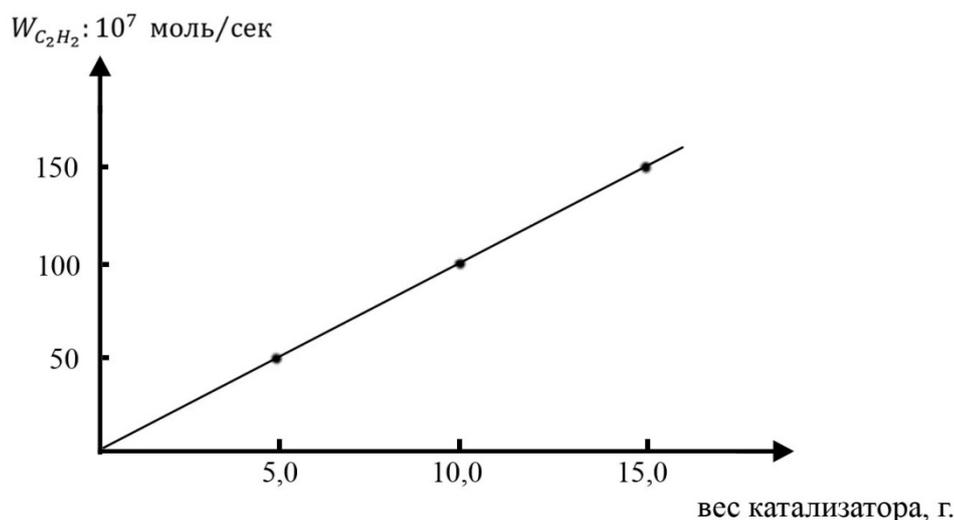
Тайёрланган кадмийли катализаторлар пиррол ҳосил бўлиш жараёни селективлигини белгилайди. Тажрибалар натижасида, алюминий фторидидан промотор сифатида фойдаланиш катализатор барқарорлигини кескин оширади.

Ацетилен ва аммиакнинг катализатор фаол марказлари билан ҳосил қилувчи π-комплекслари тузилишига икки валентли кадмий тузлари таъсир қилиб, кучли қутбланишига сабаб бўлади:



Бунда ҳосил бўлувчи фаол заррачалар ацетилен билан дивиниламинга ўтувчи виниламинлар ҳосил қилади, дивиниламин ўз навбатида пирролга осон цикланади.

Дастлабки тажрибалар, ацетилен сарфланиш ва пиррол ҳосил бўлиш тезлиги катализатор навескасига тўғри пропорционал эканлигини кўрсатади.



1-расм. Ацетилен сарфининг катализатор миқдорига боғлиқлиги (синтез шароити: $t = 300^\circ\text{C}$; $P_{C_2H_2} = 0.1$ атм). Катализатор №45

Бу катализатор юзасидан массанинг силжиши жараён тезлигини белгилаши ва шу билан реакция ташқи - диффузион тўсиқларга учрамаслигини асослайди.

Жараённинг мақбул параметрларини аниқлаш мақсадида таъсир катализатор қатлами баландилиги ҳам ўрганилди. Бунда, ацетилен конверсия даражаси катализатор қатлами баландилгига тўғри пропорционал ўзгаради (3-жадвал).

3-жадвал

340-440°C хароратлар чегарасида ацетилен конверсия даражасига катализатор қатлами баландигининг боғлиқлик ўзгариши. Катализатора №45. Реактор $d \times l = 20 \times 1500 \text{ mm}$; $V = 140-150 \text{ соат}^{-1}$

№	Реакторнинг юқори нуқтасидан қатлам баландиги, мм	Ацетиленнинг кенверсия даражаси, %
1	400	41,0
2	600	57,0
3	800	76,0
4	1000	86,0
5	1200	92,0
6	Реактордан чиқишда	96,0 - 99,0

Жадвалдан кўринадикки, реакция ички диффузия областида амалга ошади.

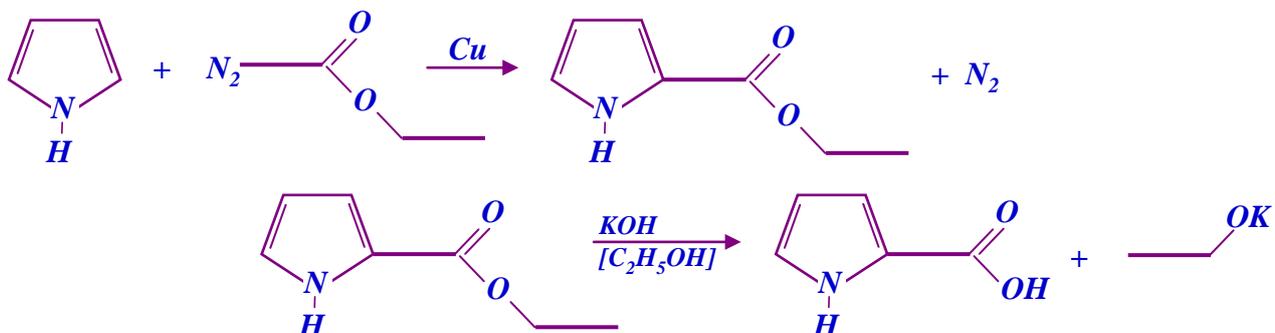
Тадқиқотлар давомида реакторнинг ички қисмида амалга ошувчи каталитик реакцияларининг кимёвий жараёнлари - адсорбция, катализатор юзасидаги таъсир, десорбция ўрганилди. Биз фойдаланётган гетероген катализаторлар (ЦХА, КРХА) ғовакли юза ҳисобланади. Ацетилен ва аммиакнинг гетероген реакциялари жуда тез амалга ошади, катализ жараёни тезлиги йиғиндиси катализатор ғоваклиридаги реагентлар диффузияси ҳамда ички диффузион областларда амалга ошади.

Ғовакли катализатор доначаларининг ички юзаси катализатор умумий юзасининг 99 % ни ташкил этиши мумкин. Катализатор доначалари модда силжиши диффузиянинг самарали коэффиценти ва ацетилен ва аммиак таъсири донача хажми бирлигига мослаштирилган самарали тезлик константаси (бу константалар катализатор доначаси хажми бўйича бир хил) билан белгиланувчи каталитик реакция билан белгиланади.

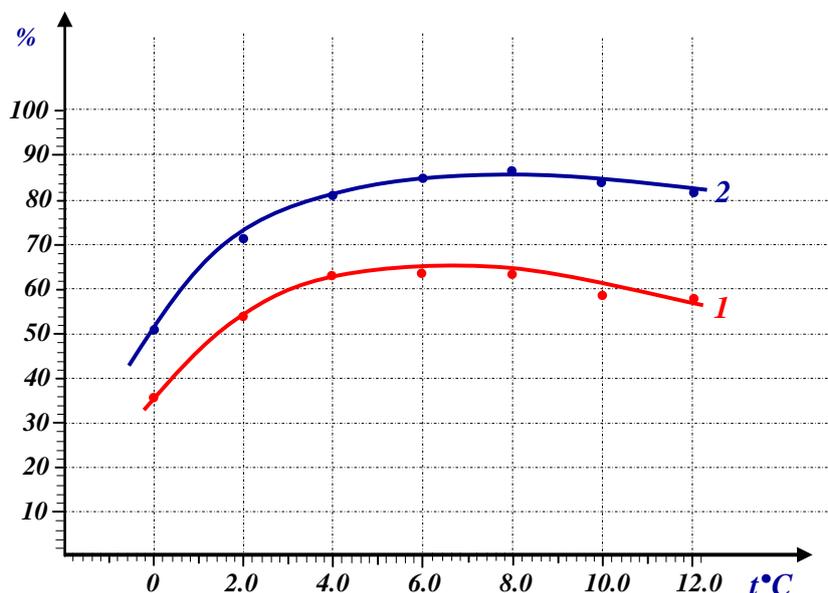
Шундай қилиб, ацетилен ва аммиакдан пиррол олиш жараёни кинетикаси ўрганилди. Промотр сифатида қўшилган алюминий фторидли, пиррол ҳосил бўлиши селективлигини шакллантирувчи кадмийли катализаторлар ишлаб чиқилди. Аниқланган маълумотлар, кузатилаётган ацетилен сарф тезлигига ички диффузия таъсир этмаслигини кўрсатади. Пиррол ҳосил блиш унумига катализатор таркиби, шу жумладан ўзак - ташувчининг табиати, реакция харорати дастлабки реагентлар нисбати ва узатиш хажмий тезлигининг таъсири тадқиқ қилинди. Олинган ҳисоблаш маълумотлари ацетилен сарф реакциясида ички диффузияли тўсиқлар мавжуд эмаслигини кўрсатади.

Диазосирка кислота эфири билан α -карбоксиметилпиррол синтезлаш

Тадқиқотлар давомида, дастлаб пиррол ва унинг метил-, диметил- ва этил-гомологлари синтез қилинди. Олинган пирролнинг α -карбоксиметил ҳосиласини синтез қилиш учун диазосирка кислота эфири билан азоқўшиш реакциялари ўрганилди. Пирролнинг диазосирка кислота эфири билан реакция 0 - 10 °С хароратлар чегарасида олиб борилиб, бу билан юқори хароратларда боровчи рақобат реакциялар иккинчи карбоксиметил гуруҳининг халқа бўйича бирикиши, пиррол халқасидаги азот атоми бўйича реакцияларнинг олди олинди. Реакция схемаси қуйидагича:



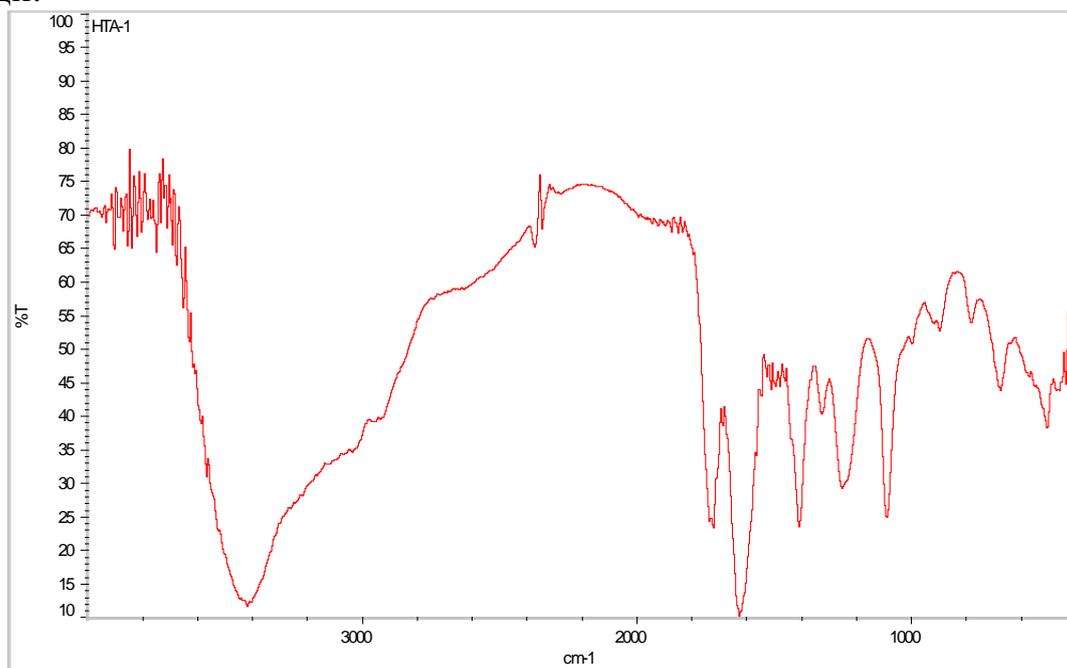
Пирролнинг диазосирка кислота этил эфири билан паст хароратларда азоқўшиш реакцияларига харорат ва реакция вақтининг таъсири ўрганилди (2-расм).



