

ТОШКЕНТ ВИЛОЯТИ ЧИРЧИК ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА
ИНСТИТУТИ ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc 03/30.30.09.2020.К.82.02 - РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ШАҲРИСАБЗ ФИЛИАЛИ

СОДИҚОВ МАНСУР ҚАХХОРОВИЧ

АЦЕТИЛЕН АМИНОСПИРТЛАРИ ЭФИРЛАРИНИНГ
КАТАЛИТИК СИНТЕЗИ ВА ХОССАЛАРИ

02.00.03– Органик кимё

КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Чирчиқ – 2021

УДК 547.42.284.312.362.384.398.538.662.

Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси
автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по
химическим наукам

Contents of the dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) in
chemical sciences

Содиқов Мансур Қаххорович

Ацетилен аминоспиртлари эфирларининг каталиги синтези ва
хоссалари..... 3

Содиқов Мансур Қаххорович

Каталитический синтез и свойства эфиров ацетиленовых
аминоспиртов 21

Sodikov Mansur Kakhkhorovich

Catalytic synthesis and properties of ethers acetylenic amino alcohols... 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works..... 42

ТОШКЕНТ ВИЛОЯТИ ЧИРЧИҚ ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА
ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc 03/30.30.09.2020.К.82.02 - РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ШАҲРИСАБЗ ФИЛИАЛИ

СОДИҚОВ МАНСУР ҚАХХОРОВИЧ

**АЦЕТИЛЕН АМИНОСПИРТЛАРИ ЭФИРЛАРИНИНГ
КАТАЛИТИК СИНТЕЗИ ВА ХОССАЛАРИ**

02.00.03 – Органик кимё

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

Чирчиқ – 2021

Кимё фанлари бўйича филоффа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси **Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2021.3.PhD/K415** рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Тошкент кимё-технология институти Шаҳрисабт филиалида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (www.csri.uz) ва "Ziyounet" таълим ахборот тармоғида (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар: Тургунов Эркин
Кимё фанлари доктори, доцент

Расмий оппонентлар: Абдушукуров Анвар Кабирович
кимё фанлари доктори, профессор

Ваппев Хусниддин Мирзоевич
техника фанлари доктори, доцент

Етафакт ташкилот: Самарқанд давлат университети

Диссертация ҳимояси Тошкент вилояти Чирчиқ давлат педагогика институти ҳузуридаги DSc.03/30.09.2020.K.82.02 рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил «13» 12 соат 14:00 даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 111720, Тошкент вилояти Чирчиқ шаҳри, Амир Темур кўчаси, 104-уй. Тел.: (0370) 716-68-05, факс: (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

Диссертация билан Тошкент вилояти Чирчиқ давлат педагогика институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (52 рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 111720, Тошкент вилояти Чирчиқ шаҳри, Амир Темур кўчаси, 104-уй. Тел.: (0370) 716-68-05, факс: (0370) 716-68-11, e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

Диссертация автореферати 2021 йил «26» 11 кунни тарқатилди.
(2021 йил 26» 11 даги 6 рақамли реестр баённомаси).



Зиядуллаев О.Э.
Илмий кенгашлар берувчи Илмий кенгаш
раиси, к.ф.д., доцент

Отамухамедова Г.К.
Илмий кенгашлар берувчи Илмий кенгаш
илмий котиби, к.ф.д. (PhD)

Махсумов А.Г.
Илмий кенгашлар берувчи Илмий кенгаш
кошидаги илмий семинар раиси к.ф.д., проф.

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда дунёда ацетилен бирикмалар кимёси ривожланишида, ацетилен спиртлари синтезида янги инновацион технологияларни қўллаш, ацетилен спиртлари ҳосил бўлиш механизмини ва ацетилен аминоспиртлари, уларнинг галогенли ҳосилаларининг қўлланиш соҳаларини аниқлаш муҳим ҳисобланади. Органик моддалар синтезида юқори асосли системаларни қўллаш, улар асосида термодинамик ҳисоблашларни амалга ошириш, жараёнлар боришини таҳлил қилишда фойдаланиш таркибида бир вақтнинг ўзида учбоғ, азот, галоген ва кислород гуруҳлари тутган бирикмаларнинг эксплуатацион хоссаларини аниқлашда намоён бўлмоқда. Бундай моддаларни биологик фаол бирикмалар сифатида медицинада, кишлок ҳўжалигида, юқори сифатли хўшбўй моддалар олишда ишлатиш, таркибига функционал гуруҳлар киритиш орқали қўллаб янги моддалар олиш муҳим аҳамиятга эга ҳисобланади.

Ҳозирги вақтда жаҳонда алкинларнинг тузилиши ва реакцион қобилиятини ўрганиш, оралиқ металллар билан комплекс бирикмалар ҳосил қилиш жараёнларини аниқлаш бўйича илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада алкинларнинг электрон тузилиши ва физик хоссалари асосида уларни электрофил ва нуклеофил ҳамда металл комплекслари билан таъсир жараёнларини аниқлаш, ацетилен асосида янги органик бирикмаларни синтез қилиш, уларнинг физик-кимёвий хоссаларини аниқлашга алоҳида эътибор берилмоқда.

Мамлакатимизда кимёвий моддаларни, жумладан, органик моддаларни ишлаб чиқаришда маҳаллий хомашёлардан фойдаланиш орқали маҳаллийлаштириш дастурини амалга ошириш, импорт ўрнини қопловчи ва экспортга мўлжалланган бирикмаларни олиш усулларини яратиш, уларнинг ҳосил бўлишини ва қўлланилиш соҳаларини аниқлаш бўйича илмий изланишлар олиб борилиб, муайян натижаларга эришилмоқда.

Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «мутлақо янги турдаги маҳсулотлар ва технологияларни ишлаб чиқаришни ўзлаштириш, шу асосда ташқи ва ички бозорларда рақобатбардош маҳаллий маҳсулотларни ишлаб чиқаришни таъминлаш»¹га қаратилган муҳим вазифалар белгиланган. Бу борада маҳаллий хомашёлар асосида ацетилен аминоспиртлари ва уларнинг ҳосилаларини иқтисодий жиҳатдан самарали технологияларини ишлаб чиқиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2020 йил 21 августдаги ПҚ-4805-сон «Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида», 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармонлари,

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

2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сон “Ўзбекистон Республикасида кимё sanoатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари” ва 2018 йил 17 январдаги ПҚ-3479-сон “Мамлакат иқтисодиёти тармоқларининг талаб юқори бўлган маҳсулот ва хомашё турлари билан барқарор таъминлаш чора-тадбирлари тўғрисида”, 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сон “Кимё sanoатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибadorлигини ошириш 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 ривожланишининг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялари ривожланишининг VII “Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар” устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Ацетилен спиртлари асосида Манних реакцияси ёрдамида иккиламчи аминлар билан параформальдегид иштирокида аминометиллаб ацетилен аминоспиртлари, улар асосида таркибида транс-дигалогенли ҳосилалар синтез қилинган, лекин ушбу аминоспиртларнинг турли эфирларини олиш ва улар асосида таркибида турли функционал гуруҳлар тугган моддалар синтези амалга оширилмаган, ҳосил бўлган бирикмаларнинг квант-кимёвий кўрсаткичлари, жараёни математик моделлаштириш, олинган натижаларни математик қайта ишлаш ва мос равишда синтез қилинган бирикмаларнинг қўлланиш соҳалари ўрганилмаган.

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 бутилат катализаторлари иштирокида ацетилен спиртларини юқори унумда олиш технологиясини яратиш, E.J.Corey ацетилен ва унинг гомологлари асосида олинадиган мономерларнинг резина sanoатида қўллаш, R.V.Wannort ацетилен спиртларининг тиббиётда, Yumeng Xi нефть-газ sanoатида қўллаш, B.A.Kulkarni эса ацетилен спиртлари замбуруғларга қарши биологик фаоллигини ўрганиш орқали ушбу йўналишнинг ривожланишига улкан ҳисса қўшганлар.

Республикамизда ацетилен ва унинг асосида олинадиган кимёвий моддалар, уларнинг турли бирикмалари синтези йўналишида бир қатор олимлар илмий изланишлар олиб бормокда. Жумладан, Т.С.Сирлибоев ацетилен асосида борадиган кимёвий жараёнларнинг фундаментал назарий қонуниятлари, А.Г.Махсумов раҳбарлигида пропаргил спирти асосида

мураккаб гетероциклик бирикмалар синтези, А.Икромов ацетилен углеводородлари кимёсида турли хил гетероген-каталитик системалар қўллаш орқали олинадиган маҳсулотлар унумини ошириш ва янги катализаторларни sanoатда қўллаш принциплари, Д.Юсупов ва С.Э.Нурмановлар эса ацетилен асосида азот тугган гетероцикллар олиш устида илмий ишлар олиб бормокда.

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

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

Тадқиқотнинг мақсади ацетилен аминоспиртлари ва уларнинг эфирларини каталитик синтезини амалга ошириш, жараёнинг кинетикаси ва механизмни тадқиқ қилиш ҳамда олинган моддаларнинг қўлланилиш соҳаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

ацетилен аминоэфирлари синтези жараёнларини системали тадқиқ қилиш, бириктириш реакцияларининг эритувчиларга боғлиқлигини тушунтириш, жараён боришига турли омиллар: реакция ҳарорати ва давомийлиги, катализатор миқдори ва табиати, бошланғич моддалар нисбатлари таъсирини ўрганиш, технологик параметрларни аниқлаш;

танланган бирикмалар ва уларнинг галогенли ҳосилаларининг электрон тузилишини, молекуляр-динамик хусусиятларни квант-кимёвий усуллар орқали ўрганиш, жараёнлар боришини математик моделлаштиришни амалга ошириш;

синтез қилинган бирикмаларнинг ҳосил бўлиш механизмни таклиф қилиш;

тажриба натижаларини математик қайта ишлаш, синтез қилинган бирикмаларнинг қўлланилиш соҳасини аниқлаш.

Тадқиқот объекти сифатида ацетилен бирикмалари ва уларнинг функционал гуруҳ тугган турли ҳосилалари, галогенлар, эритувчилар ҳамда металл оксидлари ва хлоридлари асосидаги турли хил катализаторлар олинган.

Тадқиқот предметини ацетилен спиртлари: гексен-4-ин-1-ол-3, 2-метилбутин-3-ол-2, 3-метилпентин-1-ол-3, 5-диэтиламино-2-метилпентин-3-ол-2, 5-пиперидино-2-метилпентин-3-ол-2 ва уларнинг оддий ва мураккаб эфирлари, галогенли ҳосилалари ва биологик фаол моддалар ташкил этган.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишида органик синтез усуллари, ИҚ-, ¹H ЯМР-спектроскопия, хромато-масс спектрометрия, математик моделлаштириш, математик қайта ишлаш ҳамда квант-кимёвий ҳисоблаш усуллари қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

–илк бор гексен-4-ин-1-ол-3, 2-метилбутин-3-ол-2, 3-метилпентин-1-ол-3, 5-диэтиламино-2-метилпентин-3-ол-2 ва 5-пиперидино-4-метилпентин-3-ол-2 асосида аминокэфирлар синтез қилинган;

–аминокэфирлар унумини эритувчиларга боғлиқлиги аниқланган, жараён боришига турли омиллар: реакция ҳарорати ва давомийлиги, катализатор миқдори ва табиати таъсирлари аниқланган;

–синтез қилинган аминокэфирларнинг электрон тузилиши, молекуляр-динамик хусусиятлари квант-кимёвий усуллар орқали ўрганилган, жараёнлар бориши математик моделлаштирилган;

–аминокэфирлар ва уларнинг галогенли ҳосилалари синтези реакцияларининг кинетик параметрлари ва фаолланиш энергияси ҳисобланган, молекулаларнинг фаол марказлари аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

ацетилен спиртолиш усули ишлаб чиқилган;

ацетилен аминокэфирлари ва уларнинг ҳосилалари унумига турли омиллар таъсири ҳамда жараённинг технологик параметрлари аниқланган;

аминокэфирларнинг учбоғига галогенларнинг катализаторлар иштирокида бириктириш натижасида транс-дигалогенли ҳосилалар юқори унум билан синтез қилинган;

синтез қилинган 6-пиперидино-3-метилгексин-4-ол-3 нинг β-цианэтил эфирини дибромли тўртламчи тузи маккажўхори майдонларида ширица колосистая ўсимлигига қарши гербицид сифатида ишлатилиши кўрсатилган;

