

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.Т.04.01
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

УРИНОВ УЛУГБЕК КОМИЛЖОНОВИЧ

**МОРФОЛИН ХОСИЛАЛАРИНИ ОЛИШ ЖАРАЁНЛАРИ
ТЕХНОЛОГИЯСИ**

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

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

Тошкент -2017 йил

**Техника фанлари бўйича фалсафа (PhD) доктори диссертацияси
автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по
техническим наукам
Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on technical
sciences**

Ўринов Улугбек Комилжонович

Морфолин хосилаларини олиш
жараёнлари ехнологияси..... 3

Уринова Улугбека Камилжанович

Технология процесса получения
производных морфолина..... 19

Urinov Uiugbek Komiljonovich

Technology of the process of
obtaining derivatives of morpholine..... 35

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works..... 38

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.Т.04.01 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

УРИНОВ УЛУГБЕК КОМИЛЖОНОВИЧ

**МОРФОЛИН ХОСИЛАЛАРИНИ ОЛИШ ЖАРАЁНЛАРИ
ТЕХНОЛОГИЯСИ**

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

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

Тошкент -2017 йил

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2017.1.PhD/Т31 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Тошкент кимё-технология институтида бажарилган.

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

Илмий раҳбар:

Максумова Ойтўра Ситдиқовна
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Магруппов Фарход Асадуллаевич
кимё фанлари доктори, профессор

Набиева Ирода Абдусаматовна
техника фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

«Фан ва тараққиёт» ДУК

Диссертация ҳимояси Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги DSc.27.06.2017.Т.04.01 рақамли Илмий кенгашининг «___» _____ 2017 йил соат ___ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100011, Тошкент шаҳар Шайхонтоҳур тумани, А.Навоий кўч., 32. Тел.: (99871)244-79-20, факс: (99871)244-79-17, e-mail: tkti_info@edu.uz.

Диссертация билан Тошкент кимё-технология институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (___ рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: (100011, Тошкент шаҳар Шайхонтоҳур тумани, А.Навоий кўч., 32. Тел.: (99871)244-79-20).

Диссертация автореферати 2017 йил «___» _____ тарқатилди.

(2017 йил «___» _____ даги ___ рақамли реестр баённомаси).

С.М. Туробжонов
Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш раиси т.ф.д., профессор

А.С. Ибодуллаев
Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш котиби т.ф.д., профессор

Г. Рахмонбердиев
Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш қошидаги илмий семинар
раиси к.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD)диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда жаҳонда полифункционал азот сақловчи бирикмаларни ишлаб чиқариш охириги ўн йилга нисбатан икки баробар ортган. Ишлаб чиқариладиган полифункционал азот сақловчи бирикмаларни ҳажми бўйича МДХ давлатлари жаҳонда иккинчи ўринда туради ва бу ионитларнинг 65 фоизи қорақўл терини қайта ишлаш корхоналарида терини юмшатиш ва терини антибактериал хусусиятини яхшилаши, халқ хўжалигининг турли соҳаларида қўлланиладиган соҳаларда кенг ишлатилади ва уларнинг хоссаларининг, олиш технологияларини такомиллаштириш борасида илмий тадқиқот ишлари олиб борилмоқда.

Республикамизда мустақилликка эришилгандан кейин кимё саноатида янги турдаги маҳсулотларни ишлаб чиқаришни ривожлантириш йўналишидаги илмий изланишларни юқори даражада ташкил этиш ва маҳаллий бозорни импорт ўрнини боса оладиган кимёвий реагентлар билан таъминлаш борасида кенг қамровли чора-тадбирлар амалга оширилиб, муайян натижаларга эришилди. Бугунги кунда маҳаллий хом ашёлар асосида синтез қилинган, таркибида азот-, кислород-, хлор сақлаган олигомерларни ишлаб чиқариш, уларнинг турли хил бактериларни ривожланишини тўхтатиш борасида самарали кимёвий моддалар ва уларни олиш технологияларини яратиш муҳим аҳамият касб этади. Бу масалаларни хал этишда Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси муҳим аҳамият касб эътиб, асосий йўлланма бўлиб хизмат қилади.

Бугунги кунда жаҳонда таркибида азот-, кислород-, хлор сақлаган олигомерлар материалларни сифатини ошириш мақсадида: таркибида азот сақлаган моддаларни замонавий биологик фаол бирикмалар сифатида қўллаш, морфолин ҳосилалари структурасида тўйинмаган углерод-углерод боғларини сақловчи морфолинларнинг синтези; мочевина ва морфолин асосида янги полифункционал ва гетероциклик бирикмаларни олишнинг технологиясини яратиш долзарб масалаларини ҳисобланади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2010 йил 15 декабрдаги ПҚ–1442-сон «2011-2015 йилларда Ўзбекистон республикаси саноатини ривожлантиришнинг устувор йўналишлари тўғрисида»ги Қарори, 2015 йил 4 мартдаги ПФ–4707-сон «2015-2019 йилларда ишлаб чиқаришни таркибий ўзгартириш, модернизация ва диверсификация қилишни таъминлаш бўйича чора-тадбирлар дастури тўғрисида»ги Фармони ва Ўзбекистон республикаси Вазирлар Маҳкамасининг 2015 йил 22 январдаги 8-сон «Саноатда ишлаб чиқариш харажатларни қисқартиришга ва маҳсулот таннархини пасайтиришга доир қўшимча чора-тадбирлар тўғрисида»ги Қарори, 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги фармони ва қарорлари, ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳукукий

хужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланиши устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII «Кимёвий технология ва нанотехнология» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммони ўрганилганлик даражаси. Гетероциклик бирикмалар, шу жумладан морфолин ҳосилаларини олиш жараёнлари технологиясини ўрганиш бўйича Р.Эльдерфилд, А.А.Гайле, В.Е.Сомов, Г.Д.Залищевский, З.М.Мулдахметов, М.В.Бурмистр, Э.Г.Месропян, Г.А.Абдулин, А.М.Газалиев, Е.Е. Ергожин, Е.И. Люстгартен, А.А. Ваишейдт, А.А. Васильев, F.A.Long, М.А.Асқаров, А.Т.Джалилов, А.Ғ.Махсумов, Ф.А. Магрупов, Г.А.Ташбаев, В.П.Волков, Г.А.Смоляков ва бошқалар илмий тадқиқот ишлари олиб боришган.