2-расм. Пиррол диазосирка кислота этил эфирiazокўшиш реакциясига ҳароратнинг боғлиқлиги:

1- таъсир вақти 6 соат; 2-таъсир вақти 10 соат

3.3-расмдаги натижаларга кўра дастлабки хомашёларнинг таъсир вақтининг 6 соатдан 10 соатгача узайиши билан тайёр маҳсулот ҳосил бўлиш унумининг 86 % гача ортишига олиб келади. Реакция давомийлиги янада узайиши билан (12 соат) қўшимча маҳсулотлар кўпайиб, α -карбоксиметилпиррол ҳосил бўлиш унуми камаяди. Бу пирролнинг асос хусусияти таъсирида диазосирка кислота этил эфирининг парчаланиши натижасида ҳосил бўлувчи $C_2H_5O^-$ ионларининг азот атоми бўйича хужуми натижасида N-этоксипирролнинг ҳосил бўлиши билан изоҳланади. Синтезланган α -карбоксиметилпирролнинг тузилиши ИҚ-спектрометрик усулда таҳлил қилинди:

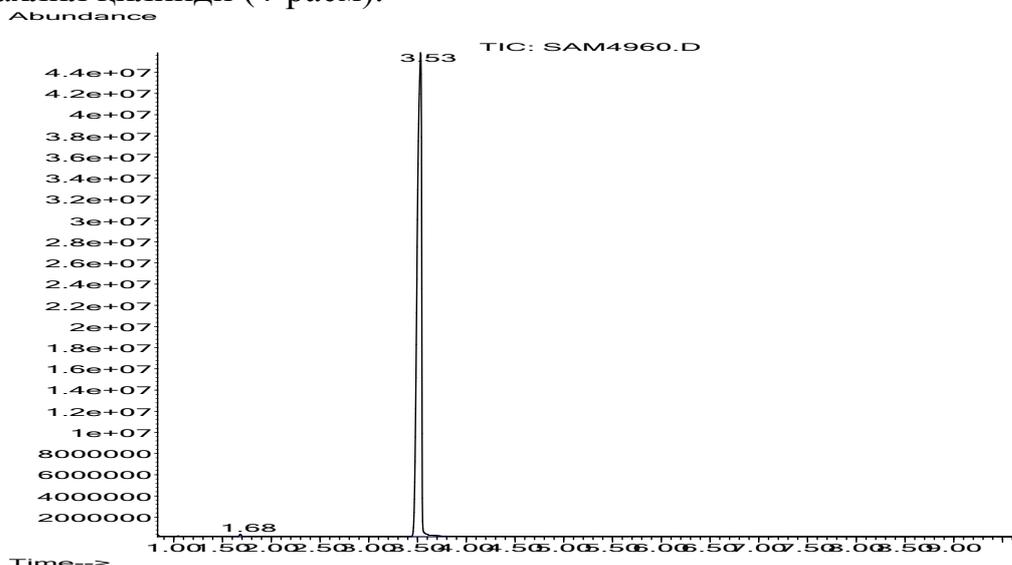


3-расм. α -Карбоксиметилпирролнинг ИҚ-спектри

α -Карбоксиметилпирролнинг ИҚ-спектри қуйидаги ютилиш чизиклари ва тебранишларни намоён қилди:

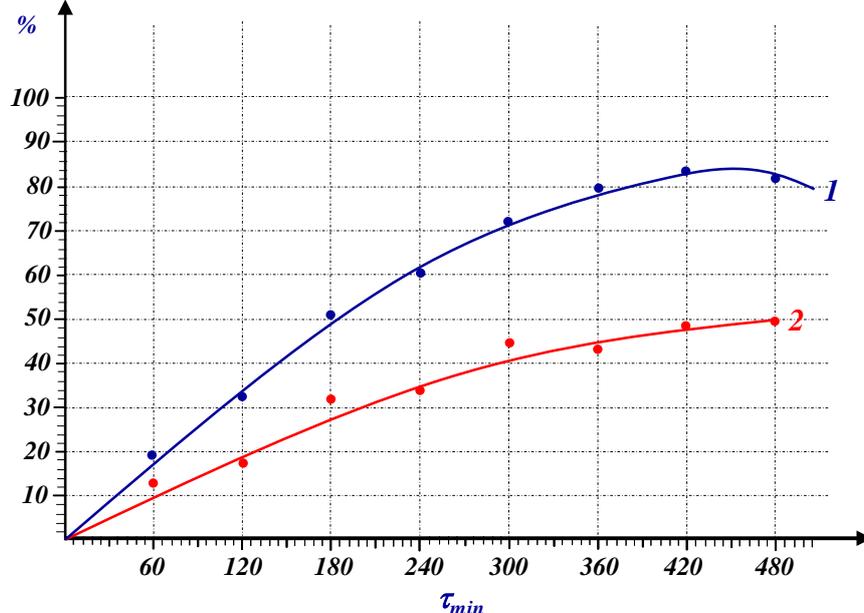
		$\nu \text{ см}^{-1}$					
ОН	CH ₂	С – С (халқада)	С – С (ён занжирда)	С=О	С – N		
3316	2980	1652	1046-1000	1044	840-820		

Шунингдек, олинган маҳсулот хромато-масс-спектрометрия усули билан ҳам таҳлил қилинди (4-расм).



4-расм. α -Карбоксиметилпирролнинг хромато-масс спектри

Азоқўшиш реакцияларининг асосий катализаторлари ҳисобланувчи мис ва рух микдорининг реакция тезлиги ва унумига таъсири ҳам ўрганиб чиқилди (5-расм ва 4-жадвал).



5-расм. Азоқўшиш реакцияларига катализатор табиатининг боғлиқлиги:

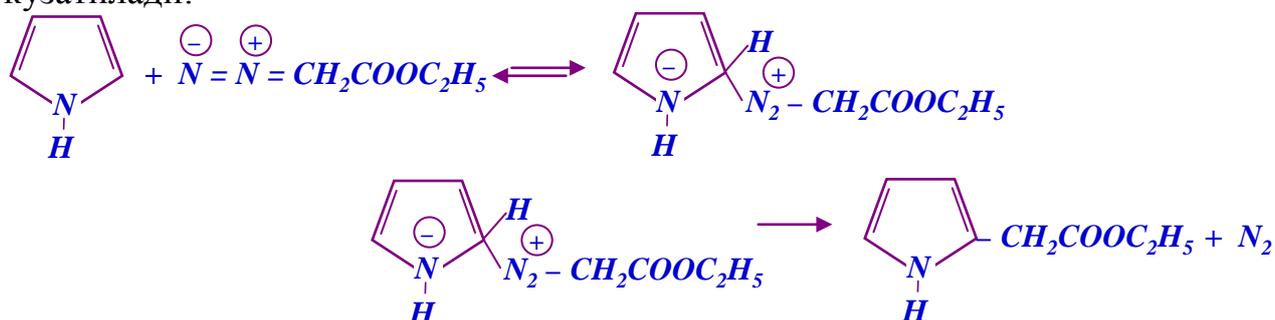
1- мис; 2- рух. $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$

4-расмдан пирролнинг азосирка кислота этил эфири билан азоқўшиш реакцияларида α -карбоксиметилпиррол ҳосил бўлиш унуми мисдан фойдаланилганда юқори эканлигини кўрсатади.

**α -Карбоксиметилпирролҳосил бўлиш унумига катализатор
миқдорининг боғлиқлиги**

№	Харорати, °С	Маҳсулот унуми, %	Реакция тезлиги, %/соат
Мис - 2.0%			
1	2.0	48,0	6,2
2	4.0	53,0	7,3
3	6.0	68,0	8,1
4	8.0	65,0	9,1
Мис - 4.0 %			
1	2.0	62,0	7,9
2	4.0	76,0	10,1
3	6.0	82,0	12,9
4	8.0	80,0	16,1
Мис- 6.0 %			
1	2.0	70,0	6,6
2	4.0	79,0	8,4
3	6.0	85,0	10,5
4	8.0	81,0	13,1
Мис- 8.0 %			
1	2.0	69,0	7,3
2	4.0	71,0	9,2
3	6.0	80,0	11,5
4	8.0	73,0	13,9

Мавжуд маълумотларга асосланган ҳолда азосирка кислота этил эфери билан пирролни азокўшиш реакцияси механизми таклиф этилди. Маълумки азобирикмалар кучсиз электрофил агентлар бўлиб, фаол субстратлар билан реакцияга киришади. Пиррол ҳолатида бу реакция фаол бўлмаган аммоний ионларининг ҳосил бўлиши билан амалга ошади. Бизнинг ҳолатимизда азокўшиш реакцияси асос муҳитида олиб борилади ва буни сигма-комплексдан протоннинг ажратилиш тезлигининг айна комплекснинг ҳосил бўлиш тезлиги билан тенглиги билан изоҳланади. Бу турдаги реакцияларнинг биринчи босқичда протоннинг ўта беқарор азоний катиони ҳосил бўлиши билан азосирка кислота этил эфирига кўчиши ва сўнгра нукелюфил агент ҳисобланувчи пиррол билан охириги маҳсулотни ҳосил қилиб таъсирлиши кузатилади:



Ўсимликларни ўсишини фаоллаш хусусиятлари дастлаб лаборатория шароитларида ўрганилди. Тест объектлари сифатида буғдойнинг Таня нави ва Орзу навли бодинг уғруҳлари танлаб олинди. Эталон сифатида Учқун препаратидан фойдаландик. Учқун препарати ўсимликлардан олинган бўлиб, полипренол ҳосилалари асосидаги маҳсулот ҳисобланади.

5-жадвал

Олинган маҳсулотларнинг ўсимликларни ўсишини фаоллаш хусусиятлари

Препарат номи ва шартли белгиси	Концентра- цияси, %	Буғдой ундирмаси, см		Бодринг уруғи, см	
		Илдизлар узунлиги	Майсалар узунлиги	Илдизлар узунлиги	Майсалар узунлиги
Назорат		7,75	6,05	5,18	5,38
Эталон Учқун		9,93	7,85	6,93	5,88
P-1	0,001	8,04	6,32	4,66	2,32
	0,0001	8,33	4,86	5,02	1,4
	0,00001	8,3	5,61	4,08	1,68
	0,000001	9,2	5,08	5,62	6,22
	0,0000001	10,5	7,78	6,87	5,96
P-2	0,01	7,84	4,48	4,28	1,42
	0,001	7,36	5,31	3,9	1,42
	0,0001	7,38	5,28	5,3	1,78
	0,00001	8,75	5,6	5,96	1,7
	0,000001	9,3	5,3	6,14	5,46
	0,0000001	9,8	4,8	6,9	5,21
P-3	0,01	4,35	2,28	4,68	2,21
	0,001	7,11	4,29	4,39	2,84
	0,0001	7,86	5,03	5,41	3,04
	0,00001	7,91	5,02	5,72	4,32
	0,000001	9,1	5,6	5,16	5,48
	0,0000001	9,72	5,06	4,9	1,71
P-4	0,01	6,38	4,68	4,24	1,72
	0,001	6,18	4,25	5,18	1,55
	0,0001	7,41	5,71	5,52	2,31
	0,00001	8,38	5,12	5,42	5,4
	0,000001	9,12	5,31	6,4	5,86
	0,0000001	9,43	5,16	6,01	5,37
P-5	0,01	3,77	5,08	3,37	1,12
	0,001	5,92	4,34	3,89	1,43
	0,0001	6,17	5,31	3,94	1,28
	0,00001	7,09	5,62	4,92	1,83
	0,000001	8,59	5,37	6,56	3,18
	0,0000001	8,46	5,46	6,96	5,58

Бизнинг мақсадимиз олинган альфа-карбоксиметилпирролнинг ўсимликларни ўсишини фаоллаш хусусиятларини ҳамда концентрациясини аниқлашдан иборат. Бу мақсадда буғдой донлари 16 соат давомида, бодринг уруғлари 6 соат давомида альфа-карбоксиметилпирролнинг турли концентрациялардаги сувли эритмаларда бўктирилди. Уруғларнинг униш энергияси 2 суткада, 5 ва 7 суткаларда эса илдиз ва пояларининг узунликлар орқали аниқланди.

Ўсимликларни ўсишини фаоллаш хусусиятлари альфа-карбоксиметилпиррол соф ҳолатида (P-1), альфа-карбоксиметилпиррол + Учқун 1 : 1 нисбатларда (P-2), альфа-карбоксиметилпиррол + Учқун 2 : 1 нисбатларда (P-3), альфа-карбоксиметилпиррол + Учқун 1 : 2 нисбатларда (P-4), альфа-карбоксиметилпиррол + пиррол 1 : 1 нисбатларда (P-5) таркибларда синоб кўрилди.

Олинган натижалар шуни кўрсатадики, альфа-карбоксиметилпиррол соф ҳолатида (P-1) ўн миллиондан бир улушларда (0,0000001 %) ўсимликларни ўсишини фаоллаштирувчи таъсир кўрсатади, иккала намуналарнинг ҳам ўсиши назоратга нисбатан юқори бўлиб, буғдой унуши 34,4 %, бодринг уруғларининг унуши эса 28,6 % га узунроқ эканлиги кузатилди. Ундирилган буғдой илдизи назоратга нисбатан 35,4 %, майсалар узунлиги эса 28,5 % узунлиги аниқланди. Бодринг уруғларида эса илдиз намунага нисбатан 32,6 %, майсалар узунлиги 15,6 % га катта эканлиги кузатилди. Натижалар эталон препарат Учқун билан таққосланганда кам фарқ қилиши аниқланди.

Таъриба натижаларига асосланиб, альфа-карбоксиметилпиррол соф ҳолатида (P-1) ўн миллиондан бир улушларда (0,0000001 %) ўсимликларни ўсишини фаоллаш хусусиятларига эга эканлиги исботланди.

Диссертациянинг «**Пиррол ва α -карбоксиметилпиррол ишлаб чиқариш**» деб номланган тўртинчи бобида, пиррол ва α -карбоксиметилпиррол олишининг принципиал технологик схемаси ёритиб берилган.

А. Асосий босқичлар:

1. Таъсир алашмасини тайёрлаш.
2. Таъсир алашмасининг конденсацияси ва пиррол синтези.
3. Катализатнинг ректификацияси.
4. Пирролнинг диазосирка кислота этил эфири билан азоқўшиш реакцияси

Б. Ёрдамчи жараёнлар:

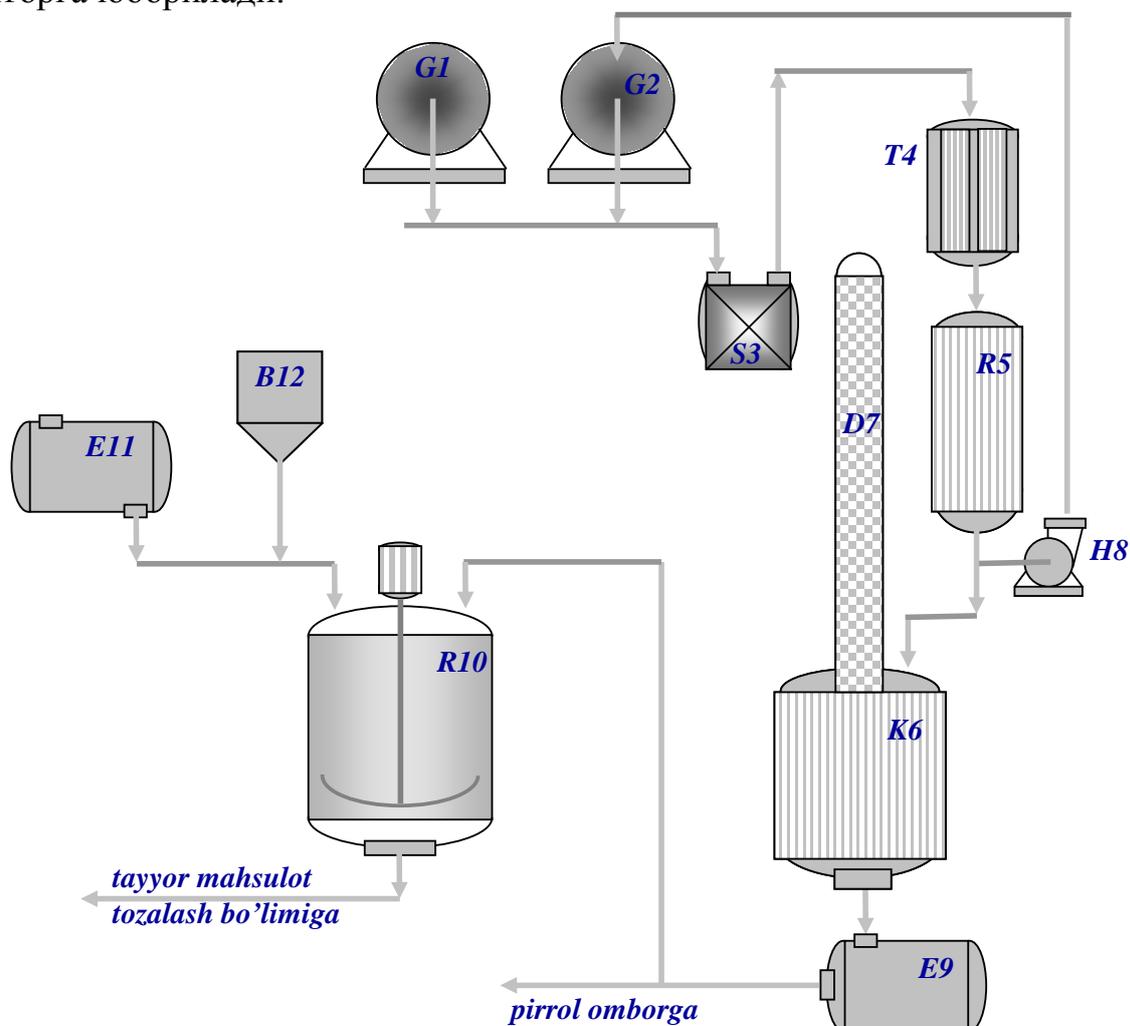
1. Катализаторни тайёрлаш.
2. Катализаторни регенерациялаш.

Ҳисобланган миқдор аммиак ва ацетилен газголдерлардан белгиланган ҳароратларгача 270-300 °С қиздириш учун қиздиргичдан ўтказилади. Қиздирилган газлар аралашмаси 5 реакторга жойланган катализатор юзасидан ўтказилади. Реактор вертикал тузилишли қурилма бўлиб, 30 фоизигача 10×10 мм ўлчамли Рашиг ҳалқалари билан қолган қисми эса катализатор билан тўлдирилади. Катализатор юзасидан ўтувчи реакцион аралашма иссиқлик алмаштиргичда совитилиб, суяқ органик қисми ректификация босқичига юборилса, реакцияга қиришмаган газлар циклга қайтарилади.

Катализат таркибидан пирролни ажратиш ректификация усули билан амалга оширилади. Қайнаш ҳароратлари чегараси 125 - 127 °С бўлган пиррол фракцияси ўзида намлик сақлагани учун аввалдан тобланган кальций

хлоридидан ўтказилади. Тозалаш жараёни икки маррта амалга оширилиб, бу билан 99 % гача тозаланган пиррол олинади.

Пиррол жараённинг кейинги босқичи азоқўшиш реакциясида фойдаланиш учун мис кукуни солинган ташқи иссиқлик алмашилиш мосламасига эга бўлган реакторга юборилади.



6-расм. Пиррол ва α -карбоксиметилпиррол ишлаб чиқариш принципиал технологик схемаси

G1 ва G2 ацетилен ва аммиак учун газголдерлар; S3-аралаштиргич;

T4-буғлатгич; R5-реактор; K6-ректификацион колонна; D7-дефлегматор;

H8 - насос; E9-катализат учун сиғим; R10-азоқўшиш реактори;

E11- диазосирка кислота этил эфири учун сиғим; B12- мис кукуни учун бункер.

Мис кукуни ва пиррол реакторда 75 - 80 °С гача бир соат давомида қиздирилади, сўнгра 25°С совутилиб, диазосирка кислота этил эфири қўшилади, реакция аста 15 - 20 дақиқа давомида азот ажралиши билан амалга ошади. Азот ажралиши тугагач, реакцион аралашма 15 дақиқа давомида қиздирилади. Таъсир массаси филтрдан ўтказилиб, мис кукунидан ажратилади. Филтрдан ўтувчи реакция масулоти совутилади ва бунда α -карбоксиметилпиррол кристаллга тушади. Пиррол ва α -карбоксиметилпиррол филтрларда ажратилади. Сўнгра тайёр маҳсулот аввал этил спирти ва сўнгра диметилэфири билан ювилиб, қадоқлаш учун берилади.

Бундан α -карбоксиметилпиррол ишлаб чиқаришни ташкил этишдан кузатиладиган самара (бир тоннаси маҳсулот учун),

$$\text{Э} \cdot \text{Э} = 70000 - 35006,39 = 34993.61 \$ (\text{АҚШ}) \text{ ташкил этади}$$

1 тонна маҳсулот ишлаб чиқаришдан кўриладиган йиллик иқтисодий самарадорлик

$$\text{Э} \cdot \text{Э} = 34993.61 \cdot 10500 = 367432905 \text{ сўмни}$$

ташкил этади.

ХУЛОСАЛАР

1. Тузилиши олдиндан белгиланган пиррол қатори бирикмалари олишнинг қулай, кам босқичли усуллари ишлаб чиқиш бўйича мақсадга йўналтирилган тадқиқотларни амалга ошириш билан беш аъзоли азот гетероатомли гетероциклик бирикмалар синтези учун d^{10} -орбиталлари тўлган металл оксидлари асосидаги полифункционал катализаторлар таркиби тавсия этилди.

2. Ацетилен юқори ҳароратда катализаторлар қатламларидан ўтказилганида ацетонитрил, пиррол, пиридин асослари мавжуд мураккаб таркиб ҳосил бўлиши аниқланди. Ҳосил бўлган моддаларни ажратиш усули таклиф этилиб, қўлланилиш соҳалари бўйича тавсиялар берилди.

3. Пирролнинг хлорсирка кислота натрийли тузи билан диазосирка кислота этилэфери билан азоқўшиш реакциялари орқали альфа-карбоксиметил пиррол олиш жараёнлари тадқиқ қилинган. Олинган альфа-карбоксиметил пирролнинг тузилиши ИҚ-, ПМР-спектроскопия ва хромато-масс-спектроскопия усуллари ёрдамида кўрсатиб берилди.

4. Ацетилен, аммиак ва аминларнинг реакторга киришдаги сарфи ва реакция маҳсулотларининг реактордан чиқишдаги унуми ҳисобланиб, лаборатория тажрибалари натижалари, материаллар балансига асосланиб, пиррол ва унинг ҳосилалари олишнинг саноат синтези учун реактор тавсия этилди.

5. Пиррол ва унинг ҳосилалари асосида олинган препарат ўсимликларни ўсишини фаоллаштириш хусусиятларини намоён этиши аниқланиб, эталонган нисбатан буғдой донида ўсиш 24,3 % ва бодринг уруғларида эса 15,9 % га юқори эканлиги асосланди ва 0,0000001 % концентрацияларда қўлланилиши тавсия этилди.

6. Ацетилен ва аммиакнинг гетероциклланиши, пирролнинг азоқўшиш реакцияси орқали α -карбокисметилпиррол ишлаб чиқариш технологияси тавсия этилди. α -Карбокисметилпиррол ишлаб чиқаришдан кўриладиган йиллик иқтисодий самарадорлик 367432905 сўмни ташкил этиши ҳисоблаб чиқилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.03/30.12.2019.Т.04.01.
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ
ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ИСЛАМА КАРИМОВА**

ШОКИРОВ УМИДЖОН УТКИР УГЛИ

**СОЗДАНИЕ БЕЗОТХОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПИРРОЛОВ
ИЗ АЦЕТИЛЕНА, АММИАКА И АМИНОВ**

02.00.14-Технология органических веществ и материалов на их основе

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

Ташкент - 2021

Тема диссертации на соискание ученой степени доктора философии (PhD) по техническим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан под номером B2020.4.PhD/T1287

Диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский(резюме)) размещен на веб-странице научного совета aik-kimyo.nuu.uz на Информационно-образовательном портале «Ziynet» (www.ziynet.uz).

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Садриддин Махаммадинович Туробжонов

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Сайфутдинов Рамзиддин

кандидат технических наук, профессор
Каримов Рихсибой Қўчқорович

Ведущая организация: **Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт**

Защита диссертации состоится «__» _____ 2021 года в «__» часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019.T.04.01 при Ташкентском химико-технологическом институте (Адрес: 100011, г. Ташкент, Шайхонтахурский район, улица Навои, дом 32.Тел.: (998 71) 244-79-20; факс: (998 71) 244-79-17, e-mail: tkti_info@edu.uz.) Ташкентский химико-технологический институт. Административное здание 2-этаж, актовый зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического института (зарегистрирована №___). Адрес: 100011, г. Ташкент ул.Навои, дом №32. Тел.: (998 71) 244-79-20

Автореферат диссертации разослан «__» _____ года.
(протокол рассылки № __ от _____ 2021 года).

Г. Рахмонбердиев
Председатель научного совета по
присуждению учёных степеней,
д.х.н., профессор

Х.Э.Кодиров
Ученый секретарь научного совета по
присуждению учёных степеней,
д.т.н., профессор

А. Икрамов
Председатель научного семинара при научном
совете по присуждению учёных степеней,
д.т.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. Сегодня получение гетероциклических соединений является одной из актуальных задач органического синтеза и особое место среди них занимают производные пиррола. Кольцо пиррола хранится в составе многих природных и биологически активных соединений - в гемоглобине, придающем цвет крови, и растениям, хлорофиле, витамине В₁₂, в составе таких растительных алкалоидов, как никотин, атропин, какоин и ряде антибиотиков. В тоже время важно разработать состав полифункциональных катализаторов для гетероциклических реакций ацетилен, аммиака и аминов, совершенствовать эффективный и малоступенчатый процесс получения пиррола и его функциональных производных.

В мировой химической промышленности ведутся научные исследования по производству азотных гетероатомных веществ и развитию химии гетероциклических соединений. В связи с этим проводятся интенсивные исследования по синтезу пиррола и его производных, изучению их структуры и свойств, определению областей стабильного применения полученных веществ, расширению областей практического применения.

В результате масштабных мер, принятых в последние годы в нашей Республике, достигаются определенные научные и практические результаты в реформировании химической и аграрной отраслей, расширении ассортимента конкурентоспособной продукции, создании новых запасов сырья, на их основе разработке технологий производства импортозамещающих товаров. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан в 2017-2021 годах определены задачи по “созданию технологий получения импортозамещающей продукции на основе местного сырья и вторичных ресурсов”². В связи с этим важно проводить научные исследования в области производства новой продукции с дальнейшим развитием и диверсификацией химической промышленности за счет перехода на качественно новый уровень.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, поставленных в Указах и Постановлениях Президента Республики Узбекистан УП № 4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан, в 2017-2021 годах», ПП № 3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», ПП № 4265 от 3 апреля 2019 года “О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности”, УП № 4891 от 6 апреля 2017 года «Критический анализ производства и состава товаров (работ, услуг), углублении локализации производств, направленных на импортозамещение», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

² УП – 4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан, в 2017-2021 годах».

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

Степень изученности проблемы. Научные исследования по изучению закономерностей и свойств синтеза пиррола и его производных вели D. Dolmen, R. Stewert, P. Hiller, J.H. Krueger, C.A. Tones, G.P. Bean, Дж. Джоуль, Т. Смит, Л.И. Верещагин, Е.К. Васильев, А.С. Нахманович, И.Л. Котляревский, К.А. Таросян, С.Г. Бабаян, Н.В. Мужечян, А.Б. Кучкаров, К.М. Ахмеров, Д. Юсупов, А. Икрамов, С.М. Туробжонов и другие.

Ими рекомендованы выбор состава полифункциональных катализаторов синтеза гетероциклических соединений, совершенствование теоретических основ, структуры и технологии процессов получения гетероциклических соединений.

Одновременно ведутся научные работы по выбору состава ударных масс, обеспечивающих селективную, высокую конверсию сырья для синтеза гетероциклических соединений, в том числе пиррола и его производных, изучение кинетических закономерностей карбоксиметилирования по гетероциклическому кольцу и определение области их применения.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках фундаментальных и практических проектов плана научно-исследовательских работ Ташкентского государственного технического университета: ЁОТФтех-2018-208 «Создание метода избирательной экстракции золота из горнопромышленных отходов с помощью инертных органических растворителей и его экспрессное определение с применением красителей непосредственно в органической фазе»(2018-2019 гг.) и ПЗ 20170927346 «Разработка технологии получения новых ионообменных полимеров поликонденсационного типа для очистки сточных вод»(2018-2020 гг.).

Целью диссертационного исследования является создание технологии производства производных пиррола, структура которых задана заранее, определение областей их применения.

Задачи исследования:

разработка полифункциональных катализаторов для синтеза пиррола и его производных;

определение структуры и синтез производных пиррола на основе ацетилена, аммиака и аминов;

исследование оптимальных условий синтеза производных пиррола на основе ацетилена, аммиака и аминов;

изучение условий и механизмов реакции карбоксиметилирования пиррола с этиловым эфиром диазоуксусной кислоты и монохлоруксусной кислоты

изучение свойств пиррола и его производных для стимуляции роста растений;

создание технологии производства пиррола и его производных.

Объектом исследования явились пиррол и его производные, синтезированные на основе оксидов и фторидов металлов, ацетилена, аммиака, бутин-2-диол-1,4, α -карбоксиметилпиррола на основе пиррола, стимуляторы роста растений.

Предметом исследования является определение закономерностей образования пиррола и его производных в присутствии полифункциональных катализаторов, структуры и физико-химических свойств гетероциклических соединений с пятичленными гетероатомами азота.

Методы исследования. В диссертации использованы традиционные методы: элементный анализ, ИК-, ПМР- спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, хроматография, термоаналитический и элементный анализ, оптическая микроскопия и определение физико-химических и эксплуатационных свойств полученного пиррола и его производных.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

изучен состав полифункциональных катализаторов на основе оксидов металлов, d^{10} - орбитальными наполнителями, для синтеза гетероциклических соединений с пятичленными гетероатомами азота;

доказано рентгенографическим методом образование гидроксифторидов $Cd(OH)F$, $Zn(OH)F$, $Al(OH)_2F$ и $Al(OH)F_2$ в результате промотеризации состава поражённых масс фторидами кадмия и цинка, обоснована селективность в синтезе производных пиррола;

доказана эффективность азосоединения (выход-84%) по сравнению с карбоксиметилированием (выход-56%), в результате сравнения реакции пиррола с этиловым эфиром диазоуксусной кислоты с монохлоруксусной кислотой;

определено, что препарат на основе пиррола и его производных обладает свойствами активировать рост растений при концентрациях 0,0000001 %, обосновано, что по сравнению с эталоном рост у зерен пшеницы выше на 24,3 %, а у семян огурца на 15,9%;

создана технология производства производных пиррола, структура которых заранее определена.

Практические результаты исследования отражены в следующем:

разработана технология получения полифункциональных катализаторов на основе оксидов металлов с d^{10} - орбиталями для синтеза гетероциклических соединений с пятичленными гетероатомами азота;

разработаны оптимальные условия синтеза пиррола и его производных заранее заданной структуры;

разработана технология производства пиррола и альфа-карбоксиметилпиррола.

Достоверность результатов исследования основана на использовании современных физико-химических методов, таких как ИК-спектроскопия, газожидкостная хроматография, термоаналитический анализ современных теорий кинетики и термодинамики каталитических процессов при статистической обработке экспериментальных данных, а также внедрении в производство альфа-карбоксиметилпиррола.

Научная и практическая значимость результатов исследования объясняется созданием полифункциональных катализаторов на основе оксидов металлов cd^{10} - орбитальными наполнителями, промотированных фторидами кадмия и цинка, для синтеза пятичленных азотных гетероатомных гетероциклических соединений и определением оптимальных условий для получения пиррола и его производных.

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что на основе пиррола и его производных получен характерный препарат, стимулирующий рост растений, рекомендуемый его использование при росте семян пшеницы и огурца.

Внедрение результатов исследований. на основе научных результатов, полученных по производству и применению пиррола и его производных, активаторов роста растений, синтезированных на основе оксидов и фторидов металлов, ацетилена, аммиака, бутин-2-диола-1,4:

внедрено в практику производство пиррола и его производных путём одноэтапной дегидратации-гетероциклирования соединений ацетилена с аммиаком и аминами (справка Министерства сельского хозяйства № 14-3060 от 13 июля 2020 года). В результате была разработана полифункциональная каталитическая композиция на основе цинка, хрома, оксидов железа, кадмия, фторидов алюминия и бентонита Навбахор, для получения пиррола и производных путем гетероциклизации ацетилена с аммиаком и аминами;

пиррол и его функциональные производные внедрены в практику в качестве лекарственного препарата, активирующего рост растений (справка Министерства сельского хозяйства № 14-3060 от 13 июля 2020 года). В результате удалось получить препарат, стимулирующий рост растений в концентрациях 0,0000001 %, свойства которого на 24,3 % выше у семян пшеницы и на 15,9 % выше у семян огурцов.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования обсуждались в виде докладов на **2-х** международных и **1-ти** республиканских научных конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме и материалам диссертации опубликовано 9 научных работ, в том числе 6 статей опубликовано в научных журналах, рекомендованных Высшей Аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертационных работ доктора философии, из них 3 в республиканских и 3 в зарубежных журналах (из них 1 статья издана в журнале, индексируемом в базе Scopus).

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Общий объём диссертации составляет 101 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновываются актуальность и востребованность выполненных диссертационных исследований, приводятся цели и задачи,

объект и предмет исследований, показано соответствие исследований приоритетным направлениям науки и технологий республики. Излагаются научная новизна исследований и научно-практическая значимость полученных результатов, внедрение результатов исследований в производство, приводятся сведения об апробации результатов исследований и опубликованных научных трудах по теме диссертационной работы.

В первой главе диссертации **“Синтез, свойства и современное состояние областей применения производных пиррола”** подробно описаны результаты научных исследований по теме, дан анализ зарубежной и отечественной литературы. Данные были обобщены и проанализированы с научной точки зрения. Сравнивая классические методы синтеза пятичленных азотных гетероатомных гетероциклических соединений (методы Кнорр, Ганч и Паал-Кнорр), исследователями широко изучены проблемы пиррола и его гомологов из ацетилен и кетоксима, аминацетов, ацетилен и аминов, а также области их применения. В результате критического анализа опубликованных работ были определены цели и задачи исследования.

Во второй главе диссертации **“Объекты и методы исследования, физико-химические свойства веществ”** изложены методы, примененные в исследованиях, а также сведения по выбору сырья. Применены современные методы анализа для определения состава, структуры и физико-химических свойств сырья и продуктов. Выбрана методика приготовления полифункционального катализатора для синтеза пиррола и α -карбоксиметилпиррола, их важные физико-химические свойства, анализ ИСР-масс-спектральных методов, методов комбинированного светорассеяния и оптической микроскопии образцов природных бентонитовых почвенных катализаторов высокой активностью в гетероциклизации ацетилен и аммиака.

Третья глава диссертации **“Получение и исследование свойств пиррола и α -карбоксиметилпиррола”** посвящена образованию ряда гетероциклических соединений пиррола из моно- и бифункционального первичного сырья, обосновано прохождение сложных и многоэтапных, последовательно протекающих процессов через дегидратацию, изомеризацию, конденсацию, дегидроциклизацию и другие этапы. Принято во внимание, что эти процессы осуществляются при наличии катализаторов с полифункциональными свойствами в паровой фазе, при выборе катализаторов учитываются свойства каждого компонента при образовании пиррола.

При синтезе пиррола из ацетилен и аммиака используются полифункциональные катализаторы, содержащие элементы, наполненные d^{10} -орбиталями (Cu^{+1} ; Ag^{+1} ; Au^{+2} ; Hg^{+2} ; Zn^{+2} ; Cd^{+2} ; Pf^{+2} ; Ni^0 и др.) Среди них кадмий и цинк больше изучены в процессе гетероциклирования ацетилен и аммиака, поскольку они являются одними из наиболее экологически безопасных и доступных элементов.

В ходе исследований, в результате рентгеноструктурного изучения полифункциональных катализаторов, промотированных фторидами кадмия и цинка, во время приготовления катализаторов фторидов цинка, кадмия и алюминия – термической обработкой, образуются гидроксифториды $Cd(OH)F$;

Zb(OH)F, Al(OH)₂F:Al(OH)F₂, обеспечивающие высокую каталитическую активность при термообработке.

Рентгеновские исследования подтверждают высокую активность катализаторов в полуаморфно – кристаллическом состоянии – в состоянии хранения химически связанной воды. При повышении температуры отверждения катализаторов от 450 до 650 °С доля кристаллической фазы увеличивается, количество химически связанной воды уменьшается, гидроксифториды разлагаются, а удельная площадь поверхности и активность катализатора снижаются.

Эксперименты показали, что в составе катализатора наряду с гидроксифторидами цинка, кадмия и алюминия содержится 3,0 - 5,0 % масс. оксидов цинка, хрома (III) и железа (III), их наличие указывает на высокую активность и стабильность в синтезе гетероциклических соединений.

Реакция образования пиррола состоит из нескольких элементарных стадий (дегидратация, изомеризация, конденсация, дегидроциклизация и др.). Из литературы известно, что эти элементарные стадии происходят в присутствии катализаторов, содержащих цинк, кадмий, хром, железо и другие.

Таблица 1

Состав приготовленных катализаторов

№	Состав катализатора, масс. %	Условные обозначения катализаторов
1	ZnO - 20,0; Al ₂ O ₃ -80,0	ЦА-1
2	CdF ₂ -10,0; Cr ₂ O ₃ -10,0; Al ₂ O ₃ -80,0	КХА-3
3	CdO -10,0-11,0; CaO-41,0-45,0; P ₂ O ₅ -43-45,0	ККФ (саноат)
4	CdF ₂ -3,0; ZnO-15,0; AlF ₃ -2,0; Al ₂ O ₃ -80,0	КЦФА-2
5	CdF ₂ -5,0; ZnO-10,0; ZnF ₂ -5,0; Al ₂ O ₃ -80,0	КЦФА-5
6	CdF ₂ -10,0; ZnO-10,0; Al ₂ O ₃ -80,0	КЦА-10
7	CdF ₂ -20,0; ZnF ₂ -5,0; Al ₂ O ₃ -80,0	КЦА-5
8	CdF ₂ -20,0; AlF ₃ -5,0; Al ₂ O ₃ -85,0	КАА-25
9	CdF ₂ -10,0; AlF ₃ -10,0; Al ₂ O ₃ -80,0	КАА-20
10	CdF ₂ -15,0; CoF ₂ -5,0; AlF ₃ -5,0; Al ₂ O ₃ -75,0	ККАА-25
11	CdF ₂ -15,0; AlF ₃ -3,0; Al ₂ O ₃ -82,0;	КАА-18
12	CdF ₂ -10,0; CoF ₂ -5,0; AlF ₃ -5,0; Al ₂ O ₃ -80,0	ККАА-20
13	CdF ₂ -18,0; AlF ₃ -5,0; Al ₂ O ₃ -77,0	КАА-23
14	CdF ₂ -15,0; ZnO-3,0; Al ₂ O ₃ -82,0	КЦА-18
15	CdF ₂ -5,0; ZnO-5,0; Cr ₂ O ₃ -5,0; Fe ₂ O ₃ -5,0; Al ₂ O ₃ -80,0	КЦХФ-20
16	CdF ₂ -10,0; Cr ₂ O ₃ -5,0; ZnO-5,0; Al ₂ O ₃ -80,0	КХЦ-20
17	CdF ₂ -15,0; CoF ₂ -5,0; AlF ₃ -5,0; Al ₂ O ₃ -75,0	ККА-25
18	CdF ₂ -15,0; AlF ₃ -3,0; Бентонит-82,0	КАБ-18
19	CdF ₂ -10,0; ZnO-5,0; Fe ₂ O ₃ -2,0; Бентонит-80	КЦФБ-20
20	CdF ₂ -2,0; ZnO-3,0; Cr ₂ O ₃ -3,0; Fe ₂ O ₃ -3,0; Al ₂ O ₃ -89,0	КЦХФ-11
21	CdF ₂ -10,0; ZnO-5,0; ZnF ₂ -3,0; Fe ₂ O ₃ -2,0; Бентонит-80	КЦЦФВ-20
22	CdF ₂ -3,0; ZnO-5,0; Cr ₂ O ₃ -3,0; Fe ₂ O ₃ -5,0; AlF ₃ -3,0; Бентонит-81	КЦХФАВ-19
23	CdO-5,0; ZnO-5,0; Cr ₂ O ₃ -3,0; Fe ₂ O ₃ -3,0; AlF ₃ -5,0; Бентонит-79,0	КЦХФАВ-21
24	CdF ₂ -10,0; ZnO-10,0; Бентонит-80,0	КЦВ-20
25	CdF ₂ -5,0; ZnO-5,0; Cr ₂ O ₃ -5,0; Al ₂ O ₃ -80,0	КЦХА-20

В целях определения состава новых стабильных катализаторов с высокой активностью для синтеза гетероциклических соединений из моно- и бифункциональных соединений в паровой фазе было приготовлено 25 образцов катализаторов (табл.1).

Некоторые физико-химические и эксплуатационные свойства приготовленных катализаторов приведены в табл.2.

Таблица 2

Физико-химические и эксплуатационные свойства приготовленных катализаторов

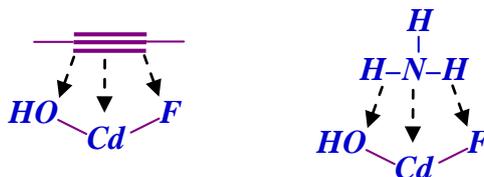
№	Катализатор	Сравнительная поверхность, м ² /г	Механическая прочность, МПа	Срок активности до регенерации, час	Продуктивность, г/кг.кат.час.	Предварительная сырьевая конверсия, %
1	ЦА-1	96,3	-	48,0	42,0	62,0
2	КХА-3	-	3,62	52,0	50,3	66,0
3	ККФ (пром.)	112	3,20	28,0	61,0	70,0
4	КЦФА-2	120	4,2	80,0	71,0	82,0
5	КЦФА-5	165	4,6	96,0	76,0	85,0
6	КЦА-10	156	4,8	72,0	68,0	87,0
7	КЦА-5	-	-	48,0	42,0	78,0
8	КАА-25	157	4,0	52,0	38,6	70,0
9	КАА-20	-	3,8	36,0	47,0	61,0
10	ККАА-25	110	5,1	56,0	64,0	72,0
11	КАА-18	128	4,5	48,0	71,0	68,0
12	ККАА-20	174	4,0	52,0	74,0	72,0
13	КАА-23	143	4,6	48,0	68,4	72,0
14	КЦА-18	128	4,3	48,0	72,0	68,0
15	КЦХФ-20	165	4,7	96,0	80,2	75,0
16	КХЦ-20	156	5,1	72,0	832,0	78,0
17	ККА-25	110	5,0	10,0	68,0	82,0
18	КАБ-18	128	5,6	96,0	84,0	80,0
19	КЦФБ-20	176	7,2	72,0	84,0	85,0
20	КЦХФ-11	112	6,1	96,0	102,0	90,0
21	КЦЦФВ-20	-	4,0	48,0	76,0	75,0
22	КЦХФАВ-19	-	4,2	36,0	54,0	64,0
23	КЦХФАВ-21	-	4,6	36,0	42,0	61,0
24	КЦВ-20	-	4,2	22,0	35,0	56,0
25	КЦХА-20	184	8,2	144	130	91,0

В целях определения оптимальных условий технологического процесса изучены кинетика и механизм процесса получения чистого пиррола из ацетилен и аммиака (чистота 98,5 - 99,0 %).

Приготовленные кадмиевые катализаторы определяют селективность процесса образования пиррола. В результате экспериментов, использование

фторида алюминия в качестве промотора резко увеличивает стабильность катализатора.

Структура π - комплексов ацетилена и аммиака с каталитически активными центрами становится причиной сильной поляризации под действием солей двухвалентного кадмия:



Получающиеся в результате активные частицы образуют виниламины, которые с ацетиленом превращаются в дивиниламин, который, в свою очередь, легко превращается в пиррол.

Предварительные эксперименты показывают, что скорость расходования ацетилена и образования пиррола прямо пропорциональна навеске катализатора.

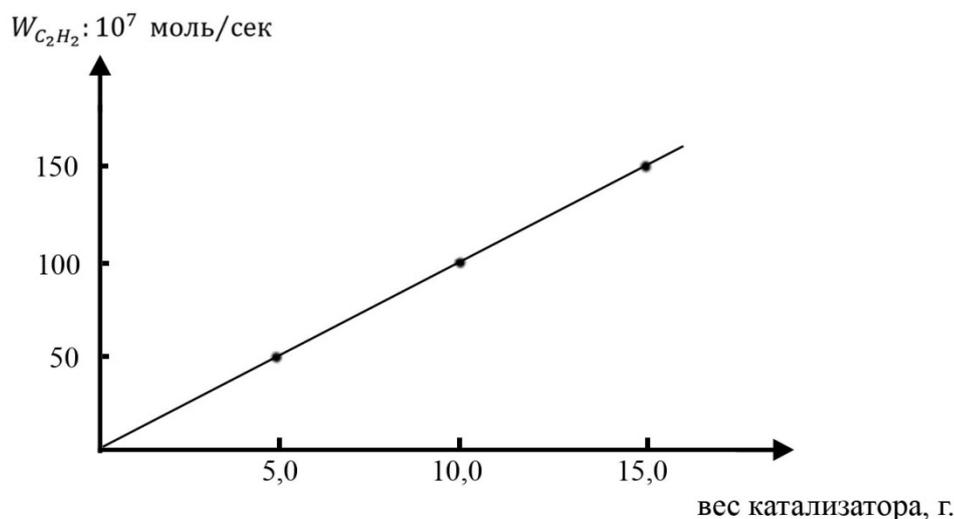


Рис. 1. Зависимость расхода ацетилена от количества катализатора (условия синтеза: $t = 300^\circ\text{C}$; $P_{C_2H_2} = 0.1$ атм). Катализатор №45

Это говорит о том, что смещение массы с поверхности катализатора определяет скорость процесса, и, таким образом, реакция не встречает внешних диффузионных барьеров.

С целью определения оптимальных параметров процесса была исследована высота пораженного слоя катализатора. В этом случае уровень конверсии ацетилена меняется прямо пропорционально высоте слоя катализатора (табл.3).

Из таблицы видно, что реакция протекает в области внутренней диффузии.

В ходе исследований изучались химические процессы каталитических реакций, протекающих внутри реактора – адсорбция, воздействие на поверхность катализатора, десорбция. Используемые гетерогенные катализаторы (ЦХА, КРХА) являются пористой поверхностью. Гетерогенные реакции ацетилена и аммиака происходят очень быстро, сумма скоростей

процесса катализа имеет место в диффузии реагентов в порах катализатора, а также во внутренних областях диффузии.

Таблица 3

Изменение зависимости высоты слоя катализатора от уровня конверсии ацетилена в интервале температур 340-440 °С. Катализатор №45. Реактор $d \times l = 20 \times 1500 \text{ мм}$; $V = 140-150 \text{ час}^{-1}$

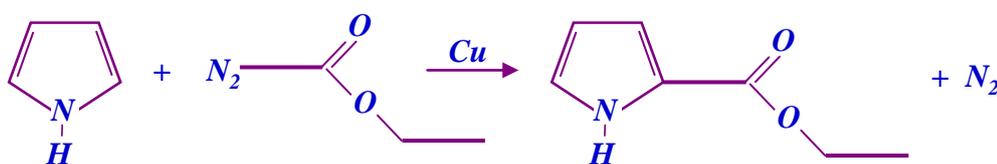
№	Высота слоя от верхней точки реактора, мм	Уровень конверсии ацетилена, %
1	400	41,0
2	600	57,0
3	800	76,0
4	1000	86,0
5	1200	92,0
6	При выходе из реактора	96,0 - 99,0

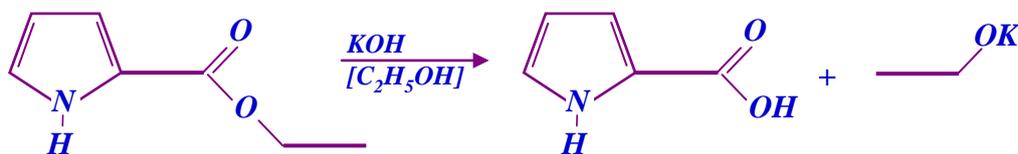
Внутренняя поверхность пористых зерен катализатора может составлять 99% общей площади поверхности катализатора. Смещение вещества в зернах катализатора определяется эффективным коэффициентом диффузии, а влияние ацетилена и аммиака на каталитическую реакцию определяется эффективной константой скорости (эти константы одинаковы по размеру зерна катализатора).

Таким образом, изучена кинетика процесса получения пиррола из ацетилена и аммиака. Разработаны кадмиевые катализаторы с фторидом алюминия, добавленного в качестве промотра, формирующего селективность образования пиррола. Установленные данные показывают, что внутренняя диффузия не влияет на наблюдаемую скорость расхода ацетилена. Изучено влияние состава катализатора на продукт образования пиррола, включая природу ядра – носителя, температуру реакции, соотношение исходных реагентов и объемную скорость переноса. Полученные расчетные данные показывают, что в расходной реакции ацетилена отсутствуют внутренние диффузионные барьеры.

Синтез α -карбоксиметилпиррола с эфиром диазоуксусной кислоты.

В ходе исследований первоначально были синтезированы пиррол и его метил-, диметил- и этилгомологи. Для синтеза производного α -карбоксиметила, полученного пиррола, были изучены реакции азосоединения к эфиру диазоуксусной кислоты. Реакцию пиррола с эфиром диазоуксусной кислоты проводили в интервале 0 - 10 °С, таким образом были предотвращены конкурентные реакции, протекающие при высокой температуре, реакции второй карбоксиметильной группы на кольце, реакция на атоме азота в пиррольном кольце. Схема реакции следующая:





Изучено влияние температуры и времени реакции на добавление пиррола к этиловому эфиру диазоуксусной кислоты при низких температурах (рис.2).

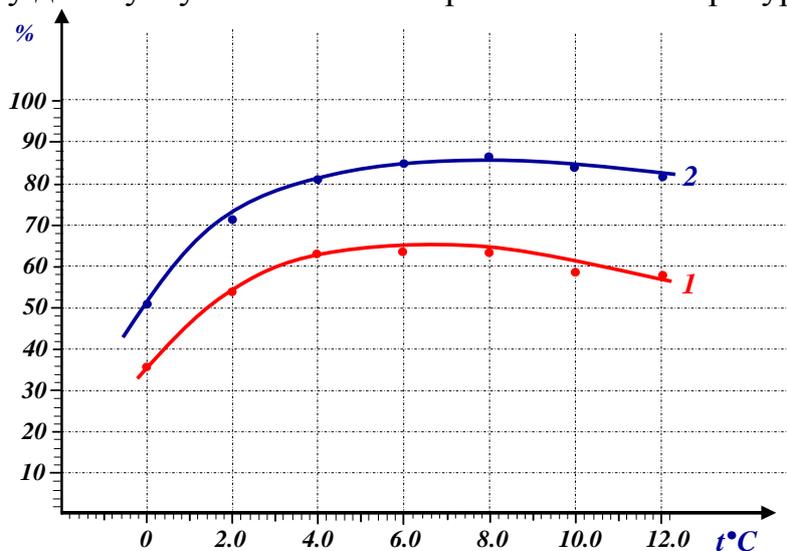


Рис. 2. Температурная зависимость реакции азосоединения пирролдиазоуксусной кислоты с этиловым эфиром:

1) время воздействия - 6 часов; 2) время воздействия - 10 часов;

Согласно результатам на рис.3.3, увеличение времени выдержки исходного сырья с 6 до 10 часов, приводит к увеличению выхода готового продукта на 86%. При дальнейшем увеличении продолжительности реакции (12 часов) выход образования α -карбоксиметилпиррола уменьшается по мере увеличения побочных продуктов. Это объясняется образованием N-этоксипиррола в результате азотной атаки ионов - $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, образующихся при разложении этилового эфира диазоуксусной кислоты под действием основного свойства пиррола.

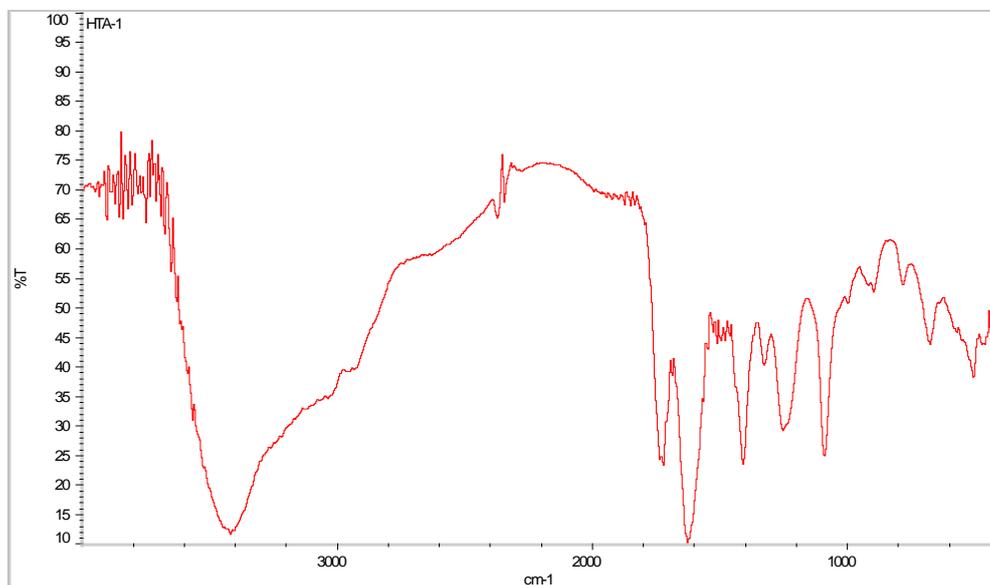


Рис. 3. ИК-спектр α -карбоксиметилпиррола

Строение синтезированного α -карбоксиметилпиррола проанализировано методом ИК-спектроскопии. В ИК- спектре α -карбоксиметилпиррола наблюдаются следующие линии поглощения и колебания:

$\nu \text{ см}^{-1}$					
ОН	CH ₂	C – C (в кольце)	C – C(в боковой цепочке)	C=O	C – N
3316	2980	1652	1046 - 1000	1044	840 - 820

Полученный продукт также проанализирован методом хромато-масс-спектрометрии (рис. 4).

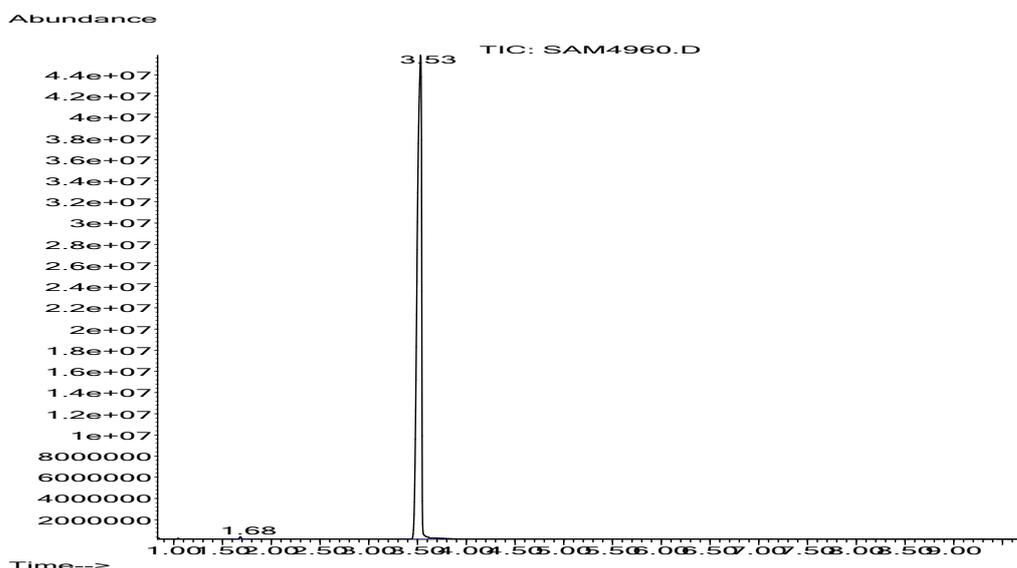


Рис.4. Хромато -масс спектрометрия α -карбоксиметилпиррола

Также было изучено влияние количества меди и цинка, которые являются основными катализаторами реакций азосоединения, на скорость реакции и выход (рис.5 и табл.4).

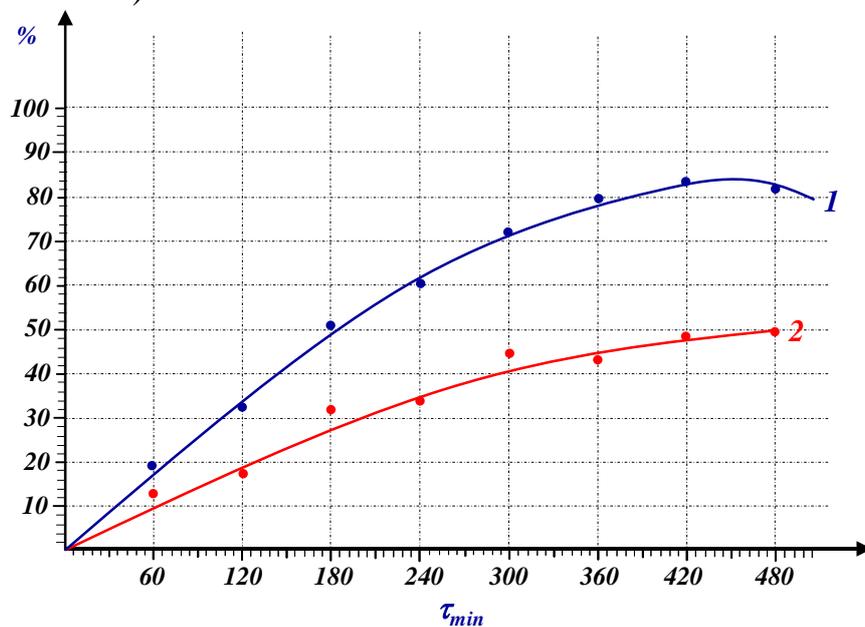


Рис.5 .Зависимость природы катализатора от реакций азосоединения:
1 - медь; 2 - цинк. $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$

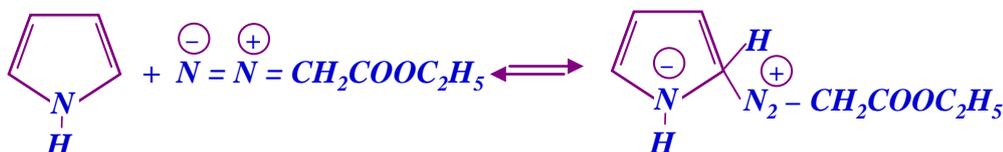
Из рис. 4 видно, что выход α -карбоксиметилпиррола в реакциях азосоединения пиррола к этиловому эфиру азоуксусной кислоты выше при использовании меди.

Таблица 4

Зависимость количества катализатора от выхода образования α -карбоксиметилпиррола

№	Температура, °С	Выход продукции, %	Скорость реакции, %/час
Медь - 2.0 %			
1	2.0	48,0	6,2
2	4.0	53,0	7,3
3	6.0	68,0	8,1
4	8.0	65,0	9,1
Медь - 4.0 %			
1	2.0	62,0	7,9
2	4.0	76,0	10,1
3	6.0	82,0	12,9
4	8.0	80,0	16,1
Медь- 6.0 %			
1	2.0	70,0	6,6
2	4.0	79,0	8,4
3	6.0	85,0	10,5
4	8.0	81,0	13,1
Медь- 8.0 %			
1	2.0	69,0	7,3
2	4.0	71,0	9,2
3	6.0	80,0	11,5
4	8.0	73,0	13,9

На основании имеющихся данных, предложен механизм азосоединения пиррола с этиловым эфиром азоуксусной кислоты. Известно, что азосоединения являются слабыми электрофильными агентами, вступающими в реакцию с активными субстратами. В пиррольном состоянии эта реакция протекает с образованием неактивных ионов аммония. В нашем случае реакция азосоединения протекает в основной среде, это объясняется тем, что скорость отделения протона от сигма-комплекса равна скорости образования того же комплекса. На первой стадии реакций этого типа протон переводится в этиловый эфир азоуксусной кислоты с образованием крайне нестабильного катиона азония, а затем вступает в реакцию с пирролом, нуклеофильным агентом, с образованием конечного продукта:



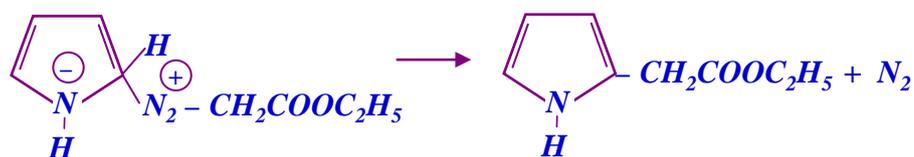


Таблица 5

Свойства активизации роста растений полученных продуктов

Наименование препарата и условное обозначение	Концентрация, %	Росток пшеницы, см		Семена огурца, см	
		Длина корней	Длина трав	Длина корней	Длина трав
Контроль		7,75	6,05	5,18	5,38
Эталон Учкун		9,93	7,85	6,93	5,88
P-1	0,001	8,04	6,32	4,66	2,32
	0,0001	8,33	4,86	5,02	1,4
	0,00001	8,3	5,61	4,08	1,68
	0,000001	9,2	5,08	5,62	6,22
	0,0000001	10,5	7,78	6,87	5,96
P-2	0,01	7,84	4,48	4,28	1,42
	0,001	7,36	5,31	3,9	1,42
	0,0001	7,38	5,28	5,3	1,78
	0,00001	8,75	5,6	5,96	1,7
	0,000001	9,3	5,3	6,14	5,46
	0,0000001	9,8	4,8	6,9	5,21
P-3	0,01	4,35	2,28	4,68	2,21
	0,001	7,11	4,29	4,39	2,84
	0,0001	7,86	5,03	5,41	3,04
	0,00001	7,91	5,02	5,72	4,32
	0,000001	9,1	5,6	5,16	5,48
	0,0000001	9,72	5,06	4,9	1,71
P-4	0,01	6,38	4,68	4,24	1,72
	0,001	6,18	4,25	5,18	1,55
	0,0001	7,41	5,71	5,52	2,31
	0,00001	8,38	5,12	5,42	5,4
	0,000001	9,12	5,31	6,4	5,86
	0,0000001	9,43	5,16	6,01	5,37
P-5	0,01	3,77	5,08	3,37	1,12
	0,001	5,92	4,34	3,89	1,43
	0,0001	6,17	5,31	3,94	1,28
	0,00001	7,09	5,62	4,92	1,83
	0,000001	8,59	5,37	6,56	3,18
	0,0000001	8,46	5,46	6,96	5,58

Свойства активации роста растений сначала были изучены в лабораторных условиях. В качестве тест-объектов были выбраны сорта пшеницы Таня и сорт

огурца Орзу. В качестве эталона нами использован препарат Учкун. Препарат Учкун взят из растений и является продуктом на основе производных полипренола.

Наша цель - определить свойства и концентрацию полученного альфа-карбоксиметилпиррола для активации роста растений. Для этого зерна пшеницы замачивали в водных растворах с различной концентрацией альфа-карбоксиметилпиррола на 16 часов, а семена огурцов – на 6 часов. Энергию проростания семян определяли через 2 суток, а через 5 и 7 дней - по длине корней и стеблей.

Испытания свойств активации роста растений проводились в следующем составе: карбоксиметилпиррол в чистом виде (P-1), альфа-карбоксиметилпиррол + Учкун в соотношении 1 : 1 (P-2), альфа-карбоксиметилпиррол + Учкун в соотношении 2 : 1 (P-3), альфа-карбоксиметилпиррол + Учкун в соотношении 1 : 2 (P-4), альфа-карбоксиметилпиррол + пиррол в соотношении 1 : 1 (P-5)

Полученные результаты показывают, что альфа-карбоксиметилпиррол в чистом виде (P-1) оказывает активирующее действие на рост растений в одной десятой миллиона (0,0000001 %) , рост обоих образцов длинее ,чем в контроле, пророст пшеницы на 34,4%, а пророст семян огурца- на 28,6% . Определено, что корень проросшей пшеницы был на 35,4 % длинее контроля, а длина травы на 28,5%. Корень семян огурца на 32,6% длинее образца, а травы -больше на 15,6%. Определено, что результаты по сравнению с эталонным препаратом Учкун отличаются не слишком много.

На основании результатов опытов было доказано, что альфа-карбоксиметилпиррол в чистом виде (P-1) обладает активирующими свойствами роста растений в соотношении одной доли из десяти миллионов (0,0000001 %).

В четвертой главе диссертации **“Производство пиррола и α-карбоксиметилпиррола”** описана принципиальная технологическая схема получения пиррола и α-карбоксиметилпиррола.

А. Основные этапы:

1. Приготовление воздействующей смеси.
2. Конденсация воздействующей смеси и синтез пиррола.
3. Ректификация катализата.
4. Реакция азосоединения пиррола с этиловым эфиром диазоуксусной кислоты.

Б. Вспомогательные процессы:

1. Подготовка катализатора.
2. Регенерация катализатора.

Расчетное количество аммиака и ацетилен пропускаяется через нагреватели до заданной температуры в газгольдерах до 270-300 °С. Смесь нагретых газов пропускаяется через поверхность катализатора, размещенного в 5 реакторах. Реактор представляет собой устройство вертикального строения, кольца рашига до 30% размером 10×10 и остальная часть заполняется катализатором. Когда реакционная смесь, проходящая через поверхность

катализатора, охлаждается в теплообменнике, а жидкая органическая часть направляется на стадию ректификации, непрореагировавшие газы возвращаются в цикл.

Отделение пиррола из состава катализатора осуществляется методом ректификации. Пиррольная фракция с температурой кипения 125 - 127 °С пропускается через предварительно очищенный хлорид кальция, так как он сохраняет влагу. Процесс очистки проводится дважды, что даёт до 99% очищенного пиррола.

Следующая стадия пиррольного процесса направляется в реактор с внешним теплообменником, заполненным медным порошком для использования в реакции азосоединения.

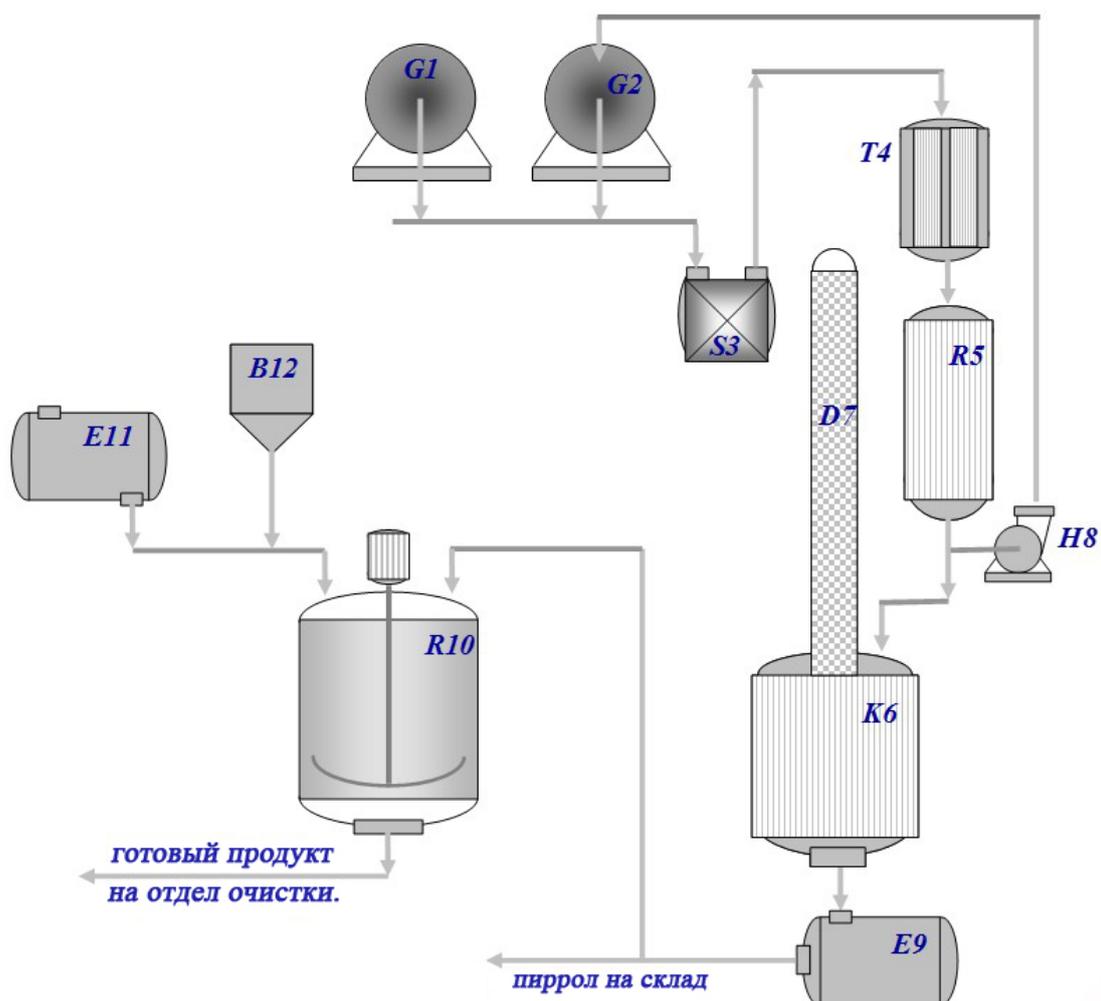


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема производства пиррола и α -карбоксиметилпиррола

G1 и G2 газголдеры для ацетилена и аммиака; S3-мешалка, T4-испаритель, R5-реактор, K6-ректификационная колонна, T7-дефлегматор, S8-емкость для катализатора, S9- емкость для эфира этила диазоуксусной кислоты; R10 - реактор азосоединения; F11 и F13 фильтры

Медный порошок и пиррол нагревают из реактора до 75 -80°C в течение одного часа, затем охлаждают до 25°C, и добавляют этиловый эфир диазоуксусной кислоты, реакцию проводят медленно с отделением азота в течение 15-20 минут. По окончании отделения азота реакционную смесь нагревают в течение 15 минут. Пораженную массу фильтруют и отделяют от медного порошка. Продукт реакции, проходящий через фильтр, охлаждается, при этом α -карбоксиметилпиррол выпадает в кристаллы. Пиррол и α -карбоксиметилпиррол разделяются на фильтрах. Затем готовый продукт промывают сначала этиловым спиртом, затем диметилэфиром и отправляют на упаковку.

Таким образом, наблюдаемый эффект от организации производства α -карбоксиметилпиррола (на одну тонну продукта)

$$\text{составляет } \mathcal{E} \cdot \mathcal{E} = 70000 - 35006,39 = 34993.61 \$ (\text{США})$$

Годовая экономическая эффективность от производства 1 тонны продукции

$$\text{составляет } \mathcal{E} \cdot \mathcal{E} = 34993.61 \cdot 10500 = 367432905 \text{ сумов.}$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рекомендован состав полифункциональных катализаторов на основе оксидов металлов, наполненных d^{10} - орбиталями, для синтеза пятичленных гетероатомных гетероциклических соединений азота с целенаправленными исследованиями по разработке удобных, малостадийных методов получения соединений пиррольного ряда с заданной структурой.

2. Определено образование сложного состава с содержанием основ ацетонитрила, пиррола, пиридина при пропускании ацетилен через слои катализаторов при высоких температурах. Предложен метод разделения образовавшихся веществ и даны рекомендации по областям их применения.

3. Исследованы процессы получения альфа-карбоксиметилпиррола посредством реакций азосоединения пиррола с натриевой солью хлоруксусной кислоты и диазоуксусной кислоты с этиловым эфиром. Структура полученного альфакарбоксиметилпиррола показана методами ИК-, ПМР-спектроскопии и хромато-масс-спектроскопии.

4. Рекомендован реактор для промышленного синтеза получения пиррола и его производных, исходя из результатов лабораторных экспериментов, баланса материалов, расхода ацетилен, аммиака и аминов на входе в реактор и выхода продуктов реакции из реактора.

Рекомендовано использование препарата, полученного на основе пиррола и его производных, обладающего способностью активировать рост растений, в концентрации 0,0000001 % , на основании того факта, что рост у зерна пшеницы был на 24,3% выше чем у эталонных, а у семян огурца -на 15,9% б.

Рекомендована технология производства α -карбоксиметилпиррола, посредством гетероциклирования ацетилен и аммиака по реакции азосоединения пиррола. Подсчитано, что годовая экономическая эффективность от производства α -карбоксиметилпиррола будет составлять 367432905 сумов.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING
SCIENTIFIC DEGREES DSc.03/30.12.2019.T.04.01. UNDER
TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

TASHKENT STATE TECHNICAL UNIVERSITY

SHOKIROV UMIDJON UTKUR UGLI

**CREATION OF WASTE-FREE TECHNOLOGY FOR OBTAINING
PYRROLE FROM ACETYLENE, AMMONIA AND AMINES**

02.00.14- Technology of organic substance and materials on their basis

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)
ON TECHNICAL SCIENCES**

Tashkent- 2021

The theme of dissertation of doctor of philosophy (PhD) on the technical sciences was registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number B2020.4.PhD/T1287

The dissertation has been carried out at the Tashkent chemical-technological institute.

The abstract of dissertation is posted in three languages (Uzbek, Russian, English (abstract)) on the Scientific Council website ik-kimyo.nuu.uz and on the website of «ZiyoNet» information and educational portal www.ziynet.uz

Scientific advisor: Doctor of Technical Sciences, Professor
Turabdjnov Sadriddin Mahamaddinovich

Official opponents: Doctor of Technical Sciences, Professor
Sayfutdinov Ramziddin

Doctor of Technical Sciences, Professor
Karimov Rikhsiboy Kuchkorovich

Leading organization: **Uzbek research chemical and pharmaceutical institute**

The defense will take place on «_____» 2021 in «_____» at the meeting of Scientific Council DSc.03.30.2019.T.04.01 at the Tashkent chemical-technological institute (Address: 100011, Uzbekistan. Tashkent. A.Navoi street. 32. Phone: (+998 71) 244-79-21; fax: (+998 71) 244-79-17; E-mail: tkti_info@edu.uz.

The doctoral dissertation can be reviewed at the Informational Resource Centre of Tashkent chemical-technological institute under _____ (Address: 100011. Uzbekistan, Tashkent. A. Navoi street. 32. Phone.: (+998 71) 244-79-21).

The abstract of the dissertation has been distributed on «_____» 2021
Protocol at the register dated «_____» 2021

GR.Rakhmonberdiyev
Chairman of the scientific Council
on awarding scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Kh.I.Kodirov
Scientific Secretary of the scientific Council for
awarding the scientific degrees
Doctor of Chemical Sciences, docent

A.Ikramov
Chairman of the scientific seminar under
scientific Council for awarding the scientific degrees.
Doctor of Technical Sciences, Professor

INTRODUCTION (the abstract of PhD thesis)

The aim of the research work is to provide a production technology pyrrole derivatives, which are set in advance structure, identification of areas of application.

The object of the research work is pyrrole and its derivatives synthesized on the basis of metal oxides and fluorides, acetylene, ammonia, α -carboxymethylpyrrole based on pyrrole, plant growth stimulants.

The scientific novelty of the research:

The composition of polyfunctional catalysts based on metal oxides, d10-orbital fillers, for the synthesis of heterocyclic compounds with five-membered nitrogen heteroatoms have been studied;

the formation of hydroxyfluorides $\text{Cd}(\text{OH})\text{F}$, $\text{Zn}(\text{OH})\text{F}$, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}$ and $\text{Al}(\text{OH})\text{F}_2$ as a result of the promotion of the composition of the affected masses by cadmium and zinc fluorides was proved by X-ray method; selectivity in the synthesis of pyrrole derivatives has been substantiated;

the effectiveness of azo compounds (yield-84%) in comparison with carboxymethylation (yield-56%), as a result of comparing the reaction of pyrrole with ethyl ester of diazoacetic acid with monochloroacetic acid has been proved;

the preparation based on pyrrole and its derivatives has the properties of activating plant growth at concentrations of 0.0000001%; it is substantiated that, in comparison with the standard, the growth of wheat seeds is 24.3% higher, and that of cucumber seeds is 15.9% higher has been determined;

the structure of a predetermined technology for the production of pyrrole derivatives has been created.

Implementation of the research results.

On the basis of scientific results obtained on the production and use of pyrrole and its derivatives:

it puts into practice the production of pyrrole and its derivatives by one-step dehydration-geterotsiklirovaniya compounds acetylene with ammonia and amines (Certificate of the Ministry of Agriculture № 14-3060 from July 13, 2020). As a result, a polyfunctional catalytic composition based on zinc, chromium, iron oxides, cadmium, aluminum fluorides was developed to obtain pyrrole and derivatives by heterocyclization of acetylene with ammonia and amines;diol-1,4;

pyrrole and its functional derivatives put into practice as a drug that activates the growth of plants (certificate of the Ministry of Agriculture № 14-3060 from July 13, 2020). As a result, it was possible to obtain a drug that stimulates plant growth in concentrations of 0.0000001%, the properties of which are 24.3% higher in wheat seeds and 15.9% higher in cucumber seeds.

Publication of the research results.9 scientific papers have been published on the theme of the dissertation work. Of these, 6 scientific articles were published in scientific journals recommended by the Supreme Attestation Commission of the Republic of Uzbekistan, among them 3 in the republican journals and 3 in the foreign journals (1 article in a journal indexed in Scopus database).

The structure and volume of the dissertation.The dissertation consists of introduction, four chapters, conclusion, list of references and appendixes. The dissertation consists of 113 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS
I бўлим (I часть; part I)

1. U.Shokirov, S.Turabjanov, L.Rakhimova, F.Badriddinova. Kinetics of pyrrole formation from acetylene, ammonia and amines. // Technical science and innovation: Vol. 2018 : Iss. 4, Article 1. 8-2-2019. DOI: <https://doi.org/10.51346/tstu-01.18.4.-77-0019> Available at: [https://uzjournals.edu.uz/btstu/vol2018/iss4/1\(Scopus\)](https://uzjournals.edu.uz/btstu/vol2018/iss4/1(Scopus)).
2. У.Шокиров, С.Турабджанов, Л.Рахимова, Ф.Бадриддинова. Кинетика образования пирролов из ацетиленa, аммиака и аминов // Вестник ТашГТУ, 2019. №2. с.197-203.(02.00.00, №11)
3. У.Шокиров, С.Турабджанов, Х.Кодиров, Л.Рахимова. Разработка одностадийных методов каталитического процесса получения пирролла и его производных // Узбекский химический журнал. 2019, №2, с.73-77.(02.00.00, №6)
4. U.Shokirov, S.Turabdjanov, B.Mukhitdinov, R.Choriev, X.Kadirov. Modeling of the synthesis of pyrroles in chemical production // Chemical technology. Control and management 2020, Special issue №5-6 (95-96) pp.11-16. DOI: <https://doi.org/10.34920/2020.5-6.11-15>.
[https://uzjournals.edu.uz/ijctcm/vol2020/iss5/2/\(Scopus\)](https://uzjournals.edu.uz/ijctcm/vol2020/iss5/2/(Scopus))
5. U.Shokirov, S.Turabdjanov, H.Kadirov, F.Badriddinova, B.Kedelbaev. Calculation and design of an industrial reactor for pyrroles synthesis // Series of Geology and Technical Sciences 1.2021. Volume 1, Number 445 (2021), p.157-163 DOI: <https://doi.org/10.32014/2021.2518-170X.22> (Scopus)
6. У.Шокиров, Р.Чориев, Х.Кадиров. Пиррол ва унинг ҳосилаларини синтезлаш жараёнилари тадқиқ қилиш. // UzACADEMIA Ilmiy-uslubiy jurnal №19, p.31-39.ISSN (E) – 2181 – 1334, VOL 2, ISSUE 9 (19), JULY 2021 PART-1

II бўлим (II часть; part II)

1. У.Шокиров, С.Турабджанов, Р. Чориев, Х. Кадиров. Каталитический синтез пирролов. Сборник научных трудов международной научно-технической on-line конференции на тему проблемы и перспективы инновационной техники и окружающей среды технологий в сфере охраны Conference. 19 сентября, 2020 год Ташкент. с.314-316.
2. У.Шокиров, С.Турабджанов // Особенности подбора катализаторов для синтеза пиррола. Scientific collection «Interconf» №40 / January, 2021. Hamburg-2021, Germany 26-28.01.2021 p.632-635.
3. У.Шокиров, С.Турабджанов // Каталитический процесс получения пиррола и его производных. Scientific collection «Interconf» №41 / February, 2021. Токуо-2021, Japan 6-8.02.2021 p.973-976.
4. Shokirov U., Sulstonova N., Atxamova S., Maksumova D., Xusniddinova F. // Karprofaglar yordamida zoogumus ishlab chiqarish texnologiyasini o'rganish Техник ва ижтимоий-иқтисодий фанлар соҳаларининг муҳим масалалари, Республика Олий ўқув юртлараро илмий ишлар тўплами 2016 йил. 170-172 б.

5. Шокиров У.У., Султонова Н.У., Максумова М.Қ., Атхамова С., Хусниддинова Ф.А. // Ўсимликларни ҳимоя қилишда зоогумусдан фойдаланиш. Умидли кимёгарлар-2016 “Ёш олимлар магистрантлар ва бакалавият талабаларини XXV-илмий-техникавий анжуманинг мақолалар тўплами, 2016 йил 5-8 апрел. 285-286 б.

6. Shokirov U., Sultonova N., Maksumova D., Xusniddinova F.A. // Капрофaglarni ko‘paytirish va substratni qayta ishlashda tayyor ochilgan lichinkalarni qo‘llanilishini o‘rganish. Умидли кимёгарлар-2016 “Ёш олимлар магистрантлар ва бакалавият талабаларини XXV-илмий-техникавий анжуманинг мақолалар тўплами, 2016 йил 5 - 8 апрел. 283-284.