

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ
АСОСИДАГИ БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

СОЛИЕВ МАХАММАДЖОН ИСМАТУЛЛАЕВИЧ

**АЙРИМ ТЕРПЕНОИДЛАРНИ КИМЁВИЙ МОДИФИКАЦИЯЛАШ,
СИНТЕЗ ҚИЛИНГАН МОДДАЛАРНИНГ ХОССАЛАРИ ВА
ҚЎЛЛАНИЛИШИ**

02.00.14 – Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

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

Тошкент – 2021

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

Солиев Махаммаджон Исматуллаевич

Айрим терпеноидларни кимёвий модификациялаш, синтез қилинган
моддаларнинг хоссалари ва қўлланилиши.....3

Солиев Махаммаджон Исматуллаевич

Химическая модификация некоторых терпеноидов, свойства и
применения синтезированных веществ21

Soliev Makhammadzhon Ismatullaevich

Chemical modification of some terpenoids, properties and applications of
synthesized substances39

Эълон қилинган илмий ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works43

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ
АСОСИДАГИ БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

СОЛИЕВ МАХАММАДЖОН ИСМАТУЛЛАЕВИЧ

**АЙРИМ ТЕРПЕНОИДЛАРНИ КИМЁВИЙ МОДИФИКАЦИЯЛАШ,
СИНТЕЗ ҚИЛИНГАН МОДДАЛАРНИНГ ХОССАЛАРИ ВА
ҚЎЛЛАНИЛИШИ**

02.00.14 – Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

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

Тошкент – 2021

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2019.2.PhD/К222 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус ва инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (www.ik-kimyo.nuuz.uz) va "ZiyoNet" ахборот таълим тармоғига (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Нурмонов Сувонкул Эрхонович
техника фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Махсумов Абдулхамид Гафурович
кимё фанлари доктори, профессор.

Бекназаров Ҳасан Сойибназарович
техника фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Наманган давлат университети

Диссертация химояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.03/30.12.2019.К.01.03 рақамли илмий кенгаш асосидаги бир марталик илмий кенгашнинг 2022 йил "15" 01 соат 14⁰⁰ да ўтадиган мажлисида бўлади (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (99871) 227-12-24, факс: (99824)246-53-21; 246-02-24. e-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация билан Ўзбекистон миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (171-рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (99871) 227-12-24, факс: (99824)246-53-21; 246-02-24. E-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация автореферати 2021 йил "29" 12 куни таркатилди.
(2021 йил 28.12 даги № 27- рақамли реестр баённомаси)



З.А.Сманова
Илмий даражалар берувчи
бир марталик илмий кенгаш
раиси, к.ф.д., профессор

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

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

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда дунё миқёсида нозик органик синтез маҳсулотларига бўлган талаб тобора ўсиб бормоқда. Бундай моддалар, асосан, биологик фаол бирикмалар бўлиб, улардан тиббиётда: кимёвий-терапевтик ва фармакологик воситалар, витаминлар, гормонлар, озиқ-овқат қўшимчалари; қишлоқ хўжалигида: инсектицид, фунгицид, гербицид, дефолиант, ўсимлик ва хайвонлар учун биостимуляторлар сифатида кенг фойдаланилади. Бундан ташқари улардан амалий фойдаланишнинг ўзига хос жиҳати шундаки, нисбатан оз миқдорда ишлатилса ҳам, кўплаб саноат тармоқлари маҳсулотларининг сифатини белгилаб беради. Уларга қўйиладиган талаблардан бири бундай воситалар инсонга ва унинг яшаш муҳитига зарар келтирмаслиги керак. Уларни ўсимлик хомашёларидан ажратиш, шунингдек, табиий бирикмаларнинг ҳосилалари асосида экологик хавфсиз биологик фаол бирикмалар олиш ва модификация қилиш муҳим аҳамият касб этади.

Жаҳонда биологик фаол субстанцияларни юксак ўсимликлар хомашёлари асосида олиш ҳамда пестицидлик хусусиятларга эга препаратларни яратиш, қишлоқ хўжалигида қўллаш бўйича илмий тадқиқот ишлари олиб борилмоқда. Қайд этиш керакки, азулен системасига оид кимёвий тадқиқотлар кўпинча айнан азулен моддасида ёки анча арзон ва етарли, аммо биологик жиҳатдан фаоллиги камроқ бўлган гвайазулен (1,4-диметил-7-изопропилазулен) моддасида ўтказилган. Хамазулен ҳосилаларининг синтези ҳақида, унинг сульфидларини юқори самарали синтезини истисно қилганда, амалда ёзилмаган. Айрим тадқиқот натижаларининг кўрсатишича, хамазуленнинг сульфидли ҳосилалари соф хамазуленга нисбатан энг қуйи оксидланиш потенциали қийматига эга экан. Бу маълумотлар хамазуленнинг ҳосилалари самарали био-антиоксидантлик хоссасига эгалigidан дарак беради ва уни кимёвий модификациялаш зарурлигини яна бир бор тасдиқлайди. Шунингдек, оддий винил эфирлари ўзининг кимёвий фаоллиги ва кўп томонлама реакцион қобилияти туфайли органик синтез соҳасида кенг қўлланилади.

Мамлакатимизда сўнги йилларда кимё саноатига алоҳида эътибор қаратилмоқда. Саноат корхоналари қайта реконструкция қилиниб, қўшимча цехлар ташкил этилмоқда, уларда ацетиленни янги технология бўйича юқори самарадорлик билан ишлаб чиқариш жараёнлари қўлланилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида¹ “кимё саноати корхоналарини модернизация қилиш, техник ва технологик қайта жиҳозлаш” вазифалари белгилаб берилган. Бу борада маҳаллий хомашё бўлган ацетилен асосида органик синтез маҳсулотлари ишлаб чиқариш усулларини яратишга, олинган маҳсулотларнинг тузилишини, физик-кимёвий, технологик ва эксплуатацион хоссаларини яхшилашга йўналтирилган илмий тадқиқотлар муҳим аҳамият касб этади.

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

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сон “Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги Қарори, 2020 йил 12 августдаги ПҚ-4805-сон “Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида” ва 2021 йил 13 февралдаги ПҚ-4992-сон “Кимё саноати корхоналарини янада ислоҳ қилиш ва молиявий соғломлаштириш, юқори қўшилган қийматли кимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқаришни ривожлантириш чора-тадбирлар тўғрисида”ги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация иши муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII “Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар” устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Бугунги кунда хорижда кўплаб олимлар томонидан терпеноидларга оид илмий ишлар амалга оширилган. Жумладан, P.G.Pietta, P.G.Macander, M.M.Ferreira, J.G.Diaz, M.K.Basu, M.Miski, T.J.Mebry, A.Ulubelen, Y.Takaishi, K.Tamemoto, B.Chen, Y.Takeda, G.Honda томонидан ўсимликлардан терпеноидларнинг мураккаб эфирлари ажратиб олинган ва биологик фаоллиги аниқланган. Ацетилен кимёси, жумладан, винил эфирлар синтези бўйича Й.Вислиценус, Л.Кляйзен, А.М.Бутлеров, А.П.Эльтеков, А.Е.Фаворский ва М.Ф.Шостаковскийлар фаолият олиб борган. Ҳозирги пайтда А.И.Михалева, Б.А.Трофимов, Y.Shimasaki, K.Ariyoshi, M.Blouin, R.Frenette, L.Yu, N.Tang, Sh.Sheng ва бошқалар томонидан ривожлантирилмоқда.

Бугунги кунда республикамизда терпеноидлар тутган ўсимликларнинг кимёвий таркибини ўрганишда Э.Х.Ботиров, А.Ю.Кушмуродов, Ш.В.Абдуллаев, А.И.Саидходжаев, В.М.Маликов, С.Кучкаров, Ю.К.Кушмуродов, Н.Д.Абдуллаевларнинг хизматлари катта. Ацетилен асосида янги моддалар, жумладан, винил эфирларни синтез қилиш, уларнинг физик-кимёвий хоссаларини таҳлил қилиш бўйича Т.С.Сирлибоев, А.Ғ.Махсумов, С.Э.Нурмонов, О.Э.Зиядуллаев ва бошқалар томонидан илмий тадқиқот ишлари олиб борилган.

Ментан қатори терпеноидларидан ментол ва тимол, азулен системасига оид моддалар, жумладан, хамазулен (1,4-диметил-7-этилазулен) ва 3-гидроксиметил-хамазулен моддаларининг винил ҳосилаларини синтез қилиш, уларнинг хоссаларини, технологик параметрларини тадқиқ қилиш назарий ва амалий жиҳатдан муҳим ҳисобланади.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети илмий тадқиқот ишлари режасининг №ОТ-Ф-7-52 “Турли табиатли органик ва ноорганик моддаларнинг таъсирлашиш қонуниятлари ва реакция қобиляти ҳамда берилган комплекс хоссали янги бирикмалар олиш” (2017-2020 йй.) ва

№ФЗ-2017101413-“Конденсирланган, гидроксил гуруҳ тутган бирикмаларни ацетилен билан реакцияларини тадқиқи, олинган моддаларнинг хоссалари ва қўлланилиши” (2018-2019 йй.) мавзусидаги фундаментал лойиҳалари доирасида амалга оширилган.

Тадқиқотнинг мақсади ментол, тимол, хамазуленлар асосида винил эфирлар олиш, уларнинг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш ва қўлланиш соҳаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

ментол, тимол ва 3-гидроксиметил-хамазуленни КОН-ДМСО супер-асосли муҳитида гомоген шароитда юқори босимда ацетилен билан виниллаш реакциясини амалга ошириш;

танланган терпеноидларнинг винил эфирлари синтезига ҳарорат, босим, реакция давомийлиги таъсирини аниқлаш орқали жараён бориш шароитини оптималлаштириш;

синтез қилинган бирикмаларнинг тузилишини замонавий физик-кимёвий тадқиқот усуллари ёрдамида асослаш ҳамда квант-кимёвий ҳисоблашларини амалга ошириш, таҳлил қилиш ва ацетилен асосида виниллаш реакцияси механизмларини назарий асослаш;

терпеноидларни винил эфирлари синтези жараёнини математик моделлаштириш ва технологиясини ишлаб чиқиш;

синтез қилинган бирикмаларни кишлок хўжалигида пестицидлик хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқот объекти сифатида ацетилен газы, формальдегид, хамазулен, ментол, тимол ва уларнинг винил эфирлари танланган.

Тадқиқотнинг предмети эса терпеноидларни виниллаш реакцияси, жараёнда юқори асосли системаларни қўллаш ва уларнинг ролини аниқлаш, моддаларнинг квант-кимёвий ҳисоблашлари ва кимёвий жараёнларни математик моделлаштириш ҳамда винил эфирларини биологик фаоллигини аниқлаш ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Илмий тадқиқот ишларини олиб боришда гомоген-катализ, юқори босимда виниллаш реакцияси, ИҚ-, ^1H ва ^{13}C -ЯМР спектроскопия, хромато-масс спектрометрия усуллари, квант-кимёвий ҳисоблашлар ҳамда жараёни математик моделлаштириш усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор ментол, тимол ва 3-гидроксиметил-хамазуленни гомоген шароитда ацетилен билан виниллаш реакцияси КОН-ДМСО юқори асосли системаси иштирокида амалга оширилган;

ментол, тимол ва 3-гидроксиметил-хамазуленни КОН-ДМСО юқори асосли системаси билан сольватланиши ҳамда ацетилен иштирокида виниллаш реакцияси механизми квант-кимёвий усуллар ёрдамида назарий исботланган;

виниллаш реакциясининг йўналиши термодинамик жиҳатдан баҳоланган ва реакция оралиқ боскичларидаги энергия ўзгаришлари қўлланилган

моддаларнинг тузилишига ҳамда молекуляр массасига боғлиқ бўлиши аниқланган;

синтез қилинган винил эфирларнинг қишлоқ хўжалигида ғалла зараркунандаси – зарарли хасва (*Eurygaster integriceps Put.*) ҳашоратига қарши инсектицидлик хоссалари аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

ментол, тимол ва 3-гидроксиметил-хамазулен винил эфирларини синтез қилиш усули яратилган;

танланган терпеноидларни виниллаш реакциясига турли омилларнинг таъсири аниқланган ҳамда ментол, тимол ва 3-гидроксиметил-хамазулен винил эфирлари синтез қилинган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги илмий тадқиқот ишларида ИҚ-, ¹H- ва ¹³C-ЯМР-спектроскопия, хромато-масс спектрометрия, квант кимёвий ҳисоблашлар ва математик моделлаштириш усулларидадан фойдаланилгани билан асосланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти айрим терпеноидларни ацетилен билан виниллаш реакциясининг тизимли тадқиқ қилиниши, ментол, тимол ва хамазуленни юқори асосли система иштирокида ацетилен билан реакцияси натижасида уларнинг винил эфирлари синтез қилиниши ва жараён боришида оралиқ бирикмалар ролини маҳсулотларнинг энергиялари тимол-ментол-хамазулен қаторида ошиб бориши билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти танланган терпеноидларнинг винил эфирларини юқори асосли муҳитда гомоген-каталитик виниллаш орқали синтез қилиш усули ишлаб чиқилгани, алоҳида жараёнлар боришининг мақбул шароитлари топилганлиги, синтез қилинган бирикмаларнинг қишлоқ хўжалигида ғалла зараркунандаси зарарли хасва (*Eurygaster integriceps Put.*) ҳашоратига қарши инсектицид сифатида тавсия этилганидан иборат.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Айрим терпеноидларнинг винил эфирларини синтез қилиш бўйича олинган натижалар асосида:

Дон ва дуккакли экинлар илмий тадқиқот институти Наманган илмий-тажриба станцияси ер майдонларида кузги бугдой ўсимлиги зараркунандаси – зарарли хасва (*Eurygaster integriceps Put.*) ҳашоратига қарши инсектицид сифатида қўлланилган (Ўзбекистон Республикаси Ўсимликлар карантини ва химояси агентлиги Наманган вилояти бошқармасининг 2021 йил 20 октябрдаги 01/14-789-сон маълумотномаси, Ўзбекистон Республикаси Қишлоқ хўжалиги вазирлиги Наманган вилояти Қишлоқ хўжалиги бошқармасининг 2021 йил 28 сентябрдаги 02/1083-сон маълумотномаси). Натижада ғалла экини майдонида зарарли хасва ҳашоротининг 100 фоиз нобуд бўлишига имкон берган;

супер-асосли муҳитда ацетилен иштирокида терпеноидларнинг винил эфирларини синтез қилиш усули Сургут давлат университетининг (Россия) “Инновационные технологии извлечения, идентификации полифенолов

дикоросов ХМАО-Югры и исследование их геропротекторных свойств при возраст-ассоциированных заболеваниях на Севере” мавзусидаги амалий лойихасида янги турдаги полифенолларни модификациялашда фойдаланилган (Сургут давлат университетининг 2020 йил 10 ноябрдаги 04-22-183-сон маълумотномаси). Натижада полифенолларнинг бир қанча янги ҳосилаларини синтез қилиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 7 та, жумладан 3 та халқаро ва 4 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 16 та илмий иш чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 2 та мақола республика, 6 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

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

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ ҚИСМИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурийлиги келтирилган, мақсад ва вазифалар, шунингдек, муаммонинг ўрганилганлик даражаси, тадқиқотнинг усуллари, объекти ва предмети ифодаланган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияларни ривожлантириш йўналишига мувофиқлиги келтирилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, натижаларнинг назарий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий этиш рўйхати келтирилган, чоп этилган ишлар ва диссертациянинг ҳажми, тузилиши бўйича маълумотлар берилган².

Диссертациянинг **“Терпеноидларнинг ҳосил бўлиши ва табиатда тарқалиши. Винил бирикмалари синтези”** деб номланган биринчи бобида конденсирланган (азуленлар) ва гидроксил гуруҳ тутган (ментан қатори) бирикмаларнинг табиий синтези, ментол ва тимол изопреноидларининг табиатда тарқалиши, изопреноидлар сақловчи айрим ўсимликларнинг кимёвий таҳлили ифодаланган. Шунингдек, азулен ва ментан қатори бирикмаларининг биологик хоссалари ва уларнинг қўлланилиши, ацетилен асосида винил бирикмалари синтезига оид илмий маълумотлар шарҳланган. Тўпланган маълумотлар қиёсий таҳлил қилиниб, диссертация ишининг мақсад ва вазифалари аниқланган.

Маълумотлар таҳлилидан келиб чиқиб, терпеноидлардан ментол, тимол ва азулен ҳосилалари турли соҳаларда, айниқса, биологик фаол моддалар

² Муаллиф ушбу диссертация ишини бажаришидаги амалий ёрдамлари учун кимё фанлари доктори, профессор Д.Х.Мирхамитовага ўз миннатдорчилигини билдиради.

сифатида кўплаб ишлатилиши маълум бўлди. Аммо мамлакатимизда бу туркум моддалар ишлаб чиқарилмайди, балки импорт қилиб келтирилади. Бу бирикмаларнинг винил эфирлари эса умуман ишлаб чиқарилмайди. Шунинг учун мазкур терпеноидларнинг винил эфирлари синтези жараёнларини амалга ошириш, оптимал шароитларини топиш ва хоссаларини аниқлаш долзарб вазифа эканлиги таъкидланган.

Диссертация ишининг **“Бошланғич моддалар, уларни ажратиш ва синтез қилинган моддалар таҳлили”** деб номланган иккинчи бобида тадқиқотда қўлланилган дастлабки моддалар ва эритувчилар, ўсимлик хомашёсидан эфир мойларини, эфир мойларидан эса хамазулен, ментол, тимол моддаларини ажратиш усуллари; хамазулендан 3-гидроксиметил-хамазулен синтез қилиш методикаси, ментол, тимол ва 3-метилоксихамазулен винил эфирларини синтез қилиш методикалари ва синтез қилинган моддаларни таҳлил қилиш усуллари батафсил ёритилган.

Хамазуленни ажратиб олишда ўсимлик хомашёсининг сувли экстрактдан дастлаб эфир мойлари гидродистилляция усулида ажратиб олинади. Сўнгра олинган эфир мойидан колонкали хроматография усулида нейтрал алюминий оксидидан фойдаланиб, хамазулен олинади.

2.4-бандда хамазулендан 3-гидроксиметил-хамазулен синтез қилиш, уни ажратиб олиш усуллари баён этилган.

Бобнинг сўнггида дастлабки моддалар асосида винил эфирларини синтез қилишнинг методикаси, жараённинг шароитлари ва ишнинг бажарилиши батафсил баён этилган бўлиб, сўнггида олинган маҳсулотларни тозалаш ва идентификация қилиш усуллари ҳақида маълумотлар берилган.

Ишнинг 3-боби **“Қўлланилган бирикмаларнинг квант-кимёвий хоссалари”** деб номланади ва унда қўлланилган моддалар молекулаларида заряд ва электрон зичликнинг тақсимланиши; ментол ва тимол молекулаларининг электронга мойиллиги ва ионланиш потенциали қийматларини ҳисоблаш натижалари ҳамда таҳлили; қўлланилган моддаларнинг супер-асосли муҳитдаги ўзгаришлари ҳамда уларнинг энергетик тавсифлари супер-асосли муҳитда содир бўладиган реакция механизмларини квант-кимёвий усулда тадқиқ этишга доир маълумотлар берилган.

Жумладан, диметилсульфоксид эритмасидаги терпеноидлар – ментол, тимол ва 3-гидроксиметил-хамазуленларнинг калий гидроксиди билан таъсирлашиб,

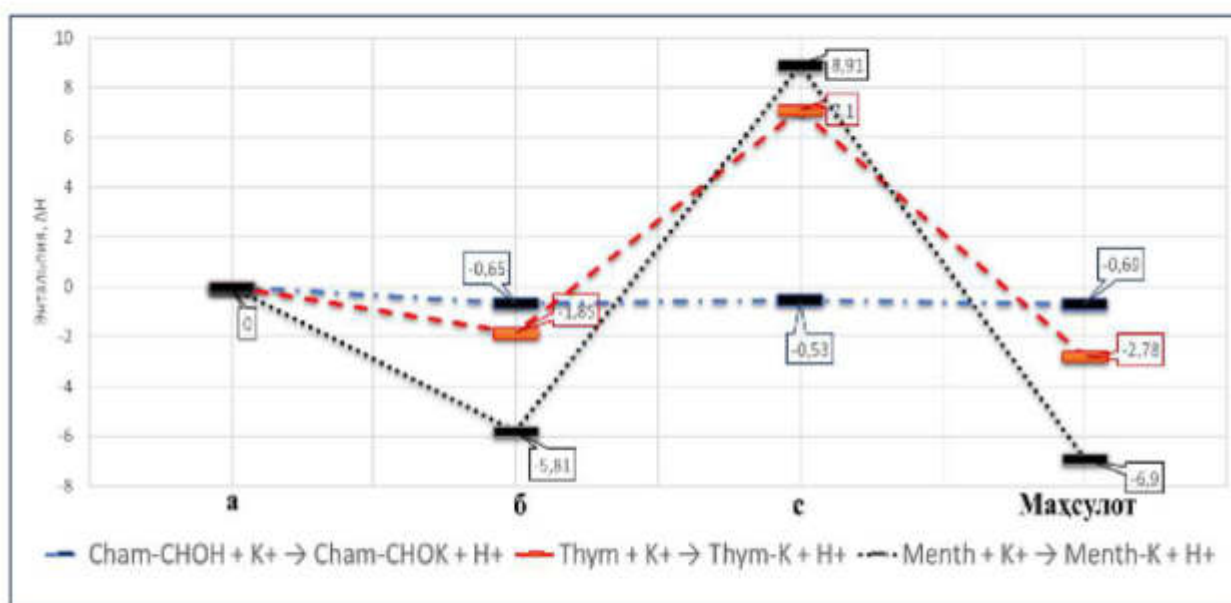


бунда R – метил-, тимил- ва 3-оксиметил-хамазулен.

каби оралик комплекслар ҳосил қилиши термодинамик қонуниятлар ва квант-кимёвий усуллар воситаси асосланган. Бирикмаларнинг калий гидроксиди билан реакциялари энергетик қийматлари қуйидаги 1-жадвал ва 1-расмда келтирилган:

Реакция йўналишининг нисбий энергиялари (ΔH , ккал/моль), РМЗ

R	Оралик комплекслар				R-OK + H ₂ O
	R-OH + KOH (a)	R-OH...KOH (b)	b→c TS	R-OK...H ₂ O (c)	
тимил-	-19,61	-25,41	-10,69	-26,51	-19,83
ментил-	-55,67	-57,52	-48,57	-58,45	-56,61
3-метилен- хамазулен	33,02	32,37	32,49	32,33	32,54



1-расм. Реакция йўналишининг нисбий энергиялари (ΔH , ккал/моль).
 бунда *a* – R-OH + KOH, *b* – R-OH...KOH, *c* – R-OK...H₂O ва
 маҳсулотнинг нисбий энергиялари, ккал/моль.

Мазкур 1-расм ва 1-жадвалда акс этган энергия қийматларининг ўзгаришига қараб, шундай умумий хулоса қилиш мумкин: танланган терпеноидлар калий гидроксиди билан таъсирлашганда келиб чиқадиган энергия ўзгаришининг дастлабки қиймати кейинги босқичлардаги энергия ўзгариши қиймати билан боғлиқ. Яъни ментол, тимол ва 3-гидрокси-метил-хамазулен бирикмаларида дастлабки босқичдаги энергия ўзгаришлари қиймати тегишлича -5,81, -1,85 ва -0,65 ккал/молга тенг. Кўришиб турибдики, кейинги босқичларда ҳам бу қийматларнинг нисбати юқоридаги кетма-кетликда такрорланади: б→с босқичида 8,91, 7,1 ва 0,53 ккал/моль бўлса, с→маҳсулот босқичида -6,9, -2,78 ва -0,69 ккал/молга тенг. Биз бу кетма-кетликда энг кескин ўзгаришларни калий ментолятнинг ҳосил бўлишида, энг кам ўзгаришни эса 3-гидрокси-метил-хамазулендан унинг калийли тузи

олиниши жараёнида кузатамиз. Калий тимолят ҳосил бўлиши эса энергетик жихатдан оралиқ ҳолатни эгаллайди.

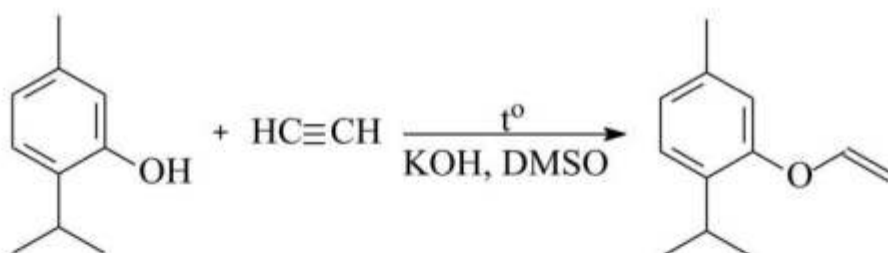
Диссертациянинг “Тимол, ментол, 3-гидроксиметил-хамазуленларни винил эфирлари синтези ва физик-кимёвий хоссалари” деб номланган тўртинчи бобида тимол, ментол ва 3-гидроксиметил-хамазуленнинг супер-асосли муҳитда ацетилен билан реакциялари; реакция унумига турли омилларнинг таъсирини ўрганишга оид илмий натижалар ҳамда синтез қилинган винил эфирларнинг спектрофотометрик таҳлил натижалари ва физик-кимёвий кўрсаткичлари келтирилган.

Ушбу бобнинг 1-бандида Терпеноидлардан ментол, тимол ва 3-гидроксиметил-хамазуленларнинг гомоген-каталитик усулда юқори асосли система (MeOH-DMCO) иштирокида ацетилен билан виниллаш реакцияси ва унинг механизми ёритиб берилган. Бунда тегишли терпеноиднинг винил эфири қуйидаги схема бўйича ҳосил бўлади:



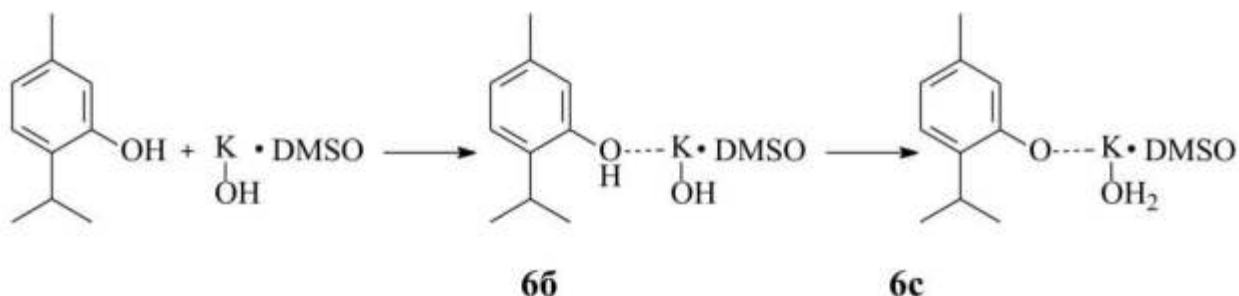
бунда R – ментил, тимил ва 3-метиленден-хамазулен радикаллари.

Тимолнинг суперасосли муҳитда ацетилен билан реакцияси қуйидаги схемага мувофиқ боради:



Ушбу таъсирлашув жараёнлари тимолят-ионнинг шаклланиши, беқарор оралиқ комплексларнинг вужудга келиши ва маҳсулотнинг ҳосил бўлиши каби бир нечта босқичда амалга ошади.

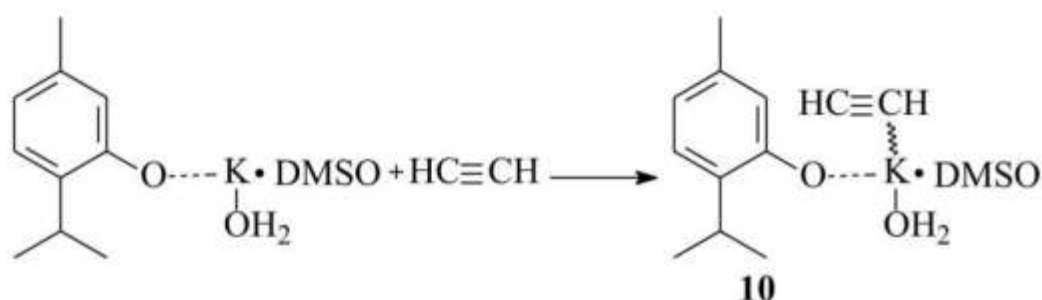
Тимолят-ионнинг шаклланиши.



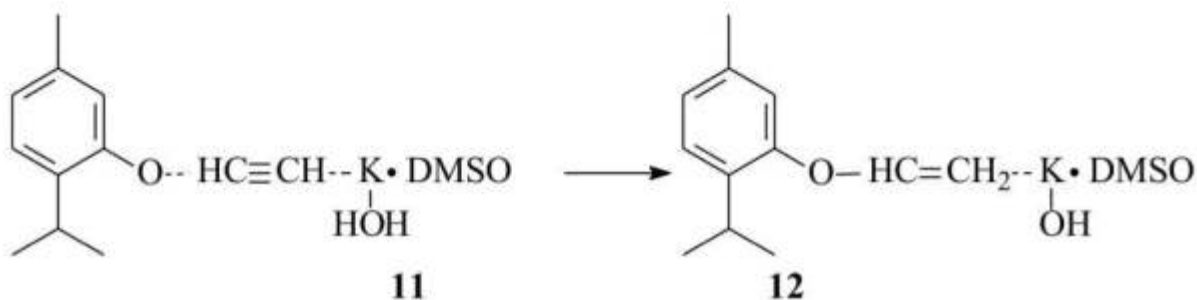
Бунда дастлаб тимол молекуласининг супер-асосли система билан координацияланишидан кучсиз боғланган оралиқ комплекс (**6b**) шаклланади. Кейинчалик оралиқ комплекс **6b** дан энтальпияси $\Delta H=8,95$ ккал/молга каттароқ бўлган комплекс – **6c** ҳосил бўлади. Аммо ҳосил бўлган бу комплекс

энергетик жихатдан бекарор бўлгани сабабли ўз шаклини ўзгартириб, $\text{Thym-K} + \text{H}_2\text{O}$ га айланади.

Оралик комплекслар. Калий тимолят комплексига ацетиленнинг бирикишидан виниллашнинг оралик комплекси **10** вужудга келади:



$\text{KOH} \cdot \text{DMSO}$ супер-асосли муҳити билан ацетиленнинг тўғридан-тўғри таъсирлашиши натижасида молекула қисман кутбланиб, комплекс **11** ҳосил бўлади. Ўз навбатида, бу комплекс тузилиш ва энергетик жихатдан қулайроқ бўлган ҳолатга ўзгариб, оралик комплекс **12** га айланади.



Оралик комплекс **11** нинг нисбий энтальпия қиймати (280,38 ккал/мол) комплекс **12** га (183,89 ккал/моль) нисбатан анча юқори бўлгани сабабли системанинг барқарорлиги бундай юқори энергияда анча кам ва шунинг учун система комплекс **11** га нисбатан барқарорроқ бўлган комплекс **12** ҳолатига ўтади.

Хулоса қилиб айтганда, тимолни супер-асосли муҳитда ацетилен асосида виниллаш жараёнида дастлаб эритувчи ва катализатор сифатида калий-димсил оралик комплекси шаклланади ва унга тимол молекуласининг бирикишидан комплекс **6с** оралик комплекси шаклланади. Реакцион аралашмага ацетиленнинг киритилиши натижасида комплекс **6с**га ацетилен бирикишидан комплекс **10** пайдо бўлади ва кейинги босқичларда реакция маҳсулоти – тимолнинг винил эфири ҳосил бўлади.

Ментол ва 3-гидрокси метил-хамазуленларнинг ацетилен билан виниллаш реакциялари механизмлари ҳам юқоридаги кетма-кетликларда амалга ошади.

Ушбу ишда тимол, ментол ва 3-гидрокси метил-хамазуленларни $\text{KOH} \cdot \text{DMSO}$ муҳитида ацетилен иштирокида виниллашга турли омилларнинг таъсири ҳам тадқиқ этилиб, жараённинг мақбул шароитлари аниқланди.

Жумладан, тимолнинг ацетилен билан тимол массасига нисбатан 50 моль % КОН иштирокида виниллаш реакциясига ҳарорат ва вақтнинг таъсири текширилди. Олинган натижалар 2-жадвалда келтирилган.

2-жадвал.

Тимолнинг ацетилен билан реакциясига ҳарорат ва реакция давомийлигининг таъсири

Эритувчи	Катализатор (КОН) миқдори, моль%	Ҳарорат, °С	Реакция давомийлиги, соат	Винил эфири унуми, %
ДМСО	50	100	3	47,3
	50	100	6	48,1
	50	110	3	50,5
	50	110	6	52,8
	50	120	3	64,1
	50	120	6	67,0
	50	120	8	67,3
	50	130	3	79,5
	50	130	6	76,8
	50	130	8	51,5
	50	140	3	58,4
	50	140	6	51,7

Кейин эса маҳсулот унумига катализатор (КОН) миқдорининг таъсири ментол иштирокида ўрганилди (3-жадвал).

3-жадвал.

Ментол унумига КОН катализатори миқдорининг таъсири

Эритувчи	Ҳарорат, °С	Реакция давомийлиги, соат	Катализатор миқдори, моль% (ментол массасига нисбатан)	Винил эфири унуми, %
ДМСО	130	3	15	50,5
	130	3	25	72,4
	130	3	50	79,0
	130	3	75	78,1
	130	3	100	76,2

3-Жадвалдан кўринадики, катализатор миқдорининг анча орттирилиши ментол винил эфири унумига таъсир этади ва унинг оптимал миқдори ментол массасига нисбатан 50 моль % ҳисобланади. Бунда маҳсулот унуми ментол бўйича 79,0 %ни ташкил этади.

Тадқиқот жараёнида ДМСО эритмасида NaOH ва КОН катализаторларининг винил эфирлари унумига таъсири ўрганилди. Катализатор миқдорига

кўра аниқланган оралик қийматлардан КОН катализаторининг фаоллиги энг кўп бўлиши маълум бўлди (4-жадвал).

4-жадвал.

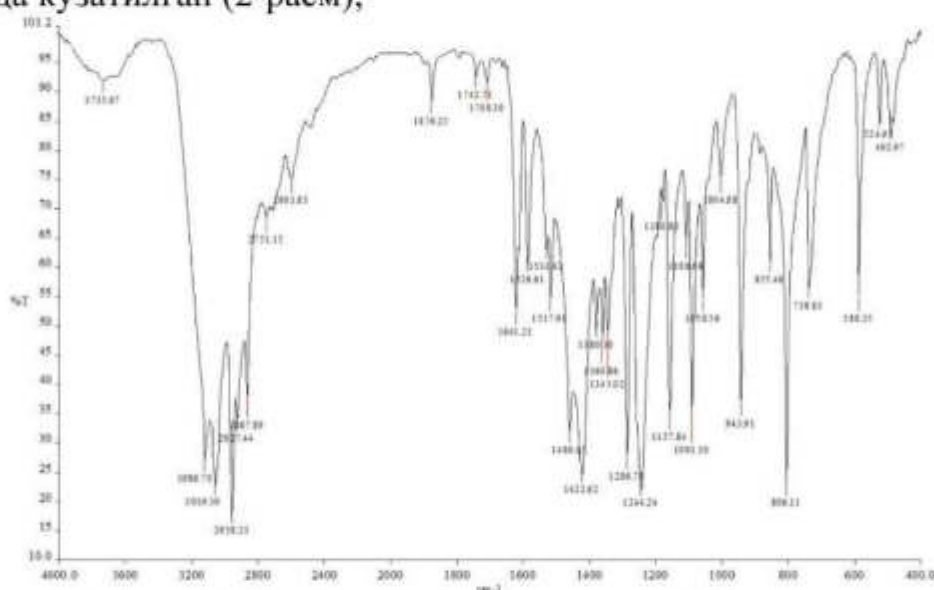
**Винил эфирлар унумининг катализатор миқдори ва табиатига
боғлиқлиги**
(ҳарорат 130⁰С, эритувчи – ДМСО, реакция давомийлиги – 3 соат)

Эритувчи	Катализатор	Катализатор миқдори, % (терпеноид массасига нисбатан)	Винил эфирлари унуми, %		
			ментол	Тимол	3-гидрокси-метил-хамазулен
ДМСО	NaOH	25	60,1	59,0	56,7
		50	75,7	74,4	71,9
		100	72,5	71,0	68,3
	KOH	15	50,5	49,3	45,0
		25	72,4	71,0	67,7
		50	79,0	79,5	75,8
		75	78,1	77,6	74,3
		100	76,2	76,6	73,0

Ундан ташқари ишда синтез қилинган бирикмаларнинг тузилишини спектрал аниқлаш натижалари ҳам таҳлил қилинган.

Синтез қилинган винил эфирларининг ИҚ-спектрлари, см⁻¹:

тимол винил эфири молекуласидаги С-О-С эфир боғининг валент тебранишлари 1244,24 см⁻¹, деформацион тебранишлари эса 1058,56 см⁻¹ соҳада, четки винил гуруҳи -СН=СН₂ боғининг валент тебранишлари 1643,21 см⁻¹ соҳада кузатишган (2-расм);



2-расм. Тимол винил эфирининг ИҚ-спектри.

ментол винил эфири молекуласидаги С-О-С эфир боғининг валент тебранишлари $1045,89\text{ см}^{-1}$ ва $1026,68\text{ см}^{-1}$ соҳаларда, четки винил гуруҳи $-\text{CH}=\text{CH}_2$ боғининг валент тебранишлари $1643,27\text{ см}^{-1}$ ва $1645,69\text{ см}^{-1}$ соҳада;

3-винилоксиметил-хамазулен молекуласидаги С-О-С эфир боғининг валент тебранишлари $1270,02\text{ см}^{-1}$ соҳада, четки винил гуруҳи $-\text{CH}=\text{CH}_2$ боғининг валент тебранишлари $1643,61\text{ см}^{-1}$ соҳада кузатилган.

Янги олинган винил эфирларининг 1H ЯМР-спектрлари δ , м.у.:

тимол винил эфирида винил гуруҳи ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) таркибидаги битта протоннинг ($-\text{CH}=\text{)$ кватрет сигнали $6,64$ м.у. соҳада, иккита протоннинг ($=\text{CH}_2$) дублет-дублет сигналлари эса $4,37$ ва $4,71$ м.у. соҳаларда кузатилди. Ароматик халқада жойлашган б-ҳолатдаги водород атомининг сигнали $6,68$ м.у. соҳада, 3-ҳолатдаги водород атоми $7,09$ м.у. соҳада, 4-ҳолатдаги водород атоми эса $6,82$ м.у. соҳаларда;

ментол винил эфирида винил гуруҳи ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) таркибидаги битта протоннинг ($-\text{CH}=\text{)$ кватрет сигнали $6,42$ м.у. соҳада, иккита протоннинг ($=\text{CH}_2$) дублет-дублет сигналлари эса $4,00$ ва $4,16$ м.у. соҳаларда;

3-винилоксиметил-хамазуленда винил гуруҳи ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) таркибидаги битта протоннинг ($-\text{CH}=\text{)$ кватрет сигнали $6,451$ м.у. соҳада, иккита протоннинг ($=\text{CH}_2$) дублет-дублет сигналлари эса $4,00$ ва $4,16$ м.у. соҳаларда топилган.

Ушбу винил эфирларнинг ^{13}C ЯМР спектрида: δ , м.у.:

тимол винил эфиридаги винил гуруҳи углеродларининг сигналлари молекуланинг ($=\text{CH}_2$) қисми учун $96,34$ м.у. ва ($=\text{CH}-\text{O}$) қисми учун эса $148,2$ м.у. соҳаларда;

ментол винил эфири винил гуруҳи углеродларининг сигналлари молекуланинг ($=\text{CH}_2$) қисми учун $94,6$ м.у. ва ($=\text{CH}-\text{O}$) қисми учун $148,2$ м.у. соҳаларда;

3-винилоксиметил-хамазулендаги винил гуруҳи углеродларининг сигналлари молекуланинг ($=\text{CH}_2$) қисми учун $94,6$ м.у. ва ($=\text{CH}-\text{O}$) қисми учун $148,2$ м.у. соҳаларда аниқланди.

5-жадвал

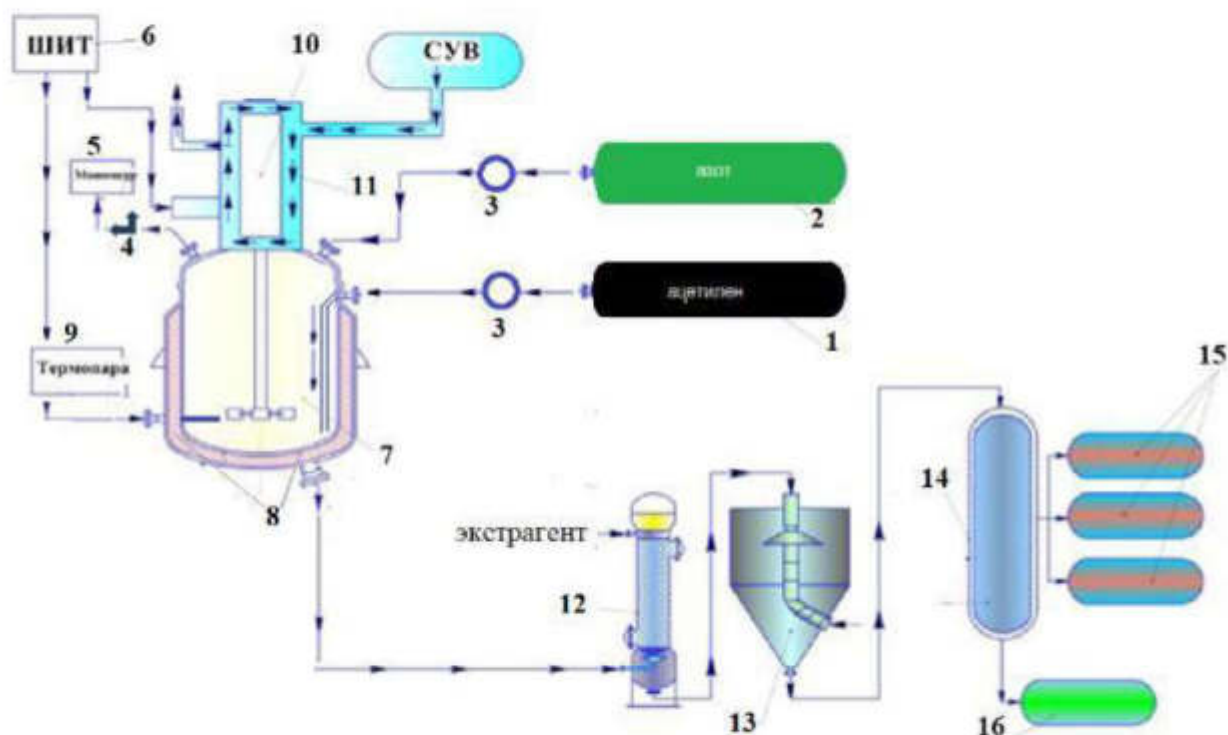
Синтез қилинган моддаларнинг физик-кимёвий кўрсаткичлари

№	Модда номи	Қайнаш харорати, $^{\circ}\text{C}$, 1 атм	Зичлиги, г/см ³	Молекуляр рефракцияси, см ³	Нур синдириш кўрсаткичи, n_D^{20}
1	ментол винил эфири	180	0,85	56,97	1,449
2	тимол винил эфири	205	0,87	56,29	1,500
3	3-гидрокси метил-хамазулен	-	1,057	69,74	1,604
4	3-винилокси-метил-хамазулен	160	1,032	78,94	1,572

Синтез қилинган янги моддалар – ментол ва тимол винил эфирлари, 3-гидроксиметил-хамазулен ҳамда 3-винилоксиметил-хамазуленларнинг физик-кимёвий константалари аниқланди (5-жадвал).

Диссертациянинг “Айрим терпеноидларнинг винил эфирларини ишлаб чиқариш технологиялари ва қўлланилиши” деб номланган бешинчи бобида тимол винил эфири синтезини математик моделлаштириш, уни гомоген-каталитик усулда ишлаб чиқариш технологияси ҳамда тимол, ментол ва 3-гидроксиметил-хамазулен винил эфирларининг қишлоқ хўжалигида қўлланилиши баён этилган.

5.2-бандда тимол, ментол ва 3-гидроксиметил-хамазулен винил эфирларини гомоген-каталитик усулда ишлаб чиқариш технологияси ва технологик параметрлари ишлаб чиқилган. Унинг технологик схемаси қуйидаги кўринишга эга:



3-Расм. Гомоген-каталитик усулда босим остида айрим терпеноидларнинг винил эфирларини олишнинг технологик схемаси.

1 – ацетиленли ва 2 – азотли газ баллонлари; 3 – манометрлар; 4 – газ жўмраги; 5 – манометр; 6 – автоматик бошқарув панели; 7 – реактор; 8 – иситгич; 9 – термопара, 1 – аралаштиргич мотори; 11 – сувли совутиш мосламаси, 12 – экстрактор; 13 – қуритиш ускуналари; 14 – ректификация колоннаси; 15 – йиғгич идишлар, 16 – органик чиқиндилар.

Бунда азот ва ацетилен (1, 2) махсус баллонлардан олинади (3-расм). Уларнинг босими манометрлар (3) ёрдамида назорат қилинади ва реакторга (7) уланади. Реакторга субстрат (терпеноид), калий гидроксид ва ДМСО со-

линади ҳамда аралашма 80 °Сгача қиздирилиб (8) суспензия ҳолатига келтирилади. Ҳосил бўлган суюқ ҳолатдаги реакцион аралашма аралаштиргич (10) ёрдамида аралаштириб турилган ҳолатда ҳарорат 130 °Сга кўтарилади ва реакторга аввал 4 атм босимгача ацетилен, кейин эса 14 атм босимгача азот гази киритилиб, 3 соат давомида реакция олиб борилади. Аралаштиргич сув (11) ёрдамида совутиб турилади. Реактор ичидаги босим манометр (5), ҳарорат эса термopара (9) ёрдамида автоматик бошқарув панели (6) орқали назорат қилинади. 3 соатдан сўнг жараён тўхтатилиб, реактор совутилади ва ҳосил бўлган маҳсулот экстракция қурилмасига (12) жўнатилади, экстрактордан олинган маҳсулот қуритилади (13) ва ректификация колоннасига (14) юборилади. Колоннада маҳсулот қиздирилиб винил эфирлари ва қўшимча маҳсулотлар фракцияларга (15-16) ажратилади. Ушбу жараёнда электр энергияси ва қиздириш қурилмалари автоматик тарзда автоматик бошқарув шити (6) орқали бошқарилади.

Тимол, ментол ва 3-гидроксиметил-хамазулен винил эфирларининг қишлоқ хўжалигида қўлланилиши. Диссертация иши доирасида 3 та янги моддалар – тимол, ментол, 3-гидроксиметил-хамазуленларнинг винил эфирлари синтез қилинган бўлиб, бу препаратлар Дон ва дуккакли экинлар илмий тадқиқот институтига қарашли Наманган илмий-тажриба станцияси тажриба майдонларида “Асп” навли кузги буғдойда 2019-2021 йилларда 3 йил мобайнида синовдан ўтказилган. Синов ишлари ғалла зараркунандаси – зарарли хасва (*Eurygaster integriceps* Put.) ҳашоратига қарши курашиш учун амалга оширилган бўлиб, буғдой экинининг найчалаш ва бошоқ тортиш ривожланиш фазасида, зарарли хасва (*Eurygaster integriceps* Put.)нинг тухум кўйиш ва личинкаларнинг ривожланиш даврида бажарилган.

6-жадвал.

Турли концентрацияли препаратларнинг зарарли хасва ҳашоратига қарши самарадорлиги

№	Кимёвий модданинг номи	Эритма концентрацияси	Ҳашоратнинг тарқалиши, дона/м ²	Самарадорлик, дона/м ²	
				10 кун	20 кун
1	Тимол винил эфири (ТВЭ)	0,001	2-3	1,5-2	0-0,5
		0,005	2-3	1-2	0
		0,01	2-3	1-2	0
2	Ментол винил эфири (МВЭ)	0,001	2-3	2-3	1,5-2
		0,005	2-3	2	1
		0,01	2-3	1,5-2	0,5-1
3	3-Винилоксиметил-хамазулен (ВОМХА)	0,001	2-3	2-2,5	1
		0,005	2-3	2	0,5-1
		0,01	2-3	1,5	0,5-1
4	Назорат (Dalate препарати)	0,005	2-3	1-1,5	0

Синовнинг биринчи йилида, 2019 йилнинг апрель-май ойларида препаратларнинг таъсир кучини аниқлаш учун дастлабки тажрибалар ўтказилган. Бунда тимол винил эфири (ТВЭ), ментол винил эфири (МВЭ) ва 3-винилоксиметил-хамазулен (ВХА) моддаларининг турли концентрацияли эритмалари тайёрланиб, ҳар бири 0,15 гектардан “Асп” навли кузги буғдой экилган майдонга сепилган. Таққослаш ва назорат учун “Dalate” препарати олинган (6-жадвал).

6-Жадвалдан маълум бўладики, кам концентрацияларда (0,001 %) самарадорлиги паст бўлган. Ишчи эритма концентрацияси 0,005 % ва 0,01 % бўлганда эса самарадорлик ижобий бўлган ва ўхшаш натижалар олинган. Бундан хулоса қилиш мумкинки, препаратларнинг зарарли хасвага қарши курашишда фойдаланиладиган мақбул концентрацияси 0,005 % ни ташкил этади.

Синовнинг иккинчи ва учинчи йилларида ҳам “Асп” навли кузги буғдой экилган кичик тажриба майдонларида юқорида санаб ўтилган моддалар эмульсия ҳолидаги 0,005 % ли ишчи эритмалари қўлланилган. Натижада ғалла экинни майдонида зарарли хасва ҳашоратининг 100 фоизгача нобуд бўлишига эришилган (7-жадвал).

7-жадвал.

Препаратларнинг зарарли хасвага қарши самарадорлиги

№	Кимёвий модданинг номи	Ҳашоратнинг тарқалиши, дона/м ²	Самарадорлик, дона/м ²	
			10 кун	20 кун
1	Тимол винил эфири (ТВЭ)	2-3	1-2	0
2	Ментол винил эфири (МВЭ)	2-3	2	1
3	3-Винилоксиметил-хамазулен (ВХА)	2-3	2	0,5-1
4	Назорат (Dalate препарати)	2-3	1-1,5	0

Синов учун тақдим этилган янги препаратларни қўллаш ғалла экинлари зараркунандаси – зарарли хасва (*Eurygaster integriceps* Put.)га қарши курашишда ижобий самара берганини кўрсатди. Энг юқори самарадорлик ТВЭ – тимол винил эфирида аниқланган.

ХУЛОСА

Ушбу диссертация ишида қуйидаги натижалар олиниб, хулосалар қилинди:

1. Шувоқ ва бўймодарон ўсимлигидан хамазулен моддаси, ялпиз ва кийикўт ўсимликларидан эса ментол ва тимол терпеноидлари ажратиб олинди.

2. 3-гидроксиметил-хамазулен, ментол, тимол моддаларини юқори асосли системалар иштирокида ацетилен билан гомоген-каталитик виниллаш реакцияси тадқиқ қилинди ва мос равишдаги винил эфирлари ҳосил бўлиши исботланди.

3. Азулен, ментол, тимол моддаларининг квант-кимёвий хусусиятлари ChemOffice ва HyperChem компьютер дастурлари ёрдамида ўрганилди ва олинган натижалар реакцияларнинг механизмини таҳлил қилишда фойдаланилди.

4. Ацетилен иштирокида виниллаш реакцияларининг бориш механизмлари таклиф этилди. Жумладан, супер-асосли муҳитда реакцияларнинг боришида КОН-ДМСО системасининг роли кўрсатилди.

5. Виниллаш реакциясининг йўналиши термодинамик жиҳатдан баҳоланди, реакция оралиқ босқичларидаги энергия ўзгаришлари қўлланилган моддаларнинг тузилишига ва молекуляр массасига боғлиқ бўлишлиги, хусусан, ацетиленни нуклеофил бирикиши субстрат тузилишига боғлиқ равишда оралиқ маҳсулотларнинг сирт потенциал энергиялари тимол-ментол-3-гидроксиметил-хамазулен каторида ошиб бориши билан изоҳланади.

6. Ментол, тимол винил эфирлари ва 3-винилокси-метил-хамазуленларнинг гомоген-каталитик синтези технологияси таклиф этилди. Ушбу моддалар ғалла экинлари зараркунандаси – зарарли хасва (*Eurygaster integriceps* Put.) ҳашоратига қарши курашишда инсектицид сифатида тавсия этилади.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
НАУЧНОЙ СТЕПЕНИ НА ОСНОВЕ НАУЧНОГО СОВЕТА
DSc.03/30.12.2019.К.01.03 ПРИ НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
УЗБЕКИСТАНА**

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

СОЛИЕВ МАХАММАДЖОН ИСМАТУЛЛАЕВИЧ

**ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ НЕКОТОРЫХ
ТЕРПЕНОИДОВ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ
СИНТЕЗИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ**

02.00.14 - Технология органических веществ и материалы на их основе

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

Ташкент – 2021

Тема диссертации доктора философии (PhD) по техническим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2019.2.PhD/К222.

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу: www.ik-kimyo.nuu.uz и информационно-образовательном портале «ZiyoNET» по адресу www.ziyo.net.uz.

Научный руководитель: Нурманов Сувонкул Эрханович
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: Махсумов Абдулхамид Гофурович
доктор химических наук, профессор

Бекназаров Хасан Сойибназарович
доктор технических наук, профессор

Ведущая организация: Наманганский государственный университет

Защита диссертации состоится «15» 01 2022 г. в «14⁰⁰» часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019.K.01.03 при Национального университета Узбекистана (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (99871) 227-12-24, факс: (99824) 246-53-21, 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за № 141). Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (99871) 227-12-24, факс: (99824) 246-53-21, 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru). Административное здание Национального университета Узбекистана, 2-й этаж, 4-й каб.

Автореферат диссертации разослан «29» 12 2021 года.
(протокол рассылки № 24 от «28» 12 2021 г.).



Сманова З.А.

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

Гафурова Д.А.

Учёный секретарь разового научного совета по
присуждению учёных степеней, д.х.н.

Абдушукуров А.К.

Председатель научного семинара
при разовом научном совете по присуждению
учёных степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. Сегодня во всем мире растет спрос на продукты тонкого органического синтеза. Это в основном биологически активные соединения, которые широко используются в медицине: химиотерапевтические и фармакологические средства, витамины, гормоны, пищевые добавки, в сельском хозяйстве: инсектициды, фунгициды, гербициды, дефолианты, биостимуляторы для растений и животных. Причем особенность их практического использования состоит в том, что хоть они используются в относительно небольших количествах, но определяют качество продукции многих отраслей. Одно из требований к ним - они не должны наносить вред человеку и его жилой среде. Их отделение от растительного сырья, а также получение и модификация экологически безопасных биологически активных соединений на основе производных природных соединений имеют большое научное и практическое значение.

В мире ведутся исследования по производству биологически активных веществ на базе высшего растительного сырья и разработке препаратов с пестицидными свойствами, их использованию в сельском хозяйстве. Следует отметить, что химические исследования азуленовой системы часто проводились на самом азулене или на гвайазулене (1,4-диметил-7-изопропилазулен), что намного дешевле и достаточно, но менее биологически активно. Синтез производных хамазулена практически не изучен, за исключением высоко эффективного синтеза его сульфидов. Некоторые исследования показали, что сульфидные производные хамазулена имеют наименьшее значение окислительного потенциала по сравнению с чистым хамазуленом. Эти данные указывают на то, что производные гамазулена обладают эффективными биоантиоксидантными свойствами и еще раз подтверждают необходимость его химической модификации. А также, простые виниловые эфиры широко используются в области органического синтеза из-за их химической активности и разносторонней реакционной способности.

В последние годы в нашей стране химической отрасли уделяется особое внимание. Реконструируются промышленные предприятия и создаются дополнительные цеха, в которых используются высокоэффективные процессы производства ацетилена с использованием новых технологий. Стратегия действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан ставит задачи «модернизации, технического и технологического перевооружения предприятий химической промышленности». В связи с этим большое значение имеют научные исследования, направленные на разработку методов производства продуктов органического синтеза на основе ацетилена - местного сырья, улучшение структуры, физико-химических, технологических и эксплуатационных свойств получаемых продуктов.

Диссертационная работа соответствует в определенной степени Постановлению Президенту Республики Узбекистан №ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности

Республики Узбекистан», во исполнение задач, поставленных Постановлениями №ПП-4805 от 12 августа 2020 года «О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки по направлениям «химия» и «биология»» и 13 февраля 2021 г. №ПП-4992 «О мерах по дальнейшему реформированию и финансовому оздоровлению предприятий химической промышленности, развитию производства химической продукции с высокой добавленной стоимостью» и другими нормативными актами, относящимися к данной деятельности.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии в республике. Данное исследование проводилось в соответствии с приоритетом развития науки и технологий республики VII «Химическая технология и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Научные работы по терпеноидам ведутся многими учеными за рубежом. В том числе P.G. Pietta, P.G. Macander, M.M. Ferreira, J.G. Diaz, M.K Basu, M.Miski, T.J. Mebry, A.Ulubelen, Y.Takaishi, K.Tamemoto, B.Chen, Y.Takeda G.Honda выделили сложные эфиры терпеноидов из растений и определили их биологическую активность. Химией ацетиленов, в том числе синтезом виниловых эфиров, занимались Ю. Вислиценус, Л. Кляйзен, А. М. Бутлеров, А. П. Элтеков, А. Е. Фаворский и М.Ф. Шостаковский. В настоящее время его развывают А.И. Михалева, Б.А. Трофимов, Y. Shimasaki, K.Ariyoshi, M.Blouin, R.Frenette, L.Yu, N.Tang, Sh.Sheng и другие.

Над изучением химического состава растений, содержащих терпеноиды, в нашей стране сегодня работают Э. Ботиров, А.Ю. Кушмуродов, Ш.В. Абдуллаев, А.И. Саидходжаев, В. Маликов, С. Кучкаров, Ю.К. Кушмуродов, Х.А. Асланов. Посещены научные исследования по синтезу новых веществ на основе ацетиленов, в том числе виниловых эфиров, анализу их физико-химических свойств Т.С. Сирлибоевым, А.Г. Махсумовым, С.Е. Нурмановым, О.Е. Зиядуллаевым и др. В проводимых в стране научных исследованиях научное и практическое значение имеют синтез новых виниловых эфиров на основе ацетиленов, анализ их физико-химических свойств, широкое использование в синтезе местного сырья.

Синтез виниловых производных ментола и тимолола, хамазулена и 3-гидроксиметил-хамазулена, изучение их свойств, технологических параметров имеет теоретическое и практическое значение.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного или научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационная работа осуществлена в рамках фундаментальных проектов Национального университета Узбекистана №ОТ-Ф-7-52-«Законы взаимодействия и реакционной способности органических и неорганических веществ разной природы, а также приобретение новых соединений заданной сложной природы» (2017-2020 г.) и №ФЗ-2017101413 - «Исследование реакций конденсированных гидроксилсодержащих соединений с ацетиленом, свойств и применения полученных веществ» (2018-2019 г.).

Цель исследования – получения виниловых эфиров на основе ментола, тимола, хамазулена, исследование физико-химических свойств синтезированных соединений и определение областей их применения.

Задачи исследования:

реакция винилирования ментола и тимола ацетиленом при высоком давлении в гомогенных условиях в среде на супероснове КОН-ДМСО;

оптимизация условий процесса путем определения влияния температуры, давления, продолжительности реакции на синтез сложных виниловых эфиров выбранных терпеноидов;

оптимизация условий проведения процесса определением влияния температуры, давления, продолжительности реакции на синтез выбранных терпеноидов в виниловых эфирах;

обоснование структуры синтезированных соединений современными физико-химическими методами исследования и теоретическое обоснование механизмов квантово-химических расчетов, анализа и реакции винилирования на основе ацетилена;

разработка математического моделирования и технологии синтеза виниловых эфиров терпеноидов;

определение пестицидных свойств синтезированных соединений.

Объектом исследований являются газообразный ацетилен, формальдегид, хамазулен, ментол, тимол и их виниловые эфиры.

Предметом исследований являются реакции винилирования терпеноидов, применение в процессе высокоосновных систем и их роль, квантово-химические расчеты веществ и математическое моделирование химических процессов, а также определение биологической активности виниловых эфиров..

Методы исследования. В исследованиях использовались гомогенный катализ, реакция винилирования под высоким давлением, ИК-, ¹H- и ¹³C-ЯМР-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, квантово-химические расчеты и математическое моделирование процесса.

Научная новизна исследования:

впервые реакция винилирования с ментолом, тимолом и 3-гидроксиметил-хамазуленом в ацетилене в гомогенных условиях была проведена в присутствии высокоосновной системы КОН-ДМСО;

теоретически доказаны квантово-химическими методами сольватация ментола, тимола и 3-гидроксиметил-хамазулена высокоосновной системой КОН-ДМСО и механизм реакции винилирования в присутствии ацетилена;

направление реакции винилирования было оценено термодинамически, и было обнаружено, что изменения энергии на промежуточных стадиях реакции зависят от структуры и молекулярной массы используемых веществ;

было обнаружено, что некоторые из синтезированных виниловых эфиров обладают инсектицидными свойствами против вредителя зерна в сельском хозяйстве – вредной черепашки (*Eurygaster integriceps* Put.).

Практические результаты исследования:

разработан метод синтеза виниловых эфиров ментола, тимола и 3-гидроксиметил-хамазулена;

определено влияние различных факторов на реакцию винилирования выбранных терпеноидов и синтезированы виниловые эфиры ментола, тимола и 3-гидроксиметил-хамазулена.

Достоверность результатов исследований основана на использовании в методов ИК-, ИН- и ¹³C-ЯМР-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, квантово-химических расчетов и математического моделирования.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в систематическом изучении реакции винилирования терпеноидов ацетиленом, ментола, тимола и 3-гидроксиметил-хамазулена с ацетиленом в присутствии высокоосновной системы, синтез простых виниловых эфиров и роли промежуточных продуктов в процессе.

Практическая значимость результатов исследования заключается в разработке метода синтеза виниловых эфиров выбранных терпеноидов гомогенно-каталитическим винилированием в высокоосновной среде, найдены оптимальные условия для отдельных процессов, синтезированные соединения рекомендованы в сельском хозяйстве в качестве инсектицида против вредителя зерна (*Eurygaster integriceps* Put.).

Внедрение результатов исследований. На основании результатов, полученных при синтезе виниловых эфиров некоторых терпеноидов:

виниловые эфиры тимола, ментола и 3-гидроксиметил-хамазулена в НИИ Зерновых и зернобобовых культур Наманганской опытной станции используются на полях в качестве инсектицидов против вредителя озимой пшеницы - *Eurygaster integriceps* Put (Справка Наманганского областного управления Агентства по карантину и защите растений Республики Узбекистан №01/14-789 от 20 октября 2021 г., справка №02/1083 от 28 сентября 2021 года). В результате дал возможности 100-процентное уничтожение вредителей на посевных площадях зерновых культур;

метод синтеза виниловых эфиров терпеноидов в присутствии ацетилена в супер-основной среде использован в практическом проекте Сургутского государственного университета по теме “Инновационные технологии извлечения, идентификации полифенолов дикоросов ХМАО-Югры и исследование их геропротекторных свойств при возраст-ассоциированных заболеваниях на Севере” (Справка Сургутского государственного университета от 10 ноября 2020 г. №04-22-183). Результатом дал возможности синтез нескольких новых производных полифенолов.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были представлены и обсуждены на 7 научно-практических конференциях, в том числе 3 международных и 4 республиканских.

Публикация результатов исследования. Всего по теме диссертации опубликовано 16 научных работ, в том числе 2 статьи в республиканских

научных журналах и 6 статей в зарубежных журналах, которые рекомендованы к публикации основных научных результатов диссертаций доктора философии (PhD) ВАК РУз.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

В введении описывает актуальность и своевременность диссертации, цели и задачи, а также уровень изученности проблемы, методы, объект и предмет исследования, актуальность исследования для развития науки и технологий в Узбекистане, раскрыта научная новизна и практические результаты теоретическая и практическая значимость результатов, приведен перечень внедрения результатов исследований в практику, приведены объем и структура³.

Первая глава диссертации, озаглавленная **«Образование и распространение терпеноидов в природе»**, подробно описан естественный синтез конденсированных (азулены) и гидроксилсодержащих (ментановый ряд) соединений. Кроме того, в этой главе описывается распределение соединений азулена, изопреноидов ментола и тимола в природе, а также химический анализ некоторых растений, содержащих изопреноиды. Также комментируются научные данные о биологических свойствах соединений азулена и ментана и их применении, синтез виниловых соединений на основе ацетилен. Собранные данные были подвергнуты сравнительному анализу и определены цели и задачи диссертации.

На основании анализа данных было установлено, что производные ментола, тимола и азулена из терпеноидов широко используются в различных областях, особенно в качестве биологически активных веществ. Однако, в нашей стране эти вещества не производятся, а виниловые эфиры этих соединений вообще не производятся. Поэтому важно провести процессы синтеза сложных виниловых эфиров этих терпеноидов, найти оптимальные условия и определить их свойства.

Во второй главе диссертации **«Анализ исходных материалов, их разделение и синтез соответствующих веществ»** описаны методы разделения исходных материалов и растворителей, эфирных масел из растительного сырья и хамазулена, ментола, тимола из эфирных масел, подробно описаны методы синтеза 3-гидроксиметил-хамазулена из хамазулена, методы синтеза виниловых эфиров ментола, тимола и 3-метилокси-хамазулена и методы анализа синтезированных веществ.

При отделении хамазулена сначала эфирные масла отделяются от водного экстракта растительного сырья методом гидродистилляции. Затем

³ Автор выражает свою искреннюю благодарность доктору химических наук, профессору Д.Х.Мирхамитовой за практическую помощь при выполнении данной диссертационной работы.

хамазулен отделяют от эфирного масла с помощью колоночной хроматографии с использованием нейтрального оксида алюминия.

В параграфе 2.4 описан синтез 3-гидроксиметил-гаммазулена из гаммазулена и методы его выделения.

Описаны методика синтеза сложных виниловых эфиров на основе сырья, условия его проведения, приведены методы очистки и идентификации полученных продуктов.

Глава 3 работы озаглавлена «**Квантово-химические свойства используемых соединений**» посвящена выявлению распределения зарядов и электронной плотности в молекулах используемых веществ; результаты и анализ расчета значений электронного сродства и потенциала ионизации молекул ментола и тимола; изменения веществ, используемых в сверхосновной среде, и их энергетические характеристики приведены на основе данных по квантово-химическому исследованию, проведены механизмы реакций, происходящих в сверхосновной среде.

В частности, образование промежуточных комплексов терпеноидов в растворе диметилсульфоксида – ментола, тимола и 3-гидроксиметил-хамазуленов - с гидроксидом калия:



R - метил-, тимил- и 3-оксиметил-хамазулен.

основано на законах термодинамики и квантово-химических методах.

Энергетические значения реакций соединений с гидроксидом калия приведены в Табл. 1 и на Рис. 1:

Таблица 1

Относительные энергии направления реакции (ΔH , ккал / моль), РМЗ

R	Промежуточные комплексы				R-OK + H ₂ O
	R-OH + KOH (a)	R-OH... .KOH (b)	b→c TS	R- OK...H ₂ O (c)	
тимил-	-19,61	-25,41	-10,69	-26,51	-19,83
ментил-	-55,67	-57,52	-48,57	-58,45	-56,61
3-метилен- хамазулен	33,02	32,37	32,49	32,33	32,54

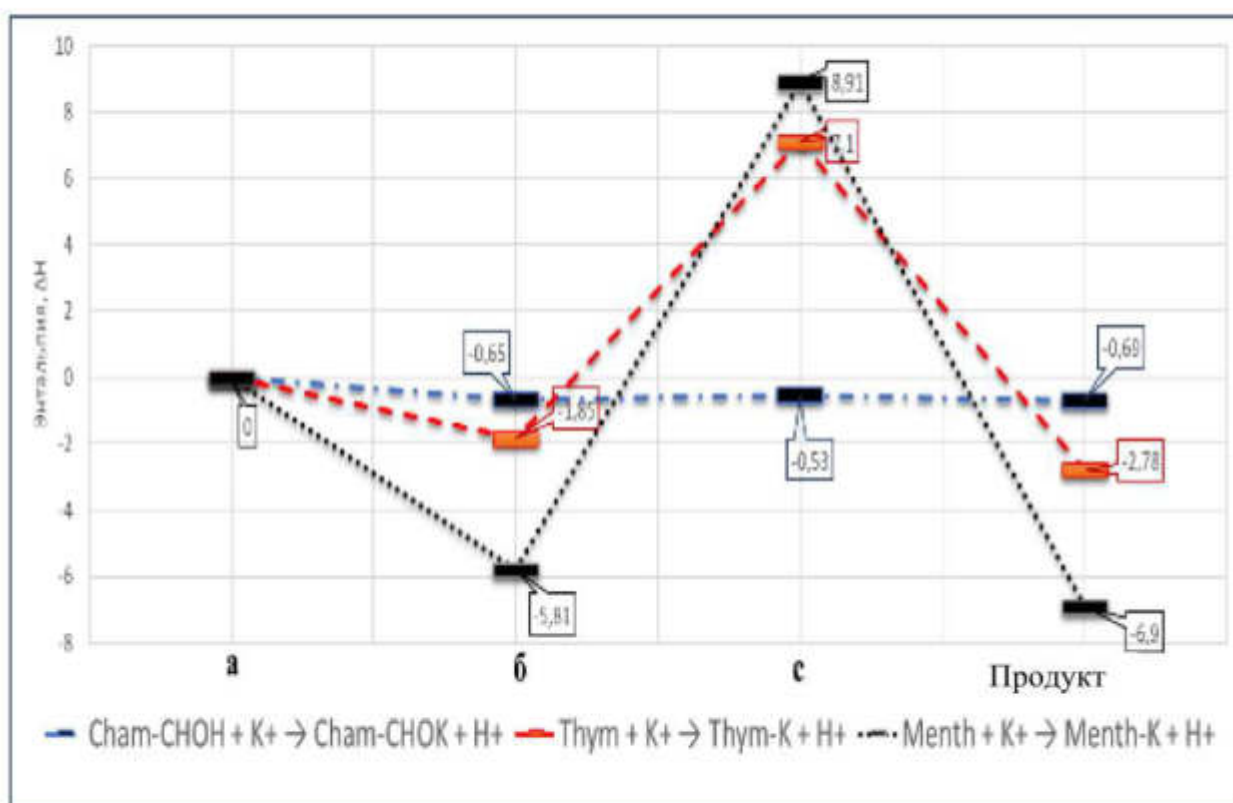


Рис. 1. Относительные энергии направления реакции (ΔH , ккал/моль).
 здесь а – $R-OH + KOH$, б – $R-OH \dots KOH$, с – $R-OK \dots H_2O$ и
 относительная энергия продукта, ккал/моль.

Основываясь на изменении значений энергии, показанных на рис. 1 и табл. 1, можно сделать следующий общий вывод: начальное значение изменения энергии, которое происходит, когда выбранные терпеноиды подвергаются воздействию гидроксида калия, связано со значением изменения энергии на последующих этапах. То есть значения начальных изменений энергии в соединениях ментола, тимола и 3-гидрокси-метил-хамазулена составляют -5,81, -1,85 и -0,65 ккал / моль соответственно. Видно, что на следующих стадиях соотношение этих величин повторяется в указанной выше последовательности: на стадии б→с 8,91, 7,1 и 0,53 ккал/моль, на стадии с→продукта -6,9, -2,78 и -0, равно 69 ккал/моль. Мы наблюдаем наиболее резкие изменения в этой последовательности при образовании ментола калия и наименьшие изменения при образовании его калиевой соли из 3-гидрокси-метил-хамазулена. Образование тимолята калия является промежуточным по энергии.

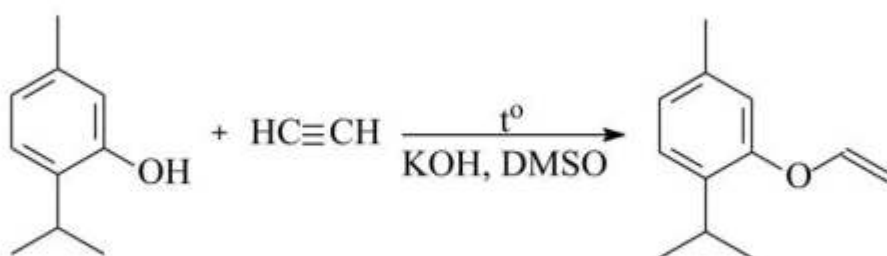
В четвертой главе диссертации «Синтез и физико-химические свойства виниловых эфиров тимола, ментола, 3-гидрокси-метил-хамазуленов» исследованы реакции тимола, ментола и 3-гидрокси-метил-хамазулена с ацетиленом в сверхосновной среде; и определено влияние различных факторов на выход реакций, а также приведены результаты спектрофотометрического анализа и исследования физико-химических параметров синтезированных виниловых эфиров.

В частности, описывается реакция винилирования терпеноидов: ментола, тимола и 3-гидроксиметил-хамазулена с ацетиленом в присутствии гомогенно-каталитической системы (MeOH-DMSO) и ее механизм. В этом случае виниловый эфир соответствующего терпеноида образуется по следующей схеме:



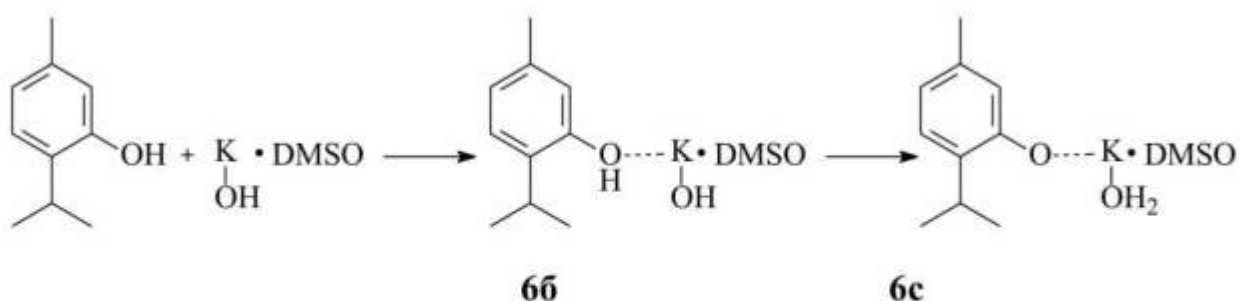
здесь: R – радикалы ментил, тимил и 3-метилен-хамазулен.

Реакция тимола с ацетиленом в сверхосновной среде происходит по следующей схеме:



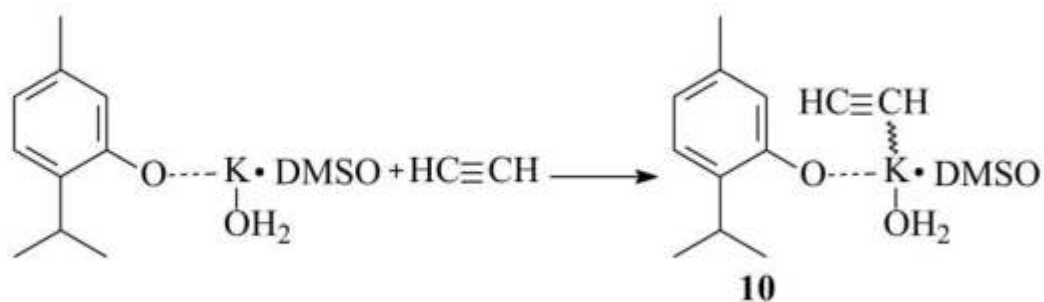
Этот процесс взаимодействия проходит в несколько стадий, таких как образование тимолят-иона, нестабильных промежуточных комплексов и продукта.

Образование тимолят-иона.

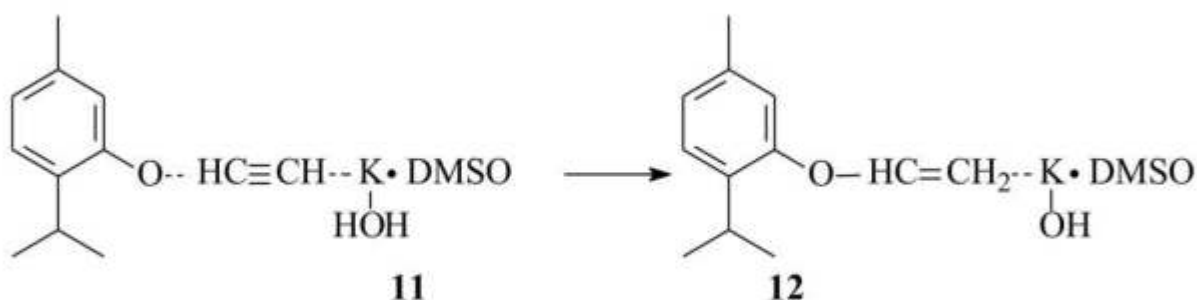


Первоначально это приводит к образованию слабосвязанного промежуточного комплекса (**6b**) в результате координации молекулы тимола с суперсистемой, из которого затем образуется комплекс – **6c** с энтальпией $\Delta H=8,95$ ккал / моль. Однако, образующийся комплекс является энергетически нестабильным, меняя свою форму на Thymil-K + H₂O.

Промежуточный комплекс. В результате присоединения ацетилена к тимолятному комплексу калия образуется промежуточный виниловый комплекс **10**:



В результате прямого взаимодействия ацетилена с суперосновной средой $\text{KOH} \cdot \text{DMSO}$ молекула частично поляризуется с образованием комплекса **11**, который в свою очередь, переходит через состояние в комплекс **12**.



Поскольку относительное значение энтальпии промежуточного комплекса **11** (280,38 ккал / моль) намного выше, чем у комплекса **12** (183,89 ккал / моль), стабильность системы намного ниже при такой высокой энергии. Поэтому система переходит в комплексу **12**, который более стабилен чем комплекс **11**.

Таким образом, при винилировании тимола ацетиленом в суперосновной среде первоначально образуется промежуточный комплекс калий-димсил в качестве растворителя и катализатора, а сложный промежуточный комплекс **6с** образуется в результате присоединения к нему молекулы тимола. В результате введения в реакционную смесь ацетилена образуется комплекс **10** за счет присоединения ацетилена к комплексу **6с**, а на следующей стадии образуется продукт реакции - виниловый эфир тимола.

Механизмы реакций винилирования ментола и 3-гидроксиметил-хамазуленов ацетиленом аналогичны такового тимола последовательностях.

Также изучено влияние различных факторов на винилирование тимола, ментола и 3-гидроксиметил-хамазуленов в присутствии ацетилена в среде $\text{KOH} \cdot \text{DMSO}$ и определены оптимальные условия проведения процесса.

В частности, было исследовано влияние температуры и времени на винилирование тимола ацетиленом в присутствии 50 мол.% KOH по отношению к массе тимола. Полученные результаты представлены в Табл. 2.

Таблица 2.

Влияние температуры и продолжительности на реакцию тимола с ацетиленом

Растворитель	Количество катализатора, моль%	Температура, °С	Продолжительность реакции, час	Выход, %
Диметил-сульфоксид	50	100	3	47,3
	50	100	6	48,1
	50	110	3	50,5
	50	110	6	52,8
	50	120	3	64,1
	50	120	6	67,0
	50	120	8	67,3
	50	130	3	79,5
	50	130	6	76,8
	50	130	8	51,5
	50	140	3	58,4
	50	140	6	51,7

Затем влияние содержания катализатора (KOH) на выход продукта исследовали на примере ментола (Табл. 3).

Таблица 3.

Влияние количества катализатора KOH на выход винилового эфира ментола

Растворитель	Температура, °С	Время реакции, час	Количества катализатора KOH, моль.% (относительно массы ментола)	Выход, %
Диметил-сульфоксид	130	3	15	50,5
	130	3	25	72,4
	130	3	50	79,0
	130	3	75	78,1
	130	3	100	76,2

Из Табл. 3 видно, что значительное увеличение количества катализатора влияет на выход винилового эфира ментола и его оптимальное количество составляет 50 мол.% по отношению к массе ментола. При этом выход составляет 79,0% от исходной массы ментола.

В ходе исследования было изучено влияние природы катализаторов NaOH и KOH на выход виниловых эфиров в растворе ДМСО и при этом показан, что активность KOH была более высокой (Табл. 4).

Таблица 4.

Зависимость выхода виниловых эфиров
от количества и природы катализатора
(температура 130 °С, время реакции - 3 часа)

Растворитель	Катализатор	Количество катализатора, % (относительно массы терпеноида)	Выход, %		
			ментол	тимол	3-гидрокси-метил-хамазулен
ДМСО	NaOH	25	60,1	59,0	56,7
		50	75,7	74,4	71,9
		100	72,5	71,0	68,3
	KOH	15	50,5	49,3	45,0
		25	72,4	71,0	67,7
		50	79,0	79,5	75,8
		75	78,1	77,6	74,3
	100	76,2	76,6	73,0	

Кроме того, в работе проанализированы спектральные данные для определения структуры синтезированных соединений.

ИК спектры синтезированных виниловых эфиров, см⁻¹:

В молекуле тимолвинилового эфира наблюдались валентные колебания эфирной связи C-O-C области 1244,24 см⁻¹, деформационные колебания в области 1058,56 см⁻¹, валентные колебания концевой винильной группы -CH=CH₂ связью областью 1643,21 см⁻¹ (Рис. 2);

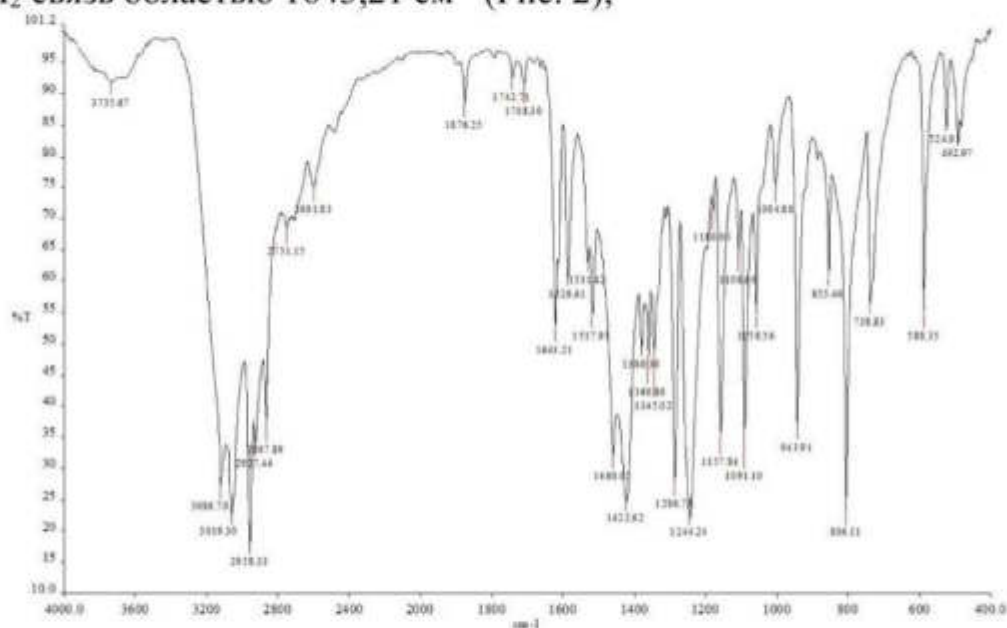


Рис. 2. ИК-спектр тимолвинилового эфира.

В молекуле ментолвинилового эфира наблюдались валентные колебания эфирной связи С-О-С в области 1045,89 и 1026,68 см⁻¹, валентные колебания концевой винильной группы -СН=СН₂ связью областью 1643,27 и 1645,69 см⁻¹;

В молекуле 3-винилоксиметил-хамазулена наблюдались валентные колебания эфирной связи С-О-С в области 1270,02 см⁻¹, валентные колебания концевой винильной группы -СН=СН₂ связью областью 1643,61 см⁻¹;

Спектры ЯМР ¹Н вновь полученных виниловых эфиров δ, м.д:

В спектре тимолвинилового эфира квартетный сигнал одиночного протона (-СН=) в винильной группе (-СН = СН₂) составляет 6,64 м.д. в поле, а сигналы двойного дублет-дублетов двух протонов (= СН₂) составляют 4,37 и 4,71 м.д. Сигнал атома водорода в положении 6 ароматического кольца составляет 6,68 м.д., атом водорода в позиции 3 в области 7.09 м.д., а атом водорода в позиции 4 в области 6.82 м.д.

В спектре ЯМР ¹Н винилового эфира ментола квартетный сигнал геминального протона (-СН =) в винильной группе (-СН = СН₂) наблюдается при 6,42 м.д.; сигналы дублета дублетов цис- и транс- протонов (= СН₂) наблюдаются в областях 4,001 и 4,161 м.д.

В спектре ЯМР ¹Н 3-винилоксиметил-хамазулена квартетный сигнал геминального протона (-СН =) в винильной группе (-СН = СН₂) наблюдается при 6,451 м.д.; сигналы дублета дублетов цис- и транс- протонов (= СН₂) наблюдаются в областях 4,00 и 4,16 м.д.

В спектре ЯМР ¹³С тимолвинилового эфира: δ (м.д.) сигналы углерода появились в полях винильной группы (= СН₂) 94,6 и (= СН) 148,2 м.д.

Спектр ЯМР ¹³С винилового эфира ментола: δ (м.д.) (= СН) 151,1, (= СН₂) 85,6.

В спектре ¹³С-ЯМР 3-винилоксиметил-хамазулена: δ (м.д.) определяется в полях (О-СН₂-Аг) 64.5, (=СН₂) 152.4, (=СН) 87.1 м.д.

Таблица 5.

Физико-химические свойства синтезированных веществ

№	Название вещества	Температура кипения, °С, 1 атм	Плотность, г/см ³	Молекулярная рефракция, см ³	Показатель преломления, n _D ²⁰
1	виниловый эфир ментола	180	0,85	56,97	1,449
2	виниловый эфир тимола	205	0,87	56,29	1,500
3	3-гидрокси метил-хамазулен	-	1,057	69,74	1,604
4	3-винилокси-метил-хамазулен	160	1,032	78,94	1,572

Определены физико-химические константы новые синтезированные вещества - виниловые эфиры ментола и тимола, 3-гидроксиметил-хамазулена и 3-винилоксиметил-хамазулена (Табл. 5).

В пятой главе диссертации «Технологии и применение виниловых эфиров некоторых терпеноидов» описывает математическое моделирование синтеза тимолвинилового эфира, технология его гомогенно-каталитического получения и использование виниловых эфиров тимола, ментола и 3-гидроксиметил-хамазулена в сельском хозяйстве.

В разделе 5.2 представлены технология и технологические параметры производства виниловых эфиров тимола, ментола и 3-гидроксиметил-хамазулена гомогенно-каталитическим методом. Его технологическая схема выглядит так:

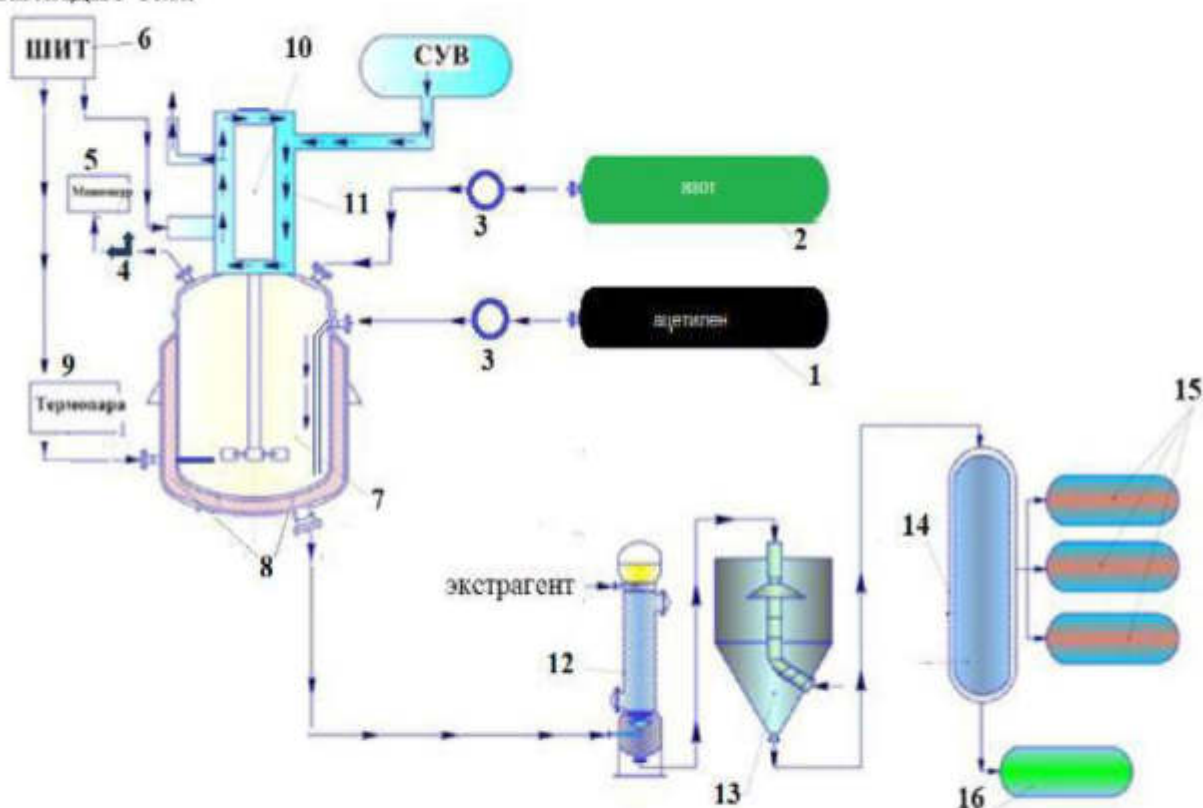


Рис. 3. Технологическая схема производства виниловых эфиров ментола и тимола под давлением гомогенно-каталитическим методом.

- 1, 2 - баллоны с ацетиленом и азотом; 3, 5 - манометры; 4 - отвод газа; 6 - щит автоматического управления; 7 - реактор; 8 - подогреватель; 9 - терморара; 10 - мотор мешалки; 11 - устройство водяного охлаждения; 12 - экстрактор; 13 - сушильное оборудование; 14 - ректификационная колонна; 15 - емкости для сбора; 16 - органические отходы.

При этом азот и ацетилен (1, 2) получают из специальных баллонов (Рис. 3). Давление газов в баллонах контролируется манометрами (3), подключенными к реактору (7). Субстрат (ментол или тимол), гидроксид калия и ДМСО добавляют в реактор и смесь нагревают до 80 °С (8) до состояния суспензии. Когда полученная жидкая смесь перемешивается с

помощью мешалки (10), температура повышается до 130 °С и сначала в реактор добавляется ацетилен при давлении 4 атм, а затем газообразный азот до давления 14 атм и реакция проводится 3 ч. Смеситель охлаждается водой (11). Давление внутри реактора контролируется манометром (5), а температура - щитом автоматического регулирования (6) с помощью термодары (9). Через 2 ч процесс останавливают, реактор охлаждают и полученный продукт направляют в экстракционное устройство (12), продукт из экстрактора сушат (13) и направляют в ректификационную колонну (14). Продукт нагревают в колонне, а простые виниловые эфиры и побочные продукты разделяют на фракции (15-16). При этом электрические и нагревательные устройства автоматически управляются щитом автоматического управления (6).

Применение виниловых эфиров тимола, ментола и 3-гидроксиметил-хамазулена в сельском хозяйстве. В рамках диссертационной работы синтезировано 3 новых вещества - виниловые эфиры тимола, ментола, 3-гидроксиметил-хамазулена и эти препараты испытаны на опытных полях Наманганской опытно-экспериментальной станции НИИ Зерна и зернобобовых культур на озимой пшенице сорта «Асп» в течение 3 лет в 2019-2021 гг. Были проведены испытания по борьбе с вредителем зерна - насекомым черепашки (*Eurygaster integriceps* Put), которые проводили на стадии развития клубней и всходов пшеницы, в период яйцекладки вредителя и во время развития личинки.

В первоначально были проведены предварительные эксперименты по определению эффективности препаратов. Были приготовлены растворы различных концентраций тимолвинилового эфира (ТВЭ), ментолвинилового эфира (МВЭ) и 3-винилоксиметил-хамазулена (ВМХА), которые были посеяны на 0,15 га озимой пшеницы «Асп». Препарат «Dalate» был использован для сравнения и контроля. Результаты представлены в Табл. 6:

Таблица 6.

Эффективность препаратов против вредных насекомых

№	Название химического вещества	Концентрация раствора, масс%	Рассеивание насекомых, шт / м ²	Эффективность, шт/м ²	
				10 дней	20 дней
1	Тимолвиниловый эфир (ТВЭ)	0,001	2-3	1,5-2	0-0,5
		0,005	2-3	1-2	0
		0,01	2-3	1-2	0
2	Ментолвиниловый эфир (МВЭ)	0,001	2-3	2-3	1,5-2
		0,005	2-3	2	1
		0,01	2-3	1,5-2	0,5-1
3	3-Винилоксиметил-хамазулен (ВМХА)	0,001	2-3	2-2,5	1
		0,005	2-3	2	0,5-1
		0,01	2-3	1,5	0,5-1
4	Контроль (Dalate)	0,005	2-3	1-1,5	0

Из Табл. 5 видно, что эффективность была низкой при низких концентрациях (0,001%). Когда концентрация рабочего раствора составляла 0,005 и 0,01%, эффективность была положительной. Из этого можно сделать вывод, что оптимальная концентрация препаратов, применяемых при борьбе с вредителями, составляет 0,005%.

Далее использовали 0,005% растворы вышеперечисленных веществ в виде эмульсий на небольших опытных полях, засеянных озимой пшеницей сорта "Асп". В результате погибло до 100% вредителей (Табл.7).

Таблица 7.

Эффективность препаратов против вредных насекомых

№	Название химического вещества	Рассеивание насекомых, шт / м ²	Эффективность, шт/м ²	
			10 дней	20 дней
1	Тимолвиниловый эфир (ТВЭ)	2-3	1-2	0
2	Ментолвиниловый эфир (МВЭ)	2-3	2	1
3	3-Винилоксиметил-хамазулен (ВХА)	2-3	2	0,5-1
4	Контроль (Dalate)	2-3	1-1,5	0

Использование представленных на испытание новых препаратов показало положительный эффект в борьбе с вредителем зерновых культур - черепашком (*Eurygaster integriceps* Put.). Наибольшей эффективностью обладает виниловый эфир тимола.

ВЫВОДЫ

По диссертации были сделаны следующие выводы:

1. Хамазулен экстрагировали из полыни и тимьяна, а терпеноиды ментол и тимол выделяли из мяты и чабреца.

2. Изучено гомогенно-каталитическое винилирование 3-гидроксиметил-хамазулена, ментола, тимола ацетиленом в присутствии высокоосновных систем и доказано образование соответствующих простых виниловых эфиров.

3. Квантово-химические свойства хамазулена, ментола, тимола были изучены с помощью компьютерных программ ChemOffice и HyperChem, и результаты были использованы для анализа механизма реакций.

4. Предложены механизмы реакций винилирования ацетиленом. В частности, показана роль системы КОН-ДМСО в протекании реакций в сверхосновной среде.

5. Показана зависимость протекания реакции нуклеофильного связывания ацетилена от структуры субстрата в порядке ментола - тимола и 3-гидроксиметил-хамазулена. Также было обнаружено, что величина изменения энергии на последующих стадиях в результате взаимодействия выбранных терпеноидов с гидроксидом калия в промежуточных процессах зависит от величины начального значения изменения энергии.

6. Предложена технология гомогенно-каталитического синтеза виниловых эфиров ментола, тимола и 3-винилоксиметилгамазуленов. Эти вещества рекомендуются как инсектицид при борьбе с вредителем зерновых культур – черепашком (*Eurygaster integriceps* Put.).

**ONE-OFF SCIENTIFIC COUNCIL ON THE BASIS OF SCIENTIFIC
COUNCIL AWARDING SCIENTIFIC DEGREES DSc.03/30.12.2019.K.01.03
AT THE NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

SOLIYEV MAKHAMMADJON

**CHEMICAL MODIFICATION OF SOME TERPENOIDS,
PROPERTIES AND APPLICATION OF SYNTHESIZED SUBSTANCES**

02.00.14 – Technology of organic substances and materials based on them

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

Tashkent – 2021

The title of the doctor of Philosophy in chemistry (PhD) dissertation has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2019.2.PhD/K222.

The dissertation has been completed at the National university of Uzbekistan.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available on the website at www.ik-kimyo.nuu.uz and on the website of "Ziyonet" information-educational portal www.ziyonet.uz.

Scientific adviser:	Nurmanov Suvonkul Doctor of Technical Sciences, Professor
Official opponents:	Makhsufov Abdulhamid Doctor of Chemical Sciences, Professor Beknazarov Khasan Doctor of Technical Sciences, Professor
Leading organization:	Namangan State University

The defense of the dissertation will take place on « 15 » 01 2022 « 14⁰⁰ » at the meeting of Scientific Council DSc. 03/30.12.2019.K.01.03 at the National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, University str. 4. Tel.: (99871)227-12-24; fax: (99824) 246-53-21, 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

The dissertation can be reviewed at the Informational Resource Centre of the National University of Uzbekistan (registration number 141). (Address: 100174, Tashkent, University str. 4. Administrative building of the National University of Uzbekistan, 2nd floor, 4th room).

The abstract of the dissertation has been distributed on 2021 « 29 » 12 .
Protocol at the registration № 27 dated « 28 » 12 2021.



Smanova Z.A.

Chairman of the one-off Scientific Council for awarding of scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Gafurova D.A.

Scientific Secretary of the one-off Scientific Council on award of scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences

Abdushukurov A.K.

Chairman of Scientific Seminar under one-off Scientific Council for awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research is investigation the reactions of obtaining vinyl esters on the base of menthol, thymol, chamazulene, to study the physico-chemical properties of the synthesized compounds and determination areas of their application.

The object of research is organic substances containing hydroxyl group, vinyl reactions of condensed carbocyclic hydrocarbons, highly basic systems and their role in the process, quantum chemical calculations of substances and mathematical modeling of chemical processes and determination of the biological activity of vinyl ethers.

Scientific novelty of the research:

for the first time the reaction of vinylation of menthol, thymol and 3-hydroxymethyl-chamazulene by acetylene at homogeneous conditions was carried out in the presence of a highly basic KOH-DMSO system;

the solvation of menthol and thymol by the highly basic KOH-DMSO system is shown; the mechanism of the vinylation by acetylene was proposed on the base of quantum-chemical methods;

it was shown that the nucleophilic binding of acetylene increases the surface potential energy of intermediate compounds in the thymol-menthol-azulene series, depending on their structure;

synthesized compounds agrical have exhibed biological activity against some vermine of agricultural crops.

Implementation of research results. Based on the results obtained in the synthesis of vinyl esters of some terpenoids:

vinyl esters of thymol, menthol and chamazulene Research Institute of Grains and Legumes Namangan Experimental Station was used in the fields as an insecticide against the pest of winter wheat - *Eurygaster integriceps* Put (Certificate of the Namangan Regional Department of the Agency for Quarantine and Plant Protection of the Republic of Uzbekistan No.01/14-789 dated October 20, certificate No. 02/1064 of the Namangan Regional Department of Agriculture of the Ministry of Agriculture of the Republic of Uzbekistan dated September 20, 2021 and 02/1083 dated September 28, 2021, Certificate of the Namangan Regional Branch of the Seed Center under the Ministry of Agriculture of the Republic of Uzbekistan dated June 25, 2021 No. T-9 / 18/253). As a result 100% destruction of pests was achieved on the sown areas of grain crops;

the method of synthesizing vinyl esters of terpenoids in the presence of acetylene in super-basic medium was used in a practical project of the Surgut State University on the topic "Innovative technologies for the extraction and identification of polyphenols from wild plants in the Khanty-Mansi Autonomous Okrug-Yugra and the study of their geroprotective properties in age-associated diseases in the North" (Reference of the Surgut State University from November 10, 2020 No. - 204-22.-183). The result was the synthesis of several new polyphenol derivatives.

Publication of research results. In total 16 scientific works have been published on the topic of the dissertation, including 2 articles in republican scientific journals and 6 articles in foreign journals, which are recommended for publication

of the main scientific results of dissertations of Doctor of Philosophy (PhD) of the Higher Attestation Commission of the Republic of Uzbekistan.

Structure and volume of work. The dissertation work consists of introduction, five chapters, conclusions, bibliography and appendix. The volume of the thesis is 117 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST of PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Солиев М.И., Абдилалимов О., Нурмонов С.Э. Технология производства виниловых эфиров ментола и тимола // *Universum: технические науки: электрон. научн. журн.* – Москва, 2021. – № 9 (90). – С. 34-36 (02.00.00. № 1).

2. Солиев М.И., Абдилалимов О., Нурмонов С.Э. Реакция получения 3-винилоксиметил-хамазулена // *Universum: химия и биология: научный журнал.* – Москва, 2021. – № 1 (79). Часть 2. – С. 8-11 (02.00.00. № 2).

3. Солиев М.И., Умаров А.Р., Нурмонов С.Э. Ярим эмпирик усулда ментол ва тимол молекулаларининг электронга мойиллиги ва ионланиш потенциали қийматларини ҳисоблаш // *Илмий хабарнома. Серия: Кимё тадқиқотлари. АДУ.* – Андижон, 2020. – № 3 (47). – Б. 123-127 (02.00.00. № 13).

4. Солиев М.И., Охундадаев А.К., Нурмонов С.Э. Реакция винилирования тимола с ацетиленом в супер-основной среде // *Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.* – Москва, 2020. – № 10 (76). – С. 45-49 (02.00.00. № 2).

5. Солиев М.И., Абдуллаева Б.Т., Нурмонов С.Э. Исследование реакции некоторых алифатических спиртов с фенилацетиленом и оптимизация процессов // *Universum: технические науки: электрон. научн. журн.* – Москва, 2020. – № 12 (81). – С. 64-67 (02.00.00. № 1).

II бўлим (II часть; part II)

6. Нурманов С.Э., Солиев М.И., Мирхамитова Д.Х. Электронная структура ароматических ацетиленовых спиртовых и моделирование их винилирования // *Современные научные исследования и инновации.* 2015. № 3. Ч. 1 [Электронный ресурс]. URL: <https://web.snauka.ru/issues/2015/03/43329>

7. Soliyev M., Nurmonov S., Azimov O. Vinilla Reactivity of Thymolin a Particular Purpose of Super-air Condition // *International Journal of Advanced Research in Science. Engineering and Technology*, 2019. June. Vol. 6. Issue 6. – P. 9936-9940 (Scientific Journal Impact-Factor, IF=6,12).

8. Soliyev M., Okhundadayev A. Mathematical Modeling of the Processes of Synthesis of Vinyl Ether of Thymols // *International Journal of Advanced Research in Science. Engineering and Technology*, 2019. – № 7. – P. 10217-10222 (Scientific Journal Impact-Factor, IF=6,12).

9. Нурмонов С.Э., Солиев М.И., Сарибоева Д.А., Маллабоев О. Азуленнинг тузилиши ва хоссалари // НамМТИ илмий-техника журнали. – Наманган, 2019. – № 1. – Б. 109-113.

10. Солиев М.И., Нурмонов С.Э. Терпеноидларни юкори асосли системада виниллаш реакцияларини ўрганиш / “Кимёнинг долзарб муаммолари” мавзусидаги илмий-амалий конференция. – Тошкент: ЎзМУ, 2021. 4-5 февраль.

11. Солиев М.И., Журабоев Ф.М., Нурмонов С.Э. Реакционная способность карвакрола и тимола / “Инновационные исследования: теоретические основы и практическое применение” сборник статей Международной научно-практической конференции (24 мая 2020 г. Саратов). Ч. 3. – Уфа: Omega Science, 2020. – С. 21-23.

12. Солиев М.И., Охундадаев А.К., Нурмонов С.Э. Полуэмпирический расчет значений потенциала ионизации электронов и ионизации молекул ментола и тимола / “Инновационные исследования: теоретические основы и практическое применение” сборник статей Международной научно-практической конференции (24 мая 2020 г. Саратов). Ч. 3. – Уфа: Omega Science, 2020. – С. 23-25.

13. Солиев М.И., Нажмиддинов Р.Ю. Терпеноидлар – синтетик дори воситалари ишлаб чиқаришда муҳим хомашё / “Озиқ-овқат маҳсулотлари хавфсизлиги, ресурс, энергия тежамкор ва инновацион технологиялар самарадорлиги” мавзусидаги Халқаро конференция тўплами. – Наманган, 2019. 28-30 ноябрь. – Б. 153-155.

14. Солиев М.И., Парманов А.Б., Нурмонов С.Э., Охундадаев А.К. Суперасосли муҳитда тимол винил эфири синтези / “Кимё, озиқ-овқат ва кимёвий технологияларни такомиллаштиришда инновацион ғоялар” мавзусидаги Республика илмий-амалий анжумани материаллар тўплами. – Наманган: НамМТИ, 2019. 21 октябрь. – Б. 218-221.

15. Солиев М.И. Терпеноидларни юкори асосли системада виниллаш реакцияларини ўрганиш / “Кимёнинг долзарб муаммолари” мавзусидаги ЎзМУ Кимё факультети профессор-ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани. – Тошкент, 2021. 4-5 февраль. – Б. 290-291.

16. Солиев М.И., Абидов И. Тимол ва ментол винил эфирларининг тузилиши ва реакция қобиляти // International Scientific and Technical Journal “Innovation Technical and Technology”, 2020. September. – № 1. – Б. 82-85.

Автореферат “ЎзМУ хабарлари” журнали
тахририятида тахрирдан ўтказилди.

Босишга рухсат этилди:
Бичими: 84x60 ¹/₁₆. Адади: 100 нусха. Буюртма № ____.
« _____ » босмахонасида чоп этилди.
100011, Тошкент, Навоий кўчаси, 32-уй.