Морфолин юқори реакцияга киришиши қобилятига эга бўлган хомашё бўлгани учун турли хил алкилгалогенлар билан реакцияга киришиб тўртламчи аммонийли тузлар олиш усуллари яратилган бўлиб, бунда алкилгалогенлар сифатида бензил хлорид, бутил бромид, аллил бромид қўлланилади. Ҳосил бўлган маҳсулотларни Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , $H_2SO_4^-$ ионли оксиранли бирикмалар олишда қўллаш имконияти кўрсатилган. Шунингдек, морфолин асосида борорганик бирикмалар олиш, уларни сувли ва органик мухитларда селектив қайтарувчи, ҳамда нозик органик синтезда гидроборирловчи восита сифатида ишлатилиши аниқланган. Морфолин билан кетокарбон кислоталарни комплекс бирикмалар ҳосил қилиш жараёнлари ўрганилган ва олинган маҳсулотларни металллар юзасини ҳимояловчи қоплама ҳосил қилиш хусусияти текширилган.

Шу билан бирга янги морфолин ҳосилаларини олиш қуйидаги босқичларни ўз ичига олади: морфолин билан эпихлоргидринни паст хароратда (0-5) хлоргидринлаш жараёнини ўрганиш; олинган хлоргидринни акрил кислота билан этерефикациялаб тўйинмаган мураккаб эфирларни олиш шароитларини аниқлаш. Морфолин билан эпихлоргидринни хона ва ундан юқори хароратда ўзаро бирикиш реакцияси асосида тўртламчи аммонийли олигомер бирикмалар олиш механизмини ва жараённинг оптимал шароитини аниқлаш; олинган олигомер бирикмаларни антибактериал, фармакологик хусусиятларини ўрганиш ва олиниш технологиясини ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент кимё-технология институтининг илмий тадқиқот ишлари режасининг А-12-75 «Терига ишлов бериш учун биологик фаол моддаларни яратиш» (2015-2017 й.й.) яратиш мавзусидаги амалий лойиҳа доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади янги полифункционал азот сақловчи бирикмалар—морфолин ҳосилаларини олиш технологиясини яратишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

паст ҳароратда (0-5°C) морфолин билан эпихлоргидрин асосида N-морфолин-3-хлор-2-пропанололиш реакциясини ўрганиш ва олинган маҳсулотларнинг структураларини аниқлаш;

олинган N-морфолин-3-хлор-2-пропанол билан акрил кислота асосида N-морфолин-3-хлор-изопропилакрилат олиш этерификация жараёни шароитини аниқлаш;

N-морфолин-3-хлор-изопропилакрилатни радикал полимерланиш реакциялари шароитини аниқлаш;

хона ва ундан юқори ҳароратда морфолин билан эпихлоргидрин асосида олигомер бирикма олиш усулини аниқлаш;

синтез қилинган морфолин ҳосилаларини структураси, физик-кимёвий, антибактериал хоссалари ва захарлилик хусусиятларини аниқлаш;

морфолин асосида олинган моддаларнинг олиниш технологиясини яратиш.

Тадқиқотнинг объекти морфолин, эпихлоргидрин, мочевина, акрил ва метакрил кислоталар, морфолин ва эпихлоргидрин асосидаги маҳсулотлар.

Тадқиқотнинг предмети морфолин, эпихлоргидрин ва уларнинг ҳосилалари асосидаги гетерофункционал бирикмалар синтез қилиш ва олиниш технологиялари.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертацияда ИҚ-, ПМР-, хроматомасс спектроскопия, рентгенструктура ва термогравиметрик таҳлил, юпка қаватли хроматография, фотоколориметрик, вискозиметрик ва бошқа усуллардан фойдаланган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

морфолин билан акрил ва метакрил кислоталари асосида тўйинмаган гетероциклик бирикмалар олиш шароитлари аниқланган;

морфолин ва эпихлоргидрин асосида N-морфолин-3-хлор-2-пропанол синтез қилинган ва унинг акрил кислота билан этерификацияси натижасида янги мономер-N-морфолин-3-хлор-изопропилакрилат синтезланган, унинг радикал полимерланиш жараёни, технологик параметрлари аниқланган;

Жараённинг кинетик параметрлари: реакциянинг бошланғич реагентлар бўйича тартиби, полимерланиш реакциясининг фаолланиш энергияси аниқланган;

морфолин фрагменти мавжуд бўлган полифункционал бирикмаларнинг олиш технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижаси қуйидагиларда ўз аксини топган:

морфолин фрагментини органик молекула таркибига киритиш йўли билан антибактериал ва фармакологик хоссалари яхшиланган биологик фаол моддалар олиш мумкинлиги кўрсатилган;

морфолинни эпихлоргидрин билан ўз-ўзидан полимерланиш реакциясининг ўзига хос жиҳатлари аниқланган;

морфолин билан эпихлоргидрин асосидаги олигомер маҳсулотлар ва уларнинг мисли комплекслари *E.Coli*, *S.Aureus* микробларига қарши юқори самарадорликни кўрсатиши аниқланган;

1-морфолин-3-хлор-2-пропанол билан акрил кислотаси асосида олинган мономернинг радикал полимерланиш реакциясининг кинетик қонуниятлари ўрганилган; уларни олишнинг оптимал шароитларини кўрсатилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги тахлилида замонавий физик-кимёвий ИҚ-, ПМР-спектроскопи, рентгеноструктуравий тадқиқот усуллари, морфолиннинг паст ва юқори молекулалиҳосилаларини олиш усуллари ишлаб чиқишда тадбиқ қилиш билан асосланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти этерификация, комплекс ҳосил бўлиш, ўз-ўзидан ва радикал полимерланиш реакциялари асосида олинган натижалар гетерофункционал морфолин фрагментли моддалар яратиш йўналишидаги мавжуд услубий усулларни такомиллаштириш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти – морфолин ва эпихлоргидрин асосида олигомер бирикмалар ишлаб чиқариш ва уларни қоракўл-териға ишлов беришда антибактериал препарат сифатида қўлланилганлиги билан белгиланди.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Морфолин билан эпихлоргидриннинг ўз-ўзидан полимерланиши натижасида:

морфолин билан эпихлоргидрин асосида олигомер олиш технологияси яратилган (TSh 14825224-04, 2016 й.). Натижалар хориждан олиб келинаётган антибактериал перепаратларни алмаштириш имконини берган;

морфолин билан эпихлоргидрин асосидаги ишлаб чиқилган олигомер ишлаб чиқаришга жорий қилинган (Соғлиқни сақлаш вазирлигининг 2016 йил 25 ноябрдаги маълумотномаси). Илмий тадқиқот натижалари асосида олинган олигомер қоракўл мўйна буюмларини физик-механик, гигиеник ва антибактериал хоссаларини яхшилаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари 2 халқаро ва 1 та Россия илмий-амалий конференцияларида маъруза кўринишида баён этилган, ҳамда апробациядан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 15 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 10 та мақола, жумладан 7 таси республика ва 3 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертация ҳажми 120 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

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

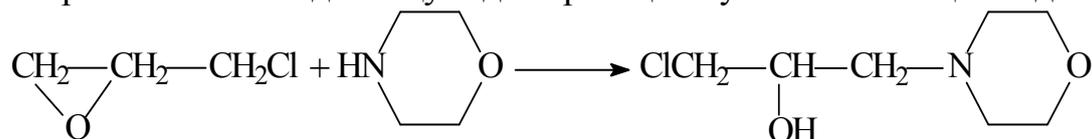
Диссертациянинг «Морфолин ҳосилалари синтези ва хоссалари» номли биринчи бобда морфолин асосида полифункционал бирикмалар олишнинг физик-кимёвий жиҳатларини ўрганиш ва синтез қилишга бағишланган тадқиқотлар тизимлаштирилган ва назарий жиҳатдан таҳлил қилинган.

Диссертациянинг «Дастлабки реагентларнинг ва морфолин асосида олинган маҳсулотларнинг физик-кимёвий хоссалари» номли иккинчи бобда дастлабки ва синтез қилинган бирикмаларнинг хоссалари, шунингдек тадқиқ қилинаётган бирикмаларнинг олиниш усуллари келтирилган.

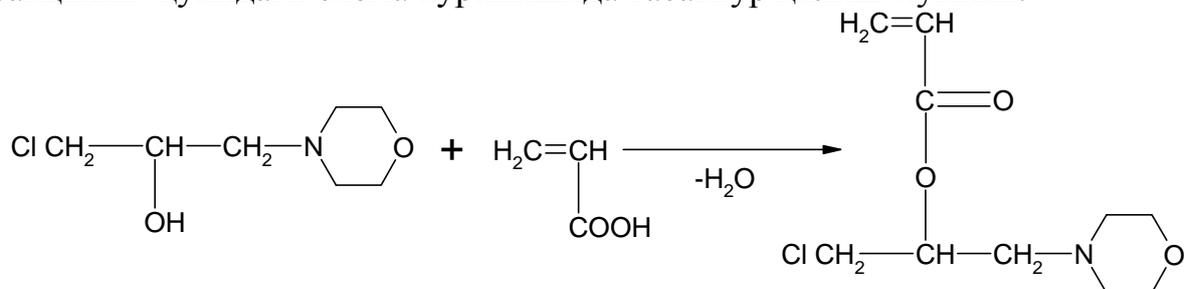
Диссертациянинг учинчи бобда назарий ва амалий тадқиқотларнинг натижалари, хусусан морфолиннинг янги ҳосилаларини синтези келтирилган.

Морфолин ҳосилаларининг физиологик фаолиги юқори бўлиб, тиббий, фармацевтик препаратлар, озуқавий қўшимчалар ва бошқа моддаларни ишлаб чиқаришда қўлланилади. Шу сабабли морфолин ҳосилаларининг ассортиментини кенгайтириш муҳим назарий ва амалий қизиқиш уйғотади.

Морфолин фрагменти сақловчи аминспиртларни олиш мақсадида биз бир қатор морфолин сақловчи аминспиртларни синтез қилдик. Морфолин сақловчи бирикмаларнинг синтези учун реагент сифатида N-морфолин-3-хлор-2-пропанол танланди. У қуйидаги реакция бўйича синтез қилинди:



Биологик фаол мономерларни синтез қилиш мақсадида N-морфолин-3-хлор-2-пропанолни акрил кислота билан этерификацияси ўтказилди ва ушбу реакцияни қуйидаги схема кўринишида тасаввур қилиш мумкин:



Олинган мономер хушбўй хидли, рангсиз суюқлик бўлиб, сув, ацетон, диметилформаид, диметилсулфоксидда яхши, ароматик углеводородларда ёмон эрийди. N-морфолин-3-хлор-изопротилакрилатнинг тузилиши ИҚ- ва масс спектроскопия маълумотлари билан тасдиқланган. Синтез қилинган мономерларнинг ИҚ-спектрларининг 1220 ва 1020 см⁻¹ соҳасида C-N гуруҳга хос валент чизиқлари тебранишлари аниқланган бўлиб, уларнинг биринчиси кучлироқ, C-H деформацион тебранишлари 1400 см⁻¹ соҳада намоён бўлди. Чизиқнинг паст частотали томонидан ва (CH) 2800-2700 см⁻¹ соҳасида морфолин цикли ютилишининг ўзига хос чизиғи аниқланди, —CH₂— гуруҳининг тебраниши эса 2950-2920 см⁻¹ соҳасида асимметрик ва симметрик валент тебранишларига чизиғига эга. 1300-1100 см⁻¹ соҳасида метилен гуруҳларнинг айланувчи ва елпиғичсимон, метин гуруҳининг деформацион тебранишларига хос бўлган чизиқлар мавжуд. Метилен гуруҳларининг маятниксимон тебранишлари 785-715 см⁻¹ соҳасида жойлашган бўлиб, 705 см⁻¹ атрофидаги ютилиш деформацион тебранишлар билан боғлиқ. C-O-C гуруҳларнинг асимметрик валент тебранишлари 1150-1070 см⁻¹ соҳада, —C=C— боғининг валент тебранишлари 1680-1620 см⁻¹ соҳада жойлашган.

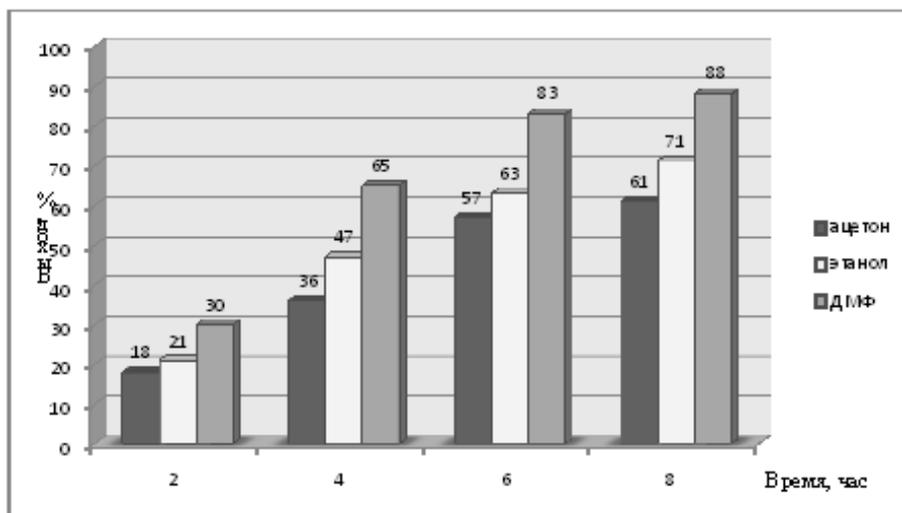
Синтез қилинган N-морфолин-3-хлор-изопротилакрилатнинг (МХИПА) полимерланиш реакцияларининг кинетик параметрлари гравиметрик усул ёрдамида олиб борилди. Дастлабки тажрибалар ёрдамида юқорида кўрсатилган мономернинг радикал инициаторларсиз полимерланмаслиги маълум бўлди. Унинг полимерланиши радикал инициаторлар иштирокида массада, ҳамда эритувчилар иштирокида тез содир бўлади.

Массада полимерланишнинг илк босқичлардаёқ реакциянинг кескин тезлашиши — гел-эффект (Тромсдорф эффекти) кузатилди. Шунинг учун МХИПА полимерланиш реакциясини барча тадқиқ қилиш ишлари органик эритувчилар муҳитида олиб борилди. Полимерланиш реакциясининг асосий қонуниятларини аниқлаш учун турли хил омилларнинг: эритувчи ва инициаторнинг табиати, мономер ва инициаторнинг концентрацияси таъсири ўрганилди.

N-морфолин-3-хлоризопротилакрилатнинг радикал полимерланиши динитрилазобис-изомой кислотаси (ДАК) иштирокида, 50-70^oC хароратда органик эритувчилар муҳитида ўрганилди. Эритувчи табиатининг полимерланиш жараёни кинетикасига таъсирини ўрганиш ацетон, этанол ва диметилформаид (ДМФА) муҳитида ўтказилди (1 расм).

Тажриба натижалари эритувчиларнинг диэлектрик ўтказувчанлиги ортиши билан полимерланиш реакциясининг тезлашишини ва гомогенлик сақланиб қолишини кўрсатди. Диметилформаид муҳитида энг юқори тезлик кузатилди. Бундай ҳодиса, афтидан кутбди эритувчиларда занжирлар ўсиши тезлигининг константаси ошиши сабабли юзага келиши мумкин.

Мономер ва инициатор концентрациясининг полимерланиш жараёнига таъсири ўрганилди ва реакцион муҳитда мономер ва инициаторнинг концентрацияси кўпайиши билан реакция тезлиги ортиши кузатилди.



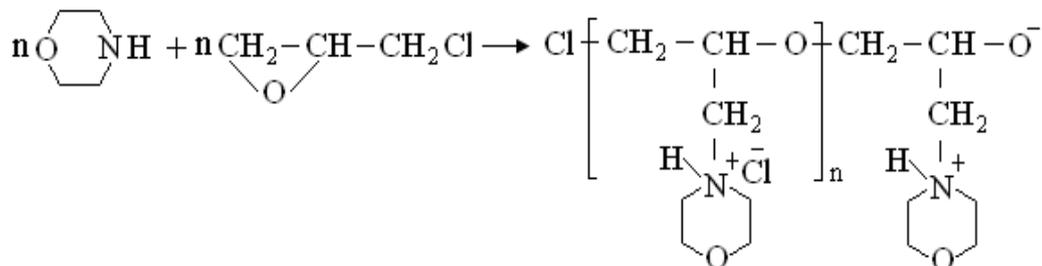
Ацетон, этанол, диметилформамид (ДМФА). $t=60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[M]=1\text{ моль/л}$; $[ДАК]=5\cdot 10^{-3}\text{ моль/л}$.

Расм 1. ДАК иштирокида МХИПА полимерланишига турли эритувчилар табиатининг таъсири

Мономер бўйича тартиб 1,05, инициатор бўйича тартиб 0,5 га тенг эканлиги аниқланди. Бу ҳодиса ўсиб бораётган занжирнинг узилиши бимолекуляр механизм бўйича амалга ошишидан дарак беради. Полимерланиш жараёнининг фаолланиш энергияси 86,8 кДж/моль ни ташкил этиши график усул ёрдамида аниқланди.

Кейинги босқичда морфолинни (МФ) эпихлоргидрин (ЭХГ) билан ўз-ўзидан полимерланиши ўрганилди. МФ ни ЭХГ билан массада ва турли хил органик эритувчилар муҳитида 10 дан 50°C гача ҳарорат оралиғида кимёвий реакция содир бўлиши натижасида сувда эрувчи юқори молекулали маҳсулот ҳосил бўлиши аниқланди. Синтез қилинган маҳсулот сувда ва органик эритувчиларда яхши эриши кузатилди.

Тажрибалар асосида 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-1-оксил, гидрохинон каби радикал ингибиторлар реакцияга сезиларли ингибирловчи таъсир кўрсатмаслиги, яъни жараёни радикал тарзда бормаслиги истисно қилинади. Олинган натижалар МФ ва ЭХГ ларнинг ўз-ўзидан полимерланиши кватерланиш ва полимерланиш реакцияларидан ташкил топганлигини ифодалайди. Негаки ҳосил бўлган тузларни тезда полимерланишга киришиб кетиши сабабли, кватерланиш реакциясини алоҳида ўрганишни иложи бўлмади. Реакцияни умумий кечишини куйидаги схема кўринишида ифодалаш мумкин:



Синтез қилинган маҳсулотларнинг таркиби ва тузилиши ИҚ-спектроскопик усул ва элементар таркиб таҳлили ёрдамида аниқланган. Олигомернинг ИҚ-спектрида МФ ва ЭХГ асосида $3350-3250\text{ см}^{-1}$ да амино гуруҳ учун хос бўлган ютилиш чизиги пайдо бўлиши, NH гуруҳининг деформацион тебранишлари эса 1642 см^{-1} соҳада, оддий эфир гуруҳининг валент тебранишларига тегишли интенсив чизиқ 1511 см^{-1} кузатилди. Эпокси халқага тегишли валент тебранишлари кузатилмаслиги эпоксид халқа очилишидан дарак беради.

Полимерланиш жараёнига эритувчиларнинг табиати, ҳарорат ва боланғич реагентларнинг концентрацияси каби турли омилларнинг таъсири ўрганилган. Полимерланиш бошланғич тезлигига эритувчи табиатининг таъсирини ўрганиш учун қуйидаги эритувчилар қатори танлаб олинди: бензол, этил спирти, сув. Олинган натижалар реакция тезлиги муҳит қутбилигининг ошиши билан тезлашишини кўрсатди. Реакциянинг кинетик жиҳатларини кейинги систематик ўрганиш учун этил спиртидан фойдаланилди, негаки, бунда реакция гомоген шароитларда кечади.

Турли хил ҳароратларда ($20-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) кўрсатилган эритувчида ўз-ўзидан полимерланиш кинетикасини ўрганиш ишлари амалга оширилди. Тажриба маълумотлари ҳароратнинг ошиши билан ўрганилаётган реакция тезлиги ҳам ошишини кўрсатди. Реакция тезлигининг ҳароратга боғлиқлигидан жараённинг фаолланиш энергияси қиймати аниқланган бўлиб, у қиймат $56,2\text{ кДж/мол}$ ташкил қилади. Бу кўрсаткич Меншуткин реакцияларидаги кватерланиш реакцияларининг фаоллиги энергия қийматига яқиндир.

Тажрибот ва ИҚ-спектрал тадқиқотлари натижалари ўрганилган полимерланиш жараёнининг бошланғич босқичи Меншуткин реакцияси, яъни МФ ва ХЭП тўртламчи тузларининг ҳосил бўлиш реакцияси ҳисобланади. Бошланғич компонентлар концентрациясининг полимерланиш жараёнига таъсирини ўрганиш шуни кўрсатдики, МФ ва ХЭП концентрацияларини ошиши билан реакция тезлиги ҳам ошади. МФ концентрацияси бўйича реакция тартиби 1,1 ни, ЭХГ концентрацияси бўйича эса 0,9 ни ташкил қилган.

Морфолин ва эпихлоргидрин асосида олинган олигомерлар билан мис(II) орасидаги комплекс ҳосил бўлиши ўрганилди. Морфолин ва эпихлоргидрин асосида олигомерларнинг комплекс ҳосил қилиш хоссалари $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ нинг сувли эритмаларини Cu^{+2} катионидан фойдаланган ҳолда спектрофотометрик усул билан тадқиқ қилинди. Cu^{+2} сувли эритувчиларда комплекс ҳосил қилувчи хоссаларини эритувчи оптик зичлигини (А) тўлқин узунлигига (λ) боғлиқлигини аниқлаган ҳолда тадқиқ қилинди.

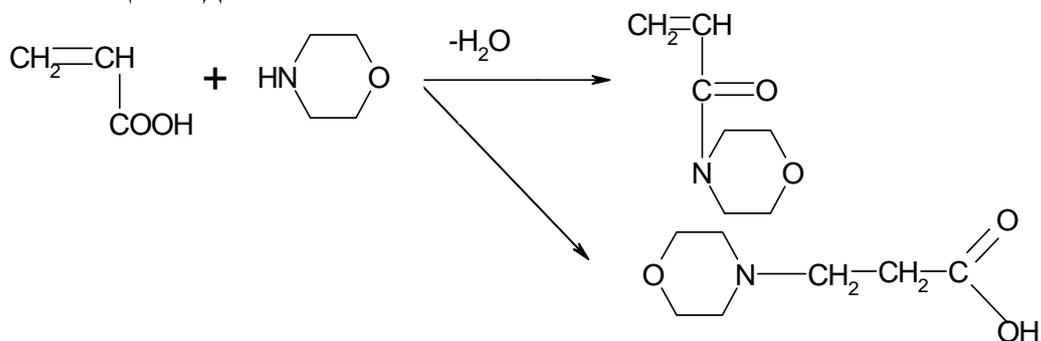
Дастлаб металл тузлари ва олигомер концентрациялари ($10^{-3}-10^{-5}$ моль/л) оралиғида бир қатор эритмалар тайёрланди. Кейинчалик бошланғич реагентлар ва комплекснинг сувли эритмаларини оптик зичлигидан (А) тўлқин узунлигининг максимал қиймати (λ_{max}) аниқланди. λ_{max} нинг максимал қиймати олигомер учун 210 нм интервалда ва мис ионлари учун 790 нм

интервалда жойлашганлиги кузатилди. Олигомерни $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ билан аралашмасининг электрон спектрларида 540-690 нм соҳасида янги чизикнинг пайдо бўлиши кузатилди. Бу ҳолат комплекс бирикма ҳосил бўлганлигини кўрсатади.

Олигомерни Cu^{2+} ионлари ва олигомер билан ўзаро таъсирини ИК-спектрларини таққослаш шуни кўрсатдики, умуман олганда олигомер маҳсулотининг тузилиши сезиларли ўзгаришларга учрамайди, бироқ ютилиш чизигининг сурилиши кузатилади.

Морфолин билан ЭХГ асосидаги олигомернинг ИК-спектрининг 3393 см^{-1} соҳасида NH боғининг валент тебранишлари кузатилса, $2871\text{-}2960 \text{ см}^{-1}$ соҳадаги кучсиз чизиклар аммоний катионига, 866 см^{-1} соҳада NH боғларининг елпиғичсимон тебранишларига, CO боғини 1114 см^{-1} соҳада тебранишига, C-N ни эса 1069 см^{-1} соҳада тебранишини кўрсатади. Олигомерни Cu^{2+} билан синтезланган комплексининг ИК-спектрида 1114 см^{-1} соҳада интенсив чизик пайдо бўлиши аниқланган, у морфолинга тегишли CO гуруҳга хос бўлиб, 1129 см^{-1} чизиги соҳасига сурилган, унинг юқори интенсивлик билан мураккаб контурга эга эканлиги Cu^{2+} ионларини олигомер молекулалари билан ўзаро таъсирлашивини кўрсатади.

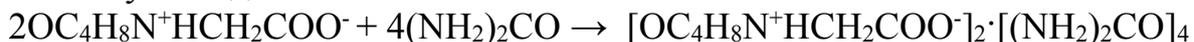
Кейинчалик биз морфолин билан акрил ва метакрил кислоталарини этерификацияси орқали янги реакция қобилиятли мономер синтез қилдик. Атмосфера босимида морфолинни акрил ва метакрил кислоталари билан ўзаро таъсирлашуви натижасида икки хил бирикмалар аралашмаси ҳосил бўлиши аниқланади:



Тўйинмаган маҳсулотлар чиқим 80-85% ни ташкил қилади. У рангсиз кристалл модда бўлиб сувда, ацетонда, этанолда, диметилформамаидда яхши эрийди; бензолда эрмайди. Синтез қилинган бирикмаларнинг таркиби ва структураси элемент ва ИҚ-спектрал таҳлил маълумотлари билан исботланган.

Морфолинобетаинлар билан мочевина асосидаги синтез. Бетаинларни мочевина билан комплекслари кам ўрганилган объектлар бўлиб, морфолинобетаинлар билан мочевина асосидаги комплекс бирикмаларнинг структура маълумотлари Кембридж банкида деярли йўқ.

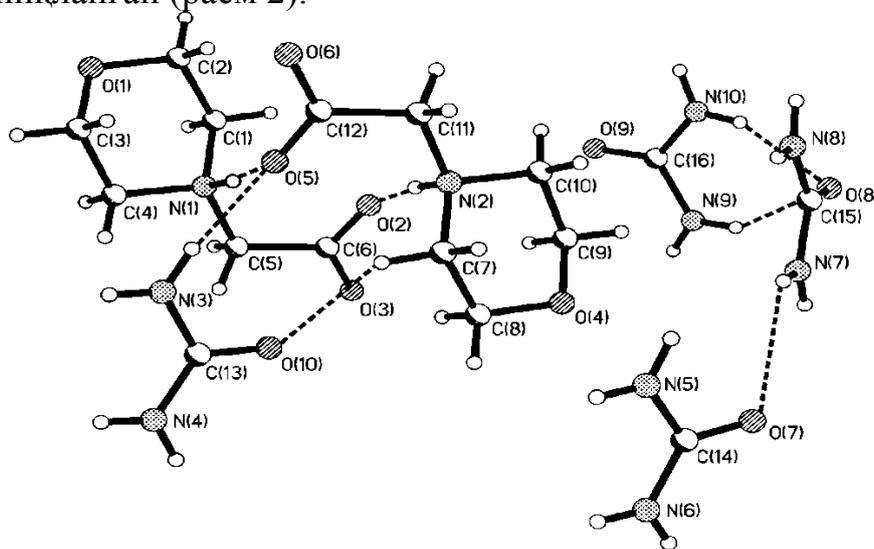
Морфолинобетаинларни мочевинага бирикиш реакцияси хона ҳароратида этанол муҳитида осон кечиб, оқ монокристалл маҳсулот пайдо бўлиши кузатилди:



Монокристалл этанол эритмасидан секин кристалланиши натижасида олинган. Адабиётлардаги маълумотларни таҳлил қилиш шуни кўрсатдики, мочевина билан бундай турдаги комплекс бирикма олинганлиги кузатилмаган. Монокристалл бирикманинг атом координаталари ва бошқа параметрлари Кембридж банки структура маълумотларига жойлаштирилган (CCDC 1032146); deposit@ccdc.cam.ac.uk ёки <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

Синтез қилинган кристалларнинг структураси ИҚ-спектрал таҳлил ёрдамида аниқланган. ИҚ-спектрдаги 1672 ва 1620 см^{-1} соҳалари карбоксил ва карбоксилат гуруҳларининг мос ҳолдаги ютилиш чизиқлари мавжудлиги, 3406-2700 см^{-1} соҳада О-Н...О га хос бўлган ютилишнинг кенг чизиқлари борлиги аниқланади.

Комплекс бирикманинг тузилиши рентгенструктуравий таҳлил ёрдамида аниқланган (расм 2).



Расм 2. Морфолинобетаин билан мочевина комплекс бирикмасининг структураси

Расмдан кўриниб турганидек, морфолинобетаин молекуласи таркибига кирувчи морфолин фрагменти текисликда вертикал жойлашса, карбоксилат гуруҳлар перпендикуляр жойлашган. Иккала морфолин халқаси ҳам CH_2COO -экваториал жойлашувдаги гуруҳ билан кресло конформациясини ҳосил қилади. Морфолинобетаинларнинг иккита молекуласи мочевинанинг тўртта молекуласи билан анча мустаҳкам водород боғлари билан боғланган. Бу ҳолат мочевина-морфолинацетат қатламининг ҳосил бўлишига олиб келади. Водород боғининг ҳосил бўлишида иккита морфолинобетаин лигандларидан фақат биттадан кислород атоми иштирок этса, мочевинада эса ҳам $-\text{NH}_2$ гуруҳининг водород атоми, ҳам карбонил гуруҳининг кислород атоми иштирок этиши кузатилди.

Кристаллографик маълумотлар ва комплекс структурасини аниқлаш натижалари, атом координаталари ва атом сурилишларининг эквивалент параметрлари, боғлар узунлигининг асосий қийматлари ва валент бурчаклари катталикларининг кўрсатишича бирикманинг кристаллсимон ячейкасида олти молекула бўлиб, улар карбоксилат гуруҳининг битта кислород атоми, амина- ва метил гуруҳларнинг водород атомлари, карбонил гуруҳининг

кислород атомлари билан морфолинобетаин ва мочевина аминогурухининг водороди орасида боғ ҳосил бўлади.

Комплекс бирикманинг термик парчаланиши ҳавода қиздириш билан ва термоаналитик усул ёрдамида ўрганилди. Синтез қилинган кристалл бирикманинг термоаналитик тадқиқ қилиш шуни кўрсатдики, 169,4 °С ҳароратда суюқланиш жараёни бошланади – эндотермик чўққи кузатилади ($T_{\max}=175^{\circ}\text{C}$), ютиладиган энергия -171,9 J/g ни ташкил этади. Иккала таҳлил ҳам бир-бирига ўхшаш жиҳатларга эга.

Синтез қилинган бирикмаларнинг биологик фаоллиги ҳақида. Замбуруғларга қарши препаратларнинг замонавий синфланишига структурасида морфолин фрагменти сақлайдиган бирикмалар ҳам киритилган. Шунинг учун синтез қилинган морфолин сақловчи моддаларнинг биологик фаоллигини аниқлаш мақсадида, уларнинг бактерияларга қарши фаоллиги ўрганиш бўйича тажриба синовлари олиб борилди. Синовлар Тошкент Давлат Стаматология институтининг иммунология ва вирусология лабораториясида ўтказилди. Синтез қилинган бирикмалардан синаш учун сувда эрувчи препаратлар – морфолин билан эпихлоргидрин асосидаги олигомер ва унинг мис комплекси танлаб олинди.

Ушбу препаратларни паст концентрациялардаёқ (0,1%) стафилококк ва эшерихия микробларига сезиларли антибактериал таъсир кўрсатиши аниқланди. Тиббиёт амалиётида кенг қўлланиладиган фурацилин антисептигидан антимиқроб хоссалари бўйича устунлиги аниқланган.

Олигомер препаратининг зарарлигини аниқлаш. Морфолин билан эпихлоргидрин (“Морэпи”) препаратининг ўткир токсиклик, маҳаллий қитиқлаш, аллергия таъсир ва кумулятив хоссаларини ўрганиш мақсадида лаборатория ҳайвонларида тажрибалар ўтказилди. Тажрибалар Тошкент фармацевтика институтининг фармакология ва клиник фармация кафедрасидаги илмий-экспериментал лабораториясида олиб борилди. Тажрибалар сичқон, каламуш, қуён ва денгиз чўчқасида синовдан ўтказилди. Препаратлар ҳайвонларга 12,5-25,0 мг/кг дозаларда синалганда ва бир сутка ичида ҳайвонларнинг нобуд бўлиши кузатилмаган. Шунинг учун ЛД₅₀ ҳалокатли доза нисбатларини аниқлаш имконияти бўлмаган. Токсикликни ўрганиш бўйича ўтказилган тадқиқотлар бўйича морфолин билан эпихлоргидрин асосидаги олигомер (“Морэпи”) кимёвий моддалар синфланиши бўйича зарарсиз препарат эканлиги аниқланган.

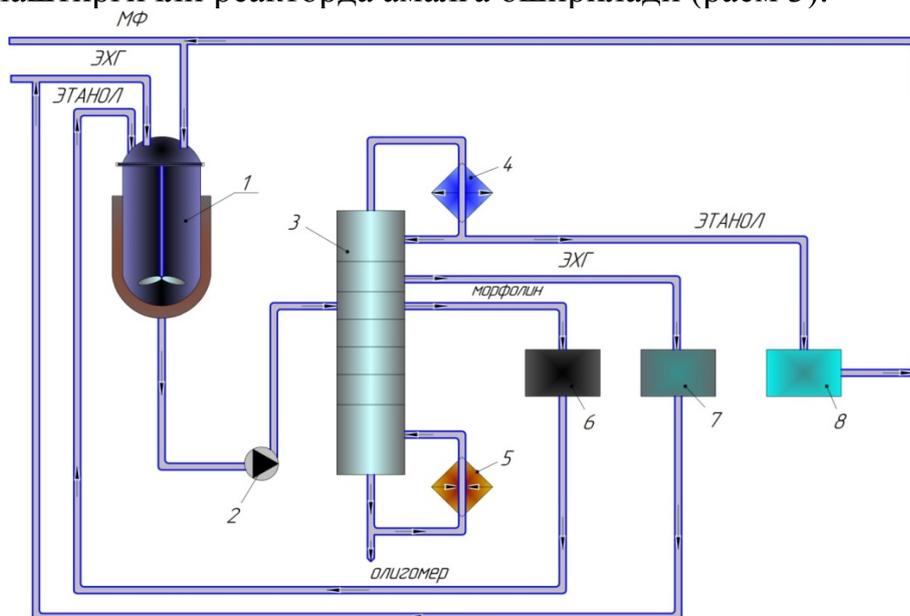
Морфолин билан эпихлоргидрин асосида олинган олигомерни қоракўл мўйна маҳсулоти олишда қўллаш. МФ ва ЭХГ асосида олинган олигомер препарати антибактериал хусусиятни намоён этгани ва зарарсизлигини эътиборга олган ҳолда қоракўл қўй терисига ишлов беришда синаб кўрилди (жадвал).

Олинган натижаларга кўра, олигомер препарати билан ишлов берилганда қоракўлқўй терисининг нисбий чўзилувчанлиги 20% га гигроскопиклиги 85%, чўзилишдаги мустаҳкамлиги 10-11% га ортиши кўзатилди.

**Олигомер препарати билан ишлов берилган қўй терисини синов
натижалари**

| Кўрсаткичлар | Кўрсаткичлар қиймати | | |
|---|----------------------|--------|--------|
| | ГОСТ 1875-83 | эталон | Морэпи |
| Терига ишлов бериш температураси, °С < эмас | 80 | 80 | 80 |
| Хром оксиднинг масса улуши, % | 1,5-3,5 | 2,5 | 1,5 |
| Чўзилишдаги мустаҳкамлик, МПа | 10 | 18 | 25 |
| Нисбий чўзилувчанлик, % | 30-50 | 30 | 42 |
| Гигроскопиклик, % | - | 8,5 | 15,6 |
| Намлилик, % | - | 7,5 | 7,9 |
| Бўғ ўтказувчанлик, г/см ³ | - | 450 | 562 |

Юқорида келтирилган тадқиқотлар натижасида морфолин ва ЭХГ асосида олинадиган олигомер ишлаб чиқариш учун технология таклиф қилинди. Технологик схема анча соддалаштирилган бўлиб, полимерланиш жараёни аралаштиргичли реакторда амалга оширилади (расм 3).

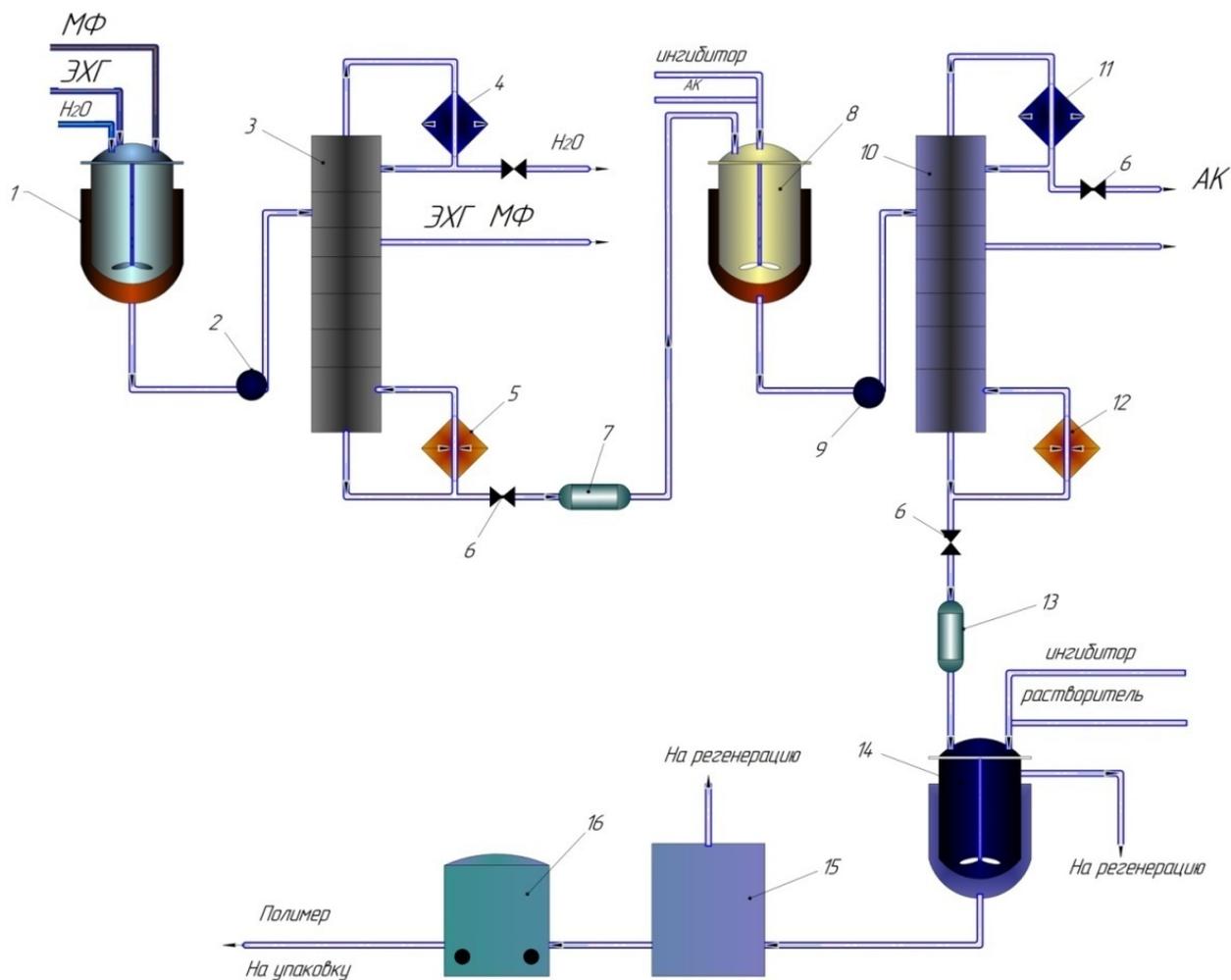


1-аралаштиргичли реактор; 2-насос; 3-ҳайдаш колоннаси; 4-конденсатор; 5-қайнатгич; 6,7,8-қабул қилгичлар.

Расм 3. Морфолин билан эпихлоргидрин асосида олигомер олишнинг принцинал схемаси

Шунингдек, поли-N-морфолин-3-хлоризопропилакрилат олишнинг янги технологик схемаси таклиф қилинди (расм 4). Схемага кўра полимер маҳсулотининг олиш қуйидаги босқичлардан иборат: 1) дастлабки реагентларни (морфолин, эпихлоргидрин, сув) жараёнга тайёрлаш ва

1 реