

**CHIRCHIQ DAVLAT PEDAGOGIKA UNIVERSITETI HUZURIDAGI
ILMIY DARAJALAR BERUVCHI DSc03/30.09.2020.K.82.02
RAQAMLI ILMIY KENGASH**

TOSHKENT KIMYO-TEXNOLOGIYA INSTITUTI

SHOMURODOV ANVAR IRKINOVICH

**KARBON KISLOTALARNING N-AMINO(BUTIN-2-IL)
HOSILALARINING SINTEZI, XOSSALARI VA ULARNING FAOLLIGI**

02.00.03-Organik kimyo

**KIMYO FANLARI BO'YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD)
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

Chirchiq – 2023

**Kimyo fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi avtoreferati
mundarijasi**

**Содержание автореферата диссертации на соискание ученой степени
доктора философии (PhD) по химии**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)
on Chemical Sciences**

Shomurodov Anvar Irkinovich

Karbon kislotalarning N-amino(butin-2-il) hosilalarining sintezi,
xossalari va ularning faolligi..... 3

Шомуродов Анвар Иркинович

Синтез, свойства и активность N-амино(бутин-2-ил) производных
карбоновых кислот..... 21

Shomurodov Anvar Irkinovich

Synthesis, properties and activity of N-amino(butyn-2-yl) derivatives of
carboxylic acids 41

E‘lon qilingan ishlar ro‘yxati

Список опубликованных работ
List of published works 44

**CHIRCHIQ DAVLAT PEDAGOGIKA UNIVERSITETI HUZURIDAGI
ILMIY DARAJALAR BERUVCHI DSc03/30.09.2020.K.82.02
RAQAMLI ILMIY KENGASH**

TOSHKENT KIMYO-TEXNOLOGIYA INSTITUTI

SHOMURODOV ANVAR IRKINOVICH

**KARBON KISLOTALARNING N-AMINO(BUTIN-2-IL)
HOSILALARINING SINTEZI, XOSSALARI VA ULARNING FAOLLIGI**

02.00.03-Organik kimyo

**KIMYO FANLARI BO'YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD)
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

Chirchiq – 2023

Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O‘zbekiston Respublikasi Oliy ta’lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2022.3.PhD/K534 raqam bilan ro‘yxatga olingan.

Dissertatsiya Toshkent kimyo-texnologiya institutida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o‘zbek, rus va ingliz (rezyume)) Ilmiy kengash veb-sahifasi (www.cspi.uz.ilmiy-kengash) va «Ziyonet» Axborot-ta’lim portalida (www.ziyonet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar:

Maxsumov Abduxamid Gafurovich
kimyo fanlari doktori, professor

Rasmiy opponentlar:

Abdushukurov Anvar Kabirovich
kimyo fanlari doktori, professor

Vapoyev Xusnitdin Mirzoyevich
texnika fanlari doktori, dotsent

Yetakchi tashkilot:

Toshkent davlat texnika universiteti

Dissertatsiya himoyasi Chirchiq davlat pedagogika universiteti huzuridagi DSc.03/30.09.2020.K.82.02 raqamli Ilmiy kengashning 2023 yil «___» _____ soat ___ dagi majlisida bo‘lib o‘tadi (manzil: 111720, Toshkent viloyati, Chirchiq shahri, Amir Temur ko‘chasi, 104-uy. Tel.: (0370) 716-68-05, faks: (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

Dissertatsiya bilan Chirchiq davlat pedagogika universitetining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (_____ raqami bilan ro‘yxatga olingan) (manzil: 111720, Toshkent viloyati, Chirchiq shahri, Amir Temur ko‘chasi, 104-uy. Tel.: (0370) 716-68-05, faks: (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

Dissertatsiya avtoreferati 2023 yil «___» _____ kuni tarqatildi.

(2023 yil «___» _____ dagi _____ raqamli reestr bayonnomasi).

O.E.Ziyadullayev
Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash
raisi, k.f.d., dotsent

G.Q.Otamuxamedova
Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash
ilmiy kotibi, k.f.f.d. (PhD)

A.K.Abdushukurov
Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash
qoshidagi ilmiy seminar raisi,
k.f.d., professor

KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Hozirgi vaqtda jahonda xalq xo'jaligining ko'plab sohalari qo'llanilayotgan turli vositalarning, jumladan, metallar korroziyasi ingibitorlari, gerbitsid, insektitsidlar va farmatsevtik preparatlarni ishlab chiqarish yildan yilga ortib bormoqda. Bunday birikmalar qatorida o'zida uch bog' tutuvchi turli xil sintetik moddalar va ularning modifikatsiyasi asosida sintez qilib olingan hosilalar muhim ahamiyatga ega hisoblanadi.

Bugungi kunda ko'p yoqlamali reaksiyon markazga ega bo'lgan moddalarning elektrofil va nukleofil reagentlar bilan biologik faol birikmalarga olib keluvchi yo'naltirilgan sintezlarini amalga oshirish, reaksiyalarning, borishiga ta'sir etuvchi omillarni o'rganish va hosil bo'lgan mahsulotlarning tuzilishini aniqlash yuzasidan keng qamrovli tadqiqotlar bajarilmoqda. Bu borada, to'yingan monokarbon kislota propargil efirlarini aminometillash reaksiyasi asosida N-amino-(butin-2-il) hosilalarini sintez qilish, jumladan, dietanolamin, morfolin va piperidin bilan aminometillash mahsulotlari unumini oshirishning yuqori samarali usullarini ishlab chiqish, olingan moddalarning tuzilishi, xossalari fizik-kimyoviy tadqiqot usullarida aniqlash, ulardan sanoatda metallar korroziyasiga qarshi ingibitorlar sifatida qo'llash bo'yicha bir qator ilmiy tadqiqot ishlari amalga oshirishga alohida e'tibor berilmoqda.

Respublikamizda so'nggi yillarda xalq xo'jaligining barcha tarmoqlarini o'z ichiga oluvchi keng qamrovli islohotlar amalga oshirilmoqda. Bunda xalq xo'jaligining turli sohalari, ayniqsa farmatsevtikada, qishloq xo'jaligida va neft-gaz sanoatida qo'llaniladigan yangi preparatlarni, ilmiy-texnikaviy ishlanmalarni, shu jumladan, nozik organik sintez usullarini qo'llagan holda yaratish borasida muhim natijalarga erishilmoqda. O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo'yicha Harakatlar strategiyasida "sifat jihatdan yangi bosqichga ko'tarish, mahalliy xomashyo manbalarini chuqur qayta ishlash, tayyor mahsulotlar ishlab chiqarish, yangi turdagi mahsulotlar va texnologiyalarni o'zlashtirish"ga yo'naltirilgan muhim vazifalar belgilab berilgan. Bu borada karbon kislota propargil efirlarini ikkilamchi aminlar bilan Mannix reaksiyasi asosida aminometillash mahsulotlari sintezini amalga oshirish va kimyoviy xossalari o'rganish, olingan moddalarning tuzilishini aniqlash hamda orasidan biologik faol birikmalarni izlashga yo'naltirilgan ilmiy-amaliy tadqiqotlar muhim ahamiyatga ega hisoblanadi.

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2018 yil 25 oktabrdagi PQ-3983-sonli "O'zbekiston Respublikasida kimyo sanoatini jadal rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi qarori, 2019 yil 10 apreldagi PF-5707-son "2019-2021-yillarda Respublikaning farmatsevtika tarmog'ini yanada jadal rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi farmoni va 2020 yil 12 avgustdagi PQ-4805-sonli "Kimyo va biologiya yo'nalishlarida uzluksiz ta'lim sifatini va ilm-fan natijadorligini oshirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi qarori hamda mazkur faoliyatga tegishli

¹ O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017-yil 7-fevraldagi PF-4947-son "O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo'yicha Harakatlar strategiyasi to'g'risida"gi Farmoni.

boshqa me'yoriy huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishga ushbu dissertatsiya tadqiqoti muayyan darajada xizmat qiladi.

Tadqiqotning Respublika fan va texnologiyalarni rivojlantirishning ustuvor yo'nalishlariga mosligi. Mazkur tadqiqot Respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining kimyo fanlari, kimyoviy texnologiyalar va nanotexnologiyalar ustuvor yo'nalishlariga muvofiq bajarilgan.

Muammoning o'rganilganlik darajasi. Propargil spirtning turli xil efirlari, ularning hosilalari asosida xalq xo'jaligida, sanoatda biologik faol moddalar olishda xomashyo va qo'shimcha mahsulotlar sifatida foydalanish bo'yicha keng ko'lamli ilmiy-amaliy tadqiqotlar olib borilgan. Oddiy, murakkab propargil efirlari va ularning hosilalari asosida maqsadli sintezlar olib borish, amaliyotda qo'llash bo'yicha S.F.Karayev, M.Heravi, C.R.Freitas, M.Nazir, A.V.Petrova, Yeray, A.Rodriguez, A.E.Kulyashova, Sydonie, D.Schimler, Sidra Hassan, Wei Zhang, F.B.Thiago, K.B.Yerjanov, K.A.Kornev, V.B.Mochalin, A.G'.Maxsumov, X.M.Shoxidoyatov, I.R.Asqarov, N.Madixonov, I.A.Abdugafurov, S.E.Nurmonov, O.E.Ziyadullayev va boshqalar ko'plab tadqiqotlar olib borganlar. Ularning ilmiy izlanishlari asosida propargil spirti hamda turli oddiy va murakkab efirlari asosida alifatik, aromatik, geterotsiklik alkin hosilalar, karbonil birikmalar, spirtlar, pirazol hosilalari, 1,2,3-triazollar, pirrol va tiofen hosilalari yuqori unumlar bilan sintez qilingan. Ular asosida yangi turdagi dori vositalari, biostimulyatorlar, bo'yoqlar, ingibitorlar va gerbitsidlar yaratilgan. Adabiyotlarda keltirilgan ma'lumotlarning tahlili karbon kislota propargil efirlari sintezi, ular asosida boruvchi bir qator reaksiyalar va olingan mahsulotlarning biologik faolliklari o'rganilganligini, lekin karbon kislota propargil efirlarini aminometillash mahsulotlari hamda ularning hosilalari haqida ma'lumotlar kamligini ko'rsatmoqda. Shundan kelib chiqqan holda, monokarbon kislota propargil efirlarini aminometillash va ularning kimyoviy modifikatsiyalarini amalga oshirish, olingan moddalarning tuzilishi hamda biologik faolliklarini o'rganish maqsadga muvofiqdir.

Dissertatsiya mavzusining dissertatsiya bajarilgan oliy ta'lim muassasasining ilmiy-tadqiqot rejalari bilan bog'liqligi. Dissertatsiya tadqiqoti Toshkent kimyo-texnologiya instituti ilmiy tadqiqot ishlari rejasining OT-A12-53 raqamli "Kimyo va to'qimachilik sohasida qo'llaniladigan allilazobirikmalar asosida bo'yoq moddalar olishning yangi samarali texnologiyasini ishlab chiqish" (2017-2018 y.) mavzusidagi amaliy loyiha doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi monokarbon kislota propargil efirlari va ayrim ikkilamchi aminlar asosida N-amino(butin-2-il) hosilalari sintezi va kimyoviy o'zgarishlarini amalga oshirish, ularning fizik-kimyoviy xossalari va biologik faolligini aniqlashdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

ayrim monokarbon kislotalarning propargil spirt bilan eterifikatsiya reaksiyasi asosida tegishli karbon kislota propargil efirlarini sintez qilish va ularning yuqori unum bilan chiqishi harorat, vaqt va erituvchilarning tabiatiga bog'liqligini aniqlash;

karbon kislota propargil efirlarini Mannix reaksiyasi asosida ayrim ikkilamchi aminlar bilan aminometillash reaksiyalarini olib borish va reaksiyaning borishiga ta'sir etuvchi omillarni aniqlash;

olingan N-amino(butin-2-il) hosilalarini uch bog' qismiga bromlash va geterohalqalash reaksiyalarini o'rganish;

N-amino(butin-2-il) hosilalari va ularning kimyoviy o'zgarishi natijasida olingan yangi moddalarning tarkibi, tuzilishi, fizik konstantalari va tozaligini zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiq usullarida tekshirish;

olingan N-amino(butin-2-il) hosilalari orasidan yuqori biologik faollikka ega bo'lgan moddalarni qidirish;

olingan N-amino(butin-2-il) hosilalari orasidan metallarning biokorroziyalanishiga qarshi yuqori samarali ingibitorlarni aniqlash.

Tadqiqot obyekti sifatida propion kislota, moy kislota, valerian kislota, kapron kislota, enant kislota, kapril kislota, propargil spirt, paraform, piperidin, morfolin, dietanolamin va natriy azidlar olingan.

Tadqiqotning predmeti eterifikatsiya, nukleofil birikish, kondensatsiya, geterohalqalash, olingan mahsulotlarning fizik-kimyoviy va biologik faolligini aniqlashdan iborat.

Tadqiqotning usullari. Tadqiqotni bajarish jarayonida organik moddalarning sintez usullari, spektroskopiya (IQ, YaMR), xromatografiya (YuQX, KS) usullari, element tahlili, klassik kimyoviy usullardan foydalanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

ilk bor monokarbon kislota propargil efirlarini dietanolamin, morfolin va piperidinlar bilan Mannix reaksiyasi asosida aminometillash reaksiyalaridagi ahamiyati asoslangan;

reaksiyani olib borishning optimal sharoitlari, aminometillash-kondensatsiya reaksiyasi qonuniyatlari aniqlangan;

N-amino(butin-2-il) hosilalarini para-azidobenzoy kislota etil efiri va para-brom-fenilazidlar bilan reaksiyasida, uch bog' va azid guruhi o'zaro siklobirikishi natijasida izomer holda yangi 1,2,3-triazol hosilalari chiqishi aniqlangan;

N-amino(butin-2-il) hosilalaridan 4-(bis(2-gidroksietil)amino)but-2-in-1-ilgeksanoat va 4-morfolinobut-2-in-1-il valeratlarda yuqori faollikka ega bo'lgan ingibitorlik xossasi aniqlangan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

to'yingan monokarbon kislotalarning propargil efirlari sintez qilingan va shu efirlar asosida piperidin, morfolin, dietanolaminlar bilan uch bog'dagi harakatchan vodorod hisobiga aminometillash reaksiyalari natijalari aniqlangan;

aminometillash reaksiyalarida turli xil erituvchilar va katalizatorlar sifatida turli xil mis (II) tuzlari ishlatilgan hamda tajribaning optimal sharoitlari aniqlangan;

olingan N-amino(butin-2-il) hosilalari orasidan yuqori faollikka ega bo'lgan zamonaviy ingibitorlar sanoatda qo'llash imkoniyatlari baholangan;

sintez qilingan N-amino(butin-2-il) hosillarining ayrim aromatik azidlar bilan katalitik siklobirikish reaksiyalari olib borilgan hamda erituvchi va katalizator

turidan qat'iy nazar reaksiyada 2 xil izomerlar aralashmasi hosil bo'lishi aniqlangan;

sintez qilingan birikmalar 4-(bis(2-gidroksietil)amino)but-2-in-1-ilgeksanoat va 4-morfolinobut-2-in-1-il valeratlar metall konstruksiyalarda biokorroziya jarayoniga qarshi ingibitorlar sifatida imkoniyatlari baholangan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi zamonaviy IQ-, ^1H va ^{13}C YaMR-spektroskopiya, mass-spektrometriya usullari asosida olingan birikmalar tarkibi va tuzilishi aniqlanganligi, xromatografik (YuQX, kolonkali), biologik va boshqa tadqiqot usullaridan olingan natijalar asosida ishonchli tarzda tahlil qilinganligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati shundan iboratki, ilk bor to'yingan monokarbon kislota propargil efirlarini dietanolamin, morfolin piperidinlar bilan paraform ishtirokida aminometillash orqali N-amino(butin-2-il) hosilalari sintezi amalga oshirilishi, mahsulotlarning turi va miqdoriga ta'sir etuvchi asosiy omillarni uch bog' saqlovchi birikmalar kimyosini (erituvchilar, harorat va katalizator) aniqlash bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati sintez qilingan birikmalar nozik organik sintezda reagent sifatida, ba'zi biologik faol moddalar esa neft-gaz korxonalarining metall konstruksiyalarida korroziya ingibitori sifatida qo'llanilishi hamda 36 ta yangi modda sintez qilinshi bilan izohlanadi.

Tadqiqotning joriy qilinganligi: N-amino(butin-2-il) hosillarining samarali sintez usullari va modifikatsiyalari bo'yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

Sintez qilingan ayrim N-amino(butin-2-il) hosillari Qashqadaryo viloyati "Shurtan gaz kimyo majmuasi" MChJning zavod markaziy laboratoriyasida korroziyadan himoyalovchi ingibitor sifatida korrozion sinovlardan o'tkazilgan va moddalar orasidan 4-(bis(2-gidroksietil)amino)but-2-in-1-ilgeksanoat neft va gaz qazib chiqarish hamda uni qayta ishlash sanoati texnologik qurilmalaridagi texnologik jihozlar, quvurlar hamda sig'imlardagi korroziyaning oldini olishda ingibitor sifatida joriy etilgan ("Shurtan gaz kimyo majmuasi" MChJning 2023 yil 19 apreldagi 004/1572-son ma'lumotnomasi). Natijada, neft va gazni qayta ishlash metall konstruksiyalarida korroziyaning oldini olish imkonini bergan;

sintez qilingan 4-morfolinobut-2-in-1-il kapronat, 4-morfolinobut-2-in-1-il valerat, 4-morfolinobut-2-in-1-il butirrat va 4-morfolinobut-2-in-1-il propionatlarni "Uz-Kor Gas Chemical" QK MChJ markaziy laboratoriyasida metall konstruksiya va qurilmalarda biokorroziya jarayoniga qarshi ingibitor sifatida ishlab chiqarishga joriy qilingan ("Uz-Kor Gas Chemical" QK MChJning 2022 yil 23 noyabrdagi 01-4/12-451-son ma'lumotnomasi). Natijada ushbu moddalar neft-gaz sanoati metall konstruksiyalari va qurilmalari ekspluatatsion muddatlarini oshirishga xizmat qilgan.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Mazkur tadqiqot natijalari 22 ta, jumladan 7 ta halqaro va 15 ta respublika ilmiy hamda ilmiy-amaliy anjumanlarida ma'ruza qilingan va muhokamadan o'tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi. Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 26 ta ilmiy ish natijalari chop etilgan, shulardan O'zbekiston Respublikasi

Oliy attestatsiya komissiyasining falsafa doktori (PhD) dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etishga tavsiya etilgan respublika ilmiy nashrlarida 1 ta maqola respublika, 3 ta maqola xorijiy jurnallada nashr etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya tarkibi kirish, 3 bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati va ilovalardan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 92 betni tashkil etadi.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida o'tkazilgan tadqiqotlarning dolzarbligi va zarurati, maqsadi va vazifalari asoslangan, obykti va predmeti tavsiflangan, respublika fan va texnologiyalarini rivojlantirishning ustuvor yo'nalishlariga mosligi ko'rsatilgan, tadqiqotning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon qilingan, olingan natijalarning ilmiy va amaliy ahamiyati yoritilgan, natijalarining amaliyotga joriy qilinishi, nashr etilgan ilmiy ishlar va dissertatsiya tuzilishi bo'yicha ma'lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning **“Tarkibida propargil guruhi saqlovchi (uch bog‘) organik birikmalar sintezi, kimyoviy xossalari va biologik faolligi”** deb nomlangan **birinchi bobida** dunyo adabiyotlarida karbamatlar mavzusi asosan 1991-2022 yillar ichida nashr qilingan maqolalar, halqaro va Respublika miqiyosidagi konferensiyalardagi materiallar o'rganilib, tahlil qilingan.

Propargil guruhi tutgan birikmalar sintezi, ularning kimyoviy xossalari bo'yicha tadqiqotlar talaygina bo'lib, ular orasida o'zbek olimlari tomonidan qilingan ishlarni alohida e'tirof etish mumkin. O'zbek olimlari tomonidan propargil hosilalarining kimyoviy o'zgarishlari asosida 5000 dan ortiq yangi moddalar sintez qilingan va biologik faolligi bo'yicha 200 tadan ortiq patentlar olingan. Jahonda propargil guruhi tutgan yoki uning modifikatsiyasi asosida ko'plab dori vositalari yaratilgan bo'lib, hozirgi kunda ham qo'llanilib kelinmoqda. Propargil hosilalarida uch bog'dagi protonga boruvchi Mannix reaksiyalari atroflicha o'rganilgan va hozirgi vaqtda ham o'rganilib kelinmoqda. Lekin monokarbon kislota propargil efirlari asosida boruvchi aminometillash reaksiyalari deyarli o'rganilmagan.

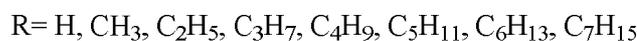
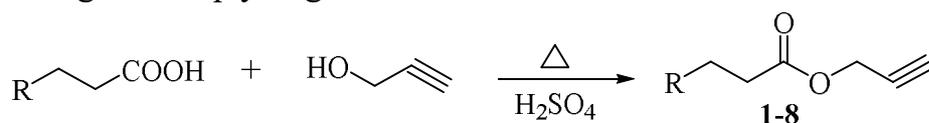
Dissertatsiyaning **“Karbon kislotalarning N-amino(butin-2-il) hosilalarining sintezi, xossalari va ularning faolligi”** deb nomlangan ikkinchi bobida tadqiqot natijalari tahlili keltirilgan. Bu yerda turli katalitik usullarda monokarbon kislotalarning N-amino(butin-2-il) hosilalarining sintezi batafsil yoritilgan. Reaksiyaning borishiga, mahsulotning hosil bo'lish unumiga ta'sir etuvchi omillar, sintez qilingan N-amino(butin-2-il) hosilalarining aromatik azidlar bilan katalitik 1.3-dipolyar siklobirikish reaksiyalari, mikroblar va zamburug'larga qarshi faolliklariga doir olib borilgan tadqiqot natijalari, shuningdek, ularning tuzilishini tasdiqlovchi spektral ma'lumotlar tahlil qilingan. To'yingan bir asosli karbon kislotalar bilan propargil spirtining o'zaro eterifikatsiya reaksiyasi asosida tegishli kislotalarning propargil efirlari sintez qilingan. Reaksiyada uglerodlar soni 3 dan 10 gacha bo'lgan to'yingan bir asosli n-karbon kislotalar: propion, moy, valerian, kapron, enant, kapril, pelargon va kaprin kislotalardan foydalanilgan.

To'yingan monokarbon kislota propargil efirlarining fizik konstantalari

No	Tuzilish formulasi	Nomi	Qaynash harorati. 8-mm.sim.ust. °C	Reaksiya unumi %
1		Propargil propionat	56-58	78
2		Propargil butirat	78-79	76
3		Propargil valerat	93-94	77
4		Propargil kapronat	106-107	82
5		Propargil enantat	138-139	75
6		Propargil kaprilat	151-153	82
7		Propargil pelargonat	167-169	83
8		Propargil kaprinat	178-180	84

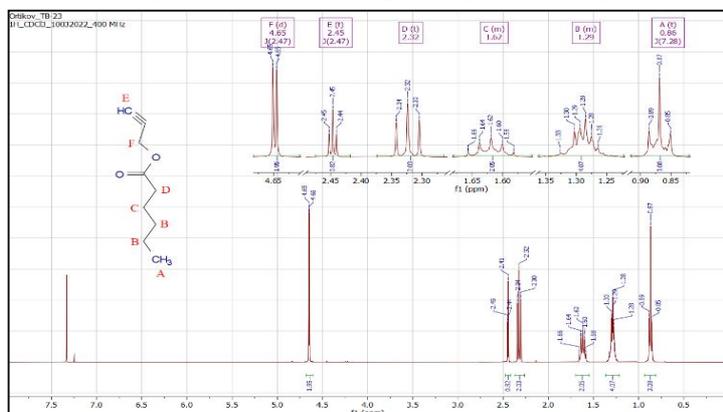
Olingan mahsulotlar vakuumli nasosda 8 mm simob uctuni bosimda haydab tozalandi va yuqori unumlar bilan tegishli propargil efirlar sintez qilib olindi (1-8).

Reaksiya tenglamasi quyidagicha:



Sintez qilib olingan efirlarning fizik kattaliklari o'rganildi va adabiyotdagi natijalar bilan solishtirilganda deyarli bir xil ekanligi aniqlandi. Quyida sintez qilib olingan fizik kattaliklari keltirilgan.

Sintez qilingan efirlarning tuzilishi 1H YaMR spektri yordamida o'rganildi. (1-rasm). Propargil valeratning (3) 1H YaMR spektri tahlil qilinganda CH_3 guruhi uch protonli triplet (3H, $J=7.28$, t) 0.86 m.u. sohada, o'rtadagi CH_2 guruhlari to'rt protonli multiplet va ikki protonli multiplet ko'rinishida 1.29 m.u., 1.62 sohalarda, karbonil guruhi bilan bog'langan CH_2 guruhi protonlari ikki protonli triplet holida



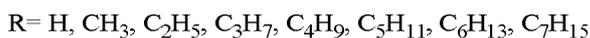
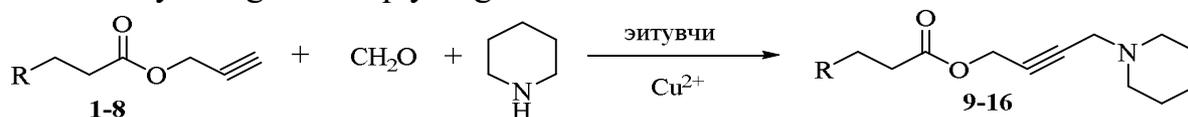
(2H, $J=7.84$, t) 2.32 m.u. sohada, kislota qoldig'i bilan bog'langan -O- CH_2 guruhi nisbatan kuchsiz maydonda (4.65 m.u.) ikki protonli duplet holida (2H, $J=2.47$, d), uch bog'dagi harakatchan vodorod esa bir protonli triplet holida 2.45 m.u. (1H, $J=2.47$, t) sohada kimyoviy siljishga ega ekanligi kuzatildi.

1-rasm. Propargil kapronatning 1H YMR spektri

Monokarbon kislota propargil efirlarini Mannix reaksiyasi asosida piperidin, morfolin va dietanolamin bilan reaksiyasi

Sintez qilib olingan propargil efirlarini ayrim ikkilamchi aminlar bilan paraform ishtirokida aminometillash, reaksiyaning muqobil sharoitini aniqlash va reaksiyaning borishiga ta'sir etuvchi omillarni o'rganishdan iborat. Aminometillash reaksiyasi uchun ikkilamchi aminlardan piperidin, morfolin, dietanolaminlar olindi. Tajribalar turli xil erituvchilarda olib borildi, Katalizator sifatida Cu^{2+} tuzlaridan foydalanildi. Quyida propargil efirlarini piperidin bilan aminometillash reaksiyalari keltirilgan. Ma'lumki, piperidin organik asos bo'lib Mannix reaksiyasi uchun juda qulay reagent hisoblanadi. Bunda tegishli efir va piperidinni 1:1 mol nisbatdagi aralashmasini turli xil erituvchi hamda katalizatorlarda, har xil haroratlarda olib borildi. Adabiyotlarda paraformning miqdori doimo reagentlarga nisbatan yuqori olinganini hisobga olib, paraformning miqdorini reagentlarga nisbatan 1 va 1.5 barobar mol nisbatda olindi.

Reaksiya tenglamasi quyidagicha taklif etildi:



2-jadval

Mahsulot unumi va reaksiyaning borishiga erituvchilarning ta'siri

№	Reagentlarning mol nisbatlari	Erituvchi	Reaksiya harorati, °C	Reaksiya davomiligi(soat)	Mahsulot unumi, %
10	Propargil butirat: piperidin: paraform: Cu^{2+} (1:1:1:0.1)	etanol	Xona harorati	18	5
		1,4-dioksan		18	10
		toluol		18	-
		atsetonitril		18	-
10	Propargil butirat: piperidin: paraform: Cu^{2+} (1:1:1.5:0.1)	etanol	Xona harorati	18	5
		1,4-dioksan		18	10
		toluol		18	-
		atsetonitril		18	-
10	Propargil butirat: piperidin: paraform: Cu^{2+} (1:1:1:0.1)	etanol	60	10	20
		1,4-dioksan		10	35
		toluol		10	5
		atsetonitril		10	15
10	Propargil butirat: piperidin: paraform: Cu^{2+} (1:1:1.5:0.1)	etanol	60	10	35
		1,4-dioksan		10	60
		toluol		10	15
		atsetonitril		10	20
16	Propargil butirat: piperidin: paraform: Cu^{2+} (1:1:1:0.1)	etanol	78	6	55
		1,4-dioksan	101	6	75
		toluol	110	6	25
		atsetonitril	82	6	45
17	Propargil butirat: piperidin: paraform: Cu^{2+} (1:1:1.5:0.1)	etanol	78	6	75
		1,4-dioksan	101	6	90
		toluol	110	6	45
		atsetonitril	82	6	65

Erituvchi sifatida benzol, toluol, atsetonitril, 1,4-dioksanlardan foydalanildi va reaksiya xona haroratida, 60 °C da hamda erituvchilarning qaynash haroratlarida olib borildi. Quyida 9 moddaning sintezi misolida reaksiyaning borishiga erituvchi va haroratning ta'siri keltirilgan (3-jadval).

Reaksiyalar xona haroratida, 60 °C haroratda va tegishli erituvchilarning qaynash haroratlarida olib borildi. 60 °C haroratda esa barcha erituvchilarda reaksiya borganligini ko'rish mumkin. Eng yuqori unum 1,4-dioksanda, eng past unum esa toluolda kuzatildi. Reaksiya vaqti 6 soat bo'lganda eng yuqori unumga erishildi. Paraform reagentga nisbatan 1.5 mol nisbatda olinganda reaksiyada mahsulotlar yuqoriroq chiqishi kuzatildi. Tajribalar propargil efir, piperidin va paraformlarni 1:1:1.5 mol nisbatlarda 1,4-dioksan eritmasida 6 soat qaynatib olib borilganda eng yuqori unum bilan mahsulot sintez qilindi.

Katalizator sifatida esa Cu_2Cl_2 , CuCl_2 , CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ lardan foydalanildi (3-jadval). Reaksiya katalizatorlarni har xil nisbatlar va turli vaqt davomiyligi hamda erituvchilarning qaynash haroratlarida olib borildi. Katalizator sifatida olingan tuzlar reagentga nisbatan 10 va 100 barobar mol nisbatda kam olindi. Katalizatorlarni miqdori reaksiya unumiga sezilarli ta'sir qilmasligi aniqlandi. Katalizatorning konsentratsiyasi aralashmada qancha yuqori bo'lsa, mahsulot unumi ham yuqori bo'lishini quyidagi jadvalda kuzatishimiz mumkin.

Tajribalar kichik miqdorlarda olib borilganligi uchun mis tuzlari ham shunga muvofiq tarzda 10 barobar kam miqdorda olindi. Lekin shuni unitmaslik kerakki, agar ushbu tajribalar ko'p miqdorda va reaktorlarda olib borilsa, kam konsentratsiyali katalizatorlar bilan ham yuqori unumdorlikka erishiladi.

3-jadval

Katalizatorlarning reaksiyani borishiga ta'siri

№	Katalizator	1 mol reagentga nisbatan katalizatorning mol nisbati	Erituvchi	Reaksiyaning maksimal tugash vaqti (soat)	Mahsulotning hosil bo'lish unumi
9	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.1	1,4-dioksan	6	66
9	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.01	1,4-dioksan	6	62
9	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.1	1,4-dioksan	6	60
9	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.01	1,4-dioksan	6	57
9	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.1	1,4-dioksan	6	88
9	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.01	1,4-dioksan	6	84
9	Cu_2Cl_2	0.1	1,4-dioksan	6	80
9	Cu_2Cl_2	0.01	1,4-dioksan	6	77
10	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.1	1,4-dioksan	6	70
10	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.01	1,4-dioksan	6	68
10	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.1	1,4-dioksan	6	65
10	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.01	1,4-dioksan	6	62
10	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.1	1,4-dioksan	6	90
10	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.01	1,4-dioksan	6	85
10	Cu_2Cl_2	0.1	1,4-dioksan	6	85
10	Cu_2Cl_2	0.01	1,4-dioksan	6	82

Katalizatorlar ichida yaqqol faolini ajratish qiyinroq bo'ldi. Adabiyotlarda ham ushbu katalizatorlarning barchasi alkin guruhini aktivlash uchun katalizator sifatida qo'llanilganligini kuzatdik. Tajribalarda mis atsetat katalizatorlari bilan unumdorlik yuqoriroq bo'ldi. Buni mis atsetat kuchsiz kislota va kuchsiz asosdan tashkil topganligi, oson ionlarga ajralishi va reaksiyon aralashma muhitini neytral ushlab turish bilan izohlanadi.

Reaksiyada mahsulotning hosil bo'lish unumiga qarab katalizatorlarning faollik qatorini quyidagicha keltirish mumkin:



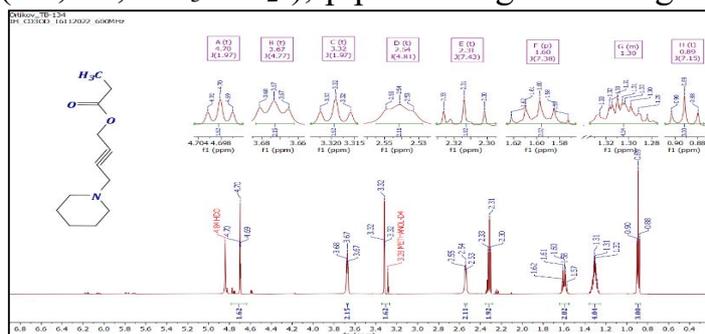
Quyida aminometillash mahsuloti bo'lgan 9-16-moddalarning ayrim fizik kattaliklari keltirilgan. Tajribalarda aminometillanuvchi sifatida olingan propargil efirlarimizning faolligi deyarli bir xil ekanligi kuzatildi (4-jadval). Eng yuqori unumga propargil butirat (90%) bilan olib borilgan tajribada erishildi. Eng past unum esa propargil kaprinat bilan (84%) sodir bo'ldi. Umuman olganda, propargil efirlarining piperidin bilan reaksiyasidan yuqori unum bilan suyuq holdagi o'ziga xos xushbo'y hidli N-amino(butin-2-il) hosilalari ajratib olindi.

4-jadval

Aminometillash reaksiyasi mahsulotlari

No	Tuzilish formulasi	Rf qiymati (geksan:etil asetat 7:1)	Qaynash harorati. 8-mm.sim.ust.°C	Reaksiya unumi %
9		0.51	98-100	88
10		0.56	126-127	90
11		0.54	158-159	89
12		0.57	186-188	88
13		0.58	214-216	87
14		0.58	225-227	86
15		0.61	234-235	86
16		0.64	255-257	84

Olingan moddalarni tuzilishi IQ, ¹H YaMR spektr natijalari orqali o'rganildi. 9-moddaning ¹H YaMR spektri tahlil qilinganda (2-rasm) molekulaning kislota qoldig'idagi metil guruhi 0.89 m.u. da uch protonli triplet ko'rinishida (3H, t, CH₃-), kislota qoldig'idagi metilen guruhi esa 2.31 m.u. da ikki protonli kvartet holida (2H, kv, CH₃-CH₂-), piperidindagi metilin guruhi protonlari esa 1.30 m.u. da to'rt



protonli multipret holida (4H, m, 3, 5-CH₂-), 1.60 m.u. da ikki protonli pentet holida (2H, p, 4-CH₂-), 2.54 m.u. va m.u. 3.67 larda ikki protonli triplet (2H, t, 2-CH₂-), 2H, t, 6-CH₂-) holida kimyoviy siljishi kuzatildi.

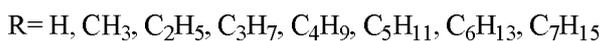
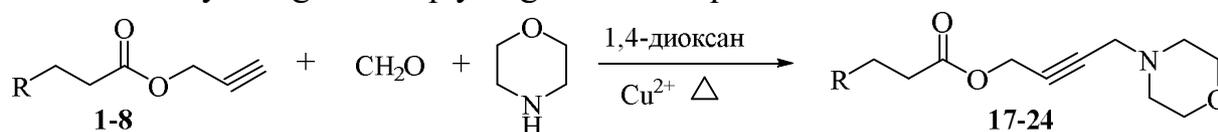
2-rasm. 4-(piperidin-1-il)but-2-in-1-ilpropionatning (9) ¹H YaMR spektri

Uch bog' saqlagan uglerod va azot bilan bog'langan metilen guruhi 3.32 m.u. da ikki protonli triplet holida, (2H, t, $-\text{CH}_2\text{-N}<$), karboksil guruh va uch bog' saqlagan uglerod bilan tutashgan metilen guruhi esa 4.70 m.u. da ikki protonli triplet holida (2H, t, $J=1.97$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$) kimyoviy siljishga ega ekanligini kuzatildi.

Monokarbon kislota propargil efirlarining Mannix reaksiyasi asosida morfolin bilan birikish reaksiyasi

Yuqorida sintez qilib olingan propargil efirlarini ayrim ikkilamchi aminlar bilan paraform ishtirokida aminometillash, reaksiyaning optimal sharoitini aniqlash va reaksiyaning borishiga ta'sir etuvchi omillarni aniqlash asosiy maqsad hisoblanadi.

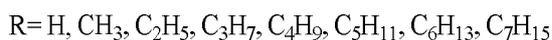
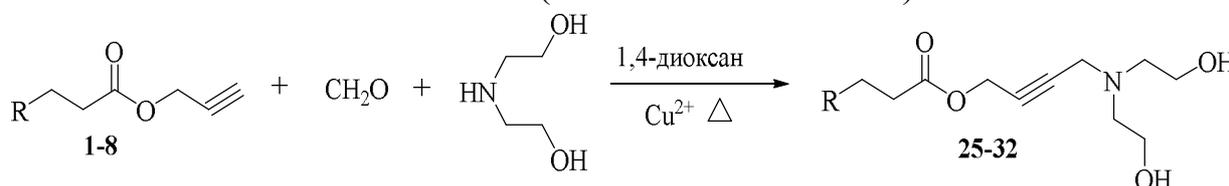
Tajribalar tegishli efir va piperidinning 1:1 mol nisbatdagi aralashmasi har xil erituvchi hamda katalizatorlar va turli haroratlarda olib borildi. Adabiyotlarda paraformning miqdori doimo reagentlarga nisbatan yuqori olinganini hisobga olib paraformni miqdorini 1.5 reagentlarga nisbatan 1 va 1.5 barobar mol miqdorda olindi. Reaksiya tenglamasi quyidagicha taklif qilindi:



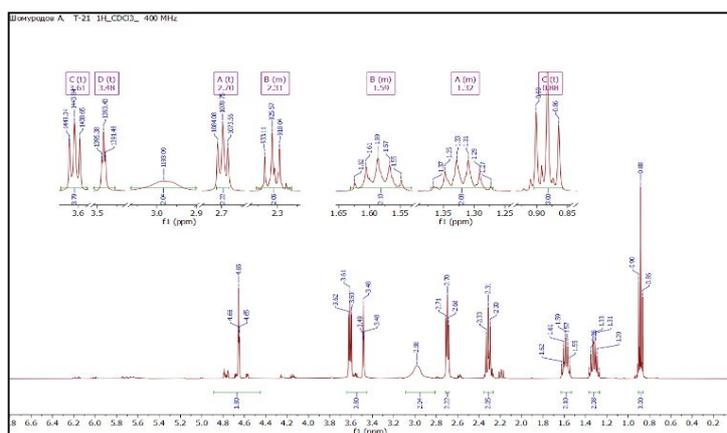
Aminometillash reaksiyasi tegishli efirlar: dietanolamin: paraformdan 1:1:1.5 mol nisbatdagi aralashmalarini erituvchi muhitida 6-8 soat 80-110 °C haroratda qizdirib olib borildi. Reaksiyada erituvchi sifatida toluol, atsetonitril va 1,4-dioksanlardan foydalanildi. Katalizator sifatida esa mis tuzlaridan: mis(I)xlorid mis(II) xlorid va mis (II) asetatlardan foydalanildi. Reaksiya katalizatorlarning turli nisbatlari va xar xil vaqt davomiyligida toluol, asetonitril, 1,4-dioksan eritmalarining qaynash haroratida olib borildi. Eng yuqori unumga esa mis (II) asetat katalizatorligida 1,4-dioksanda 6-soat qaynatib olib borilganda erishildi.

Monokarbon kislota propargil efirlarini Mannix reaksiyasi asosida dietanolamin bilan birikish reaksiyasi

Aminometillash reaksiyasi dietanolamin ishtirokida ham o'rganildi. Tajribalar turli xil erituvchilarda va katalizator(sifatida esa Cu²⁺ tuzlari)larda olib borildi.



Aminometillash reaksiyasi tegishli efirlar: dietanolamin: paraformdan 1:1:1.5 mol nisbatdagi aralashmalarini erituvchi muhitida 6-8 soat 80-110 °C haroratda qizdirib olib borildi, reaksiyada erituvchi sifatida toluol, atsetonitril va 1,4-dioksanlardan foydalanildi. Katalizator sifatida esa mis tuzlaridan: mis(I)xlorid mis(II) xlorid va mis (II) asetatlardan foydalanildi.



Olingan moddalarning tuzilishi IQ va ¹H YaMR spektrlari natijalari orqali o‘rganildi.

3-rasm. 4-(Bis(2-gidroksietil)amino)but-2-in-1-il butirat ning ¹H YMR spektri (25).
Masalan, 4-(Bis(2 gidroksietil)amino) but-2-in-1-il butiratning (6) ¹H YaMR spektri tahlil qilinganda (3-rasm) moy

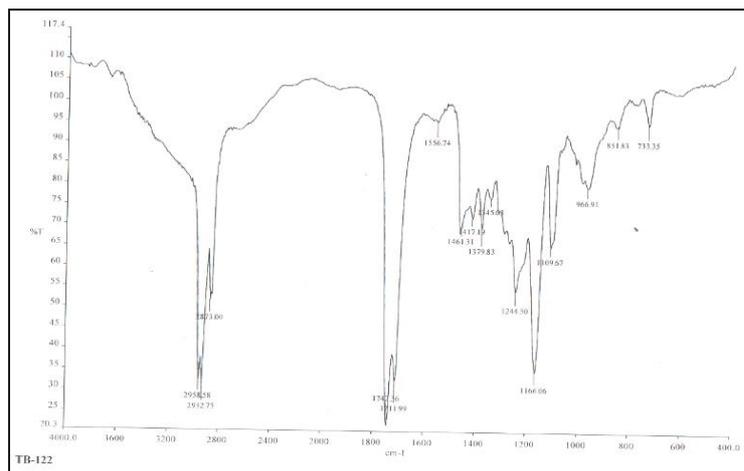
kislota koldig‘idagi protonlar tegishli 0.88 (3H, t, J=7.34, CH₃-), 1.32 (2H, m, CH₃-CH₂-), 1.59 (2CH, t, J=5.88, -CH₂-CH₂-), m.u. sohalarda, molekula o‘rtasidagi uch bog‘ga qo‘shni bo‘lgan metilen guruhlari esa 2.70 (2H, t, J=5.26, -CH₂-N<), 4.65 (2H, t, J=4.10, -O-CH₂-) m.u. sohalarda ikki protonli triplet ko‘rinishida, dietanolamin qoldig‘idagi metilen guruhlari protonlari 2.31 (2H, t, J=7.28, -CH₂-CH₂-OH), 2.44 (2H, t, J=7.14, -CH₂-CH₂-OH), 3.61 (4H, t, J=5.20, -CH₂-CH₂-OH), m.u. sohalarda ikki protonli triplet hamda to‘rt protonli triplet holdida, dietanolamin qoldig‘idagi gidroksil guruhlari protoni esa 2.98 (2H, c, -OH), m.u. sohada 2 protonli singlet holdida namoyon bo‘lganligi kuzatildi.

5-jadval

Reaksiyaning borishiga erituvchi va haroratning ta‘siri

№	Reagentlarning mol nisbatlari	Erituvchi	Reaksiya harorati, °C	Reaksiya davomligi, soat	Mahsulot unumi, %
25	Propargil propionat: dietanolamin: para- form:Cu ²⁺ (1:1:1:0.1)	etanol	Xona harorati	24	-
		1,4-dioksan		24	10
		toluol		24	-
		atsetonitril		24	-
25	Propargil propionat: dietanolamin: para- form:Cu ²⁺ (1:1:1.5:0.1)	etanol	Xona harorati	24	-
		1,4-dioksan		24	10
		toluol		24	-
		atsetonitril		24	-
25	Propargil butirat: dietanolamin: para- form:Cu ²⁺ (1:1:1:0.1)	etanol	60	12	15
		1,4-dioksan		12	30
		toluol		12	-
		atsetonitril		12	15
25	Propargil propionat: dietanolamin: para- form:Cu ²⁺ (1:1:1.5:0.1)	etanol	60	12	35
		1,4-dioksan		12	60
		toluol		12	20
		atsetonitril		12	20
25	Propargil propionat: dietanolamin: para- form:Cu ²⁺ (1:1:1:0.1)	etanol	78	8	50
		1,4-dioksan	101	8	72
		toluol	110	8	20
		atsetonitril	82	8	50
25	Propargil propionat: dietanolamin: para- form:Cu ²⁺ (1:1:1.5:0.1)	etanol	78	8	70
		1,4-dioksan	101	8	86
		toluol	110	8	40
		atsetonitril	82	8	68

6- Moddaning IQ- spektri tahlil qilinganda, molekuladagi metil guruhiga (CH₃) xos tegishli tebranishlar 2958 sohada, metilen guruhiga (CH₂) tegishli tebranishlar 2932, 2873 sohalarda, karbonil guruhiga hos (>C=O) tebranishlar 1742 sohada, uglerod-azot oddiy bog‘iga (C-N) tegishli tebranishlar 1244 sohada, uglerod-kislorod-uglerod (C-O-C) bog‘lariga tegishli tebranishlar esa 1166 sohada, uglerod-gidroksil guruh (-C-OH) bog‘liga tegishli tebranishlar esa 1109 sohalarda yutilish chastotalariga ega bo‘lganini kuzatish mumkin (4-rasm). Qolgan yangi moddalarning (7-10) ham tuzilishi IQ-, YaMR spektrlari orqali o‘rganilib tahlil qilindi.

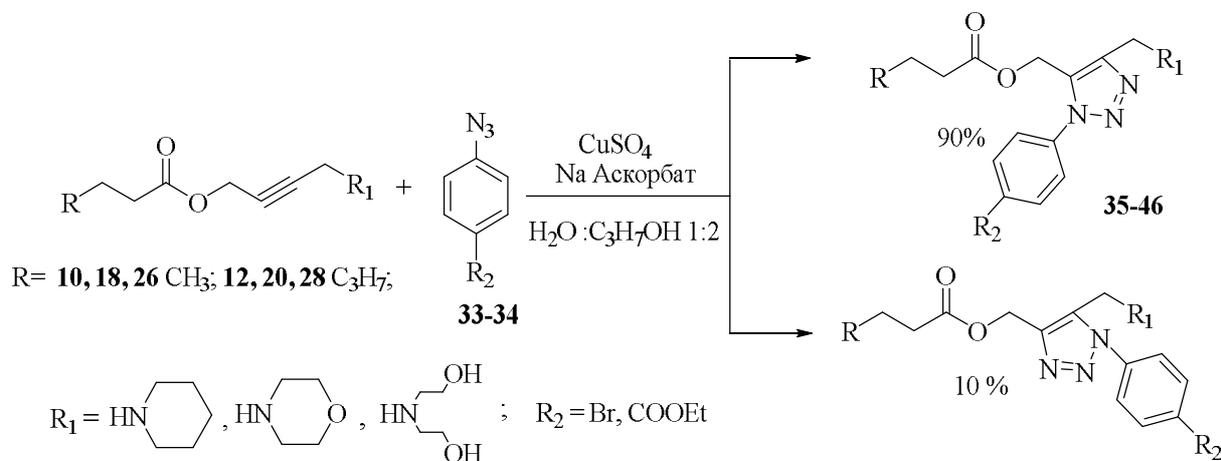


4-rasm. 4-(Bis(2-gidroksietil)amino)but-2-in-1-il butirat ning IQ spektri (25).

Olingan spektr natijalariga ko‘ra, ushbu moddalarni tegishli strukturalarga mos ekanligi to‘liq isbotlandi. Sintez qilib olingan aminometil hosilalar yangi birikmalar bo‘lib, hozirgi davrda ushbu moddalarning biostimulyatorlik va ingibitorlik faolliklari o‘rganilmoqda.

Olingan Mannix reaksiyasi mahsulotlarining aromatik azidlar bilan halqalash

1,2,3 -Triazollarning asosiy sintez usuli bu – alkinlarning organik azidlar bilan o‘zaro dipolyar siklobirikish reaksiyasidir. Asetilen tipidagi uch bog‘ga organik azidlarni siklobirikishi adabiyotlarda o‘rganilgan bo‘lib, 1,3-dipolyar siklobirikish deb ataladi.



Reaksiyada nosimmetrik va terminal alkinlar katalizatorsiz muhitda reaksiya olib borilganda asosan 1,2,3-triazollarning 1,4- va 1,5- izomerlari aralashmasi hosil bo‘ldi. Ushbu reaksiya Xyusgen usuli bo‘lib eski klassik usullardan biridir. Lekin

so'ngi vaqtlarda reaksiyada turli xil katalizatorlar ishtirokida ¹H-1,2,3-triazollarning faqat bitta izomer hosil bo'lishi aniqlangan.

6-jadval

Mis (II) sulfat katalizatorligida propanol va suv aralashmasi

№	Azid	Ikkilamchi amin	Katalizator	Reaksiyaning maksimal tugash vaqti (soat)	Erituvchi	Mahsulotning hosil bo'lish unumi. %
35	Para-ekoksikarbonil fenilazid	piperidin	CuSO ₄ Na Askorbat	8	Propanol: suv 2:1	61
36	Para-brom fenilazid	piperidin	CuSO ₄ Na Askorbat	8	Propanol: suv 2:1	63
37	Para-ekoksikarbonil fenilazid	piperidin	CuSO ₄ Na Askorbat	8	Propanol: suv 2:1	65
38	Para-brom fenilazid	piperidin	CuSO ₄ Na Askorbat	8	Propanol: suv 2:1	60
39	Para-ekoksikarbonil fenilazid	morfolin	CuSO ₄ Na Askorbat	8	Propanol: suv 2:1	65
40	Para-brom fenilazid	morfolin	CuSO ₄ Na Askorbat	8	Propanol: suv 2:1	63
41	Para-ekoksikarbonil fenilazid	morfolin	CuSO ₄ Na Askorbat	8	Propanol: suv 2:1	61
42	Para-brom fenilazid	morfolin	CuSO ₄ Na Askorbat	8	Propanol: suv 2:1	59
43	Para-ekoksikarbonil fenilazid	dietanola min	CuSO ₄ Na Askorbat	8	Propanol: suv 2:1	57
44	Para-brom fenilazid	dietanola min	CuSO ₄ Na Askorbat	8	Propanol: suv 2:1	52
45	Para-ekoksikarbonil fenilazid	dietanola min	CuSO ₄ Na Askorbat	8	Propanol: suv 2:1	51
46	Para-brom fenilazid	dietanola min	CuSO ₄ Na Askorbat	8	Propanol: suv 2:1	54

Dissertasiya ishida sintez qilib olingan N-amino(butin-2-il) hosilalarini yuqoridagi organik azidlar bilan reaksiyalarini olib borildi. Uch bog' saqllovchi moddalar terminal bo'lmaganligi uchun halqalanish reaksiyalari qaysi yo'nalishga ketishi o'rganildi. Chunki adabiyotlarda olingan 1,2,3-triazollar asosan terminal alkinlardan olingan. Uch bog' molekula o'rtasida joylashgan alkinlarda 1,3-dipolyar siklobirikish reaksiyasi olib borilganda molekulaning tuzilishiga qarab bitta yoki ikkita izomer triazol hosilasi olingan. Tegishli alkin va azidlarning 1:1 nisbatdagi aralashmasini mis (II) sulfat katalizatorligida propanol va suv aralashmasida olib borish o'rganildi.

Ushbu usul adabiyotlarda keng o'rganilgan bo'lib, 1,2,3-triazollar sintezi qulay metod hisoblanadi. Tajribalarda katalizator reagenlarga nisbatan 10⁻³ mol nisbatda olindi. Katalizitorni faollashtirish uchun natriy askarbotdan foydalanildi. Reaksiya 60-80 °C haroratda 6-10 soat vaqt davomiyligida olib borildi. Reaksiyani borishi yupqa qatlamli promatografiya usuli yordamida tekshirib turildi. YuQX natijasiga ko'ra reaksiyada ikkita yangi modda hosil bo'layotganligi kuzatildi.

Hosil bo'layotgan yangi piklarga ko'ra taxminan 90 % va 10% nisbatlarda unumdorlik hosil bo'lganligini kuzatildi. Reaksiya tugagandan so'ng, reaksiyon aralashmadan moddalar xloroformga o'tkazib olindi va xloroform haydab olinib qolgan qoldiq ajratib olindi.

Etanolda aktivlangan ko'mir yordamida qayta kristallandi. Qo'shimcha ravishda hosil bo'lgan izomerning ulushi anchagina kamayganligi kuzatildi. Mahsulotdan kam miqdorda hosil bo'lgan izomerni alohida ajratib olishni imkoni bo'lmadi. Etanolda takror qayta kristallash orqali qo'shimcha izomerdan butkul tozalandi. Aytish mumkinki para-brom fenilazid bilan olib borilgan tajribalarda reaksiya vaqti ortib borishi bilan mahsulot kolbaga cho'ka boshladi. Bu esa xosil bo'layotgan triazol hosilaning propanol: suv aralashmasida eruvchanligi yomonligini aks ettiradi.

Sintez qilingan birikmalarning biologik faolligi

Sintez qilib olingan moddalarni metall qurilmalari biokorroziyasiga qarshi ingibitorlar sifatida qo'llanilishi

Neft va neft mahsulotlarini qazib olish, ularni tashish, saqlash, hamda qayta ishlashda qo'llaniladigan texnologik qurilmalar, asbob uskunalar va metall konstruksiyalar turli mikroorganizmlar ta'sirida biokorroziyaga uchraydi. Sintez qilingan quyidagi kimyoviy preparatlarni St. 3 - markali po'lat korroziyasiga qarshi ingibitorlik xossasi o'rganildi.

Hozirgi vaqtda neft-gaz metall konstruksiyalari va qurilmalarini korroziyaga qarshi ingibitor sifatida ishlatiladigan "CONQOR 404" preparati taqqoslash uchun olindi (7-jadval). Tajriba natijalari shuni ko'rsatadiki monokarbon kislotaga propargil efirlarini dietanolamin bilan mannix reaksiyasi asosida olingan karbon kislotalarning N-amino(butin-2-il) hosilalarining ingibitorlik xossasi piperidin bilan olingan tegishli hosilalarga nisbatan yuqori ekanligi aniqlandi.

Shuningdek monokarbon kislotalarning gamologik qatori ortishi bilan ingibitorlik xossalari ortib borishi kuzatildi. Monokarbon kislotaga propargil efirlari va dietanolamin asosida olingan mahsulotlar 0.01% eritmasini ingibitor sifatida 20 °C da ximoyalash darajasi mos ravishda 80, 83, 84, 86 % ni tashkil qildi.

Ular ishtirokida korroziyalanish tezligi esa mos ravishda 0.9, 0.8, 0.71, 0.65 ga ingibitor qo'llanilmagan holda esa 1.5 g/m² soatga teng. Kontrol sifatida amaliyotda qo'llanilayotgan "CONQOR 404" ingibitorining ximoyalash darajasi va korroziya tezligi mos ravishda 87.0 va 0.5 g/m² ga teng. Preparatlar ishtirokida turli haroratlarda (20, 40, 60, 80) himoyalash darajasi va korroziya tezligi aniqlandi. Harorat oshib borishi bilan har bir holat uchun himoyalash darajasi kamayishi va mos ravishda korroziya tezligi oshishi kuzatildi.

“CONQOR 404” preparati taqqoslash jadvali

№	Harorat °C Modda nomi	20		40		60		80	
		kt, g/m ² soat	hd, %						
1	ingibitorsiz	1.5	-	1.89	-	22.68	-	48.2	-
2	4-(bis(2-gidroksietil)amino)but-2-in-1-il propionat	0.9	80.0	0.97	71.0	12.2	64.0	18.8	56.0
3	4-(bis(2-gidroksietil)amino)but-2-in-1-il butirat	0.8	83.0	0.94	77.0	10.3	69.0	17.6	66.0
4	4-(bis(2-gidroksietil)amino)but-2-in-1-il valerat	0.71	84.0	0.87	79.0	10.1	74.0	16.9	71.0
5	4-(bis(2-gidroksietil)amino)but-2-in-1-il kapronat	0.65	86.0	0.71	81.0	9.20	75.0	15.40	70.0
6	4-(piperidin-1-il)but-2-in-1-il propionat	0.93	58.0	0.98	54.0	13.1	51.0	21.2	48.0
7	4-(piperidin-1-il)but-2-in-1-il butirat	1.02	63.0	0.96	61.0	10.9	56.0	20.1	49.0
8	4-(piperidin-1-il)but-2-in-1-il valerat	1.05	67.0	1.10	64.0	12.9	60.0	21.1	57.0
9	CONQOR 404 (kontrol)	0.5	87.0	0.60	81.0	9.80	79.0	14.05	76.0

Xulosa sifatida aytish mumkinki, metallarning korroziyasini ingibirlovchi preparatlarni o‘rganish shuni ko‘rsatadiki, sintez qilingan preparatlar metall korroziyasini ingibirlovchi xossaga ega ekanligi aniqlandi. Sinov natijalari asosida o‘rganilgan moddalardan 4-(bis(2-gidroksietil)amino)but-2-in-1-il kapronat nisbatan effektiv ingibitor ekanligini ko‘rsatadi. Tadqiq qilingan organik moddalarning metall konstruksiyalari va qurilmalarini korroziyasini oldini olishga va ekspluatatsion xossalari yaxshilashga xizmat qiladi.

Dissertasiyaning «N-amino(butin-2-il) hosilalari va ular asosida olingan moddalarning sintez qilish usullari» deb nomlangan uchinchi bobida tadqiqotni olib borish uchun zarur kimyoviy birikmalar, Karbon kislota propargil efirlari sintezi va ularni tozalash usullari, Mannix reaksiyasi asosida monokarbon kislota propargil efirlarini piperidin bilan reaksiyasi monokarbon kislota propargil efirlarini Mannix reaksiyasi asosida morfolin bilan birikish reaksiyasi, Monokarbon kislota propargil efirlarini Mannix reaksiyasi asosida dietanolamin bilan birikish reaksiyasi, fizik-kimyoviy o‘rganish usullari haqida ma’lumotlar keltirilgan. Sintez qilingan birikmalarning IQ-, ¹H YaMR spektrlari olinish sharoitlari o‘rganilgan. Dissertasiyaning bu bobida ishlatiladigan reagentlarning biologik faolligi, fizik kimyoviy xossalari keltirilgan. Sintez qilingan moddalarning laboratoriya sharoitida olinish usullari, sharoitlari bayon qilingan.

XULOSALAR

1. Monokarbon kislota propargil efirlari va ayrim ikkilamchi aminlar asosida yangi N-amino(butin-2-il) hosilalarini sintez qilindi va ularning yuqori unum bilan chiqishi harorat, vaqt, katalizator va erituvchilarning tabiatiga bog'liqligi, faolligi, samaradorligi aniqlandi va tavsiya etildi.

2. Monokarbon kislota propargil efirlari va piperidin, morfolin dietanolaminlar bilan paraform ishtirokida aminometillash reaksiyasining ehtimolli mexanizmi taklif qilindi.

3. N-amino(butin-2-il) hosilalarini sintezida optimal sharoit sifatida mis (II) asetat katalizatorligida va 1,4-dioksan eritmasida qaynash xaroratida olib borilgan sintez usuli tavsiya qilindi.

4. N-amino(butin-2-il) hosilalarining hususiy fizik kattaliklarini, tuzilishi, tarkibi, konfiguratsiyasi va tozaligini zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida isbotlangan, hususiy konstantalari aniqlangan, energetik va kvant-kimyoviy kattaliklari hisoblangan hamda IQ-, YaMR spektrlari orqali o'rganilib tahlil qilingan, aniqlangan, hossalari mahsus dasturlar asosida tadqiq qilingan.

5. N-amino(butin-2-il) hosilalarining para-etoksikarbonilfenilazid va para-bromfenilazidlar bilan o'zaro katalitik halqalash reaksiyalari olib borildi va ikki xil izomer holida yangi 1,2,3-triazollar xosil bo'lishi aniqlandi.

6. Karbon kislotalarning N-amino(butin-2-il) hosilalarining orasidan turli bakteriya va zamburug'larga qarshi faolligi o'rganildi va yuqori faollikka ega bo'lganlari tanlab olindi.

7. Olingan N-amino(butin-2-il) hosilalari orasidan metallarning biokorroziyalanishiga qarshi yuqori samaralisi tanlab olindi va ishlab chiqarishning neft va gaz sohasiga quvurlarni nordon gazlar ta'siridan himoyalovchi ingibitor sifatida tavsiya etildi.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc03/30.09.2020.К.82.02 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ЧИРЧИКСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ
ПЕДАГОГИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ШОМУРОДОВ АНВАР ИРКИНОВИЧ

**СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И АКТИВНОСТЬ Н-АМИНО(БУТИН-2-ИЛ)
ПРОИЗВОДНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

02.00.03-Органическая химия

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

Чирчик - 2023

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Министерство высшего образования науки и инноваций Республики Узбекистана комиссии за номером B2022.3.PhD/K534.

Диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу Научного совета (www.cspi.uz.ilmiy-kengash) и на Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу (www.ziyounet.uz).

Научные руководители

Махсумов Абдухамид Гафурович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Абдушукуров Анвар Кабирович
доктор химических наук, профессор

Вапов Хуснитдин Мирзоевич
доктор технических наук, доцент

Ведущая организация:

Ташкентский государственный технический университет

Защита диссертации состоится «___» _____ 2023 г. в ___ часов на заседании Научного совета DSc.03/30.09.2020.K.82.02 по присуждению учёных степеней при Чирчикском государственном педагогическом университете. (Адрес: 111720, Ташкентская область, г.Чирчик, ул. Амира Темура, дом 104. Тел.: (+998) 70-716-68-05; факс: (+998) 70-716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Чирчикского государственного педагогического университета. Адрес: 111720, Ташкентская область, г.Чирчик, ул. Амира Темура, дом 104. Тел.: (+998) 70-716-68-05; факс: (+998) 70-716-68-11 (зарегистрирована за № _____).

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2023 года.

(реестр протокол рассылки № _____ от _____ 2023 года).

О.Э.Зиядуллаев

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

Г.К.Отамухамедова

Ученый секретарь научного совета по
присуждению учёных степеней, (PhD)
доктор философии по химическим наукам

А.К.Абдушукуров

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

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время с каждым годом увеличивается производство различных средств, в том числе ингибиторов коррозии металлов, гербицидов, инсектицидов, фармацевтических препаратов, которые используются во многих сферах мирового хозяйства. Среди таких соединений важными считаются различные синтетические вещества, содержащие три связи, и производные, синтезированные на основе их модификации.

На сегодняшний день ведутся комплексные исследования по осуществлению направленных синтезов веществ с разносторонним реакционным центром, приводящих к биологически активным соединениям с электрофильными и нуклеофильными реагентами, изучению факторов, влияющих на протекание реакций, определение структуры образующихся продуктов. В связи с этим на основе реакции аминотилирования пропаргиловых эфиров насыщенных монокарбоновых кислот разработаны высокоэффективные методы синтеза N-амино-(бутин-2-ил) производных, включая диэтаноламин, морфолин и продукты аминотилирования пиперидином, определения структуры, свойств получаемых веществ физико-химическими методами исследования, применения их в промышленности для коррозии металлов. особое внимание уделяется проведению ряда научно-исследовательских работ по применению в качестве противовоспалительных ингибиторов. В последние годы в нашей республике осуществлены комплексные реформы, охватывающие все отрасли народного хозяйства. Важные результаты достигаются в создании новых лекарственных средств, используемых в различных отраслях народного хозяйства, особенно в фармацевтике, сельском хозяйстве и нефтегазовой промышленности, научно-технических разработках, в том числе с использованием методов тонкого органического синтеза. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан важные задачи направлены на «поднятие качества на новый уровень, глубокую переработку местных сырьевых источников, ускорение производства готовой продукции, освоение новых видов продукции и технологий» были определены.

Постановление Президента Республики Узбекистан № ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по опережающему развитию химической промышленности в Республике Узбекистан», № УП 5707 от 10 апреля. , 2019 г. «О дальнейшем опережающем развитии фармацевтической отрасли нашей Республики в 2019-2021 гг. Постановления и решения от 12 августа 2020 г. УП-4805 «О мерах по повышению качества непрерывного образования и эффективности науки в областях химии и биологии», а также задачам, определенным в других нормативно-правовых документах, связанных с данной деятельностью, в определенной степени служит данное диссертационное исследование.

¹ Указ Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах».

Соответствие исследования приоритетам развития науки и техники Республики. Данные исследования проводились в соответствии с приоритетами развития науки и техники республики и приоритетными направлениями химических наук, химических технологий и нанотехнологий.

Степень изученности проблемы. На основе различных эфиров пропаргилового спирта и их производных проведены масштабные научно-практические исследования по использованию сырья и побочных продуктов при производстве биологически активных веществ в народном хозяйстве и промышленности. С.Ф.Караев, М.Нерави, С.Р.Фрейтас, М.Назир, А.В.Петрова, Yeraу, A.Rodriguez, A.Э.Куляшова, Sydonie, D.Schimler, Sidra Hassan, Wei Zhang, F.B.Thiago, К.Б.Эржанов, К.А.Корнев, В.Б.Мочалин, А.Г.Махсумов, Х.М.Шохидоятов, И.Р.Аскарлов, Н.Мадихонов, И.А.Абдугафуров, С.Э.Нурмонов, О.Э.Зиядуллаев и другие. Основываясь на своих научных исследованиях, производных алифатических, ароматических, гетероциклических алкинов на основе пропаргилового спирта и различных простых и сложных эфиров, с высокими выходами синтезированы карбонильные соединения, спирты, производные пиразола, 1,2,3-триазолы, производные пиррола и тиофена. На их основе созданы новые виды лекарственных средств, биостимуляторов, красителей, ингибиторов и гербицидов.

Анализ данных, представленных в литературе, показывает, что синтез пропаргильных эфиров карбоновых кислот, ряд реакций на их основе и биологическая активность полученных продуктов изучены, но мало информации о продуктах аминметилирования пропаргильных эфиров карбоновых кислот и их производные. Исходя из этого, желательно провести аминметилирование пропаргильных эфиров монокарбоновых кислот и их химических модификаций, изучить структуру и биологическую активность полученных веществ. с высокими выходами синтезированы производные пиррола и тиофена. На их основе созданы новые виды лекарственных средств, биостимуляторов, красителей, ингибиторов и гербицидов. Анализ данных, представленных в литературе, показывает, что синтез пропаргильных эфиров карбоновых кислот, ряд реакций на их основе и биологическая активность полученных продуктов изучены, но мало информации о продуктах аминметилирования пропаргильных эфиров карбоновых кислот и их производные. Исходя из этого, желательно провести аминметилирование пропаргильных эфиров монокарбоновых кислот и их химических модификаций, изучить структуру и биологическую активность полученных веществ. с высокими выходами синтезированы производные пиррола и тиофена. На их основе созданы новые виды лекарственных средств, биостимуляторов, красителей, ингибиторов и гербицидов. Анализ данных, представленных в литературе, показывает, что синтез пропаргильных эфиров карбоновых кислот, ряд реакций на их основе и биологическая активность полученных продуктов изучены, но мало информации о продуктах аминметилирования пропаргильных эфиров карбоновых кислот и их производные. Исходя из этого, желательно провести

аминометилирование пропаргиловых эфиров монокарбоновых кислот и их химических модификаций, изучит структуру и биологическую активность полученных веществ. разработаны ингибиторы и гербициды. Анализ данных, представленных в литературе, показывает, что синтез пропаргиловых эфиров карбоновых кислот, ряд реакций на их основе и биологическая активность полученных продуктов изучены, но мало информации о продуктах аминметилирования пропаргиловые эфиры карбоновых кислот и их производные. Исходя из этого, желательно провести аминметилирование пропаргиловых эфиров монокарбоновых кислот и их химических модификаций, изучит структуру и биологическую активность полученных веществ. разработаны ингибиторы и гербициды. Анализ данных, представленных в литературе, показывает, что синтез пропаргиловых эфиров карбоновых кислот, ряд реакций на их основе и биологическая активность полученных продуктов изучены, но мало информации о продуктах аминметилирования пропаргиловые эфиры карбоновых кислот и их производные. Исходя из этого, желательно провести аминметилирование пропаргиловых эфиров монокарбоновых кислот и их химических модификаций, изучит структуру и биологическую активность полученных веществ. но это показывает, что имеется мало информации о продуктах аминметилирования пропаргиловых эфиров карбоновых кислот и их производных. Исходя из этого, желательно провести аминметилирование пропаргиловых эфиров монокарбоновых кислот и их химических модификаций, изучит структуру и биологическую активность полученных веществ. но это показывает, что имеется мало информации о продуктах аминметилирования пропаргиловых эфиров карбоновых кислот и их производных. Исходя из этого, желательно провести аминметилирование пропаргиловых эфиров монокарбоновых кислот и их химических модификаций, изучит структуру и биологическую активность полученных веществ.

Связь темы диссертации с исследовательскими планами вуза, в котором выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках практического гранта плана НИР Ташкентского химико-технологического института ОТ-А12-53 на тему «Разработка новой эффективной технологии получения красителей на основе аллилазных соединений, используемых в области химии и текстиля» (2017-2018)

Цель исследования Он заключается в синтезе и химическом превращении N-амино-(бутин-2-ил)производных на основе пропаргиловых эфиров монокарбоновой кислоты и некоторых вторичных аминов, определении их физико-химических свойств и биологической активности.

Задачи исследования:

синтез соответствующих пропаргиловых эфиров карбоновых кислот на основе реакции этерификации некоторых монокарбоновых кислот пропаргиловым спиртом и определение их высокого выхода в зависимости от температуры, времени и природы растворителей;

проведение реакций аминотетилирования пропаргильных эфиров карбоновых кислот некоторыми вторичными аминами на основе реакции Манника и определение факторов, влияющих на ход реакции;

изучение реакций бромирования и гетероалкилирования полученных N-амино-(бутин-2-ил)производных по трем связям;

проверка состава, строения, физических констант и чистоты N-амино-(бутин-2-ил)производных и новых веществ, полученных в результате их химического превращения, с использованием современных физико-химических методов исследования;

поиск веществ с высокой биологической активностью среди полученных N-амино-(бутин-2-ил)производных;

выявление среди полученных N-амино-(бутин-2-ил)производных высокоэффективных ингибиторов биокоррозии металлов.

Объектами исследования как пропионовая кислота, масляная кислота, валериановая кислота, капроновая кислота, энантовая кислота, каприловая кислота, пропаргильный спирт, параформ, пиперидин, морфолин, диэтаноламин и азид натрия.

Предметом исследования является определение физико-химической и биологической активности полученных продуктов путем этерификации, нуклеофильного сочетания, конденсации, гетероалкилирования.

Методы исследования.

В ходе исследований использовали методы синтеза органических веществ, спектроскопии (ИК-, ЯМР), хроматографии (ТСХ(тонкослойная хроматография), ХС(химический сдвиг)), элементного анализа, классические химические методы.

Научная новизна исследования состоит из:

впервые был основан на важности пропаргильных эфиров монокарбоновой кислоты в реакциях аминотетилирования на основе реакции Манника с диэтаноламином, морфолином и пиперидинами;

определены оптимальные условия проведения реакции, закономерности реакции аминотетилирования-конденсации;

в реакции N-амино-(бутин-2-ил)производных с этиловым эфиром параазидобензойной кислоты и пара-бром-фенилазидами в результате взаимного циклоприсоединения трех связей и азидной группы обнаружено, что новые 1, Производные 2,3-триазола были выделены в виде изомеров;

высокая ингибирующая активность N-амино-(бутин-2-ил) производных 4-(бис(2-гидроксиэтил)амино)бут-2-ин-1-илгексаноата и 4-морфолинобут-2-ин-1-ила валератов свойство определено.

Практические результаты исследования состоит из:

синтезированы пропаргильные эфиры насыщенных монокарбоновых кислот, и на основе этих эфиров определены результаты реакций аминотетилирования за счет подвижного водорода в трех связях с пиперидином, морфолином, диэтанолaminaми;

различные соли меди (II) использовались в качестве различных растворителей и катализаторов в реакциях аминометилирования, а также были определены оптимальные условия эксперимента;

из полученных производных N-амино(бутин-2-ил) оценены возможности промышленного применения современных ингибиторов с высокой активностью;

проведены каталитические реакции циклоприсоединения синтезированных N-амино(бутин-2-ил)продуктов с некоторыми ароматическими азидами и установлено, что в реакции образуется смесь 2 различных изомеров независимо от типа растворителя и катализатора;

синтезированные соединения 4-(бис (2-гидроксиэтил) амино) бут-2-ин-1-ильгексаноат и 4-морфолинобут-2-ин-1-ил валераты были оценены на предмет их потенциала в качестве ингибиторов процесса биокоррозии в металлических конструкциях.

Достоверность результатов исследования это объясняется тем, что состав и структура соединений, полученных на основе современных методов ИК -, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, были определены, надежно проанализированы на основе результатов хроматографических (Инфиксных, колоночных), биологических и других методов исследования.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования состоит в том, что впервые синтез N-амино-(бутин-2-ил) производных путем аминометилирования пропаргиловых эфиров насыщенных монокарбоновых кислот диэтаноломином, морфолинпиперидинами в присутствии параформы может быть осуществлен, выявление основных факторов, влияющих на тип и количество продуктов, химию соединений, удерживающих три связи (растворители, температура и катализатор объясняется).

Практическая значимость результатов исследований объясняется применением синтезированных соединений в качестве реагентов в тонком органическом синтезе, а некоторых биологически активных веществ-в качестве ингибиторов коррозии в металлических конструкциях нефтегазовых предприятий, а также синтезом 36 новых веществ.

Внедрение результатов исследования. На основании полученных научных результатов по эффективным методам синтеза и модификациям N-амино(бутин-2-ил)продуктов:

Некоторые из синтезированных N-аминопроизводных(бутин-2-ил)прошли коррозионные испытания в качестве ингибиторов коррозионной защиты в центральной лаборатории завода ООО “Шуртанский газохимический комплекс” Кашкадарьинской области, а среди веществ 4-(бис (2-гидроксиэтил)амино) бут-2-ин-1-ильгексаноат нефтегазодобывающей промышленности. внедрен в качестве ингибитора коррозии технологического оборудования, трубопроводов и емкостей в технологических установках добывающей и перерабатывающей промышленности (справочник ООО “Шуртанский газохимический комплекс” от 19 апреля 2023 года № 004/1572). В результате переработка

нефти и газа позволила предотвратить коррозию металлических конструкций;

Синтезированы 4-морфолинобут-2-ин-1-илкапронат, 4-морфолинобут-2-ин-1-илвалерат, 4-морфолинобут-2-ин-1-илбутират и 4-морфолинобут-2-ин-1-илпропионаты внедрены в производство центральной лаборатории ООО «Uz-Kor Gaz Chemical» СП в качестве ингибитора процесса биокоррозии в металлоконструкциях и устройствах. (справка № 01-4/12-451 от 23.11.2022 ООО «Uz-Kor Gaz Chemical» СП) в результате эти вещества послужили увеличению срока службы металлоконструкций и устройств нефтегазовой отрасли.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были представлены и обсуждены на 22 научно-практических конференциях, в том числе на 7-х международных и 15-ми национальных.

Опубликованность результатов исследования. Всего по теме диссертации опубликовано 26 научных работ, из них 1 статьи опубликованы в республиканских и 3 зарубежных журналах в научных изданиях, рекомендованных к публикации основных научных результатов докторских (PhD) диссертаций Высшего Аттестационная комиссия Республики Узбекистан.

Структура и объем диссертации. Содержание диссертации состоит из введения, 3 глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 92 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

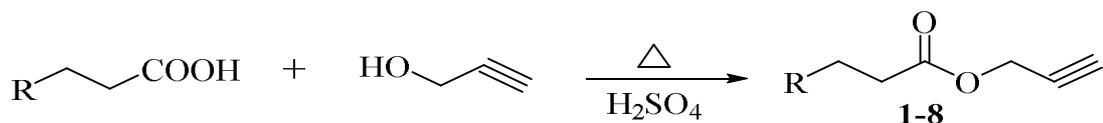
Во введение обосновывается актуальность и необходимость проведенного в части исследования, цели и задачи, описаны объект и предмет, показана совместимость с приоритетными направлениями развития науки и техники республики, научная новизна и практическая описываются результаты исследования, выделяется научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение результатов в практику, публикуются сведения о структуре диссертации и научных работ.

В первой главе диссертации под названием «Синтез, химические свойства и биологическая активность органических соединений, содержащих пропаргилную группу (три связи)» был проанализирован анализ мировой литературы по теме карбаматов в основном путем изучения статей, опубликованных в 1991-1991 гг. 2022 г., материалы международных и национальных конференций. Существует множество исследований по синтезу соединений, содержащих пропаргилную группу, и их химическим свойствам, среди которых отдельно можно выделить работы, сделанные узбекскими учеными. Узбекские ученые синтезировали более 5000 новых веществ на основе химических изменений производных пропаргила и получили более 200 патентов на биологическую активность. В мире создано и применяется до сих пор множество препаратов, содержащих пропаргилную группу или ее модификации. Производные пропаргила широко изучались и до сих пор изучаются в реакциях Манниха с протонами в тройных связях. Однако

реакции аминотетирования на основе пропаргильных эфиров монокарбоновых кислот практически не изучены.

Диссертация «Синтез, свойства и активность N-амино(бутин-2-ил)производных карбоновых кислот» Во второй главе представлен анализ результатов исследования. Здесь подробно описан синтез N-амино(бутин-2-ил)производных монокарбоновых кислот различными каталитическими методами. Факторы, влияющие на ход реакции, выход продукта, каталитические реакции 1,3-биполярного циклоприсоединения синтезированных N-амино(бутин-2-ил)производных с ароматическими азидами, результаты исследования их активности в отношении микробов и грибов, а также подтверждающие их структуру спектральные данные.

Пропаргильные эфиры соответствующих кислот были синтезированы на основе реакции перекрестной этерификации пропаргильного спирта с предельными одноосновными карбоновыми кислотами. В реакции использовали насыщенные одноосновные n-карбоновые кислоты с числом атомов углерода от 3 до 10 пропионовую, масляную, валериановую, капроновую, энантовую, каприловую, пеларгоновую и каприновую кислоты. Полученные продукты очищали при помощи вакуумного насоса при давлении 8 мм рт.ст. и синтезировали соответствующие пропаргильные эфиры (1-8) с высокими выходами. Уравнение реакции выглядит следующим образом:

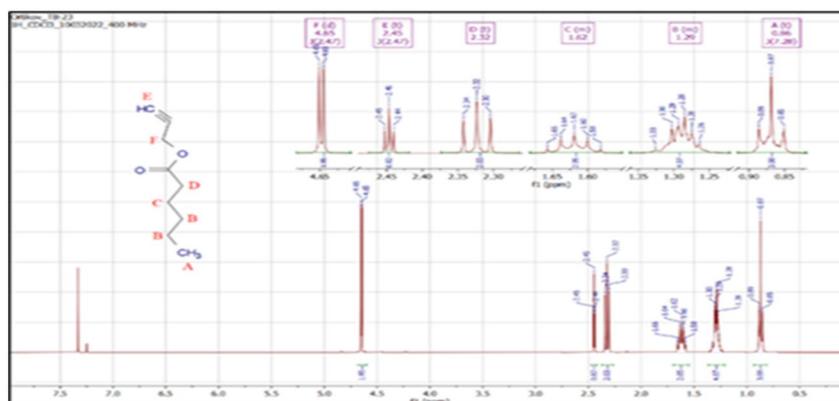


Были определены физические размеры синтезированных эфиров, которые оказались практически идентичными по сравнению с литературными данными. Ниже приведены синтезированные физические величины.

Структуру синтезированных эфиров исследовали с помощью спектра ЯМР ^1H (1-рисунок). Пропаргилвалерат (3) при анализе спектра ЯМР ^1H группа CH_3 представляет собой трехпротонный триплет (3H, $j=7,28$, т). 0,86 эд. в сфере группы $-\text{CH}_2$ в середине находятся в виде четырехпротонного мультиплета и двухпротонного мультиплета 1,29 м.э., в сфере 1,62 протоны группы $-\text{CH}_2$, связанные с карбонильной группой, находятся в виде двухпротонный триплет (2H, $J=7,84$, т) 2,32 м.э. в поле, группа $-\text{O}-\text{CH}_2$, связанная с кислотным остатком, находится в относительно слабом поле (4,65 м.э.) в виде двухпротонного дублета (2H, $J=2,47$, г), а подвижный водород по трем связям – 2,45 м.э. (1H, $J=2,47$, т) имеет химический сдвиг в поле.

**Физические константы пропаргильовых эфиров пределных
монокарбоновых кислот**

№	Структурная формула	Наименования	Температура кипения. 8 мм. ртут. столб °С	Выход реакции %
1		пропаргил пропионат	56-58	78
2		пропаргил Бутират	78-79	76
3		пропаргил валерат	93-94	77
4		пропаргил капронат	106-107	82
5		пропаргил энантат	138-139	75
6		пропаргил каприлат	151-153	82
7		пропаргил пеларгонат	167-169	83
8		пропаргил капринат	178-180	84



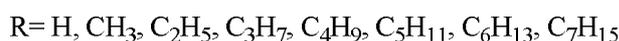
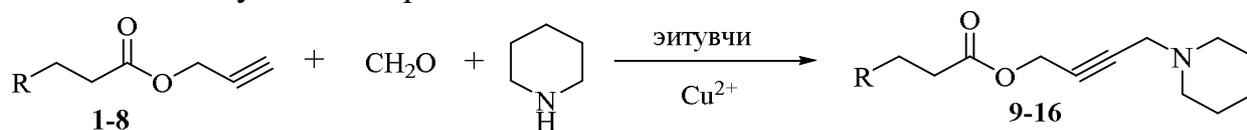
1-рисунок. Спектр ЯМР 1H пропаргилкапроната

***Реакция пропаргильовых эфиров монокарбоновых кислот с
пиперидином, морфолином и диэтаноломином на основе реакции
Манниха.***

Нашей основной целью является аминометилирование синтезированных выше пропаргильовых эфиров с некоторыми вторичными аминами в присутствии параформа, определение оптимальных условий реакции и выявление факторов, влияющих на ход реакции.

Из вторичных аминов для реакции аминометилирования нами были выбраны пиперидин, морфолин, диэтанол амины. Опыты в разных растворителях и катализировали соли Cu^{2+} . Известно, что пиперидин является органическим основанием и является очень удобным реагентом для реакции Манниха. Мы проводили наши эксперименты со смесью соответствующего эфира и пиперидина в молярном соотношении 1:1 в

различных растворителях и катализаторах при различных температурах. Учитывая, что в литературе количество параформа всегда выше, чем реагентов, мы также взяли количество параформа в 1 и 1,5 раза больше молярного количества по сравнению с реагентами. Уравнение реакции выглядит следующим образом:



В качестве растворителей использовали бензол, толуол, ацетонитрил, 1,4-диоксан и проводили при комнатной температуре, 60 °С и температурах кипения растворителей. Ниже приведен пример синтеза 9 веществ, влияние растворителя и температуры на ход реакции.

2-таблица

Влияния растворителей на ход реакции

№	Мольные соотношения реагентов	Растворитель	Температура реакции, °С.	Продолжительность реакции, часы	Выход продукта, %
10	Пропаргил бутират: пиперидин: параформ:Cu ²⁺ (1:1:1:0,1)	спирт этиловый	Комнатная температура	18	5
		1,4-диоксан		18	10
		толуол		18	-
		ацетонитрил		18	-
10	Пропаргил бутират: пиперидин: параформ:Cu ²⁺ (1:1:1,5:0,1)	спирт этиловый	Комнатная температура	18	5
		1,4-диоксан		18	10
		толуол		18	-
		ацетонитрил		18	-
0	Пропаргил бутират: пиперидин: параформ:Cu ²⁺ (1:1:1:0,1)	спирт этиловый	60	10	20
		1,4-диоксан		10	35
		толуол		10	5
		ацетонитрил		10	15
10	Пропаргил бутират: пиперидин: параформ:Cu ²⁺ (1:1:1,5:0,1)	спирт этиловый	60	10	35
		1,4-диоксан		10	60
		толуол		10	15
		ацетонитрил		10	20
16	Пропаргил бутират: пиперидин: параформ:Cu ²⁺ (1:1:1:0,1)	спирт этиловый	78	6	55
		1,4-диоксан	101	6	75
		толуол	110	6	25
		ацетонитрил	82	6	45
17	Пропаргил бутират: пиперидин: параформ:Cu ²⁺ (1:1:1,5:0,1)	спирт этиловый	78	6	75
		1,4-диоксан	101	6	90
		толуол	110	6	45
		ацетонитрил	82	6	65

Реакции проводили при комнатной температуре, при 60°C и при температурах кипения соответствующих растворителей. При температуре 60°C видно, что реакция шла во всех растворителях. Наибольший выход наблюдался в 1,4-диоксане, а наименьший в толуоле. Максимальный выход был достигнут, когда время реакции составляло 6 часов. При взятии параформа в соотношении 1,5 моль к реагенту наблюдали, что реакция дает более высокие продукты.

В 10 и 100 раз меньше реагента было получено из наших солей, полученных в качестве катализатора. Установлено, что количество катализаторов не оказывает существенного влияния на выход реакции. Из таблицы видно, что чем выше концентрация катализатора в реакционной смеси, тем выше выход продукта. Поскольку мы проводили наши опыты в малых количествах, мы сочли предпочтительным получить в 10 раз меньше солей меди. Но не следует забывать, что если эти эксперименты проводит в больших количествах и в реакторах, то высокой производительности можно добиться и при низких концентрациях катализаторов. Было труднее выделить очевидный актив среди катализаторов. Все эти катализаторы также используются в литературе в качестве катализаторов активации алкиновой группы. В наших экспериментах выход был выше с ацетатом меди.

В зависимости от выхода продукта реакции диапазон активности катализаторов можно представить следующим образом. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} < \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} < \text{Cu}_2\text{Cl}_2 < \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Ниже приведены некоторые физические количества продуктов аминотилирования 9-16. В наших экспериментах было замечено, что активност наших пропаргиловых эфиров, полученных в виде аминотилатов, была практически одинаковой (3-таблица).

3-таблица

Влияния катализаторов на ход реакции

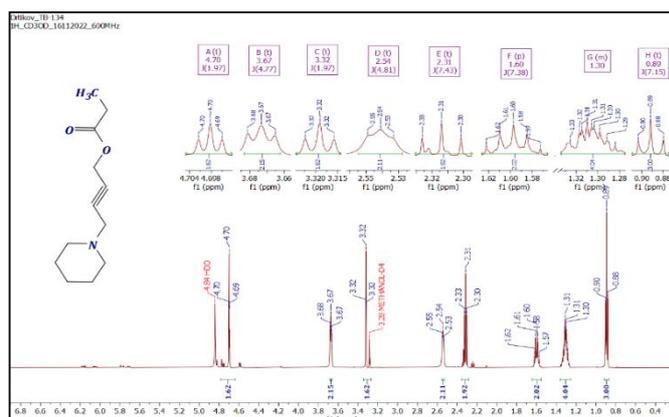
№	Катализатор	на 1 моль реагента катализатора молярное отношение	Растворитель	Максимальное время реакции (часы)	Выход продукта
9	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,1	1,4-диоксан	6	66
9	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,01	1,4-диоксан	6	62
9	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,1	1,4-диоксан	6	60
9	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,01	1,4-диоксан	6	57
9	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0,1	1,4-диоксан	6	88
9	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0,01	1,4-диоксан	6	84
9	Cu_2Cl_2	0,1	1,4-диоксан	6	80
9	Cu_2Cl_2	0,01	1,4-диоксан	6	77
10	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,1	1,4-диоксан	6	70
10	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,01	1,4-диоксан	6	68
10	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,1	1,4-диоксан	6	65
10	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,01	1,4-диоксан	6	62
10	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0,1	1,4-диоксан	6	90
10	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0,01	1,4-диоксан	6	85
10	Cu_2Cl_2	0,1	1,4-диоксан	6	85
10	Cu_2Cl_2	0,01	1,4-диоксан	6	82

Продукты реакции аминотетирования

№	Структурная формула	Rf-значение (гексан:этил ацетат 7:1)	Температура кипения. 8 мм. ртут. столб °С	Выход реакции %
9		0,51	98-100	88
10		0,56	126-127	90
11		0,54	158-159	89
12		0,57	186-188	88
13		0,58	214-216	87
14		0,58	225-227	86
15		0,61	234-235	86
16		0,64	255-257	84

Наибольший выход был достигнут с пропаргилбутиратом (90%). Самый низкий выход был у пропаргилкарината (84%). В целом из реакции пропаргильных эфиров с пиперидином были выделены жидкие N-амино-(бутин-2-ил)производные с характерным запахом с высокими выходами.

Структура полученных веществ ИК, изучали по результатам спектра ЯМР ^1H . При анализе спектра ЯМР ^1H вещества 9 (рис. №2) метильная группа в кислотном остатке молекулы 0,89 эд. в виде трехпротонного триплета (3H, т, CH_3 -), а метиленовая группа в кислотном остатке 2,31 эд. в случае двухпротонного квартета (2H, кв, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ -), а протоны метиленовой группы в пиперидине 1,30 м.э. в случае четырехпротонного мелтиплетта (4H, м, 3, 5- CH_2 -), 1,60 м.эд. в случае двухпротонного пентета (2H, п, 4- CH_2 -), 2,54 м.эд. и м.у. 3.67 двухпротонный триплет (2H, т, 2- CH_2 -, 2H, т, 6- CH_2 -), имеет химический сдвиг в.



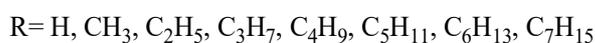
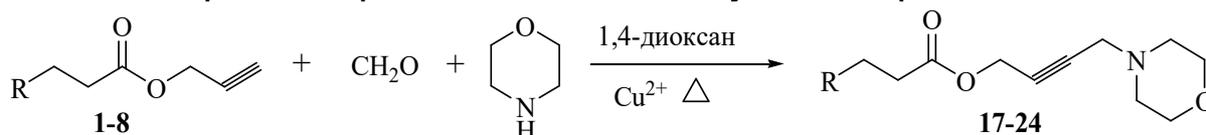
2-рисунок. 4-(пиперидин-1-ил)бут-2-ин-1-илпропионат (9) спектр ЯМР ^1H

Метиленовая группа, связанная с углеродом и азотом, удерживаемыми тройной связью, составляет 3,32 м.э. в случае двухпротонного триплета (2H, т, $-\text{CH}_2\text{-N}<$), карбоксильная группа и метиленовая группа, связанные с трехсвязным углеродом, составляют 4,70 м.э. в случае двухпротонного триплета. Мы видим, что (2H, т, $J=1,97$, $-\text{O}-\text{CH}_2$ -) имеет химический сдвиг.

Сочетание пропаргильных эфиров монокарбоновых кислот с морфолином на основе реакции Манниха

Нашей основной целью является аминотетилирование синтезированных выше пропаргиловых эфиров с некоторыми вторичными аминами в присутствии параформа, определение оптимальных условий реакции и выявление факторов, влияющих на ход реакции.

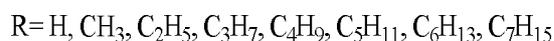
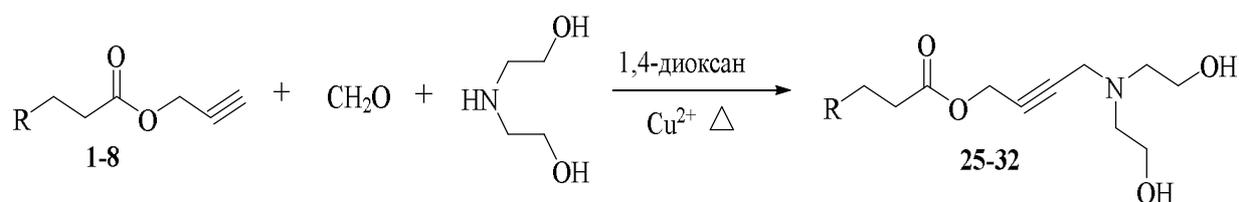
Мы проводили эксперименты со смесью эфира и пиперидина в молярном соотношении 1:1 в различных растворителях и катализаторах при различных температурах. Учитывая, что в литературе количество параформа всегда больше по сравнению с реагентами, мы также брали количество параформа в 1,5 и 1,5 раза больше молярного количества по сравнению с реагентами. Уравнение реакции выглядит следующим образом:



Реакцию аминотетилирования проводили при нагревании в течение 6-8 часов при температуре 80-110 °С в растворяющей среде смесей соответствующих эфиров: диэтаноламин:параформ в соотношении 1:1:1,5 моль в качестве растворителей в реакции использовали толуол, ацетонитрил и 1,4-диоксан. В качестве катализаторов использовали соли меди: хлорид меди(I), хлорид меди(II) и ацетаты меди(II). Реакцию проводили при температуре кипения растворов толуола, ацетонитрила, 1,4-диоксана с различным соотношением катализаторов и в течение различных промежутков времени. Наибольший выход был достигнут при кипячении в течение 6 часов в 1,4-диоксане под катализатором из ацетата меди (II).

Реакция сочетания пропаргиловых эфиров монокарбоновых кислот с диэтаноламином на основе реакции Манниха

Мы также провели реакцию аминотетилирования с диэтаноламином. Мы проводили эксперименты в различных растворителях и солях Cu^{2+} катализатора. Реакцию аминотетилирования проводили путем нагревания смеси соответствующих эфиров: диэтаноламин:параформ в соотношении 1:1:1,5 моль в среде растворителя в течение 6-8 часов при температуре 80-110 °С, толуола, ацетонитрила и 1,4 -диоксаны использовали в качестве растворителей в реакции. В качестве катализаторов использовали соли меди: хлорид меди(I), хлорид меди(II) и ацетаты меди(II). Реакцию проводили при температуре кипения растворов толуола, ацетонитрила, 1,4-диоксана с различным соотношением катализаторов и в течение различных промежутков времени. Наибольший выход был достигнут при кипячении в течение 6 часов в 1,4-диоксане под катализатором из ацетата меди (II). В результате были выделены соответствующие аминотетилированные производные.



По окончании опыта реакционную смесь охлаждали и из реакционной смеси экстрагировали основной продукт петролейным эфиром. Материал сушили и очищали вакуумной перегонкой.

5-таблица

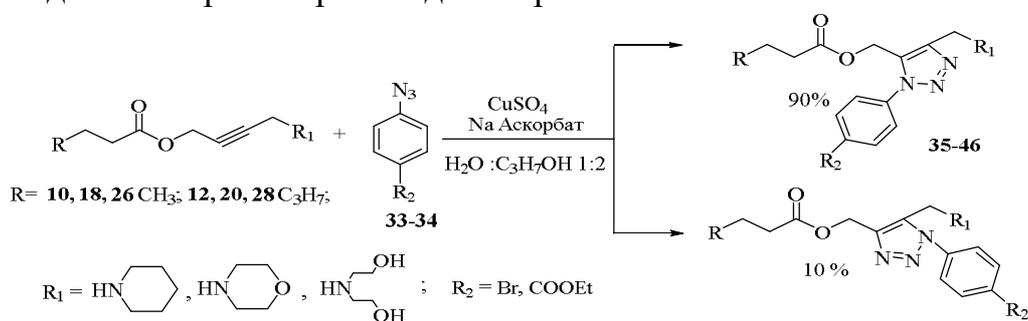
Влияние растворителя и температуры на ход реакции

№	Мольные соотношения реагентов	Растворитель	Температура реакции, °С.	Продолжительность реакции	Выход продукта, %
25	Пропаргилпропионат: диэтаноламин: параформ: Cu ²⁺ (1:1:1:0,1)	спирт этиловый	Комнатная температура	24	-
		1,4-диоксан		24	10
		толуол		24	-
		ацетонитрил		24	-
25	Пропаргилпропионат: диэтаноламин: параформ: Cu ²⁺ (1:1:1,5:0,1)	спирт этиловый	Комнатная температура	24	-
		1,4-диоксан		24	10
		толуол		24	-
		ацетонитрил		24	-
25	Пропаргилпропионат: диэтаноламин: параформ: Cu ²⁺ (1:1:1:0,1)	спирт этиловый	60 °С	12	15
		1,4-диоксан		12	30
		толуол		12	-
		ацетонитрил		12	15
25	Пропаргилпропионат: диэтаноламин: параформ: Cu ²⁺ (1:1:1,5:0,1)	спирт этиловый	60 °С	12	35
		1,4-диоксан		12	60
		толуол		12	20
		ацетонитрил		12	20
25	Пропаргилпропионат: диэтаноламин: параформ: Cu ²⁺ (1:1:1:0,1)	спирт этиловый	78	8	50
		1,4-диоксан	101	8	72
		толуол	110	8	20
		ацетонитрил	82	8	50
25	Пропаргилпропионат: диэтаноламин: параформ: Cu ²⁺ (1:1:1,5:0,1)	спирт этиловый	78	8	70
		1,4-диоксан	101	8	86
		толуол	110	8	40
		ацетонитрил	82	8	68

Структуру полученных веществ исследовали по результатам ИК и ЯМР ¹H спектров. Например, при анализе спектра ЯМР ¹H 4-(бис(2-гидроксиэтил)амино)бут-2-ин-1-илбутирата (6) (2-рисунок) протоны в плече жирной кислоты соответствовали 0,88 (3H, т, J=7,34, CH₃-), 1,32 (2H, м, CH₃-CH₂-), 1,59 (2H, т, J=5,88, -CH₂-CH₂-), м.у. сфер, а метиленовые группы,

основном при проведении реакции симметричных и терминальных алкинов в среде без катализатора. Это реакция — метод Гюйгена, один из старых классических методов. Но недавно было обнаружено, что в реакции с различными катализаторами образуется только один изомер ¹H-1,2,3-триазолов.

Мы синтезировали это в нашей дипломной работе Мы провели реакцию N-амино(бутин-2-ил)производных с указанными выше органическими азидами. Поскольку наши протекторы тройных связей неконцевые, нас интересовало, в каком направлении пойдут реакции денатурации. Потому что 1,2,3-триазолы, полученные в литературе, в основном являются производными терминальных алкинов. При проведении реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения в алкинах, расположенных между трехсвязными молекулами, в зависимости от строения молекулы получали одно или два изомерных производных триазола.



Наши опыты мы проводили со смесью 1:1 соответствующего алкина и азида на катализаторе из сульфата меди (II) в смеси пропанола и воды. Этот метод широко изучен в литературе, и синтез 1,2,3-триазолов является удобным методом. В опытах катализатор брали в соотношении 10-3 моль к реагентам. Бикарбонат натрия использовали для активации катализатора. Реакцию проводят при температуре 60-80 °С в течение 6-10 часов. За ходом реакции следили методом тонкослойной хроматографии. По результатам анализа было замечено, что в реакции образуются два новых вещества. Видно, что 90 % и 10 % формируются в соответствии с образовавшимися новыми пиками.

По окончании реакции реакционную смесь переводили в хлороформ и после отгонки хлороформа выделяли остаток. Это перекристаллизовывали с использованием активированного угля в этаноле. Кроме того, было замечено, что доля образовавшегося изомера значительно уменьшилась. Выделит минорный изомер из продукта не удалось.

Изомер присоединения очищали повторной перекристаллизацией из этанола. Можно сказать, что в опытах, проведенных с пара-бромфенилазидом, по мере увеличения времени реакции продукт начинал осаждался в колбе. Это означает, что полученное производное триазола плохо растворимо в смеси пропанол:вода.

Смесь пропанола и воды при катализе сульфатом меди (II)

№	Азид	Вторичный амин	Катализатор	Максимальное время реакции (часы)	Растворитель	Выход продукта
35	пара-экоксикар-бонилфенилазид	пиперидин	CuCO ₄ Na Аскорбат	8	Пропанол: вода 2:1	61
36	Парабромфенилазид	пиперидин	CuCO ₄ Na Аскорбат	8	Пропанол: вода 2:1	63
37	пара-экоксикар-бонилфенилазид	пиперидин	CuCO ₄ Na Аскорбат	8	Пропанол: вода 2:1	65
38	Парабромфенилазид	пиперидин	CuCO ₄ Na Аскорбат	8	Пропанол: вода 2:1	60
39	пара-экоксикар-бонилфенилазид	морфолин	CuCO ₄ Na Аскорбат	8	Пропанол: вода 2:1	65
40	Парабромфенилазид	морфолин	CuCO ₄ Na Аскорбат	8	Пропанол: вода 2:1	63
41	пара-экоксикар-бонилфенилазид	морфолин	CuCO ₄ Na Аскорбат	8	Пропанол: вода 2:1	61
42	Парабромфенилазид	морфолин	CuCO ₄ Na Аскорбат	8	Пропанол: вода 2:1	59
43	пара-экоксикар-бонилфенилазид	диетанол амин	CuCO ₄ Na Аскорбат	8	Пропанол: вода 2:1	57
44	Парабромфенилазид	диетанол амин	CuCO ₄ Na Аскорбат	8	Пропанол: вода 2:1	52
45	пара-экоксикар-бонилфенилазид	диетанол амин	CuCO ₄ Na Аскорбат	8	Пропанол: вода 2:1	51
46	Парабромфенилазид	диетанол амин	CuCO ₄ Na Аскорбат	8	Пропанол: вода 2:1	54

***Биологическая активность синтезированных соединений
использование синтезированных веществ в качестве ингибиторов
биокоррозии металлических изделий.***

Технологические устройства, оборудование и металлоконструкции, используемые при добыче, транспортировке, хранении и переработке нефти и нефтепродуктов, подвергаются биокоррозии под воздействием различных микроорганизмов. В Санкт-Петербурге были синтезированы следующие химические препараты. Исследовано антикоррозионное свойство стали марки 3.

Для сравнения был взят препарат «CONCOR 404», применяемый в настоящее время в качестве ингибитора коррозии нефтегазовых металлоконструкций и установок (7-таблица). Результаты эксперимента показывают, что ингибирующие свойства N-амино(бутин-2-ил)производных карбоновых кислот, полученных по реакции Манниха пропаргиловых эфиров монокарбоновых кислот с диетаноламином, оказались выше соответствующих производных, полученных с пиперидином.

Сравнительная таблица препаратов “CONCOR 404”

№	Температура °С	20		40		60		80	
		КТ г/м ² ч	ХД %						
Название вещества									
1	без ингибитора	1,5	-	1,89	-	22,68	-	48,2	-
2	4-(бис(2-гидроксиэтил)-амино)бут-2-ин-1-илпропионат	0,9	80,0	0,97	71,0	12,2	64,0	18,8	56,0
3	4-(бис(2-гидроксиэтил)-амино)бут-2-ин-1-илбутират	0,8	83,0	0,94	77,0	10,3	69,0	17,6	66,0
4	4-(бис(2-гидроксиэтил)-амино)бут-2-ин-1-илвалерат	0,71	84,0	0,87	79,0	10,1	74,0	16,9	71,0
5	4-(бис(2-гидроксиэтил)-амино)бут-2-ин-1-илкапронат	0,65	86,0	0,71	81,0	9,20	75,0	15,40	70,0
6	4-(пиперидин-1-ил)бут-2-ин-1-илпропионат	0,93	58,0	0,98	54,0	13,1	51,0	21,2	48,0
7	4-(пиперидин-1-ил)бут-2-ин-1-илбутират	1,02	63,0	0,96	61,0	10,9	56,0	20,1	49,0
8	4-(пиперидин-1-ил)бут-2-ин-1-илвалерат	1,05	67,0	1,10	64,0	12,9	60,0	21,1	57,0
9	CONCOR 404 (контрольный)	0,5	87,0	0,60	81,0	9,80	79,0	14,05	76,0

Также было замечено, что ингибирующие свойства увеличиваются с увеличением гомологического ряда монокарбоновых кислот. Степень защиты 0,01% раствора пропаргиловых эфиров монокарбоновых кислот и диэтанолamina в качестве ингибитора при 20 °С составила 80, 83, 84, 86% соответственно. В их присутствии скорость коррозии составляет 0,9, 0,8, 0,71, 0,65 соответственно и равна 1,5 г/м² час без использования ингибитора. Уровень защиты и скорость коррозии ингибитора « CONCOR 404», используемого на практике в качестве контроля, составляют 87,0 и 0,5 г/м² соответственно. Уровень защиты и скорость коррозии при различных температурах (20, 40, 60, 80) определяли в присутствии препаратов. По мере повышения температуры было замечено, что степень защиты уменьшалась для каждого случая и соответственно увеличивалась скорость коррозии.

В заключение можно сказать, что коррозия металлов. Изучение препаратов ингибиторов показывает, что синтезированные препараты обладают ингибирующими свойствами против коррозии металлов. По результатам испытаний показано, что 4-(бис(2-гидроксиэтил)амино)бут-2-ин-1-ил капронат является относительно эффективным ингибитором.

Он служит для предотвращения коррозии металлических конструкций и приборов от исследуемых органических веществ и улучшения их эксплуатационных свойств.

Диссертация «Методы синтеза N-амино(бутин-2-ил)производных и веществ, полученных на их основе» в третьей главе химические соединения, необходимые для проведения исследований, синтез

пропаргиловых эфиров карбоновых кислот и методы их очистки, взаимодействие пропаргиловых эфиров монокарбоновых кислот с пиперидином на основе реакции Манника, реакция сочетания пропаргиловых эфиров монокарбоновых кислот с морфолином на основе Реакция Манника, реакция Манника пропаргиловых эфиров монокарбоновых кислот на основе реакции сочетания с диэтаноломином, приведены сведения о методах физико-химического исследования. Изучены условия получения ИК-, ЯМР ^1H спектров синтезированных соединений. Представлена биологическая активность, физико-химические свойства реагентов, использованных в данной главе диссертации. Описаны методы и условия получения синтезированных веществ в лабораторных условиях.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы новые N-амино(бутин-2-ил) производные на основе пропаргиловых эфиров монокарбоновых кислот и некоторых вторичных аминов, определены и рекомендованы их активность и эффективность в зависимости от температуры, времени, катализатора и природы растворителей.

2. Предложен вероятный механизм реакции аминотилирования параформом с пропаргиловыми эфирами монокарбоновых кислот и диэтаноломинами пиперидина, морфолина.

3. В качестве оптимальных условий синтеза N-амино(бутин-2-ил)производных был рекомендован метод синтеза, проводимый на катализаторе ацетатом меди(II) и при температуре кипения в растворе 1,4-диоксана.

4. Конкретные физические величины, строение, состав, конфигурация и чистота производных N-амино(бутин-2-ил) доказаны современными физико-химическими методами исследования, определены удельные константы, рассчитаны энергетические и квантово-химические величины, изучены и проанализированы с помощью ИК и ЯМР-спектров, определены и исследованы на основе специальных программ.

5. Проведены кросс-каталитические реакции циклизации N-амино(бутин-2-ил)производных с пара-этоксикарбонилфенилазидом и пара-бромфенилазидом и получены новые 1,2,3-триазолы в виде двух различных изомеров.

6. Изучена активность N-амино(бутин-2-ил)производных карбоновых кислот по отношению к различным бактериям и грибам и отобраны обладающие высокой активностью.

7. Среди полученных N-амино(бутин-2-ил)производных выбрано высокоэффективное против биокоррозии металлов и рекомендовано к производству в качестве ингибитора.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES
DSc.03/30.09.2020.K.82.02.K.82.02 AT THE CHIRCHIK STATE
PEDAGOGICAL UNIVERSITY**

TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE

SHOMURODOV ANVAR IRKINOVICH

**SYNTHESIS, PROPERTIES AND ACTIVITY OF N-AMINO(BUTYN-2-YL)
DERIVATIVES OF CARBOXYLIC ACIDS**

02.00.03-Organic chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (Rhd)
BY CHEMICAL SCIENCES**

Chirchik - 2023

Doctor of Philosophy in chemistry (PhD) dissertation topic registered in Ministry of Higher education, science and innovations of the Republic of Uzbekistan under the number B2022.3.PhD/K534 .

The dissertation was completed at the Chirchik State Pedagogical University.

The abstract of the dissertation is available in three languages (Uzbek, Russian, English (summary)) on the the website of Academic Council (www.cspi.uz, cspi.uz, ilmiy-kengash) and on the Information and educational portal “Ziyonet” (www.ziyonet.uz).

Scientific supervisor:

Makhsufov Abdukhomid Gafurovich
doctor of chemical sciences, professor

Official opponents:

Abdushukurov Anvar
doctor of Chemical Sciences, professor

Vapoyev Xusnitdin Mirzoyevich
doctor of technical sciences, assistant professor

Leading organization

Tashkent State Technical University

The defense of the dissertation will take place on «_____» _____ 2023 «___» at the meeting of Scientific Council DSc.03/30.09.2020.K.82.02 at the Chirchik State Pedagogical University (Address: 111720, Tashkent region Chirchik city, Amir Temur street, 104. Phone: (0370) 716-68-05, Fax (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

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

The abstract of the dissertation has been distributed on «_____» _____ 2023 year

Protocol at the register № _____ dated «_____» _____ 2023 year

O.E.Ziyadullaev

Chairman of the Scientific Council for
Awarding of the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, docent

G.K.Otamukhamedova

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

A.K.Abdushukurov

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

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of research work It consists in the synthesis and chemical transformation of N-amino-(butyn-2-yl) derivatives based on propargyl yesters of monocarboxylic acid and some secondary amines, determination of their physicochemical properties and biological activity.

The objects of research work as propionic acid, butyric acid, valeric acid, caproic acid, yenanthic acid, caprylic acid, propargyl alcohol, paraform, piperidine, morpholine, diethanolamine and sodium azide. The subject of the study is the determination of the physicochemical and biological activity of the obtained products by yesterification, nucleophilic coupling, condensation, heteroalkylation.

The scientific novelty of the research comprises:

the first reactions of aminomethylation of propargylpropargyl yesters of monocarboxylic acids with diethanolamine, morpholine and piperidines based on the Mannix reaction were carried out;

the optimal conditions for carrying out the reaction, the regularities of the aminomethylation-condensation reaction were determined;

In the reaction of N-amino-(butyn-2-yl) derivatives with yethyl yester of para-azidobenzoic acid and para-bromo-phenylazides, as a result of mutual cycloaddition of three bonds and the azide group, it was found that new 1, 2,3-triazole derivatives were isolated in the form of isomers;

High inhibitory activity of N-amino-(butyn-2-yl) derivatives of 4-(bis(2-hydroxyethyl)amino)but-2-yn-1-ylhexanoate and 4-morpholinobut-2-yn-1-yl valerate property determined ;

Implementation of the research results: Based on the obtained scientific results on yeffective methods of synthesis and modifications of N-amino(butyn-2-yl) products:

Part of the synthesized N-amino(butyn-2-yl) products was subjected to corrosion tests as a corrosion inhibitor in the factory central laboratory of “Shurtan Gas Chemical Complex” LLC, Kashkadarya region, among the substances 4-(bis(2-hydroxyethyl)amino)but -2-in-1-ylhexanoate was introduced into technological apparatuses of the oil and gas producing and processing industries as an inhibitor to prevent corrosion of technological equipment, pipes and tanks (abstract no. 004/1572). dated April 19, 2023 of the “Shurtan Gas Chemical Complex” LLC) as a result, corrosion prevention in gas processing metal structures was achieved.

4-morpholinobut-2-yn-1-ylcapronate, 4-morpholinobut-2-yn-1-ylvalerate, 4-morpholinobut-2-yn-1-ylbutyrate, and 4-morpholinobut-2-yn-1-ylpropionates were synthesized and incorporated into production of the central laboratory of the JV “Uz-Kor Gaz Chemical” LLC an inhibitor of the biocorrosion process in metal structures and devices. (Reference No. 01-4/12-451 dated November 23, 2022 of the JV “Uz-Kor Gaz Chemical” LLC), as a result, these substances served to increase the service life of metal structures and devices in the oil and gas industry.

The structure and volume of the dissertation. The content of the dissertation consists of an introduction, 3 chapters, a conclusion, a list of references and applications. The volume of the dissertation is 92 pages.

E'LON QILINGAN ISHLAR RO'YHATI
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I bo'lim (I часть; I part)

1. Шомуродов А.И., Махсумов А.Г., Исмаилов Б.М. Реакция аминометилирования некоторых пропаргильных эфиров насыщенных карбоновых кислот с диэтаноломином // Ж. Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. – Москва, 2023. Февраль. Часть 1. – № 2 (104). – С. 59-65 (02.00.00. № 2).

2. Ismailov B.M., Makhsumov A.G., Shomurodov A.I., Valeyeva N.G., Kalniyazov I.B. Synthesis Of New Propargyl Ester Derivatives And Biostimulation Activity Of 4-(Bis(2-Hydroxyethyl)Amino)But-2-yn-1-yl Butyrate // Journal of Pharmaceutical Negative Results, 2023. Vol. 14. Regular Issue 03. – P. 2309-2316.

3. Shomurodov A.I., Ismailov B.M., Makhsumov A.G. Mannix reaksiyasi asosida monokarbon kislotasi propargil efirlarini piperidin bilan o'zaro ta'sirlashuv reaksiyalari // "Innovations in Technology and Science Education", 2023. April. 2-t. 9-s. Volume 2. Issue 9. – P. 765-772 (Xalqaro impact factor IF=5,305).

4. Шомуродов А.И., Махсумов А.Г., Исмаилов Б.М., Обидов Ш.Б. Синтез N-диэтанолоилоамино-(бутин-2-ил)-сорбината и его физико-химические свойства // Universum: химия и биология. – М., 2021. – № 6 (84). – С. 20-24 (02.00.00. № 2).

II bo'lim (II часть; II part)

1. Шомуродов А.И., Шодиев А.А., Шапатов Ф.У., Махсумов А.Г., Валеева Н.Г. Способ получения производного 1-[(2,4,6-трихлорфенил)-азо-4'-(N-диэтанолоамино-бутин-2'-карбамата)] / Proceedings of the international conference "Innovative approaches to the development of Education-Production Cluster in the oil and gas field". – Tashkent, 2022. 30 aprel. T. 2 (S. II). – P. 127-128.

2. Шомуродов А.И., Азаматов У.Р., Шодиев А.А., Махсумов А.Г., Валеева Н.Г. Химические свойства производного 1-[(2,4,6-трихлорфенил)-азо-4'-(N-диэтанолоамино-бутин-2'-карбамата)] / Proceedings of the international conference "Innovative approaches to the development of Education-Production Cluster in the oil and gas field". – Tashkent, 2022. 30 aprel. T. 2 (S. II). – P. 129-130.

3. Шомуродов А.И., Исмаилов Б.М., Махсумов А.Г. Айрим тўйинган карбон кислота пропаргил эфирларини аминометиллаш реакцияси / "Kimyo va kimyo ta'limi muammolari" mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy anjumani. – Qo'qon: DPI, 2022. 20-sentabr. – B. 98-99.

4. Шомуродов А.И., Махсумов А.Г. Процесс аминометилирования производного ацетиленового эфира / "Kimyo va kimyo ta'limi muammolari" mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy anjumani. – Qo'qon: DPI, 2022. 20-sentabr. – B. 320-322.

5. Шомуродов А.И., Махсумов А.Г. Синтез N-диэтанолоилоамино-(бутин-2-ил)-новых сложных эфиров сорбиновой кислоты и его физико-химические свойства / Республика илмий-амалий конференция. – Тошкент, 2022. 22-23сентябрь. – Б. 44-46.

6. Шомуродов А.И., Исмаилов Б.М., Махсумов А.Г. Монокарбон кислота пропаргил эфирларини диэтанолламин билан аминометиллаш реакциялари / “Кимёнинг ривожиди фундаментал, амалий тадқиқотлар ва уларнинг истиқболлари” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференция. – Тошкент, 2022. 22-23сентябрь. – Б. 173-174.

7. Шомуродов А.И., Исмаилов Б.М., Махсумов А.Г. Айрим тўйинган карбон кислота пропаргил эфирларини пиперидин билан аминометиллаш реакцияси / “Bioorganik kimyo fani muammolari” mavzusidagi X Respublika yosh kimyogarlari konferensiya materiallari. II qism. – Namangan, 2022. 25-26-noyabr. – B. 44-45.

8. Шомуродов А.И., Махсумов А.Г., Холбоев Ю.Х. Селективный, эффективный, перспективный способ получения производного диэтанолоамино сорбината и его свойства // Ж. Научно-практический журнал “Техника” (“tecНика”). – Андижан, 2021. Выпуск № 2 (6). – С. 28-30. (Xalqaro impact factor IF=3,88).

9. Шомуродов А.И., Шодиев А.А., Махсумов А.Г., Зохидова С.А. Способ получения производного N-диэтанолоамино акрилоамида и его свойства // Ж. Life Sciences and Agriculture электронный научно-практический журнал. – Андижан, 2021. – № 3 (7). – С. 62-65 (Xalqaro impact factor IF=5,305).

10. Шомуродов А.И., Махсумов А.Г., Шодиев А.А., Шапатов Ф.У., Азаматов У.Р. Синтез производного – 1-[(2,4,6-трихлорфенил)-азо-4’-(N-диэтанолоамино-бутин-2’-карбамата)] и его химические свойства // Ж. Life Sciences and Agriculture. – Андижан, 2022. – № 1. – С. 12-17 (Xalqaro impact factor IF=5,305).

11. Шомуродов А.И., Махсумов А.Г., Максумова М.Г., Нетьматжонов М.К. Синтезы производных N-диэтанолоамина и его биологических активностей / “Кимёнинг долзарб муаммолари” мавзусидаги РИАА. ЎЗМУ. – Тошкент, 2021. 4-5 февраль. – Б. 253.

12. Шомуродов А.И., Махсумов А.Г., Максумова М.Г. Реакция аминометилирования с диэтанолоамином ацетиленового эфира и его биологической активности / Материалы Респ. НПК с Международным участием ученых на тему “Актуальные проблемы химической технологии”. – Ташкент, 2021. 10-март. – С. 14-15.

13. Shomurodov A.I., Maxsumov. A.G., Ismailov B.M., Teshayev M.A. Dietanolamin asosida biologik faol birikmalar sintez qilish / Материалы Респ. НПК с международным участием ученых на тему “Актуальные проблемы химической технологии”. – Ташкент, 2021. 10-март. – С. 139-140.

14. Шомуродов А.И., Максумова М.Г., Холикова С.Дж., Махсумов А.Г. Сорбиновая кислота и ее свойства, а также его производные / Материалы Респ.

НПК с международным участием ученых на тему “Актуальные проблемы химической технологии”. – Ташкент, 2021. 10-март. – С. 20-21.

15. Шомуродов А.И., Махсумов А.Г., Умаров Ш.Э. Реакция аминотетирования N-диэтанолamina с ацетиленового эфира замещенного фенола / Республиканская НПК на тему: “Актуальные проблемы развития производств промышленных отрасли в Республике Каракалпакстан”. – Нукус, 2021. 26 апреля. – С. 177-178.

16. Шомуродов А.И., Махсумов А.Г., Хаитов Ж.К., Мейлиев Ф.З. N,N¹ – гексаметилен бис-[(диэтанолamin)-мочевины] и его механизм образования / “Замонавий органик кимёнинг долзарб муаммолари” мавзусидаги Республика ИАА. – Қарши, 2021. 1-май. – Б. 61-63.

17. Шомуродов А.И., Махсумов А.Г., Исмаилов Б.М., Неъматжонов М.К. Синтезы производных N,N'-полиметилена-бис [(диэтанолamino)-мочевины] / “Маҳаллий хом ашёлар ва иккиламчи ресурслар асосидаги инновацион технологиялар” мавзусидаги ИТК. – Урганч, 2021. 19-20 апрель. – Б. 134-135.

18. Шомуродов А.И., Махсумов А.Г., Исмаилов Б.М. Способ получения производного диэтанолaminосорбината и его физико-химических свойств / “Инновационные решения актуальных проблем в области высокомолекулярных металлоорганических соединений” Международная НПК РУз. – Ташкент, 2021. 28-мая. – С. 393-396.

19. Махсумов А.Г., Шомуродов А.И., Холбоев Ю.Х., Аблаев Х.Б. Селективный эффективный способ получения производных N-диэтанолaminокротониламида и его классификация / “Товарлар кимёси ҳамда халқ таъбири муаммолари ва истиқболлари” мавзусидаги VIII Вазирлик миқёсидаги ИАА. – Андижон, 2021. 15-16 сентябрь. – Б. 48-50.

20. Махсумов А.Г., Шомуродов А.И., Умаров Ш.Э., Неъматжонов М.К. Классификация и ростостимулирующая активность N-диэтанолaminокротониламида / “Товарлар кимёси ҳамда халқ таъбири муаммолари ва истиқболлари” мавзусидаги VIII Вазирлик миқёсидаги ИАА. – Андижон, 2021. 15-16 сентябрь. – Б. 52-54.

21. Шомуродов А.И., Махсумов А.Г. Классификация производных диэтанолaminосорбината и его физико-химические свойства / “Товарлар кимёси ҳамда халқ таъбири муаммолари ва истиқболлари” мавзусидаги VIII Вазирлик миқёсидаги ИАА. – Андижон, 2021. 15-16 сентябрь. – Б. 56-58.

22. Шомуродов А.И., Махсумов А.Г., Исмаилов Б.М. Синтез производных N-диэтанолamino акрилоамида и его физико-химических свойств / 2-Международная конференция “Инновационные развитие нефтегазовой отрасли, современная энергетика и их актуальные проблемы”. – Ташкент, 2021. 29 октябрь. – С. 165-166.

Avtoreferat «O`zMU XABARLARI» jurnali tahririyatida
tahrirdan o`tkazildi

Bosishga ruxsat etildi: 21.07.2023 yil
Bichimi 60x84 1/16, «Times New Roman»
garniturada raqamli bosma usulida bosildi.
Shartli bosma tabog'i 2,9375. Adadi:100. Buyurtma: №.