синтез қилинган эфирларни металл конструкцияларда биокоррозия жараёнини келтириб чиқарувчи микроорганизмларга қарши хусусиятлари аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлиги математик қайта ишлаш таҳлили ва синтез қилинган бирикмаларнинг тузилишини замонавий физик-кимёвий анализ усуллари: ИК-, ¹H ЯМР спектроскопия, хромато-масс спектрометриялар асосида тасдиқланганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти гексен-4-ин-1-ол-3, 2-метилбутин-3-ол-2, 3-метилпентин-1-ол-3, 5-диэтиламино-2-метилпентин-3-ол-2 ва 5-пиперидино-2-метилпентин-3-ол-2 асосида илк бор аминокэфирлар синтез қилинганлиги, уларни ҳосил бўлиш механизми ўрганилганлиги, уларни электрон тузилиши, молекуляр-динамик хусусиятлари квант-кимёвий усуллар орқали аниқланганлиги ва жараённи математик моделлаштириш амалга оширилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти ацетилен спиртларининг аминокэфирлари синтези ва уларни галогенлаш усули ишлаб чиқилганлиги, жараёнларнинг технологик параметрлари ва муқобил шароитлари топилганлиги, синтез қилинган бирикмаларнинг биологик фаоллиги ва металллар коррозиясига қарши ингибиторлиги аниқланганлигидан иборат.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Ацетилен спиртлари аминокэфирлари ва уларнинг галогенли ҳосилалари синтези бўйича олинган илмий натижалар асосида:

синтез қилинган ацетилен спирти аминокэфирлари Муборак газни қайта ишлаш заводига металлларнинг водородсульфидли коррозиясига қарши ингибитор сифатида қўлланилган (Муборак газни қайта ишлаш заводининг 2021 йил 23 июлдаги 723/GK-07-сон маълумотномаси). Натижада корхонада қўлланилаётган углеродли пўлатни 94,5 % химоя қилиш имконини берган;

синтез қилинган аминокэфирларнинг дигалогенли ҳосилалари Тошкент-1 пахта нави дефолианти сифатида «Электрокимёзавод» қўшма корхонасида амалиётга жорий этилган (Ўзбекистон Республикаси «Электрокимёзавод» қўшма корхонаси аксиядорлик жамиятининг 2021 йил 7 октябрдаги 198-сон маълумотномаси). Натижада ғўза баргининг тўкилиш кўрсаткичини 92,5% гача ошириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари 19 та, жумладан, 5 та халқаро ва 14 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 27 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 4 та, хорижий журналларда 1 та мақола нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 119 бетни ташкил этади.

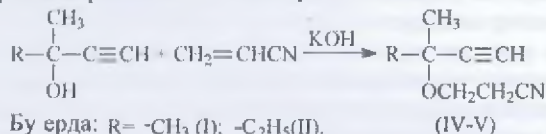
ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

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.

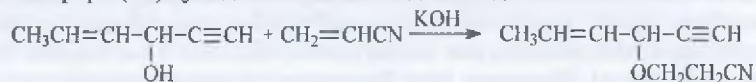
Диссертациянинг “Ацетилен бирикмалари ва уларнинг ҳосилалари синтези” деб номланган биринчи бобида, асосан, ацетилен спиртлари, уларнинг турли хил ҳосилалари ва эфирларнинг олиниш усуллари, шароитлари, синтез қилинган бирикмаларнинг хоссалари ва қўлланилиши бўйича адабиёт маълумотлари келтирилган. Ўйилган маълумотлар қиссий таҳлил қилинган ва диссертация ишининг мақсад, вазифалари аниқланган.

Диссертация ишининг “Олинган натижалар таҳлили” деб номланган иккинчи бобида, синтез қилиб олинган ацетилен спиртлар (АС) ни акрилонитрил, бензил ва бензоил хлоридлар билан реакциялари амалга оширилиб оддий ва мураккаб эфирлари олинган.

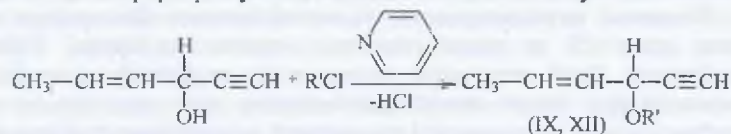
β-Цианэтилэфирлар синтези АС акрилонитрил билан сувли эритмада КОН катализатори иштирокида амалга оширилди:



Кротон альдегида ва ацетилен асосида синтез қилинган гексен-4-ин-1-ол-3 (III) нинг акрилонитрил билан таъсирлашиши натижасида унинг β-цианэтилэфир (VI) қуйидаги схема асосида олинди:



Шунингдек, гексен-4-ин-1-ол-3 нинг бензил ва бензоил хлоридлар билан ўзаро таъсирлашиши (катализатор сифатида пиридиндан фойдаланилганда) натижасида юқори унум билан ацетилен спиртининг бензил ва бензоил эфирлари қуйидаги схема асосида ҳосил бўлади:



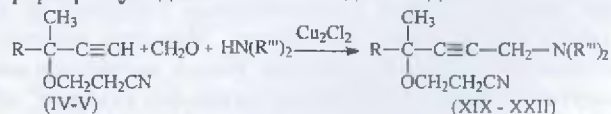
Бу ерда: R' = -CH₂C₆H₅; -COC₆H₅.


Юқоридаги реакциялар натижасида олинган АС эфирлари (IV-XII) ҳосил бўлиш унуми 70-85%ни ташкил этади. Уларнинг баъзи бир физик-кимёвий доимийликлари аниқланган.

Синтез қилинган АС оддий ва мураккаб эфирлари тузилиши, таркиби ИҚ- ва ¹H ЯМР спектроскопия усуллари ёрдамида аниқланди. Жумладан, 2-метилпент-3-ин-2-илоксибензоил (VIII) нинг ИҚ-спектрида 1700-1650 см⁻¹ соҳада -O-C=O гуруҳига хос, 2900-3100 см⁻¹ соҳада -CH₃, -C₂H₅ алифатик гуруҳларга хос, 2200 см⁻¹ да ацетилен боғига хос ва бензол ҳалқасининг қўш боғининг валент тебранишлари 1600 ва 1497 см⁻¹ соҳада, моноалмашинган бензол ҳалқаси деформацио тебранишлари 695-760 см⁻¹ соҳаларда ўзига хос югилиш чизиклари намоён бўлди.

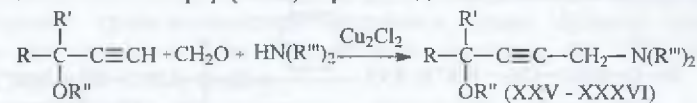
Ацетилен спиртлари эфирларини аминометиллаш реакциялари

β-Цианэтилэфирлари билан иккиламчи аминлар-диэтиламин, пиперидин ва параформальдегидни диоксан эритмасида мис (I) хлорид катализаторлигида Манних реакцияси ёрдамида ацетилен аминоспирти (ААС) аминозфирлари қуйидаги схема асосида олинди:




Бу ерда: R = -CH₃, -C₂H₅; N(R'')₂ = -N(C₂H₅); -N 

АС бензил ва бензоил эфирларини Манних реакцияси ёрдамида иккиламчи аминлар билан параформальдегид ёрдамида аминометиллаб тегишли ацетилен аминозфир (ААЭ) лари олинди:



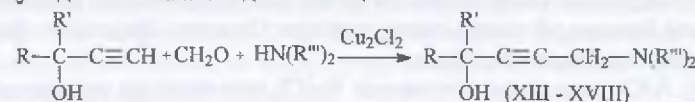
R = -CH₃, -C₂H₅, -CH=CHCH₃; R' = -H, -CH₃;


R'' = -CH₂C₆H₅, -COC₆H₅; N(R''')₂ = -N(C₂H₅); -N 

Юқоридаги конденсацияланиш реакцияси диоксан эритмасида, янги қуритилган мис (I) хлорид катализаторлигида 70-100 °С ҳароратда 4-6 соат давомида амалга ошади. Юқоридаги реакциялар натижасида олинган ААС β-цианэтил, бензил ва бензоил эфирлари унуми 70-85% ни ташкил этади.

Ацетилен аминоспиртлари синтези

Манних реакцияси асосида диэтиламин, пиперидин, параформ ва АС-3-метилбутин-1-ол-3, 3-метилпентин-1-ол-3 ва гексен-4-ин-1-ол-3 ларни диоксан эритмасида 90-95 °С ҳароратда Cu₂Cl₂ катализатори иштирокида 2-4 соат давомида қиздирилиши натижасида 48-55% унум билан мос равишдаги ААС қуйидаги схема асосида синтез қилинган:

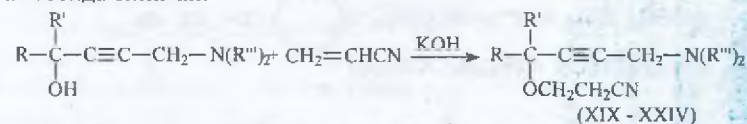


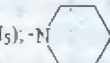
R = -CH₃, -C₂H₅, -CH=CHCH₃; R' = -H, -CH₃; N(R''')₂ = -N(C₂H₅); -N 

Синтез қилиб олинган ААС баъзи бир физик-кимёвий доимийликлари ҳамда уларнинг тузилиши ва таркиби физик тадқиқот усуллари ёрдамида аниқланди.

Ацетилен аминоспиртларининг эфирлари синтези

ААС акрилонитрил билан ишқорий катализатор КОН иштирокида реакцияга киришиши натижасида уларни β-цианэтил эфирлари қуйидаги схема асосида олинган:

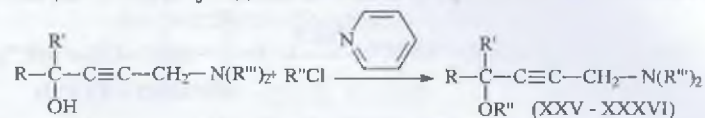


R = -CH₃, -C₂H₅, -CH=CHCH₃; R' = -H, -CH₃; N(R'')₂ = -N(C₂H₅); -N 


Бу икки усулдан биринчиси анча осон амалга ошади ва реакция унуми нисбатан юқори (65-78%) ҳамда ҳосил бўлган маҳсулотни ажратиш олиш осонлашади. Иккинчи усулда эса модда унуми 58-70% анча юқори бўлсада реакция маҳсулоти ва бошланғич маҳсулотни бир-биридан ажратиш қийинчилик туғдиради. Кейинги навбатда ААС бензил ва бензоил хлоридлар

билан бензол эритмасида пиридин иштирокида таъсирлашниши натижасида уларнинг тегишли эфирлари синтез қилиб олинди.

Реакция схемаси қуйидагича:



$R = -CH_3, -C_2H_5, -CH=CHCH_3; R' = -H, -CH_3;$

$R'' = -CH_2C_6H_5, -COC_6H_5; N(R''')_2 = N(C_2H_5)_2, N$ 

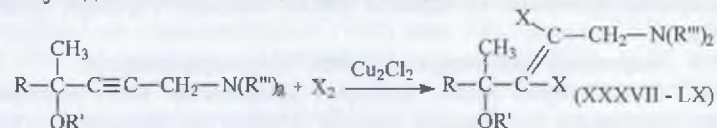
Юқоридаги реакциялар натижасида олинган ААС β-цианэтил, бензил ва бензоил эфирлари унуми 70-75% ни ташкил этади.

Жумладан, синтез қилиб олинган 5-диэтиламино-(2-метилпент-3-ин-2-илокси)пропаннитрилнинг ИК-спектрида учламчи аминогурухга хос бўлган ўртача интенсив валент тебраниши 2940-2810 см⁻¹ соҳада мавжуд. 2240 см⁻¹ соҳадаги кучсиз ютилиш чўққиси С=С боғи учун хосдир.

Аминоэфирлар уч боғига галогенларнинг бирикиш реакцияларини амалга ошириш

ААЭ таркибидаги уч боғнинг галоген бирикишига гидроксил гуруҳининг таъсирини янада ойдинлаштириш мақсадида уларни β-цианэтил, бензил ҳамда бензоил эфирлари синтез қилинди. Олинган эфирларнинг физик-кимёвий доимийликлари аниқланди.

Ушбу ААЭ хлороформ эритмасида Cu₂Cl₂ катализатори иштирокидаги галогенлаш реакциялари тадқиқ қилинди. Реакция натижасида ААЭ уч боғига транс ҳолатда галогенларни бирикишидан этилен катори АЭ дигалогенли ҳосилалари юқори унум билан ҳосил бўлиши аниқланди. Реакция қуйидаги схема асосида амалга ошади:



$R = -CH_3, -C_2H_5; N(R''')_2 = N(C_2H_5)_2; N$ ; $X = -Cl, -Br.$

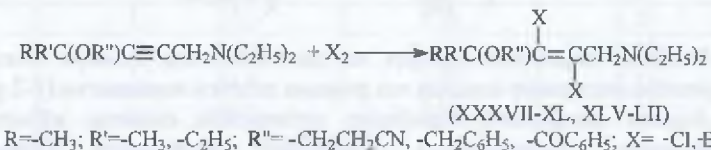
$R' = -CH_2CH_2CN; -CH_2C_6H_5; -COC_6H_5.$

Реакция натижасига аминогурухнинг таркибидаги турли ўринбосарлар реакция жараёнига деярли таъсир этмайди. Маҳсулот унуми реакция давомийлиги каби факторларга боғлиқ ва эътиборлиси шундаки, галогенлаш жараёни хлороформ эритмасида хона (20-40 °С) ҳароратида 10 соат давомида 60-70% гача амалга ошади, 50-60 °С ҳароратда олиб борилганда эса реакция вақти икки марта қисқаради, шунга мос равишда мис хлорид катализаторининг ишлатилиши хона ҳароратида 4 соат давомида реакция унумини 68-70% гача оширса, ҳароратнинг ошиши реакция унумини бор-

йўғи 2 соат давомида 83% гача кўтарилишига олиб келади. Шунинг учун ҳам катализатор иштирокида реакция унуми нисбатан юқори бўлади.

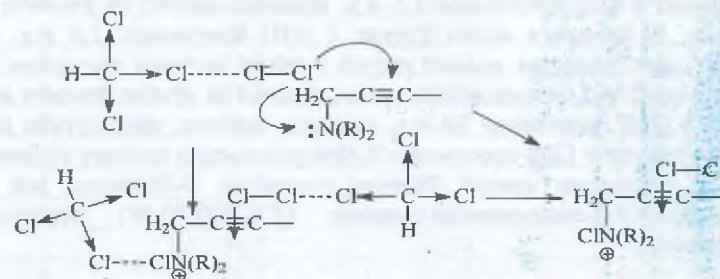
Бу ҳолда ААЭ ва галогеннинг моллар нисбати: ААЭ = 2:1 ошиши билан аминоэфирнинг транс-дигалогенли бирикмаси ҳосил бўлиши реакция муҳитида устунлик қилади ва 1,5 соат вақт оралиғида, 40 °С ҳароратда уларнинг унуми 68-70% га етади.

Реакция 35-40 °С ҳароратда, хлороформ эритмасида, Cu₂Cl₂ катализаторидан фойдаланганда, жараён қуйидаги оддий схема бўйича боради деб тахмин қилиш мумкин:

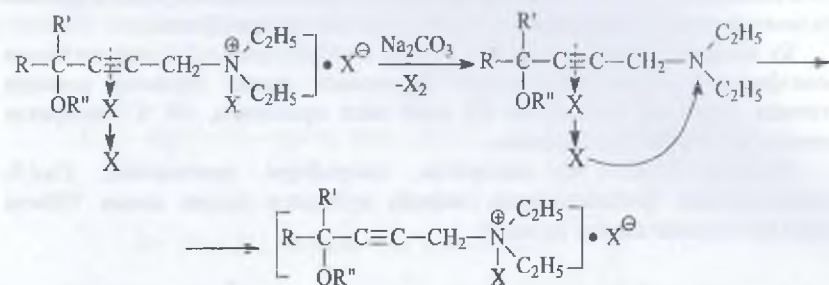


Олинган натижаларни таққослаш шунинг кўрсатадики, ўрганилган шароитларда С=С боғ ва галогенлар ўртасида π-комплексе ҳосил бўлиши ва учбоғнинг узилиши кўп ҳолларда юқори ҳароратни ёки катализаторлар ишлатилиши талаб қилади. Шунга қўра, мис монохлорид катализаторидан фойдаланиш галогенларни С=С боғга экзотермик бирикишини сезиларли даражада тезлаштиради ва юқори унумда транс-дигалогенли маҳсулотларга олиб келади (1 жадвал).

Шу билан бирга, барча электрофиллар бундай фаолликка эга эмас ва юқорида таъкидлаганимиздек, галогенларнинг электрофиллиги фақат маълум шароитларда намоеён бўлади, бу ҳолда уларнинг С=С боғ билан ўзаро таъсири амалга ошиши мумкин. Шундай қилиб, галоген молекуласи С=С боғга таъсир қилиши учун X^{δ+}-X^{δ-} ҳолатгача қутбланиши керак. Нуклеофил ва электрофил ҳосил бўлиши галоген билан эритувчи хлороформ ўзаро таъсирлашганда кузатилади:



Бунда С=С боғда галогеннинг π-комплекси тутган дастлабки ацетилен аминаэфирлари ҳосил бўлади:



Реакция жараёнига ҳарорат ва давомийликни таъсири 1-жадвалда келтирилган, натижалар асосида эса реакция тезлиги аниқланган (1-2 расм).

Амалга оширилган жараёнлар натижасида олинган кўрсаткичлар галогенларнинг транс-ҳолатда эканлигини тасдиқлайди. Реакциянинг бошланғич ҳолатларида унинг тезлиги анча юқори ва галоген концентрацияси тез ўзгариши кузатилади, 6 соат давомида 45 °C ҳароратда реакция тезлигининг максимум қийматига эришилади.

Синтез қилинган транс-дигалогенли этилен аминоэфирларининг (2-жадвал) тузилиши ИҚ ва ¹H ЯМР спектрлари асосида ўрганилди. Бунда 5-диэтиламино-3-(3,4-дихлор-2-метилпент-3-ен-2-илокси)пропаннитрилнинг ИҚ-спектрида 2895-2870 см⁻¹ соҳада нитрил гуруҳининг деформацион тебранишлари, учламчи аминогуруҳга хос бўлган ўртача интенсивликда валент тебранишлари 2960-2820 см⁻¹ соҳада, 2160 см⁻¹ соҳадаги кучсиз ютилиш чизиғи C=C боғига хос ва CCl=CCl гуруҳига тегишли ютилиш чизиқлари 560-635 см⁻¹ соҳада намоён бўлиши кузатилади.

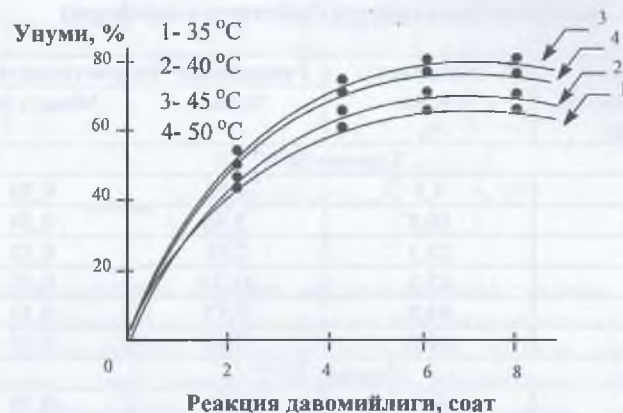
Шунингдек, 6-диэтиламино-(4,5-дихлоро-3-метилгекс-4-ен-3-илокси)пропаннитрилнинг ¹H ЯМР спектрида ўзига хос ютилиш чизиқлари: метил гуруҳининг δ (3H) протонлари 1,33 м.у. соҳада синглет шаклида, β ҳолатдаги метил гуруҳи δ (3H) протонлари 0,69 м.у. соҳасида триплет, метилен гуруҳининг δ (2H) протонлари 1,5 м.у. соҳасида кватрет ва учламчи азотга нисбатан β ҳолатдаги метил гуруҳи δ (6H) протонлари 1,0 м.у. соҳада триплет, азот атоми ва цианид гуруҳи ёнидаги метилен гуруҳлари δ (6H) протонлари 2,58-2,64 соҳада мультиплет, галоген ва қўшбоғ ёнидаги метилен гуруҳи δ (2H) протонлари 3,0 м.у. соҳасида синглет, эфир гуруҳи ёнидаги метилен гуруҳи δ (2H) протонлари 3,74 м.у. соҳасида триплет кўринишдаги ютилиш чизиқлари намоён бўлиши кузатилди. 3-Жадвалда эса транс-дигалогенли оксаминонитрилларнинг (XXXVII-XLIV) кўрсаткичлари келтирилган.

1-жадвал

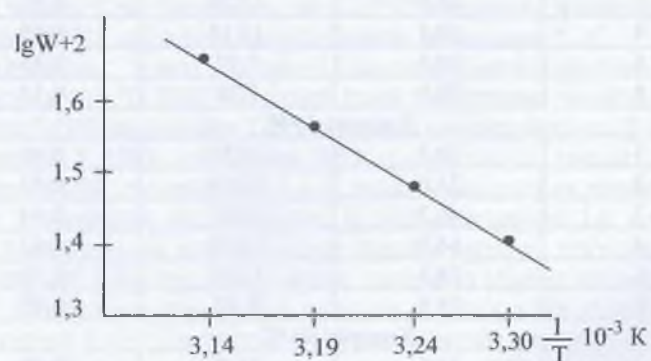
5-(Диэтиламино)-3-(3,4-дихлор-2-метилпент-3-ен-2-илокси)пропаннитрил синтези (эритувчи-хлороформ)

Реакция давомийлиги, соат	Маҳсулот унуми, %	Реакциянинг ўртача тезлиги (W)	
		%/соат	Моль/л соат
Ҳарорат 30 °C			
1	4,5	4,50	0,20
2	10,8	5,40	0,24
3	22,3	7,43	0,33
4	45,5	11,54	0,51
6	44,8	7,47	0,33
8	44,5	5,56	0,25
Ҳарорат 35 °C			
1	6,4	6,40	0,28
2	13,0	6,50	0,29
3	25,4	8,46	0,37
4	48,8	11,69	0,51
6	48,2	8,03	0,35
8	48,0	6,00	0,26
Ҳарорат 40 °C			
1	8,6	8,60	0,38
2	18,9	9,45	0,42
3	36,8	12,28	0,55
4	60,4	15,10	0,68
6	59,5	9,92	0,45
8	59,0	7,38	0,33
Ҳарорат 45 °C			
1	10,8	10,80	0,48
2	21,0	10,50	0,47
3	40,2	10,05	0,44
4	64,2	14,41	0,63
6	78,3	13,05	0,58
8	75,5	9,43	0,42
Ҳарорат 50 °C			
1	11,2	11,2	0,49
2	21,1	10,55	0,46
3	39,5	13,15	0,57
4	61,7	15,42	0,67
6	69,6	11,6	0,51
8	67,4	8,42	0,37

Синтез қилинган ацетилен аминоспиртлари β-цианэтилэфирларининг галогенли ҳосилалари



1-расм. 5-диэтиламино-(3,4-дихлоро-2-метилпент-3-ен-2-илокси)пропаннитрилнинг ҳосил бўлиш унумига реакция давомийлиги ва ҳароратнинг таъсири



2-расм. 5-диэтиламино-(3,4-дихлоро-2-метилпент-3-ен-2-илокси)пропаннитрил ҳосил бўлиш реакция тезлигини ҳароратнинг тесқари қийматига боғлиқлиги.

Модда рақами	Номи ва Бруттоформуласи	Унуми, %	T. қай, °C мм.сб.у.	n_D^{20}	d_4^{20}
XXXVII	5-диэтиламино-(3,4-дихлоро-2-метилпент-3-ен-2-илокси)-пропаннитрил $C_{13}H_{22}N_2OCl_2$	79,0	190/10	1,5301	1,2105
XXXVIII	5-диэтиламино-(3,4-дибромо-2-метилпент-3-ен-2-илокси)-пропаннитрил $C_{13}H_{22}N_2OBr_2$	81,0	195-197/10	1,5285	1,2295
XXXIX	6-диэтиламино-(4,5-дихлоро-3-метилгекс-4-ен-3-илокси)-пропаннитрил $C_{14}H_{24}N_2OCl_2$	80,0	193/10	1,5525	1,2210
XL	6-диэтиламино-(4,5-дибромо-3-метилгекс-4-ен-3-илокси)-пропаннитрил $C_{14}H_{24}N_2OBr_2$	83,0	198-199/10	1,5895	1,2945
XLI	5-пиперидино-(3,4-дихлоро-2-метилпент-3-ен-2-илокси)-пропаннитрил $C_{14}H_{22}N_2OCl_2$	77,0	196/10	1,5685	1,3215
XLII	5-пиперидино-(3,4-дибромо-2-метилпент-3-ен-2-илокси)-пропаннитрил $C_{14}H_{22}N_2OBr_2$	82,0	201-202/10	1,5975	1,3125
XLIII	6-пиперидино-(4,5-дихлоро-3-метилгекс-4-ен-3-илокси)-пропаннитрил $C_{15}H_{24}N_2OCl_2$	78,0	197-198/10	1,5785	1,3045
XLIV	6-пиперидино-(4,5-дихлоро-3-метилгекс-4-ен-3-илокси)-пропаннитрил $C_{15}H_{24}N_2OBr_2$	77,0	203-204/10	1,6985	1,3550

**Транс-дигалогенди оксаминитрилларнинг (XXXVII-XLIV)
кўрсаткичлари**

Модда рақами	Топилган,%			Унуми,%	Брутто-формула	Ҳисобланган,%		
	С	N	Hal			С	N	Hal
XXXVII	52,90	9,11	24,13	99,03	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ OCl ₂	53,25	9,55	24,18
XXXVIII	40,10	7,61	42,14	99,82	C ₁₃ H ₂₂ N ₂ OBr ₂	40,86	7,33	41,82
XXXIX	54,18	9,30	23,13	99,63	C ₁₄ H ₂₄ N ₂ OCl ₂	54,73	9,12	23,08
XL	42,68	7,10	39,86	99,75	C ₁₄ H ₂₄ N ₂ OBr ₂	42,45	7,07	40,34
XLI	54,66	8,80	22,58	98,33	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ OCl ₂	55,09	9,18	23,23
XLII	42,66	7,11	40,07	99,47	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ OBr ₂	42,66	7,11	40,55
XLIII	55,88	8,68	21,77	98,76	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ OCl ₂	56,43	8,77	22,21
XLIV	43,61	6,86	38,88	99,11	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ OBr ₂	44,14	6,86	39,15

Диссертациянинг “Ацетиленаминоспиртлари эфирларнинг синтез жараёнлари натижаларини қайта ишлаш ва физик-кимёвий ҳисоблашлар” номли учинчи бобида ҳозирги кунда квант кимёнинг ASDFREE12, RHF, SCF-MO, MINDO/3, MNDO, AM1, махсус дастурлари яратилган бўлиб, шулардан Chem 3D Ultra 8.0 дастури кислоталик хоссасини намоён қиладиган ёки молекуласидаги водород атомлари ҳисобига реакцияга киришадиган моддалар учун ишлаб чиқилган дастур ҳисобланади. Синтез қилинган ацетилен аминоспиртлари эфирларнинг молекуласи ҳосилаларини, реакция қобилияти ва реакция марказларни аниқлаш мақсадида молекуланинг 3d тузилиши, квант-кимёвий ҳисоблашлари, молекуланинг фазовий тузилиши, молекула атомларида заряд ва электрон зичлиқнинг тақсимланиши ўрганилди. Тадқиқотлар Hyper Chem дастури ёрдамида амалга оширилди (3-расм).



3-расм. 5-пиперидино-(2-метилпент-3-ен-2-илокси)пропаннитрилнинг 3d тузилиши (а), молекулада зарядларнинг (б) ва электронларнинг (в) тақсимланиши

Молекуланинг 3d тузилиши шунинг кўрсатадики, гетероциклик ҳалқа тузилишга эга бўлиб текисликда жойлашган, молекулада заряд ва электрон зичлиқнинг тақсимланиш қийматлари таҳлиliga кўра, молекулада гидроксил гуруҳи ва азот атомлари бир ҳолатни эгалласада, электронлар тақсимланиши бир-биридан қисман фарқ қилади.

**Ацетилен аминоспирти β-цианэтилэфирини галогенлаш жараёнини
математик моделлаштириш**

Бу қисмда 5-диэтиламино-(3,4-дихлор-2-метилпент-3-ен-2-илокси) пропаннитрилни синтез жараёнида олинган тажриба натижаларини математик моделлаштириш кам сонли квадратлар усулидан фойдаланган ҳолда амалга оширилди ва тажриба натижаларини ёритиб берувчи аналитик боғлиқлик графиги яратилди. Ушбу жараёнда кам сонли куйидаги $f(x, a_1, a_2, \dots, a_k)$ квадратлар усулидан фойдаланилди. Бунда $f(x, a_1, a_2, \dots, a_k)$ функциясини шундай қўйиш керакки, бунда олинган натижа квадратлари $y, f(x, a_1, a_2, \dots, a_k)$ даги ўлчам бирлигидагисилжишлари $Y_i = f(x, a_1, a_2, \dots, a_k)$ даги силжиш ўлчамларидан кам бўлиши керак.

$$S(a_1, a_2, \dots, a_k) = \sum_{i=1}^n [y_i - Y_i]^2 = \sum_{i=1}^n [y_i - f(x, a_1, a_2, \dots, a_k)]^2 \rightarrow \min(1)$$

Жараён куйидаги тартибда моделлаштирилди:

1. Тажриба натижаларига кўра танланган боғлиқликнинг ташқи кўриниши аниқланди.

2. $Y = f(x, a_1, a_2, \dots, a_k)$ функциясидаги боғлиқлик коэффициенти танланди ва ушбу боғлиқлик биринчи функциядаги a_i орқали чиқарилди. 5-Диэтиламино-(2-метилпент-3-ин-2-илокси)-пропаннитрилни галогенлаш реакциясида жараёнга таъсир этувчи омиллар, яъни ҳарорат, реакциянинг ўртача тезлигига асосланган ҳолда эритувчи хлороформ иштирокида олинган натижалар асосида математик моделлаштирилди.

Олинган натижаларни математик моделлаштириш жараёнида реакцияни амалга оширилган ҳарорат ва маҳсулот унумидан фойдаланилди.

$$t[1] := 30; t[2] := 35; t[3] := 40; t[4] := 45,$$

$$y[1] := 45.5; y[2] := 48.8; y[3] := 60.4; y[4] := 64.2.$$

Математик натижаларга асосланиб кам сондаги тажрибалар орқали галогенлаш реакцияси умумий ҳолда таҳлил қинди. Бунда реакция ҳарорати ва давомийлиги биргаликда маҳсулот унумига ҳамда реакция тезлигига таъсири математик қонуниятлар асосида ўрганилди ва уч ўлчамли координаталар системасида ифодаланди.

**Ацетилен аминоспиртлари эфирларининг галогенлаш
жараёнларини натижаларини математик қайта ишлаш**

Математик ҳисоблашлар 5-диэтиламино-(2-метилпент-3-ин-2-илокси)-пропаннитрилни галогенлаш жараёнининг реакция давомийлиги 4 соатда олиб борилганда 5-диэтиламино-(3,4-дихлор-2-метилпент-3-ен-2-илокси)-пропаннитрилни юқори унум билан синтез қилинишини иноватга олган ҳолда куйидаги қийматлар MAPLE-2018 дастуридан фойдаланиб олиб борилди.

Олинган натижалар асосида, кимёвий реакция натижасида дигалогенли маҳсулотларнинг ҳосил бўлиши ҳарорат ва реакция тезлигига боғлиқлиги, математик қайта ишлаш ва тажриба натижалари куйидаги функция билан ифодаланади.

$$f_1 := a_1 * 30^3 + a_2 * 30^2 + 30 * a_3 + a_4; f_1 := 45.4737$$

$$f_2 := a * 35^3 + b * 35^2 + 35 * c + d; f_2 := 48.76666$$

$$f_3 := a * 40^3 + b * 40^2 + 40 * c + d; f_3 := 60.3584$$
$$f_4 := a * 45^3 + b * 45^2 + 45 * c + d; f_4 := 64.148738$$
$$f = a * t^3 + b * t^2 + c * t + d \text{ функцияси } \text{vat} = 30 \dots 45, f = 42 \dots 65;$$

Ўтказилган ҳисоблашлар шуни кўрсатдики, олинган тажриба натижаларини математик моделлаштирилганда, олиб борилган тажрибалар 94% аниқликда эканлигини кўрсатади.

Ишнинг тўртинчи боби “Тажриба қисм. Ацетилен спиртлари, эфирлари, аминоспирлари эфирлари ва галогенли ҳосилаларини синтез қилиш методикаси” қисмида тадқиқотлар учун бошланғич моддалар тўғрисидаги маълумотлар, ундан ташқари ушбу бобда ацетилен спиртлари амина эфирларининг галогенлар билан таъсири натижасида уларнинг галогенли бирикмалари синтези методикаси ҳам келтирилган.

ХУЛОСА

1. Ацетилен ва кротон альдегиди ҳамда диметилкетон, метилэтилкетонлардан олинган ацетилен спиртларини акрилонитрил билан β-циан этилэфир ҳосил бўлиш реакциялари ўрганилган. Маҳсулот унумига бошланғич моддалар мол миқдори нисбатлари, реакция давомийлиги ва катализатор табиати таъсири тадқиқ қилинган.

2. Синтез қилинган ацетилен спиртларининг бензил ва бензоил хлоридлар билан пиридин иштирокида реакцияси натижасида бензил ва бензоил эфирлари олинган. Уларни диэтиламин, пиперидин ва параформальдегид билан конденсациялаб ацетилен аминоспиртларининг эфирлари синтези амалга оширилган.

3. Биринчи марта олинган ацетилен аминоспиртлари эфирларининг уч боғига галогенлар: хлор, бромнинг бирикиш реакциялари амалга оширилган. Реакция боришига омиллар таъсири ўрганилган. Жараёнда транс-изомерлар ҳосил бўлиши кўрсатилган. Хлорли ҳосилга нисбатан бромли ҳосил юқори унум билан ҳосил бўлиши аниқланган.

4. Синтез қилинган бирикмаларнинг тузилиши ¹H ЯМР ва ИҚ-спектроскопия орқали исботланган, таркиби элемент таҳлили, тозалиги эса ЮКХ ва ГСХ усулларида аниқланган.

5. Синтез қилинган бирикмаларни квант-кимёвий, молекуляр-динамика ҳисоблашлари амалга оширилган, галогенлаш жараёни математик моделлаштирилган ва олинган бирикмаларни ҳосил бўлиш механизми тақлиф қилинган.

6. Олинган бирикмаларнинг ингибиторлик хоссалари ўрганилган ва аминаокси нитрилларининг галогенли ҳосилаларини металллар коррозиясига қарши фаол ингибиторлик хоссаси аниқланган.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc 03/30.30.09.2020.K.82.02 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ЧИРЧИКСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ
ПЕДАГОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ ТАШКЕНТСКОЙ ОБЛАСТИ
ШАХРИСАБЗСКИЙ ФИЛИАЛ ТАШКЕНТСКОГО ХИМИКО-
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА**

СОДИҚОВ МАНСУР КАХХОРОВИЧ

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭФИРОВ
АЦЕТИЛЕНОВЫХ АМИНОСПИРТОВ**

02.00.03 – Органическая химия

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

Чирчик – 2021

Тема диссертации доктора философии (PhD) по химии зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан под номером №В2021.3.PhD/K415

Докторская диссертация выполнена в Шахрисабзский филиал Ташкентского химико-технологического института.

Автореферат диссертации доступен на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на сайте Ученого совета (www.csri.uz) и в образовательной информационной сети «Ziynet» (www.ziynet.uz).

Научный руководитель: Тургунов Эрхан
доктор химических наук, доцент.

Официальные оппоненты: Абдушукуров Анвар Кабирович
доктор химических наук, профессор.

Вапоев Хусниддин Мирзоевич
доктор технических наук, доцент

Ведущее предприятие: Самаркандский государственный университет

Защита диссертации состоится «13» 12 2021 г. в 14⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc.03/30.09.2020.K 82.02 по присуждению ученых степеней при Чирчикском государственном педагогическом институте Ташкентской области. (Адрес: 111720, Ташкентская область, г. Чирчик, ул. Амира Темура, дом 104. Тел.: (0370) 716-68-05; факс: (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@gmail.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Чирчикского государственного педагогического института Ташкентской области. Адрес: 111720, Ташкентская область, г. Чирчик, ул. Амира Темура, дом 104. Тел.: (0370) 716-68-05; факс: (0370) 716-68-11 (зарегистрирована за № 58).

Автореферат диссертации разослан «26» 11 2021 года.
(реестр протокол рассылки № 6 от 26.11.2021 года).



