

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ  
ИЛМий ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.Т.04.01.  
РАҚАМЛИ ИЛМий КЕНГАШ АСОСИДАГИ  
БИР МАРТАЛИК ИЛМий КЕНГАШ**

---

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**МИРХАМИТОВА ДИЛОРОМ ХУДАЙБЕРДИЕВНА**

**АЗОТ ТУТГАН ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАРНИ ЮҚОРИ АСОСЛИ  
СИСТЕМАЛАР ИШТИРОКИДА ВИНИЛЛАШ**

**02.00.14 - Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси**

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

**Тошкент – 2019**

**Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси**  
**Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)**  
**Content of dissertation of doctor of science (DSc)**

**Мирхамитова Дилором Худайбердиевна**

Азот тутган гетероциклик бирикмаларни юқори асосли  
системалар иштирокида виниллаш ..... 3

**Мирхамитова Дилором Худайбердиевна**

Винилирование азотсодержащих гетероциклических соединений в  
присутствии высокоосновных систем..... 27

**Mirkhamitova Dilorom**

Vinylation of nitrogen-containing heterocyclic compounds in the  
presence of high-base systems ..... 51

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works..... 53

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ  
ИЛМий ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.Т.04.01.  
РАҚАМЛИ ИЛМий КЕНГАШ АСОСИДАГИ  
БИР МАРТАЛИК ИЛМий КЕНГАШ**

---

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**МИРХАМИТОВА ДИЛОРОМ ХУДАЙБЕРДИЕВНА**

**АЗОТ ТУТГАН ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАРНИ ЮҚОРИ АСОСЛИ  
СИСТЕМАЛАР ИШТИРОКИДА ВИНИЛЛАШ**

**02.00.14 - Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси**

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

**Тошкент – 2019**

**Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2017.1.DSc/K19 рақам билан рўйхатга олинган.**

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз(резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси ([www.tkti.uz](http://www.tkti.uz)) ва “Ziynet” таълим ахборот тармоғида ([www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz)) жойлаштирилган.

**Илмий маслаҳатчи:**

**Нурманов Сувонкул Эрханович**  
техника фанлари доктори, профессор

**Расмий оппонентлар:**

**Махсумов Абдухамид Гафурович**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Максумова Ойтўра Ситдиковна**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Юнусов Мирахмад Пулатович**  
техника фанлари доктори, профессор

**Етакчи ташкилот:**

**И.Каримов номидаги Тошкент давлат техника университети**

Диссертация ҳимояси Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги 27.06.2017.Т.04.01 рақамли Илмий кенгаш асосидаги бир марталик илмий кенгашнинг 2019 йил «\_\_\_» \_\_\_\_\_ соат \_\_\_\_\_ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100011, Тошкент шаҳар Шайхонтохур тумани, А.Навоий кўчаси 32-уй. Тел.: (99871)244-79-20, факс: (99871)244-79-17, e-mail:tkti\_info@edu.uz.)

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

Диссертация автореферати 2019 йил «\_\_\_» \_\_\_\_\_ куни тарқатилди.  
(2019 йил «\_\_\_» \_\_\_\_\_ даги №\_\_\_ рақамли реестр баённомаси).

**С.М. Туробжонов**

Илмий даражалар берувчи бир марталик  
илмий кенгаш раиси, т.ф.д., профессор

**А.С. Ибодуллаев**

Илмий даражалар берувчи бир марталик  
илмий кенгаш илмий котиби, т.ф.д., профессор

**Г. Рахмонбердиев**

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

## КИРИШ (фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Бугунги кунда азот тутган бирикмаларнинг винил ҳосилалари қишлоқ хўжалигида, фармацевтика, кимё саноати, текстил, лок-бўёқ, нефт-газ кимёси соҳаларида ва улардан махсус хусусиятли полимерлар, сорбентлар, инсектицидлар, пигментлар, доривор препаратлар, фотосезгир материаллар, биологик фаол моддалар, рангли плёнкалар, пластиклар, термостабилловчи толалар ва композицион материаллар олишда қўлланилмоқда. Шу сабабли азот атоми тутган бирикмаларни виниллаш жараёнига таъсир этувчи турли табиатли катализаторлар, органик эритувчилар ва уларнинг аралашмалари, шунингдек юқори асосли муҳитлар иштирокида винил ҳосилаларини ҳамда муҳим кимёвий компонентлар синтез қилиш технологияларини яратишга алоҳида эътибор қаратилмоқда.

Жаҳонда азот тутган органик моддаларни юқори босимда ацетилен бирикмалари билан виниллаш, оғир ва нозик органик синтез жараёнларини атмосфера босимида олиб бориш, фаол водород атоми тутган моддаларнинг винил бирикмаларини атмосфера босимида юқори асосли системаларда олиш усулларини яратиш, олинган моддалардан турли хил кимёвий моддалар, полимерларга қўшимчалар, қишлоқ хўжалиги учун кимёвий моддалар олиш бўйича илмий ишлар олиб борилмоқда.

Республикамизда сўнгги йилларда кимё саноати корхоналарини қайта реконструкция қилиш ва қўшимча цехлар ташкил этиш, уларда янги технология бўйича ацетиленни юқори самарадорлик билан ишлаб чиқариш, хомашёни янги захираларини яратиш борасида бир қанча ишлар амалга оширилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «маҳаллий хомашё ва иккиламчи ресурслардан импорт ўрнини босувчи маҳсулотлар олиш технологияларини яратиш»<sup>1</sup> вазифалари белгилаб берилган. Бу борада маҳаллий хомашё бўлган ацетилен асосида органик синтез маҳсулотлари ишлаб чиқариш усулларини яратишга, олинган маҳсулотларни тузилишини, физик-кимёвий, технологик ва эксплуатацион хоссаларини яхшилашга йўналтирилган илмий тадқиқотлар муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги, 2017 йил 14 мартдаги ПҚ-2831-сон «Иқтисодиётнинг базавий тармоқларида лойиҳа ишлари самарадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида» ги, 2017 йил 23 августдаги ПҚ-3236-сон «2017-2021 йилларда кимё саноатини ривожлантириш дастури» тўғрисидаги фармон ва қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

---

<sup>1</sup> Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида» ПФ-4947-сон фармони.

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

**Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи<sup>2</sup>.** Азот тутган гетероциклик бирикмаларни юқори асосли системалар иштирокида виниллаш бўйича илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасалари, жумладан, Россия Фанлар Академияси Сибир бўлимининг органик кимё, Кинетика ва ёниш жараёнлари институти, Губкин номидаги Россия Давлат университети (Россия), Какатия университети (Ҳиндистон), Ковентри университети (Буюк Британия), Аликанта университети (Испания), Токоху ва Токио технология институти (Япония), Шанхай органик кимё институти (Хитой), Технология университети (Нидерландия), Биокимё институти (Германия), Органик кимё институти (Дания), Феррара университети (Италия), Каприна Федерал университети (Бразилия), Виржиния университетларида (АҚШ) илмий-амалий тадқиқотлар олиб борилмоқда.

Азот тутган гетероциклик бирикмаларни юқори асосли системалар иштирокида виниллаш бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижасида бир қатор илмий натижалар олинган, жумладан: виниллаш жараёнига селектив катализаторлар яратилган (А.Е.Фаворский номидаги Иркутск кимё институти, Россия), ацетилен бирикмаларини селектив гидрогенлаш жараёнлари аниқланган (Какатия университети, Ҳиндистон), виниламинлар синтезида эритувчилар ишлаб чиқариш технологияси яратилган (Каприна Федерал университети, Бразилия), ацетилен бирикмаларни гетероатом тутган функционал гуруҳли ҳосилалари синтези, хоссалари ва тузилиши аниқланган, ишқорий ва нанотузилишли катализаторлар иштирокида винилбирикмалар синтез қилинган (Токио университети, Япония; Элементорганик моддалар институти, Россия), гипервалентли ва учкоординацияланган гетероҳалқали бирикмалар олинган (Вена технология университети, Австрия), гетероатом тутган функционал гуруҳли ацетилен ҳосилаларини синтези, тузилиши ва хоссалари (Иркутск кимё институти, Россия) ҳамда ацетилен бирикмалари винил ҳосилаларини хоссалари аниқланган (Губкин номидаги Россия Давлат университети).

Дунёда азот тутган гетероциклик бирикмаларни юқори асосли системалар иштирокида каталитик виниллаш бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: азот тутган гетероциклик бирикмаларни винил ҳосилаларини олиш технологиясини ишлаб чиқиш; виниллаш жараёнига янги авлод катализаторларини яратиш; хоссаларини ўрганиш; виниламинлар асосида кимё ва тиббиётда ишлатилувчи доривор моддалар олиш.

---

<sup>2</sup>Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи [www.isser.rssi.ru](http://www.isser.rssi.ru), [www.elsevier.com](http://www.elsevier.com), [www.edunews.ru](http://www.edunews.ru), [www.eilbrary.com](http://www.eilbrary.com), [www.fundamentalresearch.ru](http://www.fundamentalresearch.ru) ва бошқа манбалар асосида ишлаб чиқилган.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Ацетилен асосида винилбирикмалар синтез қилиш бўйича Б.А.Трофимов, О.Н.Темкин, Р.М.Флид, Л.Б.Фишер, И.Л.Котляревский, А.А.Петров, Б.Гусев, А.В.Шелкунов, Пару Рам Пао, Л.Панивника, Йоко Ямамото, Биао Жианг, А.Г.Махсумов, К.М.Ахмеров, Т.С.Сирлибоев, Д.Юсупов, А.Икромов, Б.Ф.Мухиддинов, С.Э.Нурмонов ва бошқалар илмий тадқиқотлар олиб борган.

Улар томонидан доривор препаратлар синтези; уларнинг биологик хоссалари; жараёнлар учун юқори асосли ва нанотузилишли системалар яратиш; гетероциклик бирикмаларни винил ҳосилалари синтези; жараёни атмосфера босимида амалга ошириш технологиясини ишлаб чиқиш; реакция боришини мақбул шароитини топиш; юқори асосли ва нанотузилишли каталитик системаларни қўллаш; виниллаш жараёнини математик моделлаш ишлаб чиқилган.

Шу билан бирга гетероҳалқали бирикмаларни виниллаш жараёни асосида нефть саноати; қишлоқ хўжалиги ва тиббиётда фойдаланиш мумкин бўлган винилбирикмалар олиш; ушбу жараёнларга янги авлод каталитик системаларини яратиш бўйича илмий тадқиқот ишлари олиб борилмоқда.

**Диссертация мавзусининг диссертация бажарилаётган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг А19-2000 «Аминлар асосида янги винил бирикмалар синтези ва уларни қўлланилиш соҳаларини излаш» (2000-2002 йй.), А-9.6 «Ацетилен ва унинг айрим ҳосилаларини аммиак билан гетероген-каталитик реакциясида муҳим, импорт ўрнини босувчи ва экспортга мўлжалланган азот тутган органик бирикмалар - пиридин ва пиримидин асослари синтезининг юқори эффектив, янги, технологик қулай усулларини ишлаб чиқиш» (2009-2011 йй.), ЁФ-7-05 «N-винилбирикмалар синтези учун наноструктурали катализаторлар шаклланишининг илмий асослари» (2014-2015 йй.) ва ОТ-ЁА-12-05 «N-винилбирикмалар синтези учун янги наноструктурали катализаторлар ишлаб чиқиш ва олинган моддаларни қўлланилиши» (2017-2018 йй.) мавзуларидаги фундаментал ва амалий лойиҳалари доирасида амалга оширилган.

**Тадқиқотнинг мақсади.** Азот тутган гетероциклик бирикмаларни юқори асосли системалар иштирокида виниллаш усулларини ишлаб чиқишдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

пиперидин, пиридин, морфолин, анилин, о-толуидин ва 1,2,3-бензотриазолларни ацетилен иштирокида атмосфера босимида виниллаш реакцияси натижасида N-винилбирикмалар олиш жараёнини тизимли тадқиқ қилиш;

азот тутган бирикмаларни виниллаш жараёнига янги каталитик системалар яратиш;

N-винилбирикмаларнинг унумига турли омиллар (катализаторлар ва эритувчилар табиати ҳамда миқдори, реакция давомийлиги, ҳарорат ва бошланғич моддалар моль нисбати) таъсирини аниқлаш;

танланган аминлар ва улар асосида олинган винил ҳосилаларни квант-кимёвий ва молекуляр-динамик ҳисоблашларини олиб бориш ҳамда виниллаш жараёнларини математик моделлаштириш;

виниллаш жараёнининг кинетикасини ва N-винилбирикмаларнинг ҳосил бўлиш механизмини тадқиқ қилиш;

азот тутган бирикмаларни виниллаш жараёнида қўлланиладиган катализаторлар олиш;

синтез қилинган бирикмаларни кимёвий хоссаларини ва биологик фаоллигини аниқлаш;

азот тутган гетероциклик бирикмаларни юқори асосли системалар иштирокида виниллаш усулини яратиш.

**Тадқиқотнинг объекти** танланган аминлар ва уларнинг винил ҳосилалари, ишқорлар асосидаги катализаторлар, юқори асосли ва наносистемалар ҳамда органик апротон дипольяр эритувчилар ҳисобланади.

**Тадқиқотнинг предмети** ацетилен, пиперидин, пиридин, морфолин, анилин, о-толуидин, 1,2,3-бензотриазол, КОН-ДМСО ва КОН-ДМСО-CsF юқори асосли системалари, фаоллантирилган кўмир/КОН нанотузилишли каталитик системаси ҳисобланади.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Гомоген ва гетероген-каталитик виниллаш, газ-суюқлик хроматографияси, юпқа қатлам хроматографияси, ПМР- ва ИҚ-спектроскопия, элемент анализ, оптик микроскоп (МБИ-6), СТАТ дастури, квант-кимёвий (PM-3, MNDO-3) ярим эмпирик усулларида фойдаланилди.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

пиперидин, пиридин, морфолин, анилин, о-толуидин ва 1,2,3-бензотриазолни ацетилен билан атмосфера босимида каталитик виниллаш жараёни учун табиати турлича бўлган эритувчилар ва катализаторлар яратилган;

КОН-ДМСО-CsF юқори асосли системасининг танланган аминларни виниллашдаги роли кўрсатилган ва жараёнларни олиб боришнинг мақбул шароити топилган, танланган аминларни виниллашда, асосан, N-виниламинлар, пиридинда эса 3-винилпиридин ҳосил бўлиши исботланган;

танланган аминлар ва уларнинг винил ҳосилаларини квант-кимёвий ва молекуляр-динамик кўрсаткичлари аниқланган;

виниллаш жараёни математик моделлаштирилган ва технологик параметрлари аниқланган;

N-винилбирикмалар синтези учун фаоллантирилган кўмир/КОН асосида олинган янги наноструктурали каталитик система ишлаб чиқилган;

N-винилбирикмаларнинг гомоген ва гетероген усулларда ҳосил бўлиш механизми асосланган;

N-винилбирикмаларни биологик фаоллиги (заҳарлилик даражаси ва яллиғланишга қарши хусусияти) ва нефт саноати металл қурилмалари биокоррозиясини келтириб чиқарувчи микроорганизмларга қарши ингибиторлик хоссаси аниқланган;

азот тутган гетероциклик бирикмалардан юқори асосли системалар иштирокида виниламинлар олиш технологияси ишлаб чиқилган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

маҳаллий хомашё- ацетилен асосида пиперидин, пиридин, морфолин, анилин, о-толуидин ва 1,2,3-бензотриазолни атмосфера босимида виниллаш натижасида винилҳосилалар синтез қилинган ва жараёнлар оптималлаштирилган;

фаоллантирилган кўмир/ КОН асосида янги наноструктурали каталитик система ишлаб чиқилган ва уларни қўллаш натижасида гетероген усулда юқори унум билан мос равишдаги N-винилбирикмалар синтез қилинган;

синтез қилинган N-винилпиперидин ва N-винилморфолинларни юқори биологик фаолликка эга эканлиги ва кам захарлилиги аниқланган;

виниламинларнинг нефт саноати металл қурилмалари биокоррозиясини келтириб чиқарувчи микроорганизмларга қарши ингибиторлик хоссаси аниқланган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончилиги.** Диссертация тадқиқоти замонавий физик-кимёвий тадқиқот усуллари (ИҚ- ва ПМР-спектроскопия, элемент анализ, газ-суюқлик хроматография, юпка қатлам хроматография) билан исботланган. Спектрал усуллардан олинган натижалар Hyper Chem ва ChemDraw Ultra замонавий компьютер дастурларида текширилиши билан тасдиқланган.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти пиперидин, пиридин, морфолин, анилин, о-толуидин ва 1,2,3-бензотриазолни атмосфера босимида каталитик виниллаш амалга ошириш, N-винилбирикмалар синтези жараёнининг мақбул шароитини топиш, маҳсулот унумига асосий омиллар (каталлизатор ва эритувчилар табиати ҳамда миқдори, ҳарорат, реакция давомийлиги) таъсирларини илмий асоси яратилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти синтез қилинган бирикмаларнинг биологик фаоллиги ўрганилганлиги, N-винилпиперидин ва N-винилморфолинларнинг каррагенин таъсирида юқтирилган яллиғланишга қарши хусусияти тиббиётда қўлланиладиган аспирин препаратига яқин эканлиги ва ушбу моддалар нисбатан кам захарли бирикмалар туркумига кириши ва улар асосида нефт саноати металл қурилмалари биокоррозиясини келтириб чиқарувчи микроорганизмларга қарши ингибиторлар ишлаб чиқаришга хизмат қилади.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** Азот тутган гетероциклик бирикмаларни юқори асосли системалар иштирокида виниллаш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

аминларни гетероген усулда виниллаш учун яратилган гетероген ва нанотузилишли каталлизаторлар олиш технологияси «Электрокимёзавод» ҚК АЖда амалиётга жорий этилган («Электрокимёзавод» ҚК АЖнинг 2016 йил 3 ноябрдаги 265-сон маълумотномаси). Натижада виниллаш жараёни юқори асосли ва наносистемалар иштирокида олиб борилганда виниламинларни юқори унум билан олиш имконини берган;

яратилган юқори асосли ва нанотузилишли каталитик системалар асосида аминларни гетероген усулда виниллаш жараёни технологияси

«Электрохимзавод» ҚК АЖда амалиётга жорий этилган («Электрохимзавод» ҚК АЖнинг 2016 йил 3 ноябрдаги 265-сон маълумотномаси). Натижада виниламинларни олиш унумини 3 баробар ошириш имконини берган;

наногузилишли каталитик системаларидан ЁФ7-002 рақамли «Заҳарли органик моддалар фотодеструкцияси учун металлуксидли нанокомпозитлар асосидаги наногузилишли фотокатализаторларнинг молекуляр дизайни» лойиҳасида нанокомпозитлар яратишда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фан ва технологиялар агентлигининг 2017 йил 30 декабрдаги ФТА-02-02/1405-сон маълумотномаси). Натижада янги нанокомпозит системалар яратиш имконини берган;

азот тутган гетероциклик бирикмаларни юқори асосли ва наногузилишли системаларда каталитик виниллаш усулидан ОТ-Ф-7-52-рақамли «Турли табиатли органик ва ноорганик моддаларнинг таъсирлашиш қонуниятлари ва реакция қобилияти ҳамда берилган комплекс хоссали янги бирикмаларни олиш» лойиҳасида органик моддалар синтезида фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фан ва технологиялар агентлигининг 2017 йил 30 декабрдаги ФТА-02-02/1405-сон маълумотномаси). Натижада яратилган усул юқори асосли ва наногузилишли каталитик системалар иштирокида винилбирикмаларни юқори унум билан олиш имконини берган;

азот тутган гетероциклик бирикмаларни яратилган юқори асосли ва наногузилишли системаларда каталитик виниллаш усулидан «Helmholtz Zentrum Berlin»нинг (Германия) 646659-рақамли «Нанореактор» лойиҳасида наногузилишли системаларда катализаторлар сифатида фойдаланилган («Helmholtz Zentrum Berlin» (Германия) илмий муассасасининг 2019 йил 1 апрелдаги маълумотномаси). Натижада олинаётган маҳсулот унумини 33% ошириш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Тадқиқот натижалари 18 та Халқаро ва 10 та Республика илмий-амалий конференцияларида муҳокамадан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги.** Диссертация мавзуси бўйича 49 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 13 та илмий мақола, жумладан 3 та хорижий ва 10 та республика илмий журналларида чоп этилган. Шунингдек мазкур илмий тадқиқот ишининг умумлаштирилган натижалари асосида 1 та монография, 1 та дарслик, 2 та ўқув қўлланма нашр қилинган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат бўлиб, 193 босма матнда баён қилинган.

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

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

Диссертациянинг «**Адабиётлар шарҳи. Азот тутган гетероциклик бирикмаларнинг винилҳосилаларини ацетилен иштирокида синтези ва уларнинг хоссалари**» деб номланган биринчи бобида ацетилен кимёсида юқори асосли системаларнинг роли, нанотузилишли каталитик системаларнинг олиниши ва органик синтезда қўлланилиши, гетероциклик аминларнинг винил ҳосилаларини синтези, аминларнинг винил бирикмалари асосида синтез қилинадиган биологик фаол моддалар, уларнинг кимёвий хоссалари ҳамда қўлланилиши, ацетилен молекуласи билан ишқорнинг гидроксил гуруҳи ҳосил қилган комплекслари ва ацетиленнинг водороди билан алмашинган ҳосилаларини олиш, азот тутган гетероҳалқали бирикмалар, турли пиридин асосларининг ацетилен билан реакциялари турли катализаторлар иштирокида юқори ҳароратларда ўрганилгандаги натижалар келтирилган.

Виниллаш жараёнлари гомоген шароитида амалга оширилганда аммиак ва аминларнинг винил ҳосилалари синтези, гетероҳалқали учламчи аминлар – пиридин, хинолин ва изохинолин каби бирикмаларнинг ацетилен билан таъсирлашиши натижасида винил бирикмалар ҳосил бўлишига оид хорижий ва маҳаллий адабиёт манбаларининг таҳлили келтирилган. Шулар асосида азот тутган органик бирикмаларни гетероген-каталитик виниллаш реакциялари ва ушбу жараёнларга нанотузилишли катализаторларни қўллаш, шунингдек органик бирикмаларни виниллаш жараёнини математик моделлаштиришнинг ҳамда диссертация мавзусининг долзарблиги ва муҳимлиги белгилаб берилган.

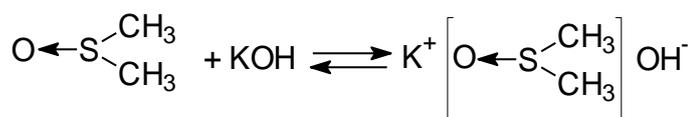
Диссертациянинг «**Тажриба қисм. Ишлатилган моддалар тавсифи, ацетилен билан виниллаш жараёни усуллари, синтез қилинган бирикмаларнинг таркибини анализ қилиш**» деб номланган иккинчи бобида ишлатилган моддаларни физик кўрсаткичларини аниқлаш, аминларни гомоген ва гетероген шароитларда виниллаш усуллари, гетероген катализаторларни тайёрлаш усули, фаоллантирилган кўмир асосида нанотузилишли каталитик системаларни олиниши ва уларнинг анализи, синтез қилинган моддаларнинг таркиби ва тузилишини аниқлашнинг физик-кимёвий усуллари келтирилган.

Диссертациянинг «**Аминларни виниллаш жараёни тадқиқоти, синтез қилинган моддаларнинг хоссалари**» деб номланган учинчи бобида эса азот тутган гетероциклик винилбирикмаларнинг олиниши, маҳсулот унумига турли хил омиллар (органик эритувчилар ва катализаторлар табиати ҳамда миқдори, ҳарорат, реакция давомийлиги ва бошқалар) таъсирини аниқлаш натижалари, виниллаш жараёнларида юқори асосли системаларнинг роли батафсил ёритилган. Шунингдек, виниллаш жараёнларининг кинетикасини ўрганишда

олинган кўрсаткичлар ва фаолланиш энергияси қийматлари ҳамда уларнинг таҳлили келтирилган.

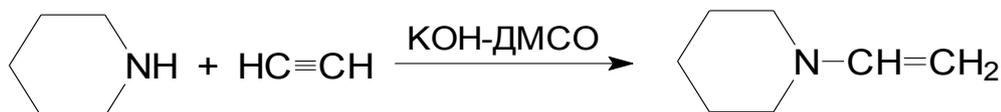
N-Винилбирикмаларни гомоген ва гетероген шароитларда синтез қилиш ҳолатлари муҳокама қилинган. Уларни КОН-ДМСО ва КОН-ДМСО-CsF юқори асосли системалар иштирокида атмосфера босимида синтез қилишнинг қонуниятлари келтирилган.

Ишда циклик аминларни КОН-ДМСО-CsF, КОН-ДМСО ва КОН-ДМФА юқори асосли системаларда виниллаш реакциялари ўрганилган. Виниллаш жараёнида ДМСО нинг аҳамияти шундаки, КОН-ДМСО системасида дастлаб система ионларга ажралади ва юқори асосли, кам сольватланган димсил-аниони ҳосил бўлади:



Умуман, бундай ҳолатларда муҳитнинг электр ўтказувчанлиги, водород боғланиш ва бошқа омилларнинг ўзгаришини ҳам ҳисобга олиш лозим.

Маълумки, винилбирикмалар синтези учун фаол водород атоми тутган моддалар, жумладан бирламчи ва иккиламчи аминобирикмалар ишлатилади. Шулардан келиб чиқиб, пиперидин, пиридин, морфолин, анилин ва о-толуидин, 1,2,3-бензотриазолни ацетилен иштирокида атмосфера босимида каталитик виниллаш реакциялари системали тадқиқ қилинди. Пиперидинни виниллаш реакциясининг умумий схемаси қуйидагича:

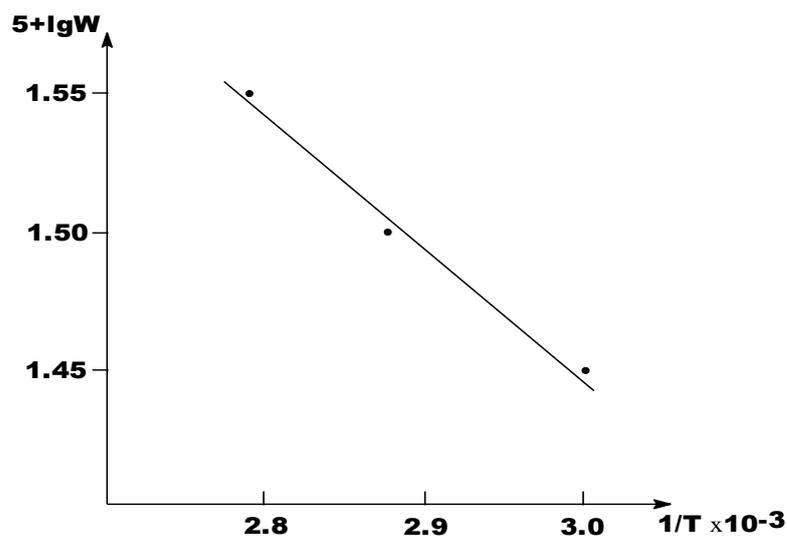


Пиперидинни виниллаш реакциясини амалга оширишда жараёнга эритувчи табиати таъсири ўрганилди. Бунда эритувчи сезиларли таъсир қилиши кузатилди, эритувчисиз N-винилпиперидин унуми кам миқдорни (4,1%) ташкил қилди. Айнан шу шароитда, ДМСО эритувчисида эса маҳсулот унуми 19,4 % га тенг бўлди. ДМФА эритувчисида 60-65 °С ҳароратда, катализатор-КОН миқдори 10% (пиперидин массасига нисбатан) бўлганда унум 14,2% ни ташкил қилди. Бундан ташқари пиперидинни виниллаш реакцияси 10% КОН ва 3% ZnO (пиперидин массасига нисбатан) тутган катализатор иштирокида ҳам олиб борилди. Рух оксидини иштироки N-винилпиперидин унумини бир мунча оширди ва 17,1 % га тенг бўлди. Бунда ZnO нинг роли ацетиленнинг эрувчанлигини қисман яхшилади. Қуйида пиперидинни виниллаш жараёни натижалари келтирилган (1-жадвал).

**Пиперидинни ацетилен билан виниллаш реакцияси  
(реакция давомийлиги - 2 соат)**

№	Эритувчи	Ҳарорат, °С	Катализатор микдори КОН, % (пиперидин массасига нисбатан)	N-винилпиперидин унуми, %
1	-	55-60	10	4,1
2	ДМСО	55-60	10	19,4
3	ДМФА	60-65	10	14,2
4	ДМФА	60-65	10+3 % (ZnO)	17,1

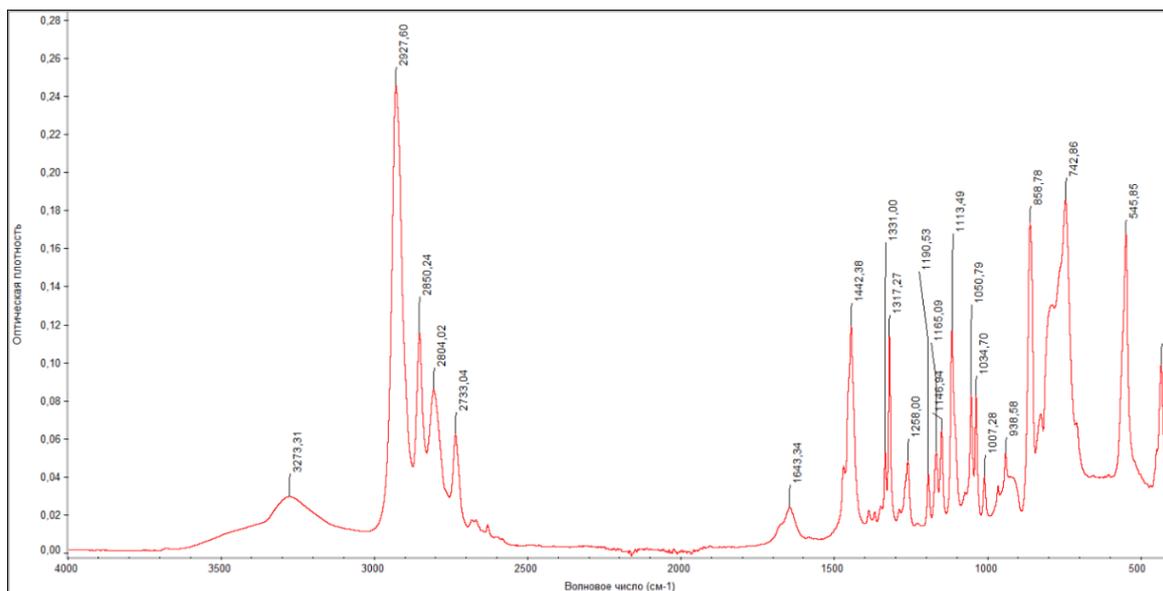
Виниллаш жараёнида қўлланилган эритувчилар орасида эса ДМСО нисбатан фаол деб топилди. Пиперидинни ацетилен билан реакциясининг кинетикаси ўрганилди ва олинган натижалар асосида тезлик логарифмини ( $\lg W$ ) тескари ҳароратга ( $1/T$ ) боғлиқлик графиги орқали (1-расм) реакциянинг фаолланиш энергияси ( $E$ ) ҳисобланди, унинг қиймати 72,5 кЖ/молга тенг.



**1-расм. Пиперидинни виниллаш жараёнида  $\lg W$  ни  $1/T$  га боғлиқлиги.**

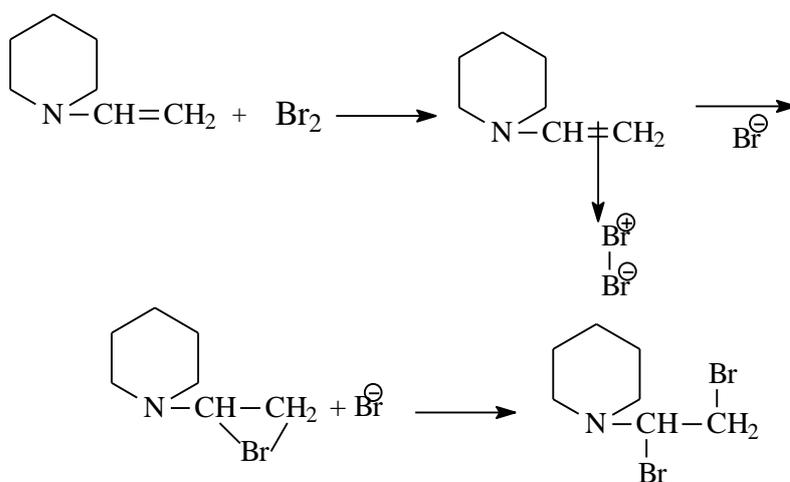
N-винилпиперидинни тузилиши ИҚ- ва ПМР-спектроскопия усуллари орқали, тозалиги эса ЮҚХ и ГСХлари ёрдамида исботланди.

N-Винилпиперидиннинг ИҚ-спектридаги (2-расм) характерли ютилиш соҳалари қуйидагича:  $1500-1530 \text{ см}^{-1}$  – C=C винил гуруҳининг валент тебранишлари,  $1420 \text{ см}^{-1}$  – метилен гуруҳининг деформацион тебранишлари,  $2850-2900$ ,  $2980 \text{ см}^{-1}$  метилен гуруҳларининг симметрик ва асимметрик тебранишларига мос келади.



**2-расм. N-винилпиперидиннинг ИҚ-спектри.**

N-Винилпиперидинни кимёвий хоссалари ўрганиш мақсадида галогенлар билан реакцияси амалга оширилди. Бромлаш мисолида таркибида тўйинмаган гуруҳнинг борлиги сабабли бирикиш реакциясига киришиши ва бунда 1-(1,2-диброметил)пиперидин ҳосил бўлиши аниқланди:



Жараён боришига ҳарорат (20-40 °C) ва реакция давомийлиги (1-4 соат) таъсири ўрганилди. Бромлашни олиб боришда бромнинг 0,625 мол/л хлороформдаги эритмасидан фойдаланилди, маҳсулотнинг максимал унуми 89,6 % ни ташкил этди. Синтез қилинган 1-(1,2-дибромэтил)пиперидинни ИҚ-спектридаги характери частоталари қуйидагича: 1420 см<sup>-1</sup>– метилен гуруҳининг деформацион тебранишлари, 2850-2900, 2980 см<sup>-1</sup> метилен гуруҳларининг симметрик ва асимметрик тебранишлари, 515-680 см<sup>-1</sup> C-Br боғининг валент тебранишларининг ютилиш чизиқлари кузатилди.

Азот тутган гетероциклик бирикмаларнинг табиатини виниллаш жараёнига таъсирини ўрганиш мақсадида пиперидинни ацетилен иштирокида

атмосфера босимида гомоген ва гетероген-каталитик виниллаш реакциялари амалга оширилди ва 3-винилпиридин ҳосил бўлиши аниқланди. Реакциянинг умумий схемаси қуйидагича:



Реакция боришига эритувчи табиати, реакция давомийлиги, катализатор-КОН миқдори ва ҳарорат каби омиллар таъсири ўрганилди ва жараённинг муқобил шароити топилди: катализатор-КОН миқдори 15% (пиридин массасига нисбатан), эритувчи-ДМСО, гомоген усулда ҳарорат 90 °С, гетероген усулда эса 180 °С. Бунда 3-винилпиридин унуми мос равишда 35,0 ва 45,1% ни ташкил қилди. Пиридинни гомоген усулда виниллаш орқали олинган натижалар асосида жараённи фаолланиш энергияси ( $E=41,0$  кЖ/моль) ҳисобланди.

Гетероциклик аминларни хоссаларини солиштириш мақсадида юқори асосли системаларда (КОН-ДМСО- $\text{CsF}$  ва КОН-ДМФА- $\text{CsF}$ ) морфолинни виниллаш реакцияси тадқиқ қилинди ва мос равишда N-винилморфолин ҳосил бўлиши аниқланди:

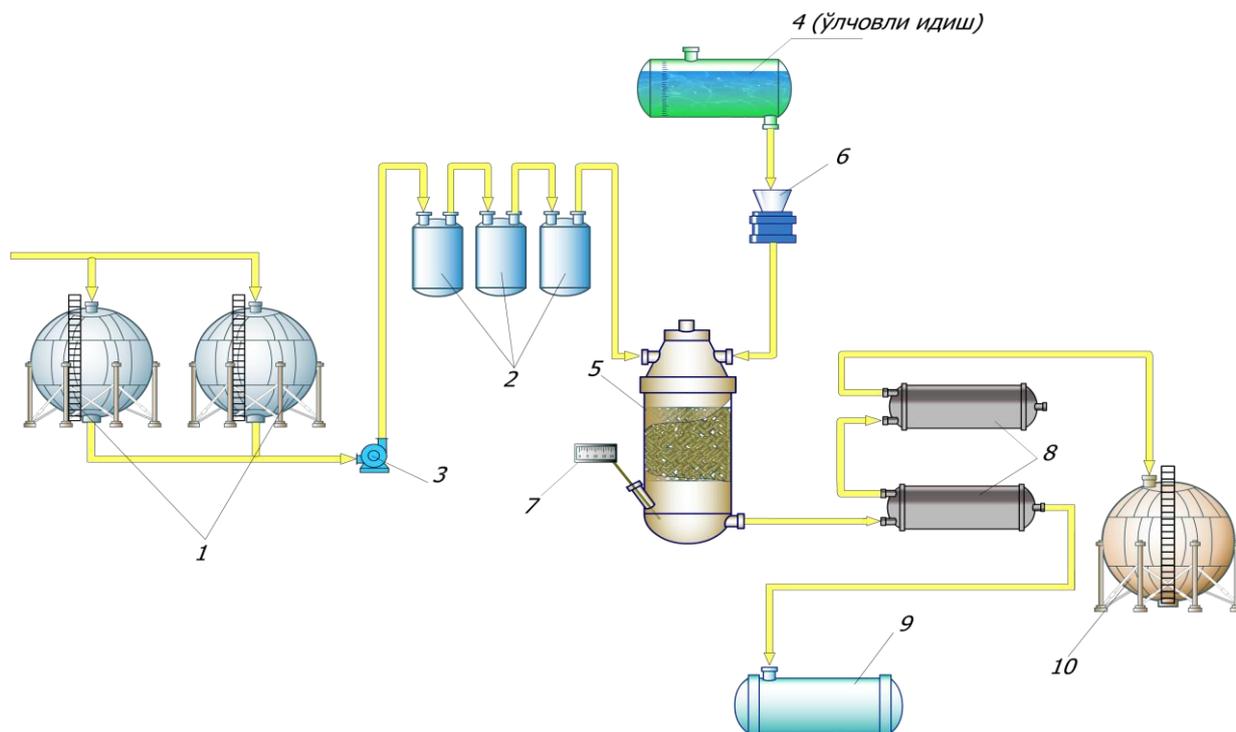


Морфолинни виниллаш реакциясига органик эритувчилар табиати ва концентрациясининг таъсири аниқлаш мақсадида жараён КОН-ДМСО- $\text{CsF}$  системасида атмосфера босимида турли реакция давомийлиги ва ҳароратларда олиб борилди. Жараённинг фаолланиш энергияси ҳисобланди, унинг қиймати 55,6 кЖ/молга тенг. Морфолинни гетероген-каталитик виниллаш жараёни ҳам тадқиқ қилинди. Реакция оқимда ишлайдиган реакторда гетероген катализаторлар иштирокида амалга оширилди (3-расм).

Ацетилен газгольдердан (1) тозалаш учун концентрланган сульфат кислота ва моноэтаноламинни тўйинган эритмаси бўлган скрубберлардан (2) ўтказилади. Ацетиленнинг миқдори реометр (3) орқали назорат қилинади. Кейин аралаштиргич (4) орқали катализатор тўлдирилган оқимда ишлайдиган реакторга (5) берилади, аминобирикмалар эса дозатордан (6) аралаштиргич орқали реакторга юборилади. Реакторнинг ҳарорати логометр (7) ёрдамида аниқланади ва автотрансформатор ёрдамида бошқарилади. Реакцион аралашма (катализат) совутгич (8) ёрдамида совутилади ва йиғгичга (9) келиб тушади. Реакцияга киришмаган газлар совутгич (8) орқали газгольдерга (10) йиғилади.

Ишда 32 мм диаметрли ( $D_p$ ) реактор, заррача 4-5 мм диаметрли ( $D_k$ ) катализатордан ( $D_p/D_k=8:1$ ) фойдаланилди. Бунда контакт сифатида гранула ҳолатдаги фаоллантирилган кўмирга шимдирилган КОН (30 масс.%) ишлатилди ва жараёнда ушбу усулда ҳам N-винилморфолин ҳосил бўлиши аниқланди. Газ

фазада мақбул ҳарорат 250-255<sup>0</sup>С бўлиб, бунда маҳсулот унуми 31,7% ни ташкил қилди.



1-газгольдер; 2-қуритиш учун скрубберлар; 3-реометр; 4-аралаштиргич;  
5-реактор; 6-дозатор; 7-логометр; 8-совитгичлар; 9-йиғгич; 10-газгольдер

**3-расм. Аминларни гетероген-каталитик виниллаш жараёнининг технологик схемаси.**

Морфолинни ацетилен билан реакцияси ультра товушли диспергатор ёрдамида диспергирланган 100 нм дан 3 мкм гача ўлчамли фаоллантирилган кўмирга шимдирилган КОН (30 %) катализаторлари иштирокида ҳам амалга оширилди. Бунда фаоллантирилган кўмирнинг 20, 30, 40 ва 60 минутда седиментацион фракцияланган заррачалари қўлланилди (2-жадвал).

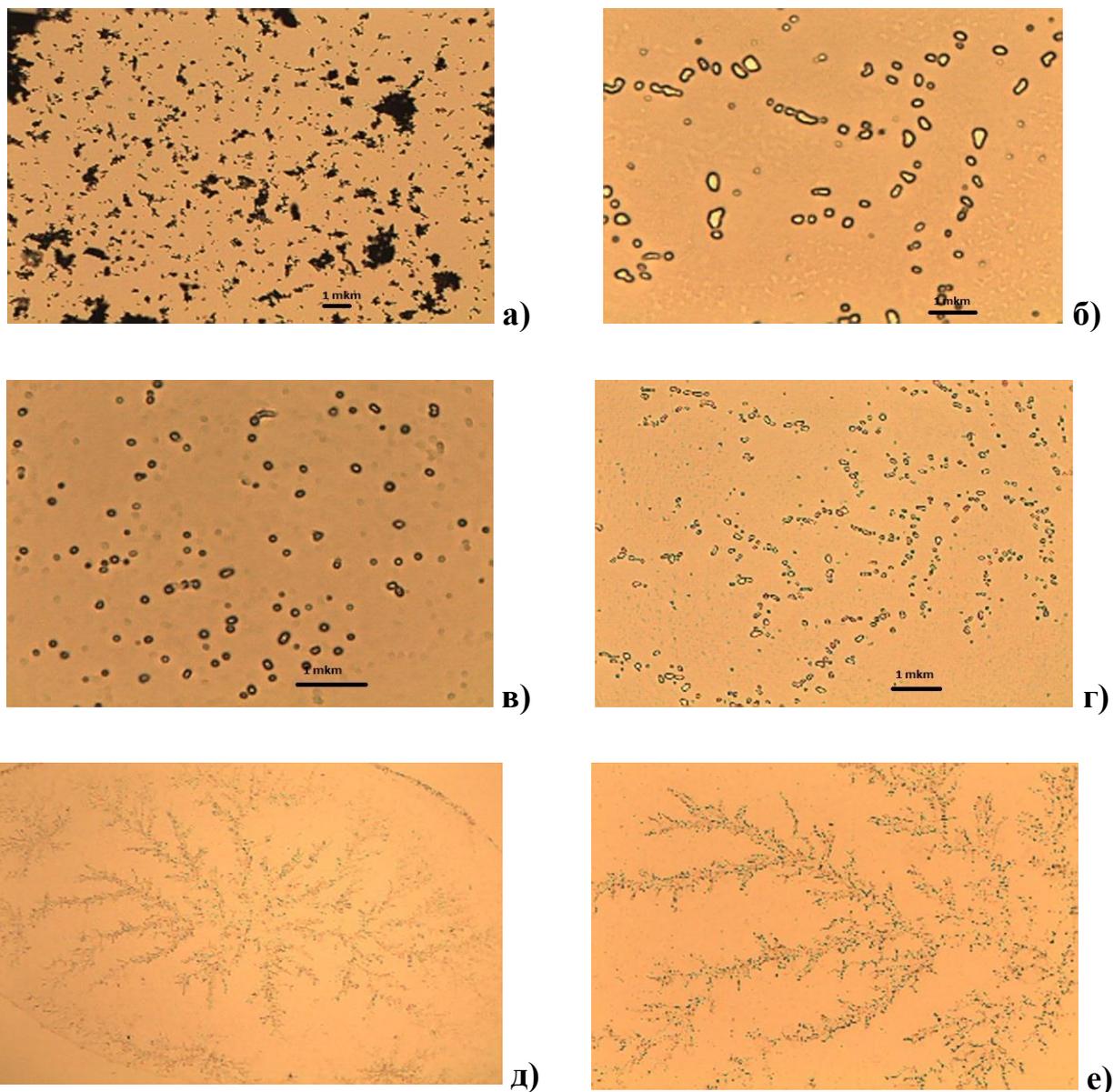
**2-Жадвал**

**Фаоллантирилган кўмир заррачаларининг ўлчамига диспергация вақтининг таъсири**

№	Диспергация вақти, мин.	Фаоллантирилган кўмир заррачаларининг ўлчами
1	-	1-3 мкм
2	10	700-900 нм
3	20	500-750 нм
4	30	300-550 нм
5	40	200-320 нм
6	60	100-150 нм

Натижада УЗДН-2Т ультратовушли диспергатор қурилмасида 60 минут давомида 100-150 нм ўлчамли фаолантирилган кўмир заррачалари олинди.

Турли хил вақтда олинган диспергирланган заррачаларнинг микроскопик тасвири олинди ва таҳлил қилинди (4-расм).



(а) 10 минут; б) 20 минут; в) 30 минут; г) 40 минут; д ва е) 60 минут)

**4-расм. Турли диспергациялаш вақтида фаолантирилган кўмир заррачаларининг микроскопик тасвири.**

Расмдаги д ва е тасвирларда фаолантирилган кўмир заррачалари дендрамер ҳолатда, бу эса системанинг нанотузилишли хоссага эга эканлигини билдиради.

Морфолинни виниллаш реакцияси 100-150 нм ўлчамли фаоллантирилган кўмир заррачалари асосида тайёрланган катализатор иштирокида 160-280 °С оралиғида амалга оширилди (3-жадвал).

### 3-Жадвал

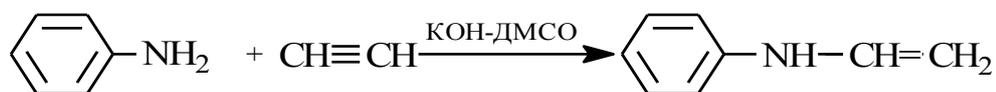
#### **N-винилморфолин унумига 100-150 нм ўлчамли фаоллантирилган кўмир асосида тайёрланган катализатор иштирокида ҳарорат таъсири**

Реакция ҳарорати, °С	N-винилморфолин унуми, %
160	52,3
180	57,8
200	59,4
220	64,7
240	68,5
260	65,2
280	60,4

Олинган натижалар шуни кўрсатдики, морфолинни ацетилен билан 100-150 нм ўлчамидаги нанотузилишли фаоллантирилган кўмир/КОН асосидаги реакциясида мақбул ҳарорат – 240°С деб топилди ва бунда N-винилморфолин унуми 68,5 % ни ташкил этди.

Морфолинни виниллашда олинган лаборатория тажриба натижалари асосида фаоллантирилган кўмир/калий гидроксиди асосида катализатор ишлаб чиқарилди ва у катталаштирилган қурилмада N-винилморфолин синтези учун қўлланилди ва амалиётда ишлатишга тавсия этилди.

Маълумки, ароматик аминлар гетероциклик аминларга нисбатан виниллаш реакциясига қийинроқ киришади. Адабиётларда бундай аминларни виниллаш реакцияси юқори босимларда олиб борилган. Шулардан келиб чиқиб, анилинни виниллаш реакцияси атмосфера босимида турли реакция давомийлигида, органик эритувчилар: ДМСО ва бензолда олиб борилди. Бунда ДМСО да анилинни N-винил ҳосиласи 9% унум билан ҳосил бўлиши аниқланди:

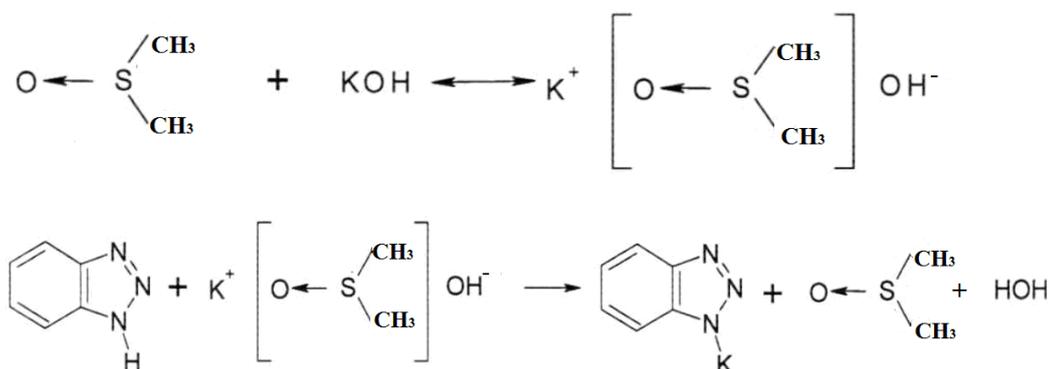


Анилин аминогуруҳининг реакцион қобилиятига пиридин ҳалқасидаги метил гуруҳини таъсирини ўрганиш мақсадида о-толуидинни КОН-ДМСО ва КОН-ДМФА юқори асосли системалар иштирокида виниллаш реакцияси ўрганилди ва N-винил-2-метиланилиннинг максимал унуми ДМСО да 16,0 % ни ташкил қилди. Реакциянинг фаолланиш энергияси қиймати 81,8 кЖ/молга тенг.

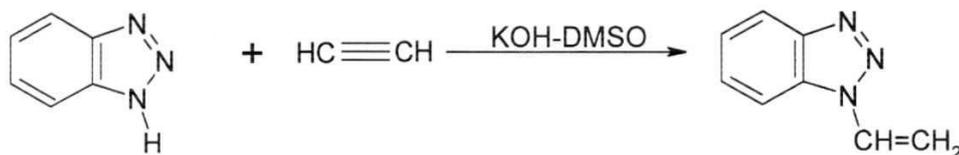


Тадқиқ қилинган аминларни виниллаш реакцияларининг аниқланган фаолланиш энергиялари ушбу туркум реакцияларни нисбатан осон кетадиган жараёнларга киришини билдиради.

Ароматик халқали аминлардан 1,2,3-бензотриазолнинг ҳам ацетилен билан реакцияси тадқиқи қилинди ва N-винил-1,2,3-бензотриазол ҳосил бўлиши аниқланди ва ДМСО-КОН юқори асосли системасининг роли кўрсатилди.



Умумий ҳолда:



Реакция боришига ва маҳсулот унумига ҳарорат (4-жадвал) ва ацетиленни реакцион фазага киритилиш тезлиги таъсири ўрганилди ва маҳсулотнинг максимал унуми 130 °С, ацетилен тезлиги 4,5 л/соатда 48,1 % бўлиши аниқланди.

**4-Жадвал**

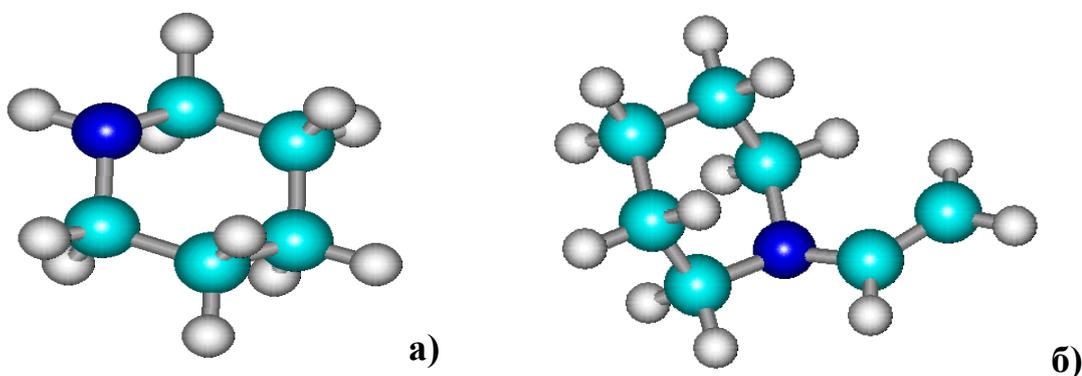
**N-Винил-1,2,3-бензотриазол унумига ҳарорат таъсири**

№	Ҳарорат, °С	N-Винил-1,2-бензотриазол унуми, %
1	80	25,6
2	90	31,8
3	100	36,4
4	110	40,1
5	120	42,6
6	130	44,7

N-винил-1,2,3-бензотриазолнинг ИҚ-спектри таҳлили: 3150-3100  $\text{см}^{-1}$  да иккиламчи амин гуруҳи, 2200-2000  $\text{см}^{-1}$  да азот атомига бириккан винил гуруҳи, 1500-1600  $\text{см}^{-1}$  да ароматик ҳалқага хос бўлган ютилиш чизиқлари, 1100-1050  $\text{см}^{-1}$  да триазин гуруҳига хос ютилиш чизиқлари аниқланган.

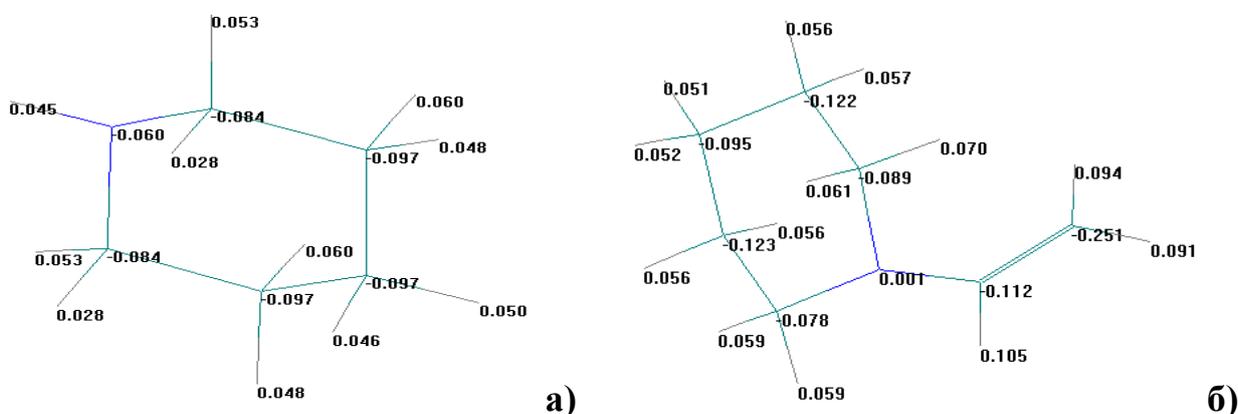
Диссертациянинг «N-Винилбирикмаларнинг электрон тузилиши, квант-кимёвий ҳисоблашлари, ҳосил бўлиш механизми ва қўлланилиши, жараёни математик моделлаштириш» деб номланган тўртинчи бобида қўлланилган аминлар ва уларнинг винил ҳосилаларини электрон тузилишлари, квант-кимёвий ҳисоблашлари ҳамда танланган аминларни виниллаш жараёнини математик моделлаштириш, винилҳосилаларнинг реакцияда ҳосил бўлиш механизми, синтез қилинган айрим N-винилбирикмаларнинг биологик фаоллигини ўрганиш натижалари ва уларнинг таҳлили келтирилган.

Намуна сифатида пиперидин ва N-винилпиперидин молекулаларининг квант-кимёвий ҳисоблашлари, РМ-3 ярим эмпирик усули ёрдамида олинган фазовий геометрияси ва электрон тузилиши натижалари келтирилди (5-расм).



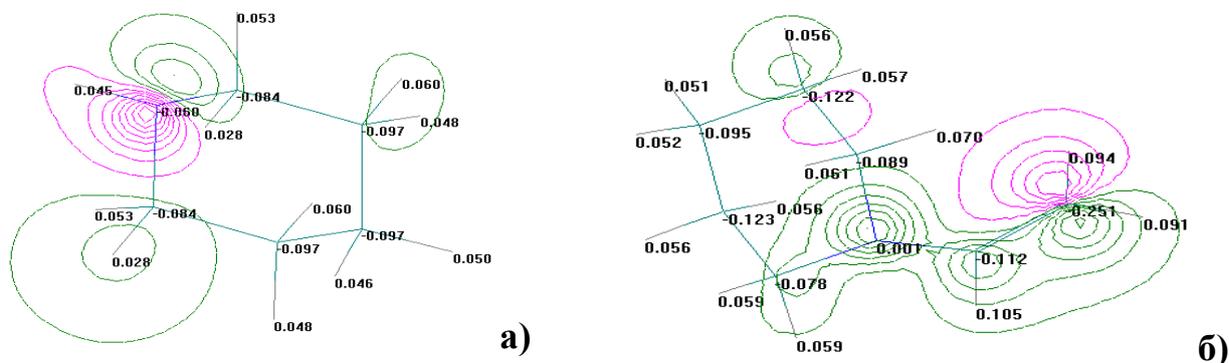
**5-расм. Пиперидин (а) ва N-винилпиперидин (б) молекулаларининг 3D тузилиши.**

Ўрганилган молекулаларда зарядларнинг атомларда тақсимланиши шуни кўрсатдики, пиперидин молекуласида манфий заряд қиймати гетероциклик ҳалқадаги азот атомида бир мунча кўпроқ жамланган (6-расм).



**6-расм. Пиперидин (а) ва N-винилпиперидин (б) молекулалари атомларида зарядларнинг тақсимланиши.**

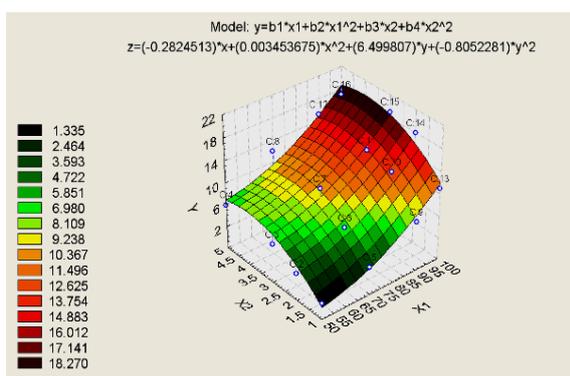
Пиперидин ва N-винилпиперидин (7-расм) молекуларида электрон зичликнинг тақсимланишида пиперидин ҳалқасидаги азот атомининг электроманфийлиги юқори бўлганлиги сабабли электрон зичлик нисбатан юқори ва бошқа молекулаларнинг бирикиши мумкин бўлган реакцион марказ ҳисобланади.



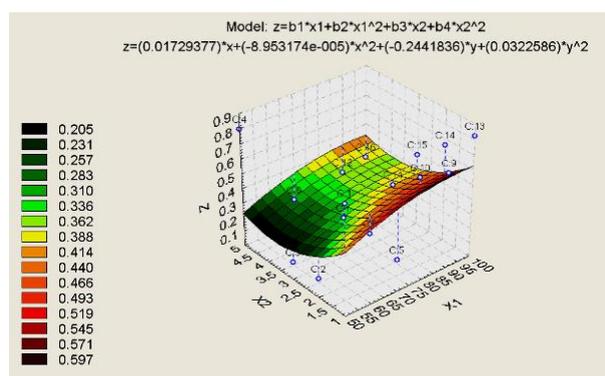
**7-расм. Пиперидин (а) ва N-винилпиперидин (б) молекуларида электрон зичликнинг тақсимланиши.**

Азот тутган гетероциклик бирикмаларнинг молекулаларининг электрон тузилиши ва энергетик хоссалари (умумий энергияси, ҳосил бўлиш энергияси, ҳосил бўлиш иссиқлиги, электрон энергияси, ядро энергияси, дипол моменти, азот атомининг заряди) квант-кимёвий ҳисоблашларни ярим эмпирик усули ёрдамида ҳисобланган қийматлари орқали гетероциклик бирикма молекуларида реакцион марказни аниқлаш мумкин бўлади.

Олинган натижаларнинг амалий аҳамиятини таҳлил қилишда ва технологик параметрларини топишда жараёни математик моделлаштириш муҳим аҳамиятга эга. Ишда танланган аминларни ацетилен билан виниллаш реакцияси математик моделлаштирилди ва жараённинг иконограммалари келтирилди.



**8-расм. Морфолинни виниллаш жараёнини математик моделлаштириш иконограммаси.**



**9-расм. Морфолинни виниллаш жараёнида реакция тезлигининг ҳарорат ва реакция давомийлиги боғлиқлик иконограммаси.**

Азот тутган гетероциклик бирикмаларни виниллаш жараёнида маҳсулот унумига реакция тезлиги, ҳарорат ҳамда реакция давомийлигининг биргаликдаги таъсири уч ўлчамли системада келтирилди. Аниқланган боғлиқлик қуйидаги тенглама орқали ифодаланади:

$$y = -133,34 + 4,15x_1 - 0,028x_1^2 + 2,78x_2 - 0,47x_2^2$$

бунда:  $y$ - маҳсулот унуми (%);  $x_1$ - ҳарорат ( $^{\circ}\text{C}$ );

$x_2$ - вақт давомийлиги (соат).

Виниллаш жараёни шароитини оптималлаштиришнинг технологик шarti маҳсулот унумини ошириш ҳисобланади:  $y(x_1, x_2) \rightarrow \max$

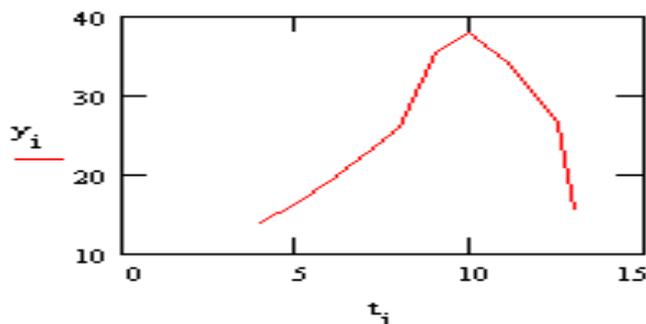
Моделлаштириш натижалари асосида жараённинг математик ифодаси келтириб чиқарилди.  $x_1=74,9^{\circ}\text{C}$ ;  $x_2=2,92$  соат;  $y=24,52\%$ ;  $z=3,92 \cdot 10^{-4}$  мол/л.с.

Азот тутган гетероциклик бирикмаларни виниллаш жараёнини оптималлаштириш мақсадида тажриба натижалари MathCad дастурида математик қайта ишланди. Виниллаш жараёнидан олинган натижаларни таҳлил қилиб, математик кўринишини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$y = a \cdot t^3 + b \cdot t^2 + c \cdot t + d \quad (1)$$

бу ерда:  $y$ - маҳсулот унуми;  $t$ - ҳарорат;  $a, b, c, d$ - аналитик боғлиқликда иштирок этувчи аниқловчи коэффициентлар.

N-Винилбензотриазол унумининг ҳароратга боғлиқлиги қуйидаги 10-расмда ўз аксини топган.



**10-расм. N-Винилбензотриазол унумининг ҳароратга боғлиқлиги.**

Математик қайта ишлаш учун жараён параметрларини қуйидаги тенглама ёрдамида ифодалаш мумкин:

$$y = at^3 + bt^2 + ct + d \quad (2)$$

$a, b, c, d$  - номаълум коэффициентлар.

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{13} t_i^6 a + \sum_{i=1}^{13} t_i^5 b + \sum_{i=1}^{13} t_i^4 c + \sum_{i=1}^{13} t_i^3 d &= \sum_{i=1}^n y_i t_i^3 \\ \sum_{i=1}^{13} t_i^5 a + \sum_{i=1}^{13} t_i^4 b + \sum_{i=1}^{13} t_i^3 c + \sum_{i=1}^{13} t_i^2 d &= \sum_{i=1}^n y_i t_i^2 \\ \sum_{i=1}^{13} t_i^4 a + \sum_{i=1}^{13} t_i^3 b + \sum_{i=1}^{13} t_i^2 c + \sum_{i=1}^{13} t_i d &= \sum_{i=1}^n y_i t_i \\ \sum_{i=1}^{13} t_i^3 a + \sum_{i=1}^{13} t_i^2 b + \sum_{i=1}^{13} t_i c + nd &= \sum_{i=1}^{13} y_i \end{aligned} \quad (3)$$

Тенгламадан  $a, b, c, d$  коэффициентларини топиш учун уни қуйидаги матрица ҳолатига келтирилди:

$$\begin{bmatrix} \sum_{i=1}^{11} (t_i)^6 & \sum_{i=1}^{11} (t_i)^5 & \sum_{i=1}^{11} (t_i)^4 & \sum_{i=1}^{11} (t_i)^3 \\ \sum_{i=1}^{11} (t_i)^5 & \sum_{i=1}^{11} (t_i)^4 & \sum_{i=1}^{11} (t_i)^3 & \sum_{i=1}^{11} (t_i)^2 \\ \sum_{i=1}^{11} (t_i)^4 & \sum_{i=1}^{11} (t_i)^3 & \sum_{i=1}^{11} (t_i)^2 & \sum_{i=1}^{11} t_i \\ \sum_{i=1}^{11} (t_i)^3 & \sum_{i=1}^{11} (t_i)^2 & \sum_{i=1}^{11} t_i & 11 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^{11} y_i (t_i)^3 \\ \sum_{i=1}^{11} y_i (t_i)^2 \\ \sum_{i=1}^{11} y_i t_i \\ \sum_{i=1}^{11} y_i \end{bmatrix} := \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{bmatrix} \quad (4)$$

бунда:  $a=-0,238$ ;  $b=5,284$ ;  $c=-33,318$ ;  $d=79,111$ ;  $y_i = -0,238$ ;  $t_i^3+5,284$ ;  $t_i^2-33,318$ ;  $t_i +79,111$ .  
Тенглама (2) бўйича  $t_i$  га мос келувчи  $y_i$  қийматлари қуйидаги 5-жадвалда келтирилди.

### 5-Жадвал

#### Тажриба ва математик қайта ишлаш натижалари

Ҳарорат, °C	N-Винилбензотриазол унуми, %	
	тажриба	ҳисобланган
80	25,6	25,711
90	31,8	31,812
100	36,4	36,363
110	40,1	40,345
120	42,6	42,467
130	44,7	44,576

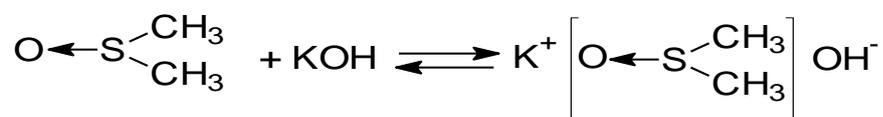
Тажриба натижаларини математик моделлаштиришда экспериментал-статистик моделлаштириш усулидан фойдаланилди. Бунда статистик материал пассив эксперимент қўйиш усули билан тўпланди ва регрессион ҳамда корреляцион таҳлил қилиш усуллари ёрдамида қайта ишланди. Ушбу натижалар жараённинг технологик параметрларини аниқлашда муҳим аҳамиятга эга.

Адабиётларда аминларни ацетилен бирикмалари иштирокида виниллаш реакцияларида N-винилбирикмалар ҳосил бўлиш механизмлари тўғрисида Б.А.Трофимов ва унинг шогирдлари, В.Реппе, Р.Ханфорд томонларидан бир қанча фикрлар билдирилган. Улар бир-бирини тўлдирсада, турли нуқтаи назардан ёндошилган.

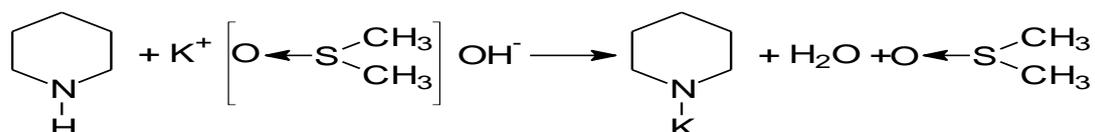
Адабиёт манбалари ва тажриба натижаларидан фойдаланиб, КОН-ДМСО юқори асосли системада гомоген усулда N-винилбирикмаларни ҳосил бўлиш механизмни қуйидагича таклиф қилиш мумкин. ДМСО калий гидроксиди билан КОН-ДМСО системасини ҳосил қилади, бунда КОН нинг асосли хоссаси янада ортади. Бу эса танланган аминни калийли тузи - оралиқ маҳсулотни диссоциланишини ва натижада ацетиленга нуклеофил бирикишини

осонлаштиради. Тадқиқ қилинган аминларни ҳосил бўлиш механизми намуна сифатида N-винилпиперидин мисолида таклиф этилди.

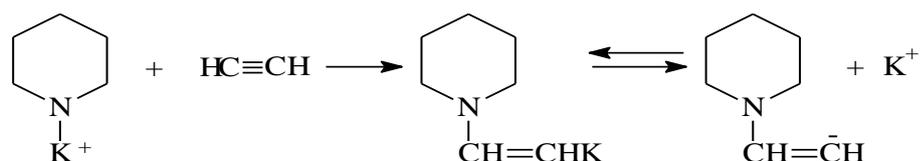
Дастлаб ДМСО калий гидроксиди билан юқори асосли система ҳосил қилади, бунда калий гидроксиднинг ионларга диссоциланиши осонлашади:



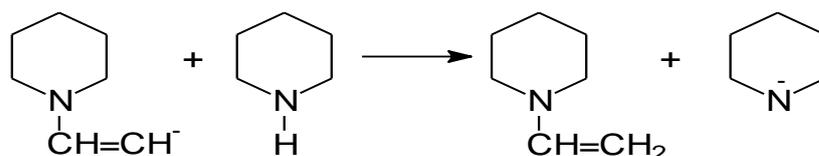
кейин эса система пиперидин молекуласи билан таъсирлашиб, ушбу схемада келтирилган калийли тузини ҳосил қилади:



сўнгра пиперидинни калийли тузи ацетиленга нуклеофил бирикади ва винилпиперидин аниони ҳосил бўлади:

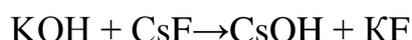


Жараёнда оралиқ ҳосил бўлган анион пиперидин молекуласи билан таъсирлашиб маҳсулотни – N-винилпиперидинни ва пиперидин анионини ҳосил қилади. Бу эса ўз навбатида ацетиленга таъсир қилиш билан жараённи узлуксиз давом эттиради.

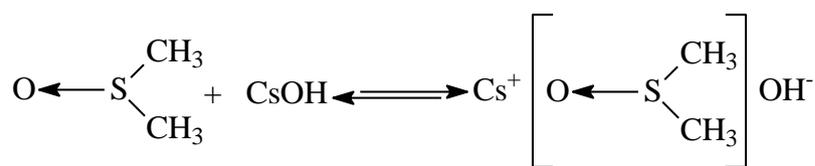


Ушбу жараён KOH-ДМСО-CsF юқори асосли системасида олиб борилганда маҳсулот ҳосил бўлиш механизми куйидагича тушунтирилди.

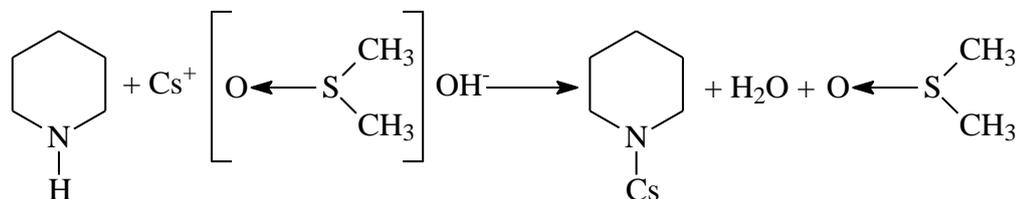
Дастлаб калий гидроксид цезий фторид билан реакцияга киришади.



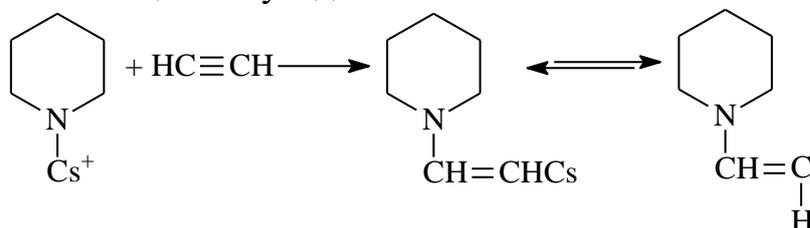
Ҳосил бўлган цезий гидроксид ДМСО эритмаси билан юқори асосли система ҳосил қилади, бунда цезий гидроксиднинг ионларга диссоциланиши осонлашади:



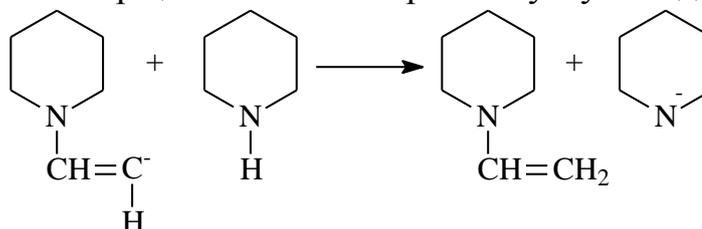
кейин эса система пиперидин молекуласи билан таъсирлашиб, ушбу схемада келтирилган цезийли тузини ҳосил қилади:



сўнгра пиперидинни цезийли тузи ацетиленга нуклеофил бирикади ва N-винилпиперидин аниони ҳосил бўлади:



Жараёнда оралик ҳосил бўлган анион пиперидин молекуласи билан таъсирлашиб маҳсулотни ва пиперидин анионини ҳосил қилади. Бу эса ўз навбатида ацетиленга таъсир қилиш билан жараённи узлуксиз давом эттиради.



Виниллаш жараёнида келтирилган юқори асослиликнинг моҳияти шундаки, икки ёки бир неча асоснинг синергизми асосида металл иони делокалланган зарядли комплекс катион ҳосил қилади ва анионнинг фаоллигини кескин оширади.

N-винилбирикмаларнинг гетероген усулда ҳосил бўлиш механизми эса ацетиленнинг KOH/фаоллантирилган кўмир катализатори сиртида адсорбцияланиши орқали кетади. Бунда катализатордаги калий катиони билан ацетиленнинг фаол ўтиш ҳолати юзага келади ва амин молекуласидаги фаол водород ҳисобига бирикиш содир бўлади.

Синтез қилинган моддаларни яллиғланишга қарши хусусияти амалиётда қўлланилаётган ацетилсалицил кислота-аспиринга нисбатан ўрганилди, ҳамда уларнинг захарлилик даражаси аниқланди ва ушбу бирикмаларнинг яллиғланишга қарши хусусияти аспирин препаратига яқин эканлиги кўрсатилди. N-винилпиперидин ва N-винилморфолинларнинг LD<sub>50</sub> қиймати мос равишда 141

(120-170) ва 1220 (1020-1440) мг/кг га тенглиги аниқланди ва улар кам захарли бирикмалар туркумига кириши кўрсатилди. Бундан ташқари винилҳосилаларни нефт саноати металл қурилмалари биокоррозиясини келтириб чиқарувчи микроорганизмларга қарши ингибиторлик хоссаси ўрганилди ва 3-винилпиридин фаол ингибитор эканлиги аниқланди.

## ХУЛОСА

1. Пиперидин, пиридин, морфолин, анилин, о-толуидин ва 1,2,3-бензотриазолни атмосфера босимида ацетилен иштирокида виниллаш реакцияси натижасида N-винилҳосилалари ҳосил бўлиши келтирилди.

2. Танланган моддаларни виниллаш жараёнига органик эритувчилар, катализатор табиати ва миқдори, ҳарорат, реакция давомийлиги таъсирини ўрганиш орқали жараён боришининг мақбул шароити таклиф этилди.

3. КОН-ДМСО ва КОН-ДМСО-CsF юқори асосли системаларининг виниллаш реакциясидаги роли кўрсатилди. Виниллаш жараёнида бошланғич аминларнинг табиати ҳосил бўлган винилбирикмалар унумига таъсир қилиши ва ўрганилган аминларнинг виниллашга нисбатан фаоллик қатори таклиф этилди: пиридин>морфолин>пиперидин>1,2,3-бензотриазол>о-толуидин>анилин.

4. Аминларни виниллаш жараёни кинетикаси ўрганилиб, ҳар бир жараён учун фаолланиш энергияси қиймати ҳисоблаб топилди ва қуйидаги қонуният таклиф этилди: пиридин (41,0 Кж/моль)<морфолин (55,6 Кж/моль)<пиперидин (72,5 Кж/моль)<о-толуидин (81,8 Кж/моль).

5. Морфолинни КОН-ДМСО-CsF юқори асосли системасида ацетилен иштирокида гомоген-каталитик виниллаш жараёнини усули тавсия этилди.

6. Морфолинни виниллаш жараёнида нанотузилишли системалардан фойдаланилиб маҳсулот унуми 3 баробар ошиши изоҳланди.

7. Аминлар ва улар асосида синтез қилинган винилбирикмаларнинг квант-кимёвий ва молекуляр-динамик ҳисоблашлари амалга оширилиб, жараён натижалари математик қайта ишланди, виниллаш жараёни математик моделлаштирилиб, N-винилбирикмаларнинг ҳосил бўлиш механизми изоҳланди.

8. N-винилпиперидин ва N-винилморфолинларни каррагенин таъсирида юқтирилган яллиғланишга қарши хусусияти ацетилсалицил кислотага (аспиринга) яқин эканлиги ва кам захарли бирикмалар туркумига кириши аниқланиб, тиббиётда доривор моддалар олиш учун тавсия этилди.

9. Синтез қилинган моддаларни нефт саноати металл қурилмалари биокоррозиясини келтириб чиқарувчи микроорганизмларга қарши ингибиторлик хоссаси ўрганилди, 3-винилпиридин фаол ингибитор эканлиги аниқланди ва нефт саноатида қўллаш учун тавсия этилди.

10. Маҳаллий хомашёлар асосида виниламинлар олиш ва жараёнда қўлланилган катализаторларни ишлаб чиқариш технологияси тавсия этилди.

**РАЗОВЫЙ УЧЕНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ  
СТЕПЕНИ НА ОСНОВЕ УЧЕНОГО СОВЕТА DSc.27.06.2017.Т.04.01  
ПРИ ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ  
ИНСТИТУТЕ**

---

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА**

**МИРХАМИТОВА ДИЛОРМ ХУДАЙБЕРДИЕВНА**

**ВИНИЛИРОВАНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ВЫСОКООСНОВНЫХ СИСТЕМ**

**02.00.14 – Технология органических веществ и материалов на их основе**

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ  
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК (DSc)**

**Ташкент – 2019**

**Тема докторской диссертации зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2017.1.DSc/К19**

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу [www.tkti.uz](http://www.tkti.uz) и Информационно-образовательном портале «Ziyounet» по адресу [www.ziyounet.uz](http://www.ziyounet.uz).

**Научный консультант:**

**Нурманов Сувонкул Эрханович**  
доктор технических наук, профессор.

**Официальные оппоненты:**

**Махсумов Абдухамид Гафурович**  
доктор химических наук, профессор

**Максумова Ойтура Ситдиковна**  
доктор химических наук, профессор

**Юнусов Мирахмад Пулатович**  
доктор технических наук, профессор

**Ведущая организация:**

**Ташкентский государственный  
технический университет имени  
И.Каримова**

Защита состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г. в «\_\_» часов на научном совете DSc27.06.2017.Т.04.01 при Ташкентском химико-технологическом институте по адресу: г. Ташкент, ул. Навои, 32. Тел.: (99871) 244-79-20; факс (99871) 244-79-17; e-mail: [tkti@mail.uz](mailto:tkti@mail.uz).

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического института за № \_\_, с которой можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре (100011, г. Ташкент, ул. Навои 32). Тел.: (99871) 244-79-20; факс (99871) 244-79-17.

Автореферат диссертации разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 года  
(реестр протокола рассылки № \_\_ от «\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 года)

**С.М.Туробжонов**

Председатель разового Научного совета по  
присуждению учёных степеней, д.т.н., профессор

**А.С. Ибодуллаев**

Ученый секретарь разового Научного совета  
по присуждению учёных степеней, д.т.н., профессор

**Г. Рахмонбердиев**

Председатель научного семинара при разовом  
Научном совете по присуждению учёной степени,  
д.х.н., профессор

## ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора наук (DSc))

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В настоящее время винилпроизводные азотсодержащих соединений находят применение в сельском хозяйстве, фармацевтической, химической промышленности, текстильной, лакокрасочной, нефтехимической промышленности, а также при получении из них полимеров со специальными свойствами, сорбентов, инсектицидов, пигментов, лекарственных препаратов, фотосинтетических материалов, биологически активных веществ, цветных пленок, пластмасс, термостабильных волокон и композиционных материалов. Поэтому особое внимание уделяется созданию винильных производных и технологий синтеза важных химических соединений с участием различных катализаторов, органических растворителей и их смесей, влияющих на процесс винилирования азотсодержащих соединений, а также высокоосновных сред.

В мире ведутся научные работы по винилированию азотсодержащих органических веществ ацетиленовыми соединениями при высоком давлении, проведению процессов тяжелого и тонкого органического синтеза при атмосферном давлении, разработке методов получения виниловых соединений с активным атомом водорода в высокоосновных системах при атмосферном давлении, добавлению полученных веществ к различным химическим веществам, полимерам, получению химикатов для сельского хозяйства.

В Республике в последние годы проводится ряд работ по реконструкции предприятий химической промышленности и созданию дополнительных цехов по производству ацетилена по новой технологии с высокой эффективностью, созданию новых запасов сырья. Стратегия Действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан<sup>1</sup> определяет задачи «создание технологий получения импортной продукции-заменителя местного сырья и вторичных ресурсов». В связи с этим большое значение имеют научные исследования, направленные на создание способов получения продуктов органического синтеза на основе ацетилена, являющегося местным сырьем, улучшение структуры, физико-химических, технологических и эксплуатационных свойств получаемых продуктов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных Указом Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан на 2017-2021 годы», Постановлениями № ПП-2831 от 14 марта 2017 года «О мерах по повышению эффективности проектной деятельности в основных секторах экономики» и ПП-3236 «Программа развития промышленности на 2017–2021 год» от 23 августа 2017 года и другими нормативно-правовыми документами, принятыми в данной сфере.

---

<sup>1</sup> Указ Президента Республики Узбекистан УП №4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии Действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

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

**Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации<sup>2</sup>.** Исследования по винилированию азотсодержащих гетероциклических соединений в присутствии высокоосновных систем проводятся в нескольких ведущих научных центрах мира, в том числе: в Институте органической химии, институте кинетики и процессов горения Сибирского отделения Российской академии наук, Российском государственном университете им. Губкина, Университете Какатии (Индия), Университете Ковентри (Великобритания), Университете Аликанте (Испания), Токоху и Токийском технологическом институте (Япония), Шанхайском институте органической химии (Китай), Технологическом университете (Нидерландия), институте Биохимии (Германия), институте органической химии (Дания), университете Феррара (Италия), Федеральном университете Каприна (Бразилия) и университете Виржиния (США).

Исследования по винилированию азотсодержащих гетероциклических соединений в присутствии высокоосновных системы привели к ряду научных результатов, в том числе: использование селективных катализаторов для процессов винилирования (Иркутский химический институт им. А.Е. Фаворского, Россия), исследование селективного гидрирования ацетиленовых соединений (университет Какатии, Индия), технология применения и производства растворителей при синтезе виниламинов (Федеральный университет Каприна, Бразилия), синтез, свойства и структура ацетиленовых соединений с гетероатомами, синтез винильных соединений с использованием щелочных и наноструктурный катализаторов (Токийский университет (Япония); Институт элементоорганических веществ, (Россия)), приобретение гипервалентных и тройных координированных гетероциклических соединений и их использование в качестве лекарственных препаратов (Венский технический университет, Австрия), синтез, строение и свойства ацетиленовых производных с различными функциональными группами (Иркутский химический институт, Россия), исследование свойств виниловых производных ацетиленовых соединений (Российский государственный университет им. Губкина).

В мире ведется ряд исследований по винилированию азотсодержащих гетероциклических соединений в присутствии высокоосновных систем гетероциклических соединений в следующих приоритетных областях, в том числе в следующих приоритетных направлениях: разработка технологии получения винильных производных азотсодержащих гетероциклических соединений; создание катализаторов нового поколения для процессов

---

<sup>2</sup> Обзор международных научных исследований по теме диссертации подготовлен на материалах [www.issner.rssi.ru](http://www.issner.rssi.ru), [www.elsevier.com](http://www.elsevier.com), [www.edunews.ru](http://www.edunews.ru), [www.eilbrary.com](http://www.eilbrary.com), [www.fundamentalresearch.ru](http://www.fundamentalresearch.ru) и других источников.

винилирования; изучение их свойств; получение лекарственных препаратов на основе виниламинов, используемых в химии и медицине.

**Степень изученности проблемы.** Проводили научные исследования по синтезу виниловых соединений на основе ацетилена: Б.А.Трофимов, О.Н.Темкин, Р.М.Флид, Л.Б.Фишер, И.Л.Котляревский, А.А.Петров, Б.Гусев, А.В.Шелкунов, Пару Рам Пао, Л.Панивника, Йоко Ямамото, Биао Жианг, А.Г.Махсумов, К.М.Ахмеров, Т.С.Сирлибаев, Д.Юсупов, А.Икрамов, Б.Ф.Мухиддинов, С.Э.Нурманов и др.

Ими разработан синтез лекарственных препаратов; исследованы их биологические свойства; созданы высокоосновные и наноструктурированные системы для различных процессов; синтез виниловых производных гетероциклических соединений; разработаны технологии процесса при атмосферном давлении; найдены оптимальные условия реакций; применены высокоосновные и наноструктурированные каталитические системы; проведено математическое моделирование процесса винилирования.

В то же время ведутся научные исследования процесса винилирования гетероциклических соединений и получены виниловые соединения, которые можно использовать в нефтедобывающей промышленности; сельском хозяйстве и медицине; по созданию нового поколения каталитических систем для этих процессов.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного учреждения.**

Диссертационное исследование выполнено в соответствии с исследовательским планом Национального университета Узбекистана: П-19-2000 «Синтез новых виниловых соединений на основе аминов и изыскание областей их применения (2000-2002 гг.), ГНТП-9.6 «Разработка высокоэффективных, новых, технологически осуществимых методов синтеза пиридиновых и пиримидиновых оснований» (2009-2011 гг.), МФ-7-05 «Научные основы формирования наноструктурных катализаторов для синтеза N-виниловых соединений» (2014-2015 гг.), ВО-МП-12-05 «Разработка новых наноструктурированных катализаторов для синтеза N-виниловых соединений и применения полученных веществ» (2017-2018 гг.) в рамках фундаментальных и прикладных проектов.

**Целью исследования является** разработка синтеза азотсодержащих гетероциклических соединений с использованием высокоосновных систем.

**Задачи исследования:**

систематическое исследование процесса получения N-винильных соединений в результате реакции винилирования при атмосферном давлении в присутствии ацетилена, пиперидина, пиридина, морфолина, анилина, о-толуидина и 1,2,3-бензотриазола;

создание новых каталитических систем для процесса винилирования соединений азота;

определение влияния различных факторов (природа и количество катализаторов и растворителей, продолжительность реакции, температура и соотношение исходного вещества) на синтез N-виниловых соединений;

кванто-химические и молекулярно-динамические расчеты выбранных аминов и винильных производных, а также математическое моделирование процессов их получения;

изучение кинетики процесса винилирования и механизмов образования N-винилпроизводных;

проведение опытно-промышленных испытаний реакции винилирования выбранных азотсодержащих соединений;

определение химических свойств и биологической активности синтезированных соединений;

разработка метода винилирования азотсодержащих гетероциклических соединений в высокоосновных системах.

**Объектами исследования** являются выбранные амины и их виниловые производные, щелочные катализаторы, высокоосновные и наносистемы, а также органические апротоновые диполярные растворители.

**Предметом исследования** являются ацетилен, пиперидин, пиридин, морфолин, анилин, о-толуидин, 1,2,3-бензотриазол, КОН-ДМСО и КОН-ДМСО-CsF высокоосновные системы, активированный уголь/КОН наноструктурные каталитические системы.

**Методы исследования.** Гомогенное и гетерогенное каталитическое винилирование, газожидкостная хроматография, тонкослойная хроматография, ПМР- и ИК-спектроскопия, элементный анализ, оптический микроскоп (МБИ-6), программа STAT, кванто-химические программы (PM-3, MNDO-3) с использованием полуэмпирических методов.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

каталитическое винилирование пиперидина, пиридина, морфолина, анилина, о-толуидина и 1,2,3-бензотриазола ацетиленом систематически исследовано в присутствии различных растворителей и катализаторов при атмосферном давлении;

показана роль высокоосновной системы КОН-ДМСО-CsF в селективности процесса винилирования и найдены оптимальные условия для процесса, доказано, что при винилирование выбранных аминов, в основном, образуются N-виниламины, а в случае пиридина 3-винилпиридин;

проведены квантово-химические и молекулярно-динамические расчеты выбранных аминов и их виниловых производных;

проведено математическое моделирование и определены технологические параметры процесса винилирования;

получена новая наноструктурированная каталитическая система на основе активированного угля/КОН, которая была использована для синтеза N-виниловых соединений;

выяснен механизм синтеза N-виниловых соединений как гомогенным, так и гетерогенным методами;

исследована биологическая активность N-винилпиперидина и N-винилморфолина (токсические и противовоспалительные свойства) и

ингибиторные свойства 3-винилпиридина на микроорганизмы, вызывающие биокоррозию металлических структур в нефтяной промышленности;

разработана технология получения виниламинов на основе азотсодержащих гетероциклических соединений в присутствии высокоосновных систем.

**Практические результаты исследования:**

виниловые производные пиперидина, пиридина, морфолина, анилина, о-толуидина и 1,2,3-бензотриазола были получены при атмосферном давлении и выявлены оптимальные условия их проведения;

разработана новая наноструктурированная каталитическая система на основе активированного угля / КОН и получены N-винильные соединения с высокими выходами в гетерогенных условиях;

было показано, что синтезированные N-винилпиперидин и N-винилморфолин обладают высокой биологической активностью и малой токсичностью;

определены ингибирующие свойства синтезированных виниламинов в отношении микроорганизмов, вызывающих биокоррозию металлических конструкций в нефтяной промышленности.

**Достоверность полученных результатов** была подтверждена физико-химическими методами (ИК- и ПМР-спектроскопия, элементный анализ, газожидкостная хроматография, тонкослойная хроматография и т.д.). Результаты спектральных методов подтверждены использованием передовых компьютерных программ Hyper Chem и ShemDraw Ultra.

**Научная и практическая значимость результатов исследований.**

Научная значимость результатов исследований обусловлена созданием научных основ каталитического винилирования пиперидина, пиридина, морфолина, анилина и о-толуидина, 1,2,3-бензотриазола при атмосферном давлении, оптимизации условий синтеза N-виниловых соединений, определением влияния основных факторов (количество и природа катализатора и растворителя, температура, продолжительность реакции) на выход продуктов.

Практическая значимость полученных результатов обосновывается изучением биологической активности (противовоспалительное действие, вызванного каррагенином) синтезированных соединений, в частности, N-винилпиперидина и N-винилморфолина, которая аналогична аспирину, эти препараты являются малотоксичными и на их основе разработаны ингибиторы относительно микроорганизмов, вызывающих биокоррозию металлических конструкций в нефтяной промышленности.

**Внедрение результатов исследований.** На основании научных результатов винилирования гетероциклических азотсодержащих соединений высокоосновными системами:

технология получения гетерогенных и наноструктурированных катализаторов для гетерогенного способа винилирования аминов была внедрена в ОАО СП «Электрохимический завод» (справка АО «Электрохимический завод» от 3 ноября 2016 г. № 265). В результате определена возможность

винилирования аминов в присутствии высокоосновных и наносистем получением виниламинов с высокими выходами;

технология гетерогенного винилирования аминов на основе высокоэффективных и наноструктурированных каталитических систем внедрена в ОАО СП «Электрохимический завод (справка АО «Электрохимический завод» от 3 ноября 2016 г. № 265). В результате выход виниламинов увеличился в три раза;

наноструктурные каталитические системы были использованы для получения нанокompозитов в проекте МФ7-002 «Молекулярный дизайн наноструктурных фотокатализаторов на основе металлоксидных нанокompозитов для фотодеструкции вредных органических веществ» (справка Агентства науки и технологий Республики Узбекистан ФТА №-02-02/1405 от 30 декабря 2017 года). В результате дало возможность разработки новых нанокompозитных систем;

метод каталитического винилирования азотсодержащих соединений в высокоосновных и наноструктурированных системах был использован в проекте ОТ-Ф-7-52 «Закономерности взаимодействия различных по природе органических и неорганических веществ; получение новых соединений обладающих реакционной способностью и заданным комплексом свойств» (справка Агентства науки и технологий Республики Узбекистан ФТА №-02-02/1405 от 30 декабря 2017 года). В результате разработанный метод позволил синтезировать виниловые соединения с высокими выходами в присутствии высокоосновных и наноструктурированных каталитических систем;

метод каталитического винилирования азотсодержащих гетероциклических соединений в присутствии высокоосновных и наноструктурированных систем использован в проекте «Helmholtz Zentrum Berlin 646659-Нанореактор», (справка «Helmholtz Zentrum Berlin» от 1 апреля 2019 года). В результате дало возможность увеличить выхода продукта на 33%.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследования обсуждены на 18 международных и 10 республиканских научных конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** По данной диссертации опубликовано 49 научных работ, в том числе 13 научных статей в научных журналах, рекомендованных к публикации основных научных результатов докторских диссертаций Высшей аттестационной комиссии Республики Узбекистан, в том числе 3 зарубежных и 10 республиканских научных журналах. Также по результатам исследовательской работы были опубликованы 1 монография, 1 учебник и 2 учебных пособий.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников и приложений и изложена на 193 страницах печатного текста.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обосновывается актуальность и необходимость темы исследования, излагаются его цели и задачи, объекты, описываются приоритеты развития науки и техники в стране, научная новизна и практические результаты исследования, раскрывается научная и практическая значимость полученных результатов, приводятся данные по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации под названием **«Обзор литературы. Синтез винилпроизводных азотсодержащих гетероциклических соединений с использованием ацетилена и их свойства»** приведены данные о роли высокоосновных систем в химии ацетилена, получении наноструктурных каталитических систем и применении их в органическом синтезе, биологически активных веществах, которые синтезируются на основе виниловых соединений аминов, их химические свойства и применения, получении комплексов, образованных гидроксильной группой щелочи с молекулой ацетилена и производными пероксида водорода, по азотсодержащим гетероциклическим соединениям и реакциям различных пиридиновых оснований с ацетиленом при разных температурах.

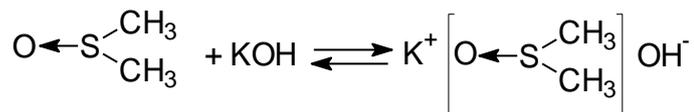
Приведен анализ зарубежной и отечественной литературы по синтезу виниловых соединений в результате винилирования производных аммиака и аминов, взаимодействию пиридина, хинолина и изохинолина и др. ацетиленовыми соединениями. На основании реакций гетерогенно-каталитического винилирования азотсодержащих органических соединений и применения наноструктурированных катализаторов к этим процессам, а также математического моделирования процессов винилирования органических соединений выявлены актуальность и значимость темы диссертации.

Во второй главе диссертации под названием **«Экспериментальная часть. Характеристика исходных веществ, методы винилирования ацетиленом, анализ состава синтезированных соединений»** приведены определение физических параметров используемых веществ, методы винилирования аминов в гомогенных и гетерогенных условиях, методы приготовления гетерогенных катализаторов, получение и анализ наноструктурированных каталитических систем на основе активированного угля и их анализ, физико-химические методы определения состава и структуры синтезируемых веществ.

Третья глава диссертации, под названием **«Исследование процесса винилирования аминов, свойства синтезированных веществ»** посвящена получению производных винильных соединений азотсодержащих гетероциклических соединений, влиянию различных факторов (природа и количество органических растворителей и катализаторов, температура, продолжительность реакции и т.д.) на процессы винилирования. Подробно рассмотрена роль высокоосновных систем. Также изучена кинетика процессов винилирования, определены значения их энергии активации.

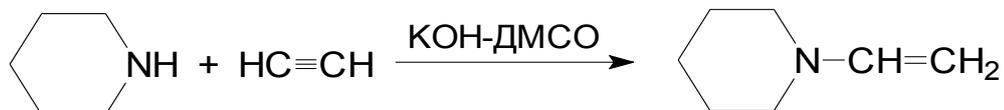
Обсуждены синтезы N-виниловых соединений в гомогенных и гетерогенных условиях. Приведены закономерности их синтеза при атмосферном давлении с использованием высокоосновных систем КОН-ДМСО и КОН-ДМСО-CsF.

В исследовании изучены реакции винилирования циклических аминов в высокоосновных системах КОН-ДМСО-CsF, КОН-ДМСО и КОН-ДМФА. Важность ДМСО в процессах винилирования заключается в том, что в системе КОН-ДМСО КОН первоначально разделяется на ионы и образуется высокопрочный димсилианион с низким содержанием растворенных веществ:



Изменения в электропроводности, возможность образования водородных связей и другие факторы также были приняты во внимание.

Известно, что для синтеза виниловых соединений используются вещества, содержащие активный атом водорода, в том числе первичные и вторичные аминсоединения. На основании этого систематически исследованы каталитические реакции винилирования при атмосферном давлении с участием пиперидина, пиридина, морфолина, анилина, о-толуидина и 1,2,3-бензотриазола. Общая схема реакции винилирования пиперидина приведено в следующем:



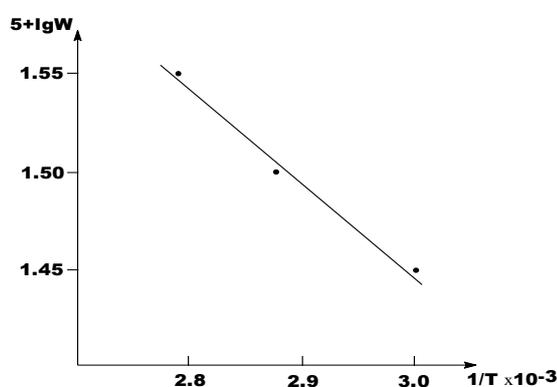
Изучено влияние природы растворителя на процесс винилирования пиперидина. При этом наблюдалось значительное влияние растворителя, без растворителя выход N-винилпиперидина была незначительным (4,1%). При тех же условиях в растворе ДМСО выход составляет 19,4%. В растворителе ДМФА при температуре 60-65 ° С содержание КОН-катализатора 10 % выход N-винилпиперидина составляло 14,2%. Кроме того, винилирование пиперидина проводили в присутствии катализатора, содержащего 10% КОН и 3% ZnO (по отношению к массе пиперидина). Присутствие оксида цинка значительно увеличивало выход N-винилпиперидина, который составил 17,1%. В то же время ZnO может частично улучшить растворимость ацетилена. Было обнаружено, что среди растворителей, используемых в процессе винилирования, ДМСО является относительно активным.

Была исследована кинетика реакции пиперидина ацетиленом и на основе полученных результатов была рассчитана энергия активации реакции (E) с использованием графика зависимости логарифма скорости (lgW) от обратной температуры (1/T) со значением 72,5 кДж/моль.

Таблица 1

**Реакция винилирования пиперидина ацетиленом  
(продолжительность реакции - 2 часа)**

№	Растворитель	Температура реакции, °С	Количество катализатора КОН, % (по отношению к массе пиперидина)	Выход N-винилпиперидина, %
1	-	55-60	10	4,1
2	ДМСО	55-60	10	19,4
3	ДМФА	60-65	10	14,2
4	ДМФА	60-65	10+3 % (ZnO)	17,1

Рис.1. Зависимость  $\lg W$  от  $1/T$  при винилировании пиперидина.

Структура N-винилпиперидина была доказана методами ИК- и ПМР-спектроскопии, а чистота продемонстрирована ТСХ и ГЖХ.

ИК-спектр N-винилпиперидина (рис.2) содержит следующие области поглощения:  $1500-1530 \text{ см}^{-1}$  – характерные для валентных колебаний  $\text{C}=\text{C}$ -винильной группы,  $1420 \text{ см}^{-1}$  - деформационные и симметричные  $2850-2900 \text{ см}^{-1}$  и асимметричные колебания  $2980 \text{ см}^{-1}$  метиленовой группы.

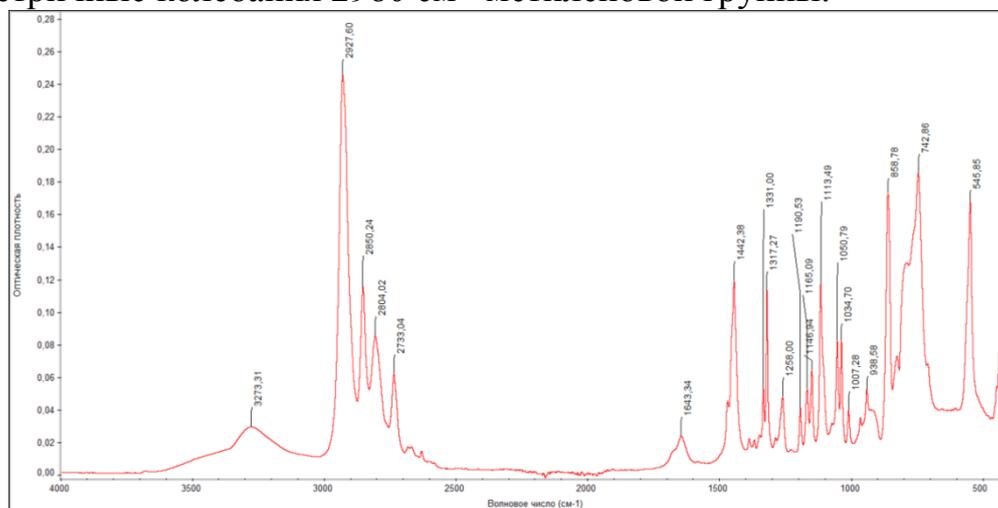
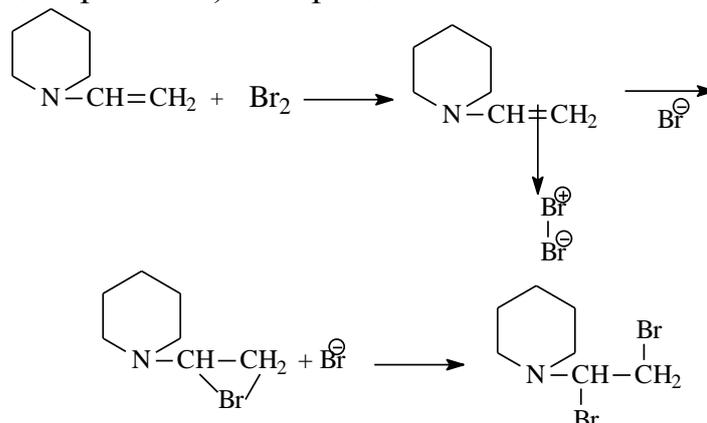


Рис.2. ИК спектр N-винилпиперидина.

Для изучения химических свойств N-винилпиперидина была проведена реакция с галогенами. В случае бромирования было обнаружено, что реакция присоединения из-за присутствия ненасыщенной группы приводит к образованию 1-(1,2-дибромметил) пиперидина:



Изучено влияние температуры (20-40 °С) и продолжительности (1-4 ч.) на процесс. При бромировании использование 0,625 моль/л раствора хлороформа приводило к максимальному выходу 89,6%. ИК-спектр синтезированного 1-(1,2-дибромметил) пиперидина имеет следующие частоты поглощения: 1420 см<sup>-1</sup> - деформационные колебания метиленовой группы, симметричные и асимметричные колебания метиленовых групп 2850-2900, 2980 см<sup>-1</sup>, 515-680 см<sup>-1</sup>. Обнаружены области поглощения валентных колебаний связи С-Br.

Для выявления влияния природы гетероциклических соединений на процесс винилирования исследована реакция пиридина с ацетиленом в гомогенных и гетерогенных условиях при атмосферном давлении; выявлено образование 3-винилпиридина:

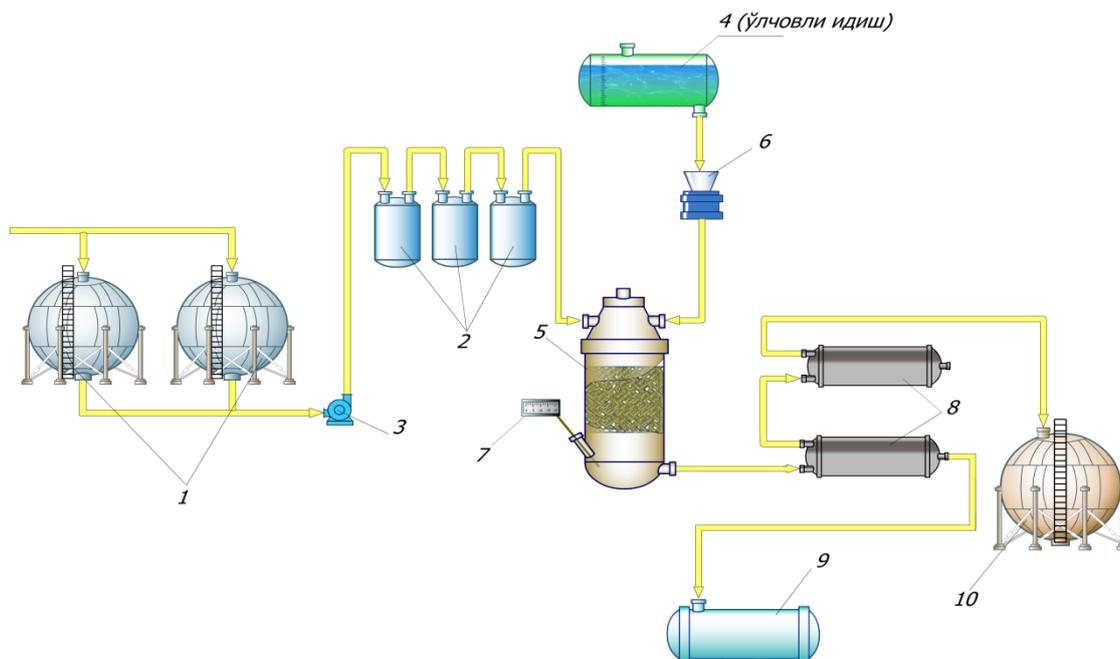


Было исследовано влияние таких факторов как природа растворителя, продолжительность реакции, температура и количество катализатора-КОН и были найдены оптимальные условия процесса: содержание катализатора-КОН составляло 15% (относительно массы пиридина), растворитель-ДМСО, температура - 90°С при проведении процесса в гомогенных условиях, а в гетерогенных условиях - 180°С. Выход 3-винилпиридина составил 35,0% и 45,1% соответственно. На основании результатов, полученных при гомогенном винилировании пиридина, была рассчитана энергия активации процесса (E = 41,0 кДж/моль).

Для выяснения влияния природы гетероциклических аминов была исследована реакция винилирования морфолина в высокоосновных системах (КОН-ДМСО и КОН-ДМФА) и, соответственно, установлено образование N-винилморфолина:



С целью определения влияния природы и концентрации органических растворителей на реакцию винилирования морфолина процесс проведен при атмосферном давлении в системе КОН-ДМСО при разных продолжительностях и температурах реакции. Была рассчитана энергия активации процесса – ее значение составляет 55,6 кДж/моль. Также был исследован процесс гетерогенно-каталитического винилирования морфолина. Реакцию проводили в присутствии гетерогенных катализаторов в проточном реакторе (рис.3).



1-газгольдер; 2-скрубберы для сушки; 3-реометр; 4-смеситель; 5-реактор; 6- дозатор; 7-логометр; 8-холодильники; 9-резервуар; 10- газгольдер

**Рис.3. Технологическая схема гетерогенно-каталитического винилирования аминов.**

Ацетилен из газгольдера (1) пропускали через скруббер (2) с концентрированным раствором серной кислоты и моноэтаноламином для очистки. Количество ацетилена контролируется реометром (3). Затем катализатор переносят через смеситель (4) в реактор (5), а изучаемые амины отправляют из дозатора (6) в реактор через смеситель. Температура реактора измерялось логометром (7) и контролировалась автотрансформатором. Реакционную смесь (катализат) охлаждали в охладителе (8) и затем переносили в резервуар (9). Непрореагировавшие газы собирались через холодильник (8) в газгольдер (10).

В исследовании использовался реактор диаметром 32 мм ( $D_r$ ), катализатор с частицами размером 4-5 мм ( $D_k$ ) ( $D_r/D_k = 8:1$ ). При этом в качестве контакта был использован активированный уголь в виде гранул, пропитанных КОН (30 масс.%), и при этом также было обнаружено образование N-винилморфолина. В газовой фазе оптимальная температура составляет 250-255 °С и выход продукта 31,7%.

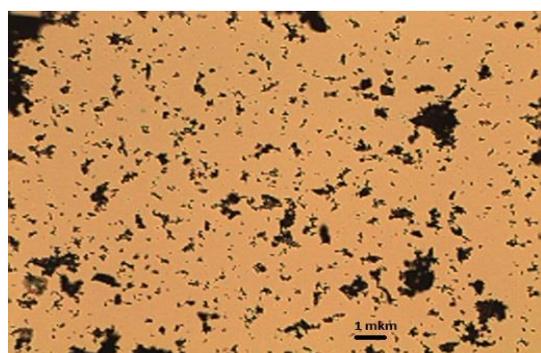
Реакцию морфолина с ацетиленом также проводили в присутствии катализатора С/КОН (30%), абсорбированного на активированном угле, с частицами от 3 мкм до 100 нм, которые диспергировали с помощью ультразвукового диспергатора. В этом случае использовались осажденные фракционированные частицы активированного угля через 20, 30, 40 и 60 минут (табл. 2).

**Таблица 2**

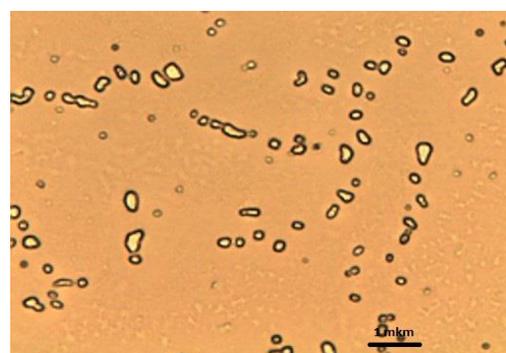
**Влияние времени диспергации на размер частиц активированного угля**

№	Время диспергации, мин.	Размер частиц активированного угля
1.	-	1-3 мкм
2.	10	700-900 нм
3.	20	500-750 нм
4.	30	300-550 нм
5.	40	200-320 нм
6.	60	100-150 нм

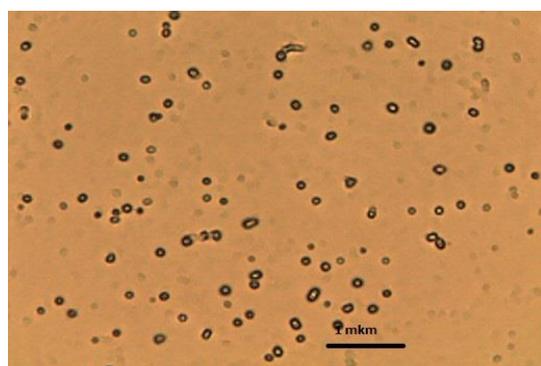
В результате в ультразвуковом диспергаторном устройстве УЗДН-2Т в течение 60 мин. были получены частицы активированного угля с размером 100-150 нм. Были сняты и проанализированы микроскопические изображения диспергированных частиц, полученных в разное время (рис.4).



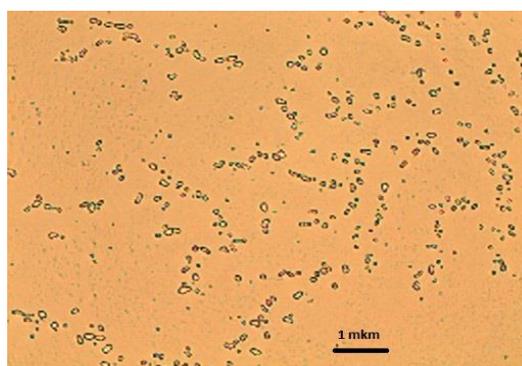
а)



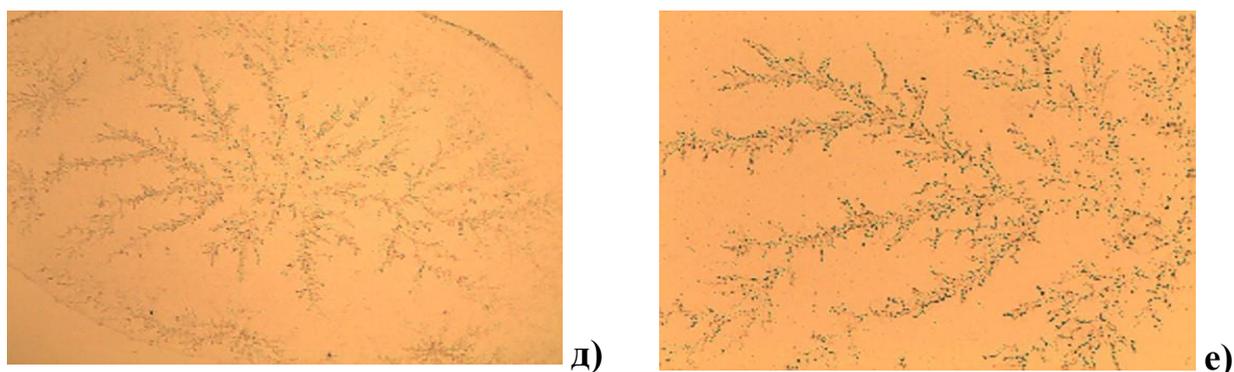
б)



в)



г)



а) 10 минут; б) 20 минут; в) 30 минут; г) 40 минут; д) и е) 60 минут.

**Рис.4. Микроскопическое изображение частиц активированного угля при различном времени диспергации.**

Частицы активированного угля на изображениях d и e находятся в дендрамере, что указывает на то, что они обладают наноструктурными свойствами.

Реакцию винилирования морфолина проводили в интервале 160-280 °С в присутствии катализатора, приготовленного на основе частиц активированного угля с размером 100-150 нм (табл. 3).

**Таблица 3**

**Влияние температуры на выход N-винилморфолина в присутствии катализатора на основа активированного угля с размером частиц 100-150 нм**

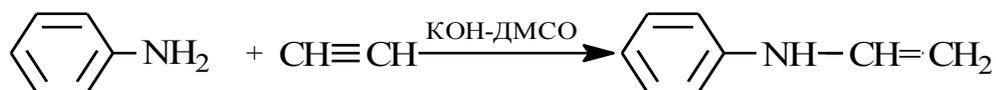
№	Температура реакции, °С	Выход N-винилморфолина, %
1.	160	52,3
2.	180	57,8
3.	200	59,4
4.	220	64,7
5.	240	68,5
6.	260	65,2
7.	280	60,4

Полученные результаты показали, что при реакции морфолина с ацетиленом в присутствии катализатора на основе наноструктурированного активированного угля/КОН с размером частиц 100-150 нм оптимальная температура составляла 240 °С и при этом выход N-винилморфолина 68,5%.

На основании результатов лабораторных экспериментов по винилированию морфолина был изготовлен катализатор на основе активированного угля/гидроксида калия, который использован для синтеза N-винилморфолина в укрупненном масштабе и рекомендован для практического использования.

Известно, что ароматические амины более восприимчивы к реакциям винилирования, чем гетероциклические амины. В литературе винилирование

таких аминов проводили при высоких давлениях. В связи с этим реакцию с анилином проводили при атмосферном давлении и при разной продолжительности реакции в органических растворителях: ДМСО и бензоле. При ДМСО было обнаружено, что выход анилина N-виниланилина составлял 9 %:

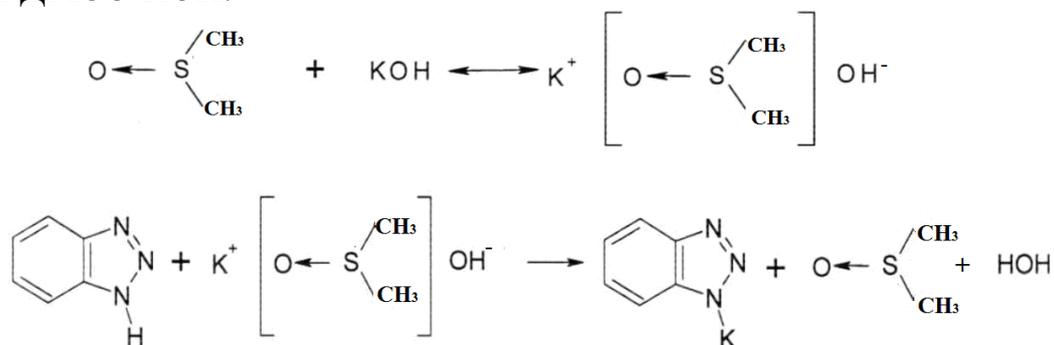


Для изучения влияния метильной группы в пиридиновом кольце на реакционную способность анилиновой аминогруппы была исследована винильная реакция о-толуидина с высокоосновными системами KOH-ДМСО, KOH-DMFA и KOH-ДМСО-CsF - максимальный выход N-винил-2-метиланилина составил 16,0% в ДМСО. Энергия активации реакции составляет 81,8 кДж/моль.

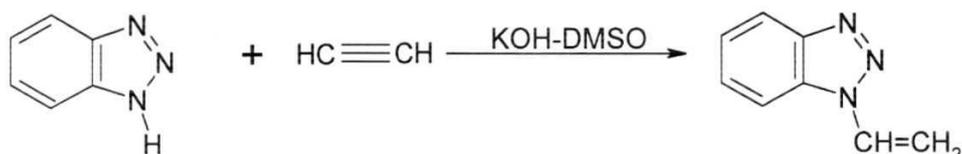


Определенные энергии активации изученных реакций винилирования аминов указывают на то, что эти реакции являются относительно легко осуществляемыми процессами.

Исследована реакция 1,2,3-бензотриазола с ацетиленом и выявлено образование N-винил-1,2,3-бензотриазола и показана роль высокоосновной системы ДМСО-KOH:



В общем:



Выявлено влияние температуры и скорости реакции на выход продукта (табл. 4) максимальный выход продукта составлял 48,1% при температуре 130°C и скорости подачи ацетилена 4,5 л/час.

Таблица 4

## Влияние температуры на выход N-винил-1,2,3-бензотриазола

№	Температура, °С	Выход N-винил-1,2,3-бензотриазола, %
1.	80	25,6
2.	90	31,8
3.	100	36,4
4.	110	40,1
5.	120	42,6
6.	130	44,7

При анализе ИК-спектра N-винил-1,2,3-бензотриазола получены следующие данные: вторичная аминогруппа имеет область поглощения 3150-3100  $\text{см}^{-1}$ , винильная группа, присоединенная к атому азота проявляется при 2200-2000  $\text{см}^{-1}$ , области поглощения колебаний ароматического кольца при 1500-1600  $\text{см}^{-1}$ , специфичные колебания триазиновой группы проявляются при 1100-1050  $\text{см}^{-1}$ .

В четвертой главе диссертации под названием «**Электронная структура, квантово-химические расчеты, механизм и применение N-виниловых соединений, математическое моделирование процесса**» приведены электронные структуры аминов и их виниловых соединений, квантово-химические расчеты а также математическое моделирования процесса винилирования выбранных аминов, результаты изучения механизма реакций, биологической активности некоторых синтезированных N-виниловых соединений и их анализ.

В качестве примера ниже представлены квантово-химические расчеты, 3D-структуры, пространственной геометрии и электронной структуры молекул пиперидина и N-винилпиперидина, полученные с использованием полуэмпирического метода PM-3 (рис.5).

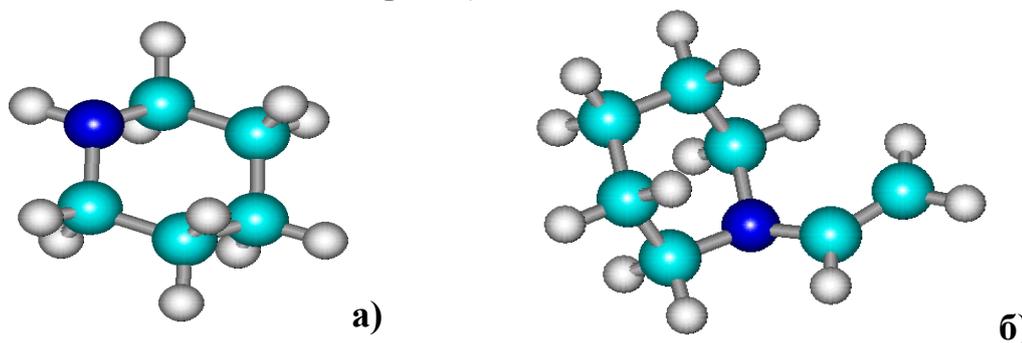
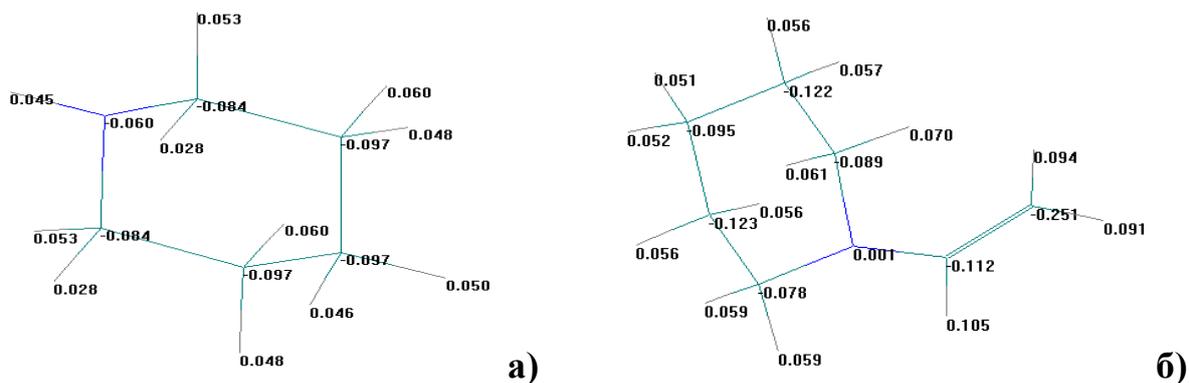


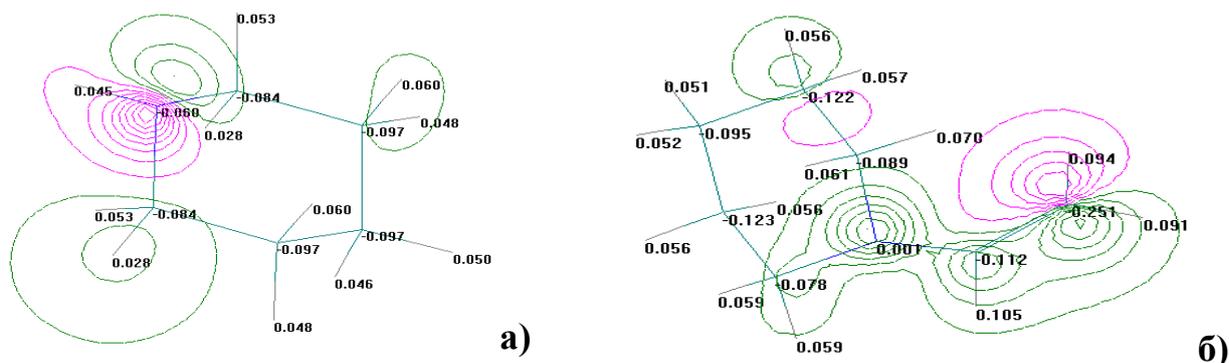
Рис.5. 3D структура молекул пиперидина (а) и N-винилпиперидина (б).

Распределение зарядов на атомах в молекулах показало, что отрицательный заряд в молекуле пиперидина гораздо более сконцентрирован на атоме азота в гетероциклическом кольце (рис. 6).



**Рис.6. Распределение зарядов по атомам в молекулах пиперидина (а) и N-винилпиперидина (б).**

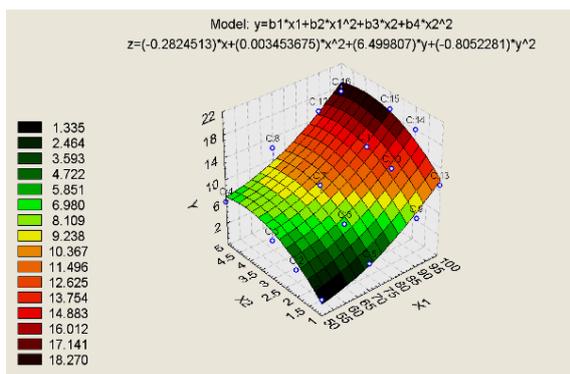
Из-за высокой электронной плотности на атоме азота в пиперидиновом кольце электронная плотность является относительно высокой, и молекула реакции может быть связана другими молекулами при распределении электронной плотности в молекулах пиперидина и N-винилпиперидина (рис.7).



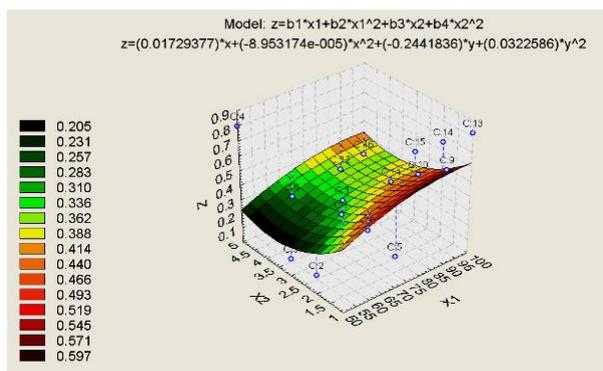
**Рис.7. Распределение электронной плотности в молекулах пиперидина (а) и N-винилпиперидина (б).**

Результаты изучения электронной структуры и энергетических свойств молекул азотсодержащих гетероциклических соединений (полная энергия, энергия образования, теплота образования, энергия электрона, энергия ядра, дипольный момент, заряд на атоме азота) рассчитанные полуэмпирическим методом применяются для определения реакционных центров молекул исследованных гетероциклических соединений.

Математическое моделирование процесса важно для анализа практической значимости результатов и определения технологических параметров. В работе исследовано математическое моделирование реакции винилирование выбранных аминов. В качестве примера проведены результаты с участием морфолина.



**Рис.8. Иконограмма математического моделирования процесса винилирования морфолина**



**Рис.9. Характеристика температуры и скорости реакции в зависимости от продолжительности винилирования морфолина**

Приведено синергетическое влияние в процессе винилирования азотсодержащих гетероциклических соединений скорости реакции, температуры и продолжительности реакции на выход продукта были представлены в трехмерной системе. Определенная зависимость выражается следующим уравнением:

$$y = -133,34 + 4,15x_1 - 0,028x_1^2 + 2,78x_2 - 0,47x_2^2$$

где:  $y$ - продукт (%);  $x_1$ - температура ( $^{\circ}\text{C}$ );

$x_2$  – продолжительность реакции (ч.).

Технологическим условием оптимизации условий процесса винилирования является увеличение выхода продукта:  $y(x_1, x_2) \rightarrow \max$

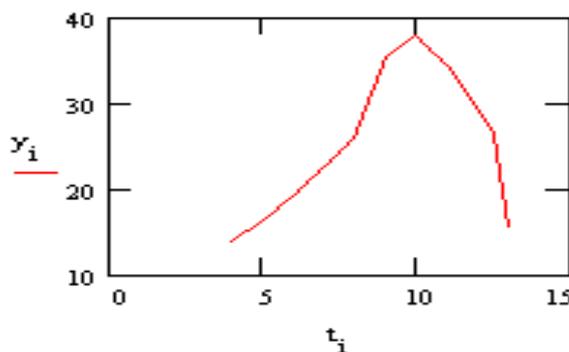
На основе результатов моделирования было представлено математическое представление процесса.  $x_1 = 74,9$   $^{\circ}\text{C}$ ;  $x_2 = 2,92$  часа;  $y = 24,52\%$ ;  $z = 3,92 \cdot 10^{-4}$  моль / л.ч.

Результаты экспериментов математически обработаны в MathCad для оптимизации процесса винилирование. Анализ результатов, полученных в процессе винилирования, можно выразить математической формулой:

$$y = a \cdot t^3 + b \cdot t^2 + c \cdot t + d \quad (1)$$

где:  $y$ -продукт;  $t$ -температура;  $a, b, c, d$ -детерминированные коэффициенты, которые участвуют в аналитических отношениях.

Температурная зависимость выхода N-винилбензотриазола показана на рис.10.



**Рис.10. Температурная зависимость выхода N-винилбензотриазола.**

Для математической обработки параметры процесса могут быть выражены с использованием следующего уравнения:

$$y = at^3 + bt^2 + ct + d \quad (2)$$

где: a, b, c, d - неизвестные коэффициенты.

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{13} t_i^6 a + \sum_{i=1}^{13} t_i^5 b + \sum_{i=1}^{13} t_i^4 c + \sum_{i=1}^{13} t_i^3 d &= \sum_{i=1}^n y_i t_i^3 \\ \sum_{i=1}^{13} t_i^5 a + \sum_{i=1}^{13} t_i^4 b + \sum_{i=1}^{13} t_i^3 c + \sum_{i=1}^{13} t_i^2 d &= \sum_{i=1}^n y_i t_i^2 \\ \sum_{i=1}^{13} t_i^4 a + \sum_{i=1}^{13} t_i^3 b + \sum_{i=1}^{13} t_i^2 c + \sum_{i=1}^{13} t_i d &= \sum_{i=1}^n y_i t_i \\ \sum_{i=1}^{13} t_i^3 a + \sum_{i=1}^{13} t_i^2 b + \sum_{i=1}^{13} t_i c + nd &= \sum_{i=1}^{13} y_i \end{aligned} \quad (3)$$

Чтобы найти коэффициенты a, b, c и d в уравнении поместим их в следующую матрицу.

$$\begin{bmatrix} \sum_{i=1}^{11} (t_i)^6 & \sum_{i=1}^{11} (t_i)^5 & \sum_{i=1}^{11} (t_i)^4 & \sum_{i=1}^{11} (t_i)^3 \\ \sum_{i=1}^{11} (t_i)^5 & \sum_{i=1}^{11} (t_i)^4 & \sum_{i=1}^{11} (t_i)^3 & \sum_{i=1}^{11} (t_i)^2 \\ \sum_{i=1}^{11} (t_i)^4 & \sum_{i=1}^{11} (t_i)^3 & \sum_{i=1}^{11} (t_i)^2 & \sum_{i=1}^{11} t_i \\ \sum_{i=1}^{11} (t_i)^3 & \sum_{i=1}^{11} (t_i)^2 & \sum_{i=1}^{11} t_i & 11 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^{11} y_i (t_i)^3 \\ \sum_{i=1}^{11} y_i (t_i)^2 \\ \sum_{i=1}^{11} y_i t_i \\ \sum_{i=1}^{11} y_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{bmatrix} \quad (4)$$

где: a = -0,238; b = 5,284; c = -33,318; d = 79111;  $y_i = 00,238; t_i^3 + 5,284; t_i^2 - 33,318; t_i + 79,111$  (2) Значения  $y_i$ , соответствующие  $t_i$  приведено в табл.5.

**Таблица 5**

**Экспериментальная и математическая обработка результатов**

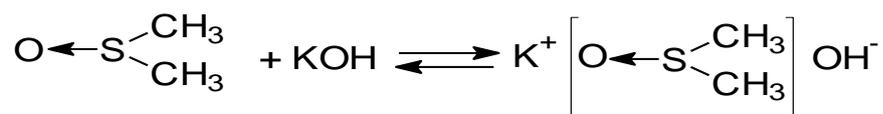
Температура, °С	Выход N-винилбензотриазола, %	
	Эксперимент	Вычислено
80	25,6	25,711
90	31,8	31,812
100	36,4	36,363
110	40,1	40,345
120	42,6	42,467
130	44,7	44,576

Математическое моделирование результатов эксперимента использовалось в экспериментальном и статистическом вариантах. Статистический материал затем собирали с использованием метода пассивного эксперимента и обрабатывали с использованием регрессионного и корреляционного анализов. Эти результаты важны при определении технологических параметров процесса.

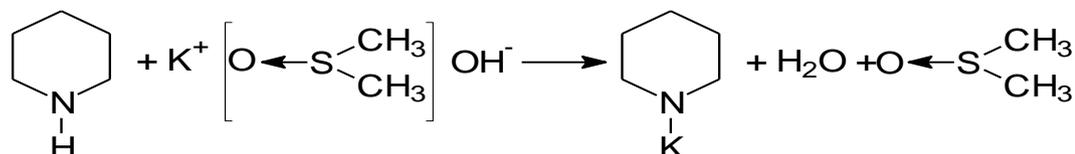
В литературе имеется несколько комментариев о механизмах образования N-винильных соединений в реакциях винилирование, в частности в статьях Б.А.Трофимова и его учеников, В.Реппе и Р.Хэнфорда, которые дополняют друг друга, но выведены с разных точек зрения.

Используя источники литературы и экспериментальные результаты можно предложить механизм образования гомогенных N-виниловых пленок в высокоэффективной системе КОН-ДМСО. ДМСО образует систему КОН-ДМСО, тем самым повышая фундаментальные свойства КОН. Это облегчает диссоциацию селективной аминной калиевой соли - промежуточного продукта и, как следствие, нуклеофильное присоединение к ацетилену. Механизм образования изученных аминов в данно исследовании был предложен на примере N-винилпиперидина.

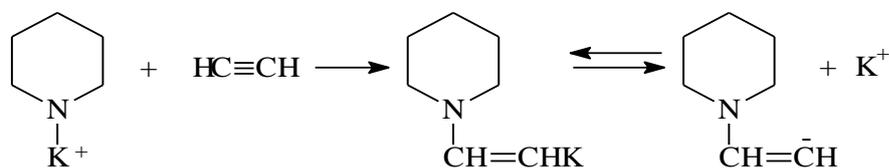
Первоначально ДМСО образует высокоосновную систему с гидроксидом калия, которая способствует его диссоциации на ионы:



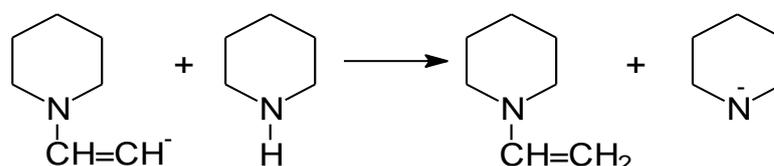
затем система взаимодействует с молекулой пиперидина с образованием калевой соль по схеме:



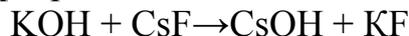
которая затем присоединяется к ацетилену, с образованием в конечной схеме винилпиперидина:



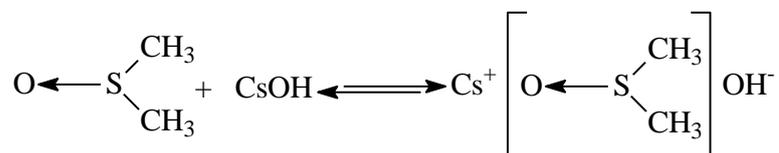
Промежуточный анион, образующийся в результате взаимодействия с молекулой пиперидина с образованием продукта - аниона N-винилпиперидина и пиперидина. Это, в свою очередь, продолжает процесс с воздействием ацетилена.



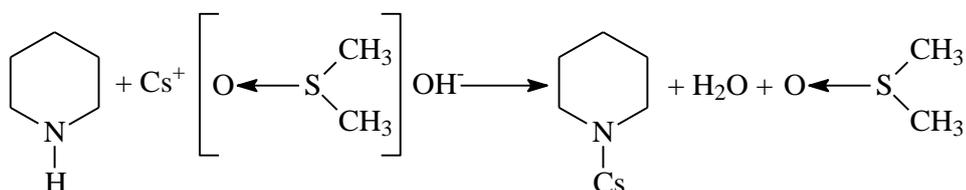
Когда этот процесс проводился с использованием высокопроизводительной системы KOH-DMCO-CsF, то механизм формирования продукта можно представить следующим образом. Гидроксид калия сначала реагирует с фторидом цезия:



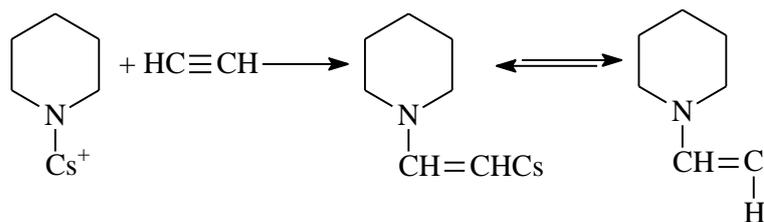
Образующийся гидроксид цезия образует высокоосновную систему раствором ДМСО что способствует его диссоциации на ионы:



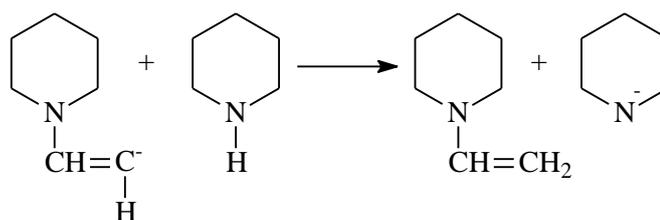
затем система взаимодействует с молекулой пиперидина с образованием соли цезия:



после чего нуклеофил присоединяется к ацетилену с образованием аниона N-винилпиперидина:



который взаимодействует с молекулой пиперидина с образованием продукта и аниона пиперидина, который в свою очередь, продолжает процесс воздействием с ацетиленом:



Сущность высокой основности, использованный в процессе винилирования, заключается в том, что при синергизме двух или более оснований ион металла образует сложный катион с делокализованным зарядом и резко увеличивает активность аниона.

Механизм гетерогенного образования N-винилсодержащих соединений заключается в адсорбции ацетилена на поверхности катализатора KOH/активированный уголь, это приводит к образованию активного переходного состояния ацетилена с катионом калия в катализаторе.

Противовоспалительные свойства синтезированных веществ были изучены в отношении системы ацетилсалициловая кислота – аспирин и были

определены уровни их токсичности, и было показано, что противовоспалительные свойства этих соединений близки к аспиринному лекарственному средству. Было установлено, что значения LD50 для N-винилпиперидина и N-винилморфолина составляют 141 (120-170) и 1220 (1020-1440) мг / кг соответственно, и было показано, что они относятся к категории малотоксичных соединений. Кроме того, были изучены ингибирующие свойства некоторых синтезированных соединений против микроорганизмов, вызывающих биокоррозию металлических структур в нефтяной промышленности, и было выявлено, что 3-винилпиридин является активным ингибитором биокоррозии.

## ВЫВОДЫ

1. Исследованы реакции винилирования пиридина, пиридина, морфолина, анилина, о-толуидина и 1,2,3-бензотриазола при атмосферном давлении и определено, что при этом образуются в основном N-винилпроизводные.
2. Найдены оптимальные условия процесса винилирования выбранных соединений изучением влияния природы органических растворителей, природы и количества катализатора, температуры и продолжительности реакции.
3. Показана роль высокоосновных систем КОН-ДМСО и КОН-ДМСО-CsF в реакции винилирования. Показано, что природа исходных аминов влияет на выход виниловых соединений и определена их активность в процессе винилирования: пиридин > морфолина > пиперидина > 1,2,3-бензотриазол > толуидин > анилин.
4. Изучена кинетика процесса винилирования аминов, рассчитаны значения энергии активации каждого процесса и выявлена следующая закономерность: пиридин (41,0 кДж / моль) < морфолин (55,6 кДж / моль) < пиперидин (72,5 кДж / моль) < о-толуидин (81,8 кДж / моль).
5. Метод гетерогенно-каталитического винилирования морфолина ацетиленом в присутствии высокоосновной системы КОН-ДМСО-CsF рекомендован для использования в промышленном масштабе.
6. Выяснено, что при использовании наноструктурных систем в процессе винилирования морфолина выход продукта увеличивается в три раза.
7. Проведены квантово-химические и молекулярно-динамические расчеты аминов и их синтезированных виниловых производных; математическая обработка результатов и математическое моделирование процесса; выяснен механизм образования N-виниловых соединений.
8. Исследована биологическая активность синтезированных соединений. Установлено, что противовоспалительные свойства N-винилпиперидина и N-винилморфолина близки к ацетилсалициловой кислоте (аспирин) и относятся к категории малотоксичных соединений и рекомендованы для получения лекарственных веществ в медицине.

9. Исследованы ингибирующие свойства синтезированных веществ в отношении микроорганизмов, вызывающих биокоррозию металлических конструкции в нефтяной промышленности; выявлено, что 3-винилпиридин является наиболее активным ингибитором и он рекомендован для использования в промышленности нефти.
10. Рекомендована технология производства виниламинов на основе местного сырья и катализаторов, использующихся при процессе винилирования.

***Благодарность.** Автор выражает глубокую признательность доктору химических наук О.Н.Рузимурадову за научные консультации при обсуждении синтеза виниловых соединений в присутствии наносистем.*

**ONCE-ONLY SCIENTIFIC COUNCIL DSc.27.06.2017.T.04.01. UNDER  
TASHKENT CHEMICAL–TECHNOLOGICAL INSTITUTE  
GIVING THE DEGREE OF DOCTOR OF SCIENCE**

---

**NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

**MIRKHAMITOVA DILOROM**

**VINYLATION OF NITROGEN-CONTAINING HETEROCYCLIC  
COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF HIGH-BASE SYSTEMS**

**02.00.14 – Technology of organic substance and materials on their basis**

**ABSTRACT OF DISSERTATION  
DOCTOR OF CHEMICAL SCIENCE (DSc)**

**Tashkent – 2019**

**The dissertation subject doctor of science (DSc) is registered at Supreme Attestation Commission of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan in number B2017.1.DSc/K19**

Dissertation was carried out at National university of Uzbekistan.

The abstract of the dissertation is posted in three languages (uzbek, russian, english (resume) on the scientific council website [www.tkti.uz](http://www.tkti.uz) and on the website of “Ziyonet” Information and educational portal [www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz).

<b>Scientific consultant:</b>	<b>Nurmonov Suvonkul</b> doctor of technical sciences, professor
<b>Official opponents:</b>	<b>Makhsunov Abduhamid</b> doctor of chemical sciences, professor <b>Maksumova Oytura</b> doctor of chemical sciences, professor <b>Yunusov Mirahmad</b> doctor of technical sciences, professor
<b>Leading organization:</b>	<b>Tashkent state technical university</b>

The presentation of doctoral thesis will be held on «\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 at «\_\_» at the meeting of the Scientific Council DSc.27.06.2017.T.04.01 at the Tashkent chemical-technological institute. (Address: 100011, Tashkent, Navoi street, 32. tel. (+99871) 244-79-21; fax: (99871) 244-79-17; e-mail: [tkti-info@edu.uz](mailto:tkti-info@edu.uz)).

Doctoral dissertation can be reviewed at the Information-resource centre at Tashkent chemical-technology institute (registered number \_\_\_\_). Address 100011, Tashkent, Navoi street, 32. tel. (+99871) 244-79-21; fax: (99871) 244-79-17.

Abstract of dissertation sent out on “\_\_” \_\_\_\_\_ 2019 y.  
(mailing report No. \_\_\_\_ on “\_\_” \_\_\_\_\_ 2019 y.).

**S.M. Turobjonov**  
Chairman of once-only Scientific Council for the  
Award of the scientific Degrees,  
Doctor of Technical Sciences, Professor

**A.S. Ibodullaev**  
Scientific Secretary of once-only Scientific Council  
for the Award of Scientific Degrees,  
Doctor of Technical Sciences, Professor

**G.R. Raxmonberdiyev**  
Chairman of once-only Scientific Seminar at the  
Scientific Council for the Award of Scientific Degrees  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

## INTRODUCTION (abstract of DSc dissertation)

**The aim of the research:** vinylation of nitrogen-containing heterogeneous compounds with using of high-basically systems.

**The objects of investigation:** some amines and their vinyl derivatives, basical catalysts; high-basical and nano-systems and also organical aprotional dipolar solvents.

**Scientific novelty of the investigation:** catalytical vinylation of pyridine, piperidine, morpholine, aniline, o-toluoline and 1,2,3- benzotriazol by acetylene has been investigated in the presence of different solvents and catalysts at atmospherical pressure;

role of high-basical system KOH-DMSO-CsF in selecting vinylation was determined and also optimal conditions of it`s carrying out have been revealed;

for the first time new nanostructural catalytical system activated coal/KOH has been obtained which was used for synthesis of N-vinyl compounds;

mechanism of synthesis of N-vinyl compounds by homogeneous as heterogeneous methods has been proposed;

biological activity of N-vinyl pyridine and N-vinylmorpholine (toxic and anti-inflammatory) and inhibitoral properties of 3-vinylpyridine on microorganisms caused biocorrosion of metallic structures in oil industry have been investigated;

technology of obtaining of vinylamines on the base of nitrogen-containing heterogehical compounds in the presence of high-basical systems has been cloborated.

**Implementation of research results:** On the base of scientificaly results of vinylation of hetrocycl nitrogen containg compounds by high-basical systems:

technology of obtaing of heterogenous and nanostructured catalysts for heterogenous method of vinylation of amines was introduced in ASO SP «Electrochemical plant» (reference ASO SP «Elektrochemical plant» from 03.11.2016 year, №265). In result possibility of vinylation of amines in the presence of high-basical and nanosystems obtaing of vinylamines with high yields has been introduced;

technology of heterogenous vinylation of amines on the base of high-effective and nanostructured catalytical systems was introduced in ASO SP «Electrochemical plant» (reference ASO SP «Elektrochemical plant» from 03.11.2016 year, №265). In result yield of vinylamines has been increased in three time;

nanostructural catalytical systems have been used for obtaining of nanocomposites at carrying out of science project MF 7-002 «Molecular disain of nanostructural photocatalysts on the base of low-toxical nanocomposites of photodestruction of harmful organical compounds (reference FTA-№02-02/1405 Agency of science and technologies of Republic of Uzbekistan from 30.12.2019). In result new nanocompositional systems have been obtained;

method of catalytical vinylation of nitrogen-containing compounds in high-basical and nanostructural sistems was used at carrying out of scientific project OT-F-7.5-«Regularities of interaction of different by nature organic and inorganic compounds; obtaining of new compounds possessing by reactionability and given complexe of properties» (referance of FTA №02-20/1405 of Agenst science and

technologies of Republic of Uzbekistan from 30.12.2019). In result the elaborated method on the base of high-basical and nanostructural catalytical systems has allowed to obtain corresponding vinyl compounds with high yields;

method of catalytical vinylation of nitrogen-containing heterocyclic compounds in the presence of high-basical and nanostructural systems was used in project № 646659-Nanoreactor, reference from 01.04.2019).

**The structure and volime of the dissertation.** The thesis consists of an introduction, 4 chapters, conclusion, list of references and applications. The volume of the thesis is 193 pages.

**ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLISHED WORKS**

**I бўлим (I часть; I part)**

1. Мирхамитова Д.Х. Каталитическое винилирование гетероциклических соединений. // Монография. Publisher: LAP LAMBERT Academic Publishing. ISBN: 978-3-330-34747-2. All rights reserved. Beau Bassin. -2017. -160 с.
2. Mirkhamitova D., Nurmonov S., Ruzimuradov O. Nanosrtuctural catalysts for synthesis of N-vinylmorpholine. // Bulletin of the Georgian National Academy of sciences. -Tbilisi. -2016, -v.42, -№4, -pp.463-466. (№40.ResearchGate. IF=0,35).
3. Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э. Каталитический синтез 3-винилпиридина. // Universum: химия и биология. -Россия, -2016. -№ 10 (28). (02.00.00; №2).
4. Mirkhamitova D.Kh., Nurmanov S.E., Halimova O.B. Investigation of catalytical reaction of acetylene with morpholine // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. Austria, 2017. -№9-10. -pp.126-128. (02.00.00; №2).
5. Мирхамитова Д.Х, Нурманов С.Э., Сирлибаев Т.С., Выпова Н.Л. Синтез и биологическая активность N-винилморфолина. // Узб.хим.журн. -Ташкент, -2004. -№2. -С.23-26. (02.00.00; №6).
6. Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э., Рашидова С.Ш. Синтез N-винилморфолина гомогенным и гетерогенным способами. // Вестник НУУз. -Ташкент, -2005. -№4. -С.52-54. (02.00.00; №12).
7. Мирхамитова Д.Х., Сирлибаев Т.С., Шарипов Ш. Электронная структура, квантово-химические расчеты некоторых аминов и математическое моделирование их винилирования. // Вестник НУУз. -Ташкент, -2009. -№3. -С.155-159. (02.00.00; №12).
8. Мирхамитова Д.Х. Азот тутган гетероҳалқали бирикмаларни винилҳосилалари синтези ва хоссалари. // ЎзМУ Хабарлари журнали. -Тошкент, -2012. -№3/1. -С.79-84. (02.00.00; №12).
9. Мирхамитова Д.Х., Нурмонов С.Э., Абдуллаев У.А., Зиядуллаев О.Э., Жураев В.Н. N-винилпиперидин синтези ва жараёни технологик параметрларини аниқлаш. // Кимё ва кимёвий технологияси журнали. -Тошкент. -2013. -№1. -Б. 25-28. (02.00.00; №3).
10. Мирхамитова Д.Х., Нурмонов С.Э., Исоков Ю.Х., Туранов Б.О. Виниллаш реакцияларида юқори асосли системаларнинг аҳамияти. // Ўзбекистон кимё журнали. -Тошкент. -2013. №1. -Б. 23-26. (02.00.00; №6).
11. Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э., Худайберганаева С.З., Жураев В.Н., Тешабаев Б. Синтез N-винилморфолина и кинетика процесса. // журн. Химия и химическая технология. -Ташкент. -2016. -№3. -Б.20-23. (02.00.00; №3).
12. Нурманов С.Э. Мавлоний М.Э. Мирхамитова Д.Х., Рuzимурадов О.Н., Турасуннат Ш. Роль каталитических систем при синтезе N-винилпиперидина. // Узб.хим.журн. Ташкент. -2018. -№1. -С.65-72. (02.00.00; №6).

13. Зиядуллаев А.Э., Нурманов С.Э., Мирхамитова Д.Х., Хамданов Д.А., Зиядуллаева К.Х. Азот тутган гетероциклик бирикмаларни виниллаш жараёнида юқори асосли системаларнинг аҳамияти // Кимё ва кимё технологияси журнали. -Тошкент. -2018. -№4. -Б.24-28. (02.00.00; №3).

14. Мирхамитова Д.Х., Зокирова Ш. Ацетилен асосида янги каталитик синтезлар. // Композицион материаллар журнали, Тошкент, 2019, -№1. -Б.12-15. (05.00.00; № 4).

## **II бўлим (II часть; II part)**

15. Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э., Худайберганаева С.З., Хабиёв Ф.М. Оптимизация условий винилирования морфолина. // Наука и мир Межд. научн. журн. -Волгоград. -2016. -С.17-19. ( №5. Global Impact Factor. IF-0,325).

16. Мирхамитова Д.Х., Хабиёв Ф.М., Тешабаев Б., Худайберганаева С.З. Синтез N-винилморфолина винилированием морфолина в гомогенных и гетерогенных условиях. // Межд.научн.журн. Молодой учёный. -Россия, -2016, -С. 32-34. (№ 18. Ulrich's Periodicals Directory).

17. Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э., Жураев В.Н. Каталитический синтез N-винилпиперидина. // Журн. ХПС. -Ташкент. -2001. -Спец.вып. -С.86-87. (02.00.00; №1).

18. Сирлибаев Т.С., Кучкарова М.М., Нурманов С.Э., Садыков М.К., Мирхамитова Д.Х., Рашидова С.Ш. Новые ингредиенты для композиционных материалов, синтезируемых на основе ацетилена и его производных. // журн. Композиционные материалы. -Ташкент. -2002. -№3. -С.20-21. (05.00.00; № 4).

19. Нурманов С.Э., Мирхамитова Д.Х., Рахимова С.Р. Изучение кинетики N-винилморфолина. // Вестник НУУз. -Ташкент, -2003. -№3. -С.60-62. (02.00.00; №12).

20. Нурманов С.Э., Алибекова Р.А., Мирхамитова Д.Х. Каталитический синтез N-винилморфолина. // журн. Наука и образование Южного Казахстана. Серия химия, химическая технология. -Казахстан. -2003. -№35. -С.41-43.

21. Нурманов С.Э., Солиев М.И., Мирхамитова Д.Х. Электронная структура ароматических ацетиленовых спиртов и моделирование их винилирования. // электронный журнал Современные научные исследования и инновации. - Москва. -2015. -№3 (43329).

22. Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э., Тиллабаев А.А., Сирлибаев Т.С. Гомогенно-каталитический синтез N-виниланабазина. // журн. Вестник ГулГУ. - Гулистан. -2003. -№4. -С.86-88.

23. Нурманов С.Э., Парманов А.Б., Мирхамитова Д.Х. Синтезы на основе нефтяных кислот. // Материалы VII Межд. науч.-прак. конф. «Актуальные проблемы науки и техники-2014». -Уфа (Россия). -2014. -т.1. -С.136-137.

24. Нурманов С.Э., Мирхамитова Д.Х., Рашидова С.Ш., Сирлибаев Т.С. Получение винилового соединения о-толуидина. // Ўзбекистонда кимё таълими, фани ва технологияси. Респ. науч.-прак. конф. -Ташкент. 28-29 ноября 2002. -С.127.

25. Sirlibaev T.S., Mirkhamitova D.Kh., Nurmanov S.E., Kasimova O.Kh., Vipova N.L. The synthesis and biological effect of vinyl compounds of morpholine and p-bromphenol. // International workshop on biotechnology commercialization and security. -Tashkent. -2003. -P.87.

26. Нурманов С.Э., Калядин В.Г., Мирхамитова Д.Х., Хасанова Г.А. Роль катализатора при гомогенном винилировании морфолина. // Bilikmi маман даярлау-заман талабы: Межрегион. научно-практ. конф. 12 мая 2004. -Атакент (Казахстан). - 2004. -С.47.

27. Mirkhamitova D.Kh., Kasimova O.Kh., Nurmanov S.E. Investigation and biological activity of vinyl compounds of piperidine and 2,4-dibromphenole. // XVIII Ulusal Kimya Kongresi: -Kars (Turkiy), -2004. -P.963.

28. Мирхамитова Д.Х., Нуралиева Г.А., Нурманов С.Э., Собирова Д. Исследование реакции винилирования о-толуидина. // Межд. научн. конф. «Современное состояние и перспективы развития аналитической химии в Узбекистане», -Ташкент, -2008. -С.84-85.

29. Мирхамитова Д.Х., Атауллаев З.М., Нурманов С.Э. Пиридинни виниллаш реакцияси кинетикаси. // Материалы Респ.науч.конф. посвященной 95-летию академика Х.У.Усманова «Современные проблемы полимерной науки», -Ташкент, 20-21 октября 2011 г, -С.116-117.

30. О.Н.Рузимурадов, Д.Х.Мирхамитова, С.Э.Нурманов. Новые подходы формирования наноструктурных катализаторов для синтеза виниловых соединений. // Материалы Респ. науч.-техн. конф. «Современные технологии и инновации горно-металлургической отрасли», -Навои, 14-15 июня 2012 г. - С.356.

31. Мирхамитова Д.Х. Нурманов С.Э. Абдуллаев У.А. Табиий газ махсулотлари асосида каталитик синтезлар. // Межд. научно-техн. конф. “Современные проблемы и пути освоения нефтегазового потенциала недр” - Ташкент, -2013. -С.45.

32. Mirkhamitova D.Kh., Nurmanov S.E., Ziyadullaev O.E., Isakov Yu. Catalytic vinylation of some heterocyclic amines at the atmospheric pressure. // Труды Межд. конф. «Каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и экологии», - Новосибирск, 14-16 октября 2013 г. -С.192.

33. О.Н.Рузимурадов, Д.Х.Мирхамитова, С.Э.Нурманов, У.Норкулов. Исследование наноструктурных каталитических систем, Межд.конф. “Перспективы науки и производства химической технологии в Узбекистане”, Навои, 23-34 мая 2014, -С.91.

34. С.Абдувалиева, С.Э.Нурманов, Д.Х.Мирхамитова, Б.Р.Абдурасулов. Юқори асосли системада бензотриазолни виниллаш. // “Биоорганик кимё фани муаммолари” Республика конференцияси. -Наманган. 21-22 ноябр 2014, -С.286-288.

35. Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э., Рузимурадов О.Н., Ашуров Н. Получения наноструктурных систем на основе активированного угля. // Респ. науч.-практ.конф. “Современные состояние и перспективы развития коллоидной и нанохимии в Узбекистане”, -Ташкент, 24-25 ноября 2014, -С.91-92.

36. Нурманов С.Э., Мирхамитова Д.Х., Анварова Г.К., Икрамов А. Синтез N-винилморфолина в присутствии наноструктурных катализаторов. / Респ. науч.-практ. конф. “Современные состояние и перспективы развития коллоидной и нанохимии в Узбекистане”, -Ташкент, 24-25 ноября 2014, -С.88-89.

37. С.Б.Абдувалиева, Д.Х.Мирхамитова, С.Э.Нурманов. Бензотриазолни гомоген-катализатор виниллаш. // Материалы VIII Межд. научно-технической конф. “Актуальные проблемы химии и химической технологии”, -Навои. 19-21 ноября 2015 г. -С.80.

38. Д.Х.Мирхамитова, С.Э.Нурманов, С.Худайбергана, В.Н.Жураев, Б.Тешабаев. Нефть ва газни қайта ишлаш маҳсулотлари асосида синтезлар.// Материалы VIII Межд. науч.-техн. конф. “Актуальные проблемы химии и химической технологии”, -Навои. 19-21 ноября 2015 г. -С.51.

39. Mirkhamitova D.Kh., Nurmanov S.E., Khudayberganova S.Z., Yodgorova M. Catalytic vinylation of some heterocyclic amines at the atmospheric pressure. // Межд. конф. «Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической нефте-газовой и пищевой промышленности». -Ташкент. 26 мая 2016 г. -С.84-85.

40. Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э., Хабиев Ф.М., Худайбергана С.З., Тешабаев Б. Разработка катализаторов для синтеза N-винилморфолина. // II Межд. науч. конф. «Современная химия: Успехи и достижения». -Чита. -2016 г. -С. 282-283.

41. S.Nurmonov, D.Mirkhamitova, O.Ruzimuradov. Nanosrtuctural catalysts for synthesis of N-vinylmorfoline. // Межд.науч.конф. “Modern researches and prospects of their use in chemistry, chemical engineering and related fields”. 21-23 сентября 2016 г. -Уреки (Грузия). -С.40.

42. Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э., Жураев В.Н., Тура Суннат Ш., Разработка модифицированных катализаторов для синтеза N-винилморфолина. // «Полимерли композитлар физикаси ва кимёси ҳамда конструкцион материаллар технологиясини долзарб муаммолари» Халқаро конференция. -Наманган. 2017 й. 7-8 июль. -Б.57-56.

43. Мамадалиева М.А., Мирхамитова Д.Х., Нурманов С.Э., Рuzимурадов О.Н. Квантово-химическое расчеты синтеза N-винилпиперидина. // IX Межд.научно-технической конференция «Достижения, проблемы и современные тенденции развития горно-металлургического комплекса», -Навои, 12-14 июня 2017 г. -С.392.

44. Мирхамитова Д.Х., Нурмонов С.Э., Рuzимурадов О.Н., Уразов Ш.М. Гетерогенно-каталитическая реакция ацетилена с морфолином в присутствии катализатора на основе наноструктурного активированного угля. // Межд.конф. “Золь-гель - 2018”, -Санкт-Петербург (Россия), 27-31 августа 2018 г. -С.88.

45. Mirkhamitova D. Synthesis of N-Vinylmorpholine on the base of acetylene. // Proceedings of the international conference «Modern innovation: chemistry and chemical technology of acetylene compounds. Petroleum chemistry. Catalysis». - Tashkent. 15-16 ноября 2018 г. -P.35.

46. Мирхамитова Д.Х., Рузимуродов О.Н., Уразов Ш., Закирова Ш., Колядин В.Г. Разработка катализаторов нового поколения для винилирования аминов // Межд.конф. «Современные инновации: Химия и химическая технология ацетиленовых соединений. Нефтехимия. Катализ» 15-16 ноября 2018 г., Ташкент, С.140.

47. Мирхамитова Д.Х., Уразов Ш.М., Закирова Ш. Замолавий ахборот технологиялари асосида органик моддаларнинг квант-кимёвий ҳисоблашлари // «Муҳандислик коммуникацияларини лойиҳалаш, қуриш ва фойдаланишда инновацион технологиялар» Республика илмий ва илмий-техник анжумани, - Фарғона, 2019 й. 29-30 март, -Б.274-276.

48. Д.Х.Мирхамитова, М.Нурхонова. Табиий газни қайта ишлаш маҳсулоти-ацетилен асосида N-винилбензотриазол синтези // «XXI асрда илм-фан тараққиётининг ривожланиш истиқболлари ва уларда инновацияларнинг тутган ўрни» Республика илмий конференцияси. -Тошкент. 2019 й. 30 март. -Б. 361-362.

49. Мирхамитова Д.Х., Уразов Ш.М., Закирова Ш. Пиперидинни виниллаш реакцияси // «Кимёнинг долзарб муаммолари» илмий-амалий анжумани материаллари Тошкент, 2019 й. 24-25 май, -Б.56-57.

Автореферат «Кимё ва кимё технология» журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлар ўзаро мувофиқлаштирилди.

Бичими 60x84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Рақамли босма усули. Times гарнитураси.  
Шартли босма табоғи: 3,75. Адади 100. Буюртма № 90.

Гувоҳнома реестр № 10-3719  
“Тошкент кимё технология институти” босмахонасида чоп этилган.  
Босмахона манзили: 100011, Тошкент ш., Навоий кўчаси, 32-уй.