Зиядуллаев О.Э.
Председатель Научного совета
по присуждению ученых степеней
д.х.н., доцент

Отамухамедова Г.К.
Учредитель секретарь Научного совета по
присуждению ученых степеней,
доктор философии по химии (PhD)

Махсумов А.Г.
Председатель Научного семинара при Научном
совете по присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и необходимость темы диссертации. На сегодняшний день в развитии химии ацетиленовых соединений важно применять новые инновационные технологии при синтезе ацетиленовых спиртов, изучать механизмы образования, области применения ацетиленовых аминоспиртов и их галогенированных производных. Использование высокоосновных систем в синтезе органических веществ находит свое отражение в использовании термодинамических расчетов и анализа протекающих процессов на их основе, при определении эксплуатационных свойств соединений, содержащих одновременно тройные связи атом азота, галогенов и кислорода в виде различных групп. Такие вещества используются в качестве биологически активных соединений в медицине, сельском хозяйстве, при производстве высококачественных душистых веществ. Кроме того, многие новые вещества могут быть получены введением в их состав новых функциональных групп.

В мире проводятся исследования по изучению структуры и реакционной способности алкинов, определению процессов образования комплексных соединений с переходными металлами. В связи с этим особое внимание уделяется взаимодействию алкинов с электрофильными, нуклеофильными и металлическими комплексами согласно их электронного строения и физическим свойствам, синтезу новых органических соединений на основе ацетилена, определению их физико-химических свойств.

В нашей стране важно реализовать программу локализации с использованием местного сырья в производстве химикатов, в том числе органических веществ, создать методы получения импортозамещающих и экспортно-ориентированных соединений, проанализировать их образование и определить области применения. Химия соединений ацетилена - одно из развивающихся направлений в мире, и промышленное производство ацетилена в нашей стране также показывает важность данной работы.

² Данное диссертационное исследование в определенной степени служит реализации поставленных задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан от 21 августа 2020 г. ПП-4805 «О мерах по повышению качества непрерывного образования и научной эффективности в области химии и биологии» от 7 февраля 2017 г. № ПФ-4947 «Стратегия дальнейшего развития Республика Узбекистан», № ПП-3983 от 25 октября 2018 г. «О мерах по ускорению развития химической промышленности в Республике Узбекистан» и № ПП-3479 от 17 января 2018 г. «О мерах по обеспечению стабильного предложения востребованной продукции, и сырья в экономику», Постановление № ПП-4265 от 3 апреля 2019 г. «О мерах по

¹ Указ Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № ПФ-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

дальнейшему реформированию химической отрасли и повышению ее инвестиционной привлекательности» и другие правила, относящиеся к этой деятельности.

Зависимость исследований от приоритетов развития науки и технологий республики. Данное исследование проводилось в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий республики VII «Химические технологии и нанотехнологии».

Уровень изученности проблемы: Аминометилированием ацетиленовых спиртов параформальдегидом в присутствии вторичных аминов по реакции Манниха получены ацетиленовые аминоспирты (ААС), на их основе синтезированы транс-дигалогенпроизводные, но при этом синтез различных эфиров и веществ с различными функциональными группами на их основе не осуществлены, квантово-химические параметры образующихся соединений, математическое моделирование процесса, математическая обработка полученных результатов и применение синтезированных соединений соответственно не изучались.

За рубежом в научных исследованиях Б.А. Трофимова и О.Н. Темкина в этом данном направлении на основе ацетиленовых спиртов синтезированы виниловые эфиры с применением высокоосновных систем. М.Виггерс - разработаем производство смол, резины, клеев и растворителей для пластмасс на основе производных ацетилена, А.Виола - разработаем технологию получения полимерных веществ на основе виниловых эфиров, Дж.М.Петерсен - сложных виниловых производных ацетиленовых спиртов, Дж. Окава - синтез ацетиленовых спиртов в присутствии нанокатализаторов, М.А.Хассан - высокоэффективные технологии производства ацетиленовых спиртов из производных фуранхлорида в растворе тетрагидрофурана в присутствии литийбутилатных катализаторов, Э.Дж. Кори внес большой вклад в развитие этого направления за счет использования ацетилена и мономеров на основе его гомологов в резиновой промышленности, Р.В. Ваннорт использовал ацетиленовые спирты в медицине, Yumeng Xi - в нефтегазовой отрасли и В.А. Кулькарни изучил биологическую активность ацетиленовых спиртов против грибов.

В нашей стране рядом ученых проводились исследования в области синтеза ацетилена и химических веществ на его основе и различных их производных. В том числе Т.С. Сирлибаев изучал фундаментальные теоретические закономерности химических процессов на основе ацетилена, осуществлены синтеза сложных гетероатомных соединений на основе пропаргилового спирта под руководством А.Г. Махсумова, А.Икрамов провел исследования их повышению производительности продуктов, получаемых с использованием различных гетерогенно-каталитических систем в химии ацетиленовых углеводородов и применению новых катализаторов в промышленности, Д. Юсупов и С.Э. Нурманов проведет

научные работы по получению азотсодержащих гетероциклов на основе ацетилена.

Связь темы диссертации с планом научно-исследовательской работы вуза, в котором выполнена диссертация.

Диссертационное исследование проведено в рамках проекта научно-исследовательского плана Национального университета Узбекистана №ОТ-Ф-7-52 "Закономерности взаимодействия и реакционной способности органических и неорганических веществ, а также получения новых соединений с комплексом свойств".

Цель исследования - проведение каталитических синтезов ацетиленовыхамино спиртов и их эфиров, изучение кинетики и механизма процесса, а также определение областей применения полученных соединений.

Задача исследования. Систематическое изучение процессов синтеза аминоэфиров, объяснение зависимостей реакций сочетания от растворителей, различных факторов в таких как: температура и продолжительность реакции, количество и природа катализатора, влияние соотношения исходных материалов, и определение технологических параметров. Изучение электронной структуры выбранных соединений и их галогенпроизводных, молекулярно-динамических свойств квантово-химическими методами, математическое моделирование процессов, предложение механизма образования синтезированных соединений, математическая обработка экспериментальных результатов, определение областей применения синтезированных соединений.

Объект исследования: ацетилен и его различные функциональные производные, галогены, растворители и различные катализаторы на основе оксидов и хлоридов металлов.

Предмет исследования: ацетиленовые спирты: гексен-4-в-1-ол-3, 2-метилбутин-3-ол-2, 3-метилпентин-1-ол-3, 5-диэтиламино-2-метилпентин-3-ол-2, 5-пиперидино-2-метилпентин-3-ол-2 их простые и сложные эфиры, галогенпроизводные и биологически активные вещества на их основе.

Методы исследования. В диссертации использованы методы органического синтеза, ИК-, ¹H ЯМР-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, математического моделирования, математической обработки и квантово-химические методы расчета.

Научная новизна исследования:

-впервые на основе гексен-4-ин-1-ол-3, 2-метилбутин-3-ол-2, 3-метилпентин-1-ол-3, 5-диэтиламино-2-метилпентин-3-ола-2 и 5-пиперидино-2-метилпентин-3-ола-2 синтезированы аминоэфиры, предложен механизм их образования;

-установлена зависимость выхода аминоэфиров от природа растворителей, объяснено различных факторовна протекание процессов,

объяснено влияние температуры и продолжительности реакции, количества и природы катализатора;

-электронная структура синтезированных аминоэфиров, молекулярно-динамические свойства изучены квантово-химическими методами, процессы моделированы математически;

-изучены кинетические параметры реакций синтеза аминоэфиров и их галогенпроизводных, рассчитана энергия активации, определены активные центры молекул.

Практические результаты исследования таковы: Изучены области применения синтезированных соединений.

-разработаны методы синтеза аминоэфиров на основе ацетиленовых спиртов и их галогенированных производных;

-изучено влияние различных факторов на выход ацетиленовых аминоэфиров и их производных, определены технологические параметры процесса;

-синтезированы транс-дигалогенпроизводные в результате присоединения галогенов по тройной связи аминоэфиров в присутствии катализаторов;

-рекомендовано использовать дибромированную четвертичную соль β-цианэтилового эфира 6-пиперидино-3-метилгексин-4-ола-3 в качестве гербицида против ширицы колосистой на полях кукурузы;

-определены антимикробные свойства синтезированных эфиров против микроорганизмов, вызывающих биокоррозию металлических конструкций.

Достоверность результатов исследования объясняется математической обработкой результатов и подтверждена структурой синтезированных соединений на основе современных методов физико-химического анализа: ИК-, ¹H ЯМР спектроскопией, хромато-масс-спектрометрией.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования заключается в том, что были впервые синтезированы аминоэфиры на основе гексен-4-ин-1-ола-3, 2-метилбутин-3-ола-2, 3-метилпентин-1-ола-3, 5-диэтиламино-2-метилпентин-3-ола-2 и 5-пиперидино-2-метилпентин-3-ола-2, изучены механизмы их образования, определены электронные структуры, молекулярно-динамических свойств квантово-химическими методами и проведена математическое моделирование процесса.

Практическая значимость результатов исследования объясняется нахождением альтернативных условий галогенирования ацетиленовых аминоэфиров и установлением строения продуктов, установлением биологической активности синтезированных соединений и их ингибиторных свойств против коррозии металлов.

Внедрение результатов исследований. На основании научных результатов по синтезу ацетиленовых аминоэфиров и их галогенированных производных:

- аминоэфиры ацетиленового спирта применялись в качестве ингибитора сероводородной коррозии металлов на Мубарекском газо-перерабатывающем заводе (Справка № 723 / ГК-07 Мубарекского газо-перерабатывающего завода Республики Узбекистан от 23 июля 2021 г.). В результате обеспечена 94,5% защита углеродистой стали, используемой на заводе;

- дигалогенпроизводные синтезированных аминоэфиров использовали в качестве дефолиантов хлопчатника сорта Ташкент-1 (Справка № 198 от 07.10.2021 г. СПАО «Электрохимзавод» Республики Узбекистан). В результате степень опадения листьев за счет действия препарата составляет 92,5%.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были представлены и обсуждены на 19 научно-практических конференциях, в том числе 5 международных и 14 национальных.

Публикация результатов исследования. Всего по теме диссертации опубликовано 27 научных статей, из которых 4 опубликованы в национальных научных журналах и 1 зарубежных журналах, которые рекомендованы к публикации со стороны Высшей аттестационной комиссии Республики Узбекистан как основные научные результаты диссертации доктора философии (PhD).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации 119 страниц.

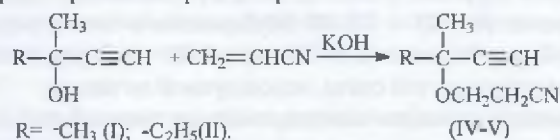
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Введение приведены на актуальность и необходимость исследования, описываю цели и задачи, объекты и предметы исследования, его соответствие приоритетам науки и технологий, описываю научная новизна и практические результаты исследования, выделяет научная и практическая значимость результатов, приведена информация о структуре диссертации и сведения об опубликованных научных работах.

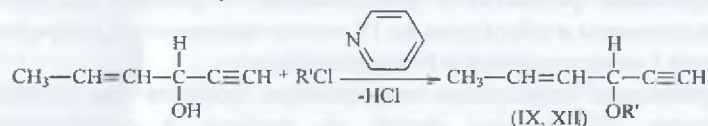
Первая глава диссертации, озаглавленная «Синтез ацетиленовых соединений и их некоторых производных», содержит в основном литературные данные по ацетиленовым спиртам, их различным производным и простым эфирам, способам их получения, свойствам и применению синтезированных соединений. Были сопоставлены собранные данные и определены цели и задачи диссертации.

Во второй главе работы - «Обсуждение полученных результатов» приведены процессы синтеза простых и сложных эфиров реакцией ацетиленовых спиртов (АС) с акрилонитрилом, бензил- и бензоилхлоридами.

Синтез β-цианэтиловых эфиров проводили в присутствии катализатора КОН в водном растворе АС с акрилонитрилом:



Также в результате реакции гексен-4-ин-1-ол-3 (III) с бензил- и бензоилхлоридами (при использовании пиридина в качестве катализатора) образуются бензиловые и бензоиловые эфиры винилацетиленового спирта с высоким выходом по следующей схеме:

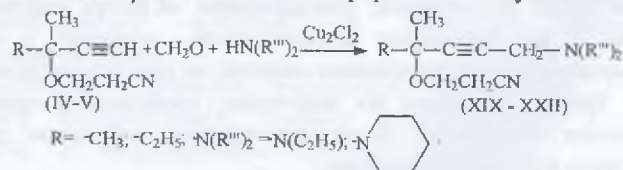


Выход эфиров ацетиленовых спиртов (β-цианэтиловый, бензиловый и бензоиловый), полученных по указанным выше реакциям, составляет 70-85%.

Строение и состав простых и сложных эфиров синтезированных ацетиленовых спиртов определены методами ИК- и ¹H ЯМР спектроскопии. В частности, в ИК-спектре 2-метилпент-3-ин-2-илоксибензола, специфическая группа -OC=O проявляет в области 1700-1650 см⁻¹, алифатических групп -CH₃, -C₂H₅ в области 2900-3100 см⁻¹, 2200 см⁻¹, валентные колебания ацетиленовой и двойной связей бензольного кольца -областях 1600 и 1497 см⁻¹, а деформационные колебания бензольного кольца - в область 695-760 см⁻¹.

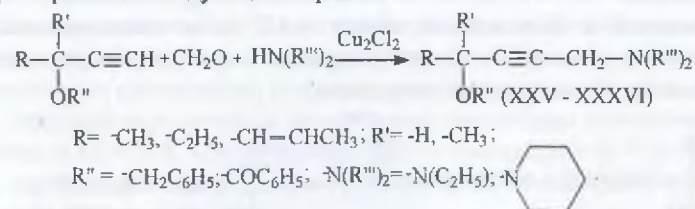
Реакции аминотетирования эфиров ацетиленового спиртов

Аминоэфиры ацетиленовых аминоспиртов (ААС) получали реакцией Манниха в исследовании катализатора-хлорида меди (I) в растворе диоксана взаимодействием вторичных аминов-диэтиламина, пиперидина и параформальдегида с β-цианэтиловыми эфирами по следующей схеме:



Бензиловые и бензоиловые эфиры ацетиленовых аминоэфиров (ААЭ) получены также аминотетированием с использованием

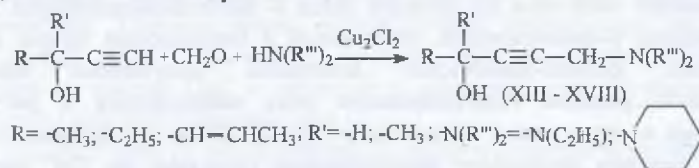
параформальдегида вторичных аминов с использованием реакции Манниха, которая протекает следующим образом:



Данная реакция конденсации протекает в растворе диоксана, на свежесушенном катализаторе хлорида меди (I) при 70-100°C в течение 4-6 часов. Выход β-цианэтиловых, бензиловых и бензоиловых эфиров ацетиленовых аминоспиртов, полученных в результате указанных выше реакций, составляет 70-85%.

Синтез ацетиленовых аминоспиртов

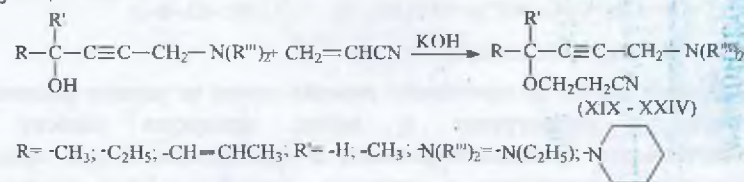
На основе реакции Манниха синтезированные ацетиленовые спирты - 2-метилбутин-3-ол-2, 3-метилпентин-1-ол-3 и гексен-4-ин-1-ол-3 ввели в реакцию с параформальдегидом, диэтиламино или пиперидином в растворе диоксана. В результате нагревания раствора при 90-95 °C в присутствии катализатора Cu₂Cl₂ в течение 2-4 часов были синтезированы ААС с выходами 48-55% по следующей схеме:



Физическими методами исследования определены некоторые физико-химические константы синтезированных ААС, установлены их структура и состав.

Синтез эфиров ацетиленовых аминоспиртов

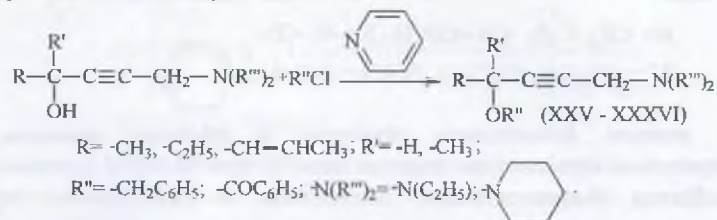
По реакции ААС с акрилонитрилом двумя методами в присутствии щелочного катализатора КОН были получены их β-цианэтиловые эфиры по следующей схеме:



Первый из этих двух методов намного проще в реализации, выход реакции относительно высок (65-78%), а полученный продукт легко выделяется. Во

втором методе, хотя выход намного выше -58-70%, трудно выделить продукт реакции.

Бензиловый и бензоиловый эфиры ААС были синтезированы их взаимодействием с бензил- и бензоилхлоридом в присутствии пиридина в растворе бензола. Схема реакции следующая:

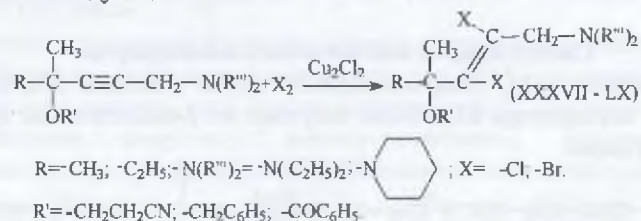


Выход β-цианэтилового, бензилового и бензоилового эфиров ААС, полученных в результате указанной выше реакции, составляет 70-75%.

В ИК-спектре синтезированного 5-(диэтиламино-2-метилпент-3-ин-2-илокси) пропаннитрила валентные колебания средней интенсивности, характерные для третичной аминогруппы, присутствуют в области 2940-2810 см⁻¹. Слабый пик поглощения в области 2240 см⁻¹ характерен для связи С≡С.

Реакции присоединения галогенов по тройной связи аминоэфиров

Чтобы дополнительно прояснить влияние гидроксильной группы на присоединение галогенов по тройной связи в ацетилламиноэфирах были синтезированы β-цианэтиловый, бензиловый и бензоиловый эфиры ААС. Определены физико-химические константы полученных эфиров. Исследованы реакции галогенирования этих аминоэфиров в растворе хлороформа в присутствии катализатора Cu₂Cl₂. Было обнаружено, что в процессе реакции происходит присоединение галогенов по С≡С связи с образованием единственных транс-изомеров эфиров этиленового ряда. Реакции протекают по следующей схеме:

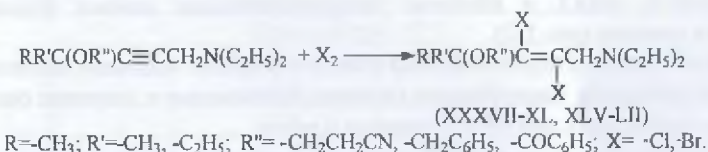


В данном случае на протекание реакции почти не влияют различные заместители в аминогруппе и выход продуктов зависит от продолжительности проведения реакции, и примечательно, что процесс галогенирования происходит в растворе хлороформа при комнатной температуре (20-40 °С) в течение 10 часов с образованием продуктов с выходами 60-70%. При осуществлении процесса при температуре 50-60 °С

время реакции сокращается вдвое и соответственно, использование катализатора хлорида меди увеличивает выход продукта до 68-70% в течение 4 часов при комнатной температуре, при этом повышение температуры приводит к увеличению выхода продуктов до 83% всего за 2 часа. При использовании катализатора, выход продукта относительно высок.

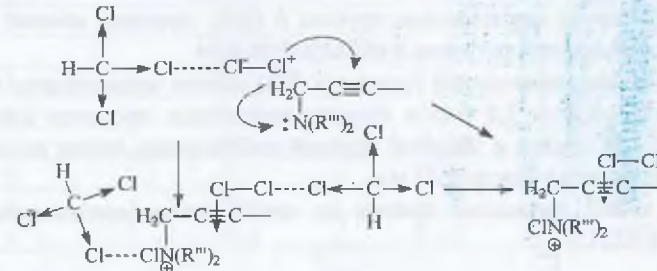
Например при мольном соотношении аминоэфира ацетилена (ААЭ) и галогена: ААЭ = 2: 1, в реакционной среде и температуре 40 °С в течение 1,5 часа, их протекает образованием транс-дигалогенпроизводного аминоэфира с выходом 68-70%.

При 35-40 °С в растворе хлороформа с использованием катализатора Cu₂Cl₂ можно предположить, что процесс протекает по схеме:



Сравнение полученных результатов показывает, что в изученных условиях образование π-комплекса между связью С≡С и галогенами и обрыв тройной связи часто требует высоких температур или использования катализаторов. Соответственно, использование катализатора на основе монохлорида меди значительно ускоряет экзотермическое связывание галогенов со связью С≡С и приводит к образованию транс-дигалогидных продуктов с высоким выходом (табл.1).

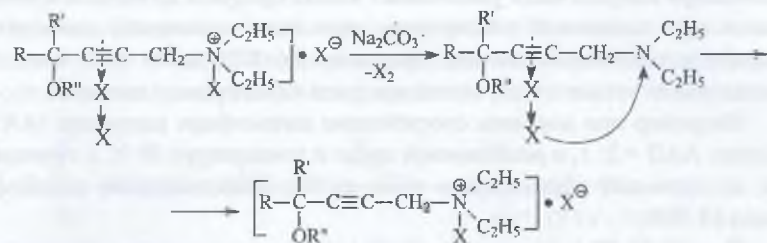
Наряду с этим не все электрофилы являются такими активными и как было отмечено выше электрофильность галогенов проявляется в известных условиях и в данном случае может протекать действие галогенов по С≡С связи. Таким образом, для атаки по С≡С связи молекулы галогена должны предварительно поляризоваться до X^{δ+}-X^{δ-}состояния. Образование нуклеофила и электрофила наблюдается при действии галогенов с хлороформом:



При этом образуются соответствующие аминоэфиры содержащие π-комплексы галогенов по С≡С связи:

Таблица 1

Результаты синтеза 5-(диэтиламино)-3-(3,4-дихлор-2-метилпент-3-ен-2-илокси)пропаннитрила (растворитель-хлороформ)



Влияние температуры и продолжительности на галогенирование приведено в табл.1 и на основе экспериментальных данных определена скорость реакции (рис.1-2).

Показано, что первоначальная скорость реакции высокая наблюдается быстрое изменение концентрации галогена. Максимальное значение скорости реакции достигается при 45 °С в течение 6 часов.

Строение синтезированных транс-дигалогенпроизводных аминоэфиров этилена (табл. 2) изучено на основе ИК- и ¹Н ЯМР спектров. При этом деформационные колебания нитрильной группы в ИК-спектре 5-диэтиламино-(3,4-дихлор-2-метилпент-3-ен-2-илокси)пропаннитрила в области 2895- 2870 см⁻¹ при средней интенсивности, характерной для валентных колебаний третичной аминогруппы, наблюдаются в области 2960-2820 см⁻¹, слабая линия поглощения в области 2160 см⁻¹ характерна для связи С=С, а линии поглощения, принадлежащие группе ССl=СCl, наблюдаются в области 560-635 см⁻¹.

Кроме того, удельные полосы поглощения в спектре ¹Н ЯМР протонов 6-диэтиламино-(4,5-дихлор-3-метилгекс-4-ен-3-илокси) пропаннитрил: δ (3H) метильной группы составляют 1,33 м.е. в виде синглета в поле протоны метильной группы δ (3H) в β-состоянии составляют 0,69 м.е. триплет в поле, δ (2H) протонов метиленовой группы 1,5 м.е. В поле протоны метильной группы δ (6H) в β-состоянии составляют 1,0 м.е. относительно квартета и третичного азота. метиленовые группы δ (6H), протоны вблизи триплета, атом азота и цианидная группа в области 2,58-2,64.

Протоны метиленовой группы δ (2H) вблизи мультиплета, галоген и двойные в области 3,0 м.е. в области синглетных протонов метиленовой группы δ (2H) рядом с эфирной группой наблюдались линии поглощения в форме триплета в области 3,74 м.е.

В табл.3 проведены данные по транс-дигалогеноксиаминонитрилам (XXXVII-XLIV).

Продолжительность реакции, час	Выход продукта, %	Средняя скорость реакции (W)	
		%/час	Моль/л час
Температура 30 °С			
1	4,5	4,50	0,20
2	10,8	5,40	0,24
3	22,3	7,43	0,33
4	45,5	11,54	0,51
6	44,8	7,47	0,33
8	44,5	5,56	0,25
Температура 35 °С			
1	6,4	6,40	0,28
2	13,0	6,50	0,29
3	25,4	8,46	0,37
4	48,8	11,69	0,51
6	48,2	8,03	0,35
8	48,0	6,00	0,26
Температура 40 °С			
1	8,6	8,60	0,38
2	18,9	9,45	0,42
3	36,8	12,28	0,55
4	60,4	15,10	0,68
6	59,5	9,92	0,45
8	59,0	7,38	0,33
Температура 45 °С			
1	10,8	10,80	0,48
2	21,0	10,50	0,47
3	40,2	10,05	0,44
4	64,2	14,41	0,63
6	78,3	13,05	0,58
8	75,5	9,43	0,42
Температура 50 °С			
1	11,2	11,2	0,49
2	21,1	10,55	0,46
3	39,5	13,15	0,57
4	61,7	15,42	0,67
6	69,6	11,6	0,51
8	67,4	8,42	0,37

Таблица 2

Транс-дигалоген производные β-цианэтиловых эфиров этиленовых
аминосипртов

№	Название и брутто формула	Выход, %	Т.кип./°С мм.рт.с.	n_D^{20}	d_4^{20}
XXXVII	5-диэтиламино-(3,4-дихлоро-2-метилпент-3-ен-2-илокси)-пропаннитрил $C_{13}H_{22}N_2OCl_2$	79,0	190/10	1,5301	1,2105
XXXVIII	5-(диэтиламино-3,4-дибромо-2-метилпент-3-ен-2-илокси)-пропаннитрил $C_{13}H_{22}N_2OBr_2$	81,0	195-197/10	1,5285	1,2295
XXXIX	6-(диэтиламино-4,5-дихлоро-3-метилгекс-4-ен-3-илокси)-пропаннитрил $C_{14}H_{24}N_2OCl_2$	80,0	193/10	1,5525	1,2210
XL	6-диэтиламино-(4,5-дибромо-3-метилгекс-4-ен-3-илокси)-пропаннитрил $C_{14}H_{24}N_2OBr_2$	83,0	198-199/10	1,5895	1,2945
XLI	5-пиперидино-(3,4-дихлоро-2-метилпент-3-ен-2-илокси)пропаннитрил $C_{14}H_{22}N_2OCl_2$	77,0	196/10	1,5685	1,4215
XLII	5-пиперидино-(3,4-дибромо-2-метилпент-3-ен-2-илокси)пропаннитрил $C_{14}H_{22}N_2OBr_2$	82,0	201-202/10	1,5975	1,3125
XLIII	6-пиперидино-(4,5-дихлоро-3-метилгекс-4-ен-3-илокси)пропаннитрил $C_{15}H_{24}N_2OCl_2$	78,0	197-198/10	1,5785	1,3045
XLIV	6-пиперидино-(4,5-дихлоро-3-метилгекс-4-ен-3-илокси)пропаннитрил $C_{15}H_{24}N_2OBr_2$	77,0	203-204/10	1,7985	1,3550

Таблица 3

Показатели транс-дигалогидокси аминнитрилов (XXXVII-XLIV)

№ соединения	Найдено, %			Выход, %	Брутто-формула	Вычислено, %		
	С	N	X			С	N	X
XXXVII	52,90	9,11	24,13	99,03	$C_{13}H_{22}N_2OCl_2$	53,25	9,55	24,18
XXXVIII	40,10	7,61	42,14	99,82	$C_{13}H_{22}N_2OBr_2$	40,86	7,33	41,82
XXXIX	54,18	9,30	23,13	99,63	$C_{14}H_{24}N_2OCl_2$	54,73	9,12	23,08
XL	42,68	7,10	39,86	99,75	$C_{14}H_{24}N_2OBr_2$	42,45	7,07	40,34
XLI	54,66	8,80	22,58	98,33	$C_{14}H_{22}N_2OCl_2$	55,09	9,18	23,23
XLII	42,66	7,11	40,07	99,47	$C_{14}H_{22}N_2OBr_2$	42,66	7,11	40,55
XLIII	55,88	8,68	21,77	98,76	$C_{15}H_{24}N_2OCl_2$	56,43	8,77	22,21
XLIV	43,61	6,86	38,88	99,11	$C_{15}H_{24}N_2OBr_2$	44,14	6,86	39,15



Рис. 1. Влияние температуры и продолжительности реакции на выход 5-диэтиламино-(3,4-дихлоро-2-метилпент-3-ен-2-илокси)пропаннитрила.

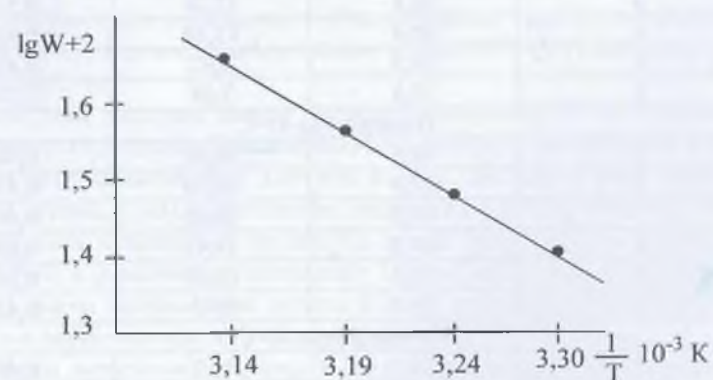


Рис. 2. Зависимость скорости реакции образования 5-диэтиламино-(3,4-дихлор-2-метилпент-3-ен-2-илокси)пропаннитрила от обратной температуры.

В четвертой главе диссертации «Обработка результатов синтеза эфиров ацетиленовых аминоспиртов и физико-химические расчеты» представлены специальные программы квантовой химии ASDFREE12, RHF, SCF-MO, MINDO/3, MNDO, AM1, в том числе Chem 3D Ultra 8.0, разработанные для веществ, проявляющих кислотные свойства или вступающих в реакцию за счет атомов водорода в молекулах.

Для определения реакционной способности и реакционных центров молекулярных производных сложных эфиров синтезированных ацетиленовых аминосэфиров, 3d-структуры молекул, пространственная структура молекул, распределение заряда и электронной плотности в атомах молекулы были проведены квантово-химические расчеты. Исследования проводились с использованием программы Nureg Chem (рис. 3).



Рис.3. 3d-структура 5-пиперидино-(2-метилпент-3-ен-2-илокси)пропаннитрила (а), распределение зарядов (б) и электронов (в) в его молекуле.

3d-структура молекулы показывает, что она имеет гетероциклическую кольцевую структуру и расположена в плоскости.

Согласно анализу значений распределения заряда и электронной плотности в молекуле, распределение электронов частично отличается друг от друга, хотя гидроксильная группа и атомы азота находятся в одном и том же состоянии в молекуле.

Для более детального описания веществ проведены квантово-химические расчеты АС и синтезированных на его основе соединений определены значения общей теплоты образования, энергии образования, энергии ядра, дипольного момента молекул. Эти величины можно использовать, чтобы объяснить, как процессы протекают термодинамически.

Математическое моделирование процесса галогенирования β-цианэтилового эфира ацетиленовых аминоспиртов

В этом разделе проведено математическое моделирование экспериментальных результатов, полученных при синтезе 5-диэтиламино-

(3,4-дихлор-2-метилпент-3-ен-2-илокси)пропаннитрила методом наименьшего числа квадратов.

Был создан аналитический график корреляции, чтобы проиллюстрировать экспериментальные результаты. В этом процессе использовался метод наименьшего числа следующих квадратов $f(x, a_1, a_2, \dots, a_k)$. В этом случае функция $f(x, a_1, a_2, \dots, a_k)$ должна быть установлена так, чтобы результирующие $f(x, a_1, a_2, \dots, a_k)$ квадраты были сдвигами в единицах измерения в $Y_i = f(x, a_1, a_2, \dots, a_k)$ должно быть меньше размеров смещения.

$$S(a_1, a_2, \dots, a_k) = \sum_{i=1}^n [y_i - Y_i]^2 = \sum_{i=1}^n [y_i - f(x, a_1, a_2, \dots, a_k)]^2 \rightarrow \min (1).$$

Процесс моделирования проводился в следующем порядке:

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.

Факторы, влияющие на галогенирование 5-(диэтиламино-3-метилпент-3-ен-2-илокси)пропаннитрила т.е. температура, средняя скорость реакции, определенные в растворе хлороформа, были математически смоделированы в соответствии с полученными данными. Были разработаны математическая модель и аналитическая функция для каждого случая, при этом математическая модель этой реакции была проиллюстрирована согласно табл. 1.

При математическом моделировании полученных результатов использовали величины температуры процесса и выход продукта.

$$\begin{aligned} t[1] &:= 30; t[2] := 35; t[3] := 40; t[4] := 45, \\ y[1] &:= 45.5; y[2] := 48.8; y[3] := 60.4; y[4] := 64.2. \end{aligned}$$

Основываясь на математических результатах реакция галогенирования была проанализирована в целом с помощью небольшого количества экспериментов. В этом совместное влияние температуры и продолжительности реакции на выход продукта и скорость реакции было изучено на основе математических законов и выражено в трехмерной системе координат.

Математическая обработка результатов процесса галогенирования эфиров ацетиленовых аминоспиртов

Математические расчеты реакции галогенирования 5-диэтиламино-(2-метилпент-3-ен-2-илокси)пропаннитрила при продолжительности -4 часов и принимая во внимание получение максимального выхода 5-диэтиламино-(3,4-дихлор-2-метилпент-3-ен-2-илокси)пропаннитрила осуществляли на основе полученных значений согласно программы MAPLE-2018.

Исходя из полученных результатов – в результате химической реакции образование дигалоген производных продуктов зависит от температуры и скорости реакции, их математическая обработка и результаты экспериментов соответствуют к действительности и выражается следующими функциями:

$$f_1 := a_1 * 30^3 + a_2 * 30^2 + 30 * a_3 + a_4; f_1 := 45.4737$$

$$f_2 := a * 35^3 + b * 35^2 + 35 * c + d; f_2 := 48.76666$$

$$f_3 := a * 40^3 + b * 40^2 + 40 * c + d; f_3 := 60.3584$$

$$f_4 := a * 45^3 + b * 45^2 + 45 * c + d; f_4 := 64.148738$$

$$f = a * t^3 + b * t^2 + c * t + d \text{ it} = 30 \dots 45, f = 42 \dots 65;$$

Что результаты математического моделирования соответствии полученным экспериментальными результатами с точностью 94%.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция гексен-4-ин-1-ола-3 с акрилонитрилом с образованием его β-цианэтилового эфира исследовано влияние мольного соотношения исходных реагентов, продолжительности реакции и природы катализатора на выход продукта.

2. Синтезированные ацетиленовые спирты подвергали взаимодействию с бензил и бензоилхлоридами в присутствии пиридина с получением их сложных эфиров с высокими выходами. Конденсаций сложных эфиров со вторичными аминами и параформальдегидом синтезированы сложные эфиры ацетиленаминовых аминок спиртов.

3. Впервые проведены реакции присоединения галогенов: хлора и брома по кратной тройной связи эфиров ацетиленовых аминок спиртов. Изучено влияние различных факторов, влияющих на реакции галогенирования. Было установлено, что в результате электрофильного присоединения брома или хлора образуются транс-галогенпроизводные. При этом выходы дибромпроизводных продуктов сравнительно выше, чем хлорпроизводных.

4. Стросние синтезированных соединений подтверждено методами ¹H ЯМР- и ИК-спектроскопии, состав определен элементным анализом, их чистота установлена методами ТСХ и ГЖХ.

5. Проведены расчеты квантово-химических, молекулярно-динамических синтезированных соединений, математически моделирован процесс галогенирования и предложено механизм образования полученных соединений.

6. Изучено свойства ингибиторности полученных соединений и определено активный ингибиторность против коррозий металлов галогенпроизводных аминок окси нитрилов.

SCIENTIFIC COUNCIL DSc 03/30.30.09.2020.K.82.02 ON AWARDING
SCIENTIFIC DEGREES AT THE CHIRCHIK STATE PEDAGOGICAL
INSTITUTE OF TASHKENT REGION
SHAHRISABZ BRANCH TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL
INSTITUTE

SODIKOV MANSUR KAKHKHOROVICH

CATALYTIC SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ETHERS OF
ACETYLENIC AMINOALCOHOLS

02.00.03 - Organic chemistry

DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR
OF PHILOSOPHY (PhD) ON CHEMICAL SCIENCES

Chirchik – 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

The dissertation was completed at the Shahrisabz branch Tashkent chemical-technological institute
The abstract of the dissertation is available in three languages (Uzbek, Russian, English (summary)) on the the website of Academic Council (www.cspi.uz, cspi.uz.ilmiy-kengash) and on the Information and educational portal "Ziyonet" (www.ziyonet.uz).

Scientific supervisor: **Turgunov Erxon**
Doctor of Chemical Sciences, docent

Official opponents: **Abdnshukrov Anvar**
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Vapoev Husnitdin
Doctor of Technical Sciences, docent

Leading organization: **Samarkand State University**

The defense of the dissertation will take place on « 13 » 12 2021 14⁰⁰ at the meeting of Scientific Council DSc.03/30.09.2020.K.82.02 at the Chirchik Pedagogical Institute of Tashkent region (Address: 111720, Tashkent region Chirchik city, Amir Temur street, 104. Phone:(0370) 716-68-05; Fax: (0370) 716-68-11; e-mail:tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

The dissertation is available at the Information Resource Center of Chirchik State Pedagogical Institute of Tashkent region (registered under number 52) (Address: 111720, Tashkent region Chirchik city, Amir Temur Street, 104. Phone: (0370) 716-68-05; Fax: (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

The abstract of the dissertation has been distributed on « 26 » 11 2021 year
Protocol at the register № 6 dated « 26 » 11 2021 year



O.E.Ziyadullaev
Member of the Scientific Council for awarding the scientific degrees,
Doctor of Technical Sciences, docent

G.K.Otamkhamedova
Scientific Secretary of the Scientific Council for awarding the scientific degrees
Doctor of Philosophy (PhD) in Chemical sciences

A.G.Makhsumov
Chairman of the Scientific Seminar under Scientific Council for awarding the scientific degrees, Doctor of Chemical Sciences, Professor

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of research: investigation of the catalytic synthesis of acetylenic aminoalcohols and their ethers, study of the kinetics and mechanism of the process and determination of the fields of application of the obtained compounds.

The objects of research are acetylene compounds and their various derivatives, halogens, solvents and various catalysts based on metal oxides and chlorides.

The scientific novelty of the research:

for the first time on the basis of hexene-4-in-1-ol-3, 2-methylbutin-3-ol-2, 3-methylpentin-1-ol-3, 5-diethylamino-2-methylpentin-3-ola-2 and 5-piperidino-2-methylpentin-3-ola-2 their ethers and esters were synthesized, the mechanism of their formation was proposed;

the dependence of the yield of aminoesters on nature of solvents was established, infhenufvarious factors during the process was explained, the influence of the temperature and duration of the reaction, the amount and nature of the catalyst was explained;

the electronic structure of the synthesized aminoesters, the molecular dynamics properties were investigated by quantum chemical methods; the processes was deserited mathematically;

the kinetic parameters of the reactions of synthesis of aminoesters and their halogen derivatives were studied, the activation energy was calculated, the active centers of the molecules were determined.

Implementation of research results. Based on scientific results on the synthesis of AAE and their halogenated derivatives:

aminoesters of acetylene alcohol were used as inhibitor of hydrogen sulfide corrosion of metals at the Mubarek Gas Processing Plant (Reference No. 723 / GK-07 of the Mubarek Gas Processing Plant of the Republic of Uzbekistan dated July 23, 2021). As a result it provided 94.5% protection for the carbon steel used in the plant;

dihalogenated derivatives of the synthesized aminoesters were used as defoliants for cotton of mark Tashkent-1 (Reference No. 198 dated 07.10.2021, SPAO Elektrokimyozavod of the Republic of Uzbekistan). As a result, the degree of leaf fall and the effect of the drug is 92.5%.

The structure and volume of dissertation.

Thesis consists of introduction, four chapters, conclusion, bibliography and appendix. The volume of the thesis is 119 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Содиқов М., Шарипов Я., Ҳақназарова М., Тургунов Э. Учламчи ацетилен спиртлари бензоил эфирлари асосида галогенли ҳосилалар синтези ва уларнинг қўлланилиши //ЎзМУ хабарлари. – Тошкент, 2021. – № 3/1 Табиий фанлар. – Б. 307-311 (02.00.00. № 12).

2. Содиқов М.К., Тургунов Э., Хўжаназарова С.Р. Кротон альдегида асосида ацетилен спиртива унинг аминокэфирлари синтези // НамДУ илмий хабарномаси. – Наманган, 2021. 5-сон. – Б. 124-129 (02.00.00. № 18).

3. Содиқов М.К., Хужаназарова С.Р., Тургунов Э. Синтез простых и сложных эфиров ацетиленовых спиртов //UNIVERSUM: химия и биология научный журнал.– Москва, 2021. – № 7 (85). – С. 85-90 (02.00.00. № 1).

4. Тургунов Э., Сирлибаев Т.С., Зиядуллаев О.Э., Садиқов М.К., Нурмонов С.Э. Синтез ацетиленовых спиртов методом разложения диазосоединений //ЎзМУ хабарлари. – Тошкент, 2009. – № 3. – С. 85-87 (02.00.00. № 12).

5. Тургунов Э., Юлдашев А., Садиқов М.К. Четвертичные аммониевые соли ацетиленовых аминов // Докл. АН РУз., 2010. – №2. – С.64-67 (02.00.00. №8).

II бўлим (II часть; part II)

6. Тургунов Э., Содиқов М.К., Файзуллаева М.Ф., Сирлибаев Т.С., Рахматова С.Р. Новый способ синтеза ениновых соединений //Химия природных соединений (специальный выпуск), 1997. – С. 65-67.

7. Садыков М.К., Тургунов Э., Сирлибаев Т., Иргашева Г. Замещение гидроксильной группы аминокспиртов на галогены. //Химия природных соединений (специальный выпуск), 1998. – С. 112-114.

8. Содиқов М.К., Тургунов Э., Рашидова С.Ш. Гидрирование ацетиленовых аминокспиртов // Химия природных соединений (спец.выпуск), 1998. – С. 97-99.

9. Тургунов Э., Садиқов М.К., Нурияхмедова Т., Сирлибаев Т. Синтез галогенсодержащих соединений на основе пропаргиламинов //Журнал органической химии, 1999. Т. 35. В. 8. – С. 1161-1164.

10. Тургунов Э., Содиқов М.К., Сирлибаев Т.С., Иргашева Г. Синтез ацетиленовых аминокспиртов //Узбекиский химический журнал, 1999. – № 2. – С. 30-33.

11. Садиқов М.К., Тургунов Э., Сирлибаев Т., Рахимова С.Р., Нурияхмедова Т. Четвертичные аммониевые соли ацетиленовых аминов/ Труды научно-тех. конф. «Проблемы развития химии и технологии органических соединений в Узбекистане». Тез.докл. – Ташкент, 1998. – С. 80-82.

12. Садыков М.К., Тургунов Э., Сирлибаев Т., Рахимова С.Р. Синтез мономеров на основе многофункциональных органических соединений/ Тезисы докл. конф. молодых ученых по химии и физики высокомолекулярных соединений. – Ташкент, 1998. – С. 37.

13. Садиқов М.К., Тургунов Э., Сирлибаев Т.С., Кучкарова М. Синтез винилацетиленового спирта на основе кротонного альдегида/ Тезисы докладов Международного Симпозиума “Полимерлар ҳақидаги фан XXI аср бўсағасида”.– Ташкент, 1999. – С. 9-10.

14. Тургунов Э., Садиқов М.К., Сирлибаев Т.С., Кучаров Н. Разработка высокоэффективных способов утилизации кротонного альдегида химическим превращением его в винилацетиленовые спирты /Материалы научно-практ. конф. «Analytical chemistry and problems of ecology».– Самарканд, 2000. – С.139-141.

15. Тургунов Э., Садыков М.К., Сирлибаев Т.С. Использование 1-Пиперидино-2,3-дихлор-4-метилпентен-2-ола-4 в качестве стимулятора роста растений/ Научно-практ. конф. «Проблемы создания, производства и применения минеральных удобрений и дефолиантов на основе местного сырья». – Ташкент, 2000. – С. 65.

16. Насридинов Д., Содиқов М.К., Тургунов Э. Коррозияга қарши янги авлод ингибиторларини яратиш /Материалы респ. научно-техн. конф. «Перспективы развития техники и технологии и достижения горно-металлургической отрасли за годы независимости Республики Узбекистан». – Навои, 2011. – С. 250.

17. Тургунов Э., Ибрагимова К.И., Содиқов М.К. Диазотирлаш усулида 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 синтези /Материалы респ. научно-техн. конф. “Актуальные проблемы очистки нефти и газа от примесей различными физико-химическими методами”.– Карши, 2011. – С. 153-154.

18. Содиқов М.К., Тургунов Э., Сафарова М., Зияев М. Ароматик ацетилен спиртларини галогенлаш / Материалы респ. научно-техн. конф. “Актуальные проблемы очистки нефти и газа от примесей различными физико-химическими методами”. – Карши, 2011. – С. 151.

19. Қодирхонов Ж., Содиқов М.К., Нурманов С.Э., Тургунов Э. Саноат чиқиндиларини қайта ишлаш / Сб. трудов Респ. научно-практ. конф. “Актуальные проблемы очистки нефти и газа от примесей различными физико-химическими методами”. – Карши, 2011. – С.145.

20. Содиқов М.К., Тургунов Э., Шарипов Ш.Р., Кучкарова С.А. Аминодиены-полифункциональные мономеры/ Материалы респ. конф. с международным участием «Зеленая химия в интересах устойчивого развития». – Самарканд, 2012. – С. 287.

21. Садиқов М.К., Тургунов Э., Савриева Д. Синтез транс-дигалоген-содержащих этиленовых аминокспиртов/ Материалы респ. конф. с международным участием «Зеленая химия в интересах устойчивого развития».– Самарканд, 2012. – С. 265.

22. Тургунов Э., Садиқов М.К., Парманов А.Б., Шодиева Г. Синтез винилацетиленового спирта на основе кротонного альдегида/ Материалы

респуб. конф. с международным участием «Зеленая химия в интересах устойчивого развития». – Самарканд, 2012. – С. 284.

23. Тургунов Э., Садилов М.К. Ацетиленовые аминоспирты потенциальные реагенты для синтеза биологически активных соединений/ Материалы респуб. конф. с международным участием «Зеленая химия в интересах устойчивого развития». – Самарканд, 2012. – С. 286.

24. Соликов М.К., Тургунов Э., Хужаназарова С.Р. 1-Диэтиламино-4-метилпентин-2-ол-4 нинг β-циан этил эфирини галогенлаш/ «Кимёнинг долзарб муаммолари» Республика илмий-амалий анжуман материаллари тўплами.– Тошкент, 2021. – Б. 282.

25. Соликов М.К., Тургунов Э., Хужаназарова С.Р., Ёролов М.Б. Саноат чиқиндиси кротон альдегида асосида ацетилен эфирлари синтези/ «Маҳаллий хом ашёлар ва иккиламчи ресурслар асосидаги инновацион технологиялар» Республика илмий-техник анжуман материаллари тўплами. 1-жилд. – Урганч, 2021. – Б. 38-39.

26. Соликов М.К., Хужаназарова С.Р., Тургунов Э. Ацетилен спиртлари бензил эфирларининг галогенли ҳосилалари синтези / «Замонавий органик кимёнинг долзарб муаммолари» Республика илмий-техник анжуман материаллари тўплами. – Қарши, 2021. – Б. 261-262.

27. Соликов М.К., Тургунов Э., Турсунов Д. Маҳаллий хомашё асосида иккиламчи ацетилен спирти аминосифирларини олиш/ «Металлорганик юқори молекулали бирикмалар соҳасидаги долзарб муаммоларнинг инновацион ечимлари» Халқаро илмий-амалий конференция.– Тошкент, 2021. – Б. 239-240.

Муаллиф техника фанлари доктори, профессор С.Э.Нурмоновга диссертация ишини бажаришдаги илмий маслаҳатлари ва амалий ёрдами учун самимий миннатдорчилик билдиради.

Автор выражает искренную благодарность доктор технических наук, профессору С.Э.Нурмонову за его научные советы и практическую помощь при выполнении данной диссертационной работы.

Автореферат “ЎзМУ хабарлари” илмий журнали тахририятида тахрир қилинди

Босишга рухсат этилди: 24.11.2021 йил.

Бичими 60x84 ¹/₁₆, «Times New Roman»

Гарнитурара рақамли босма усулида босилди.

Шартли босма табоги: 2,8. Адади 100. Буюртма № 207.

Тел (99) 832 99 79; (97) 815 44 54.

Гувоҳнома реестр № 10-3279

“IMPRESSMEDIA” МЧЖ босмаҳонасида чоп этилган.

100031, Тошкент ш., Яққасарой тумани, Қушбеги кўчаси, 6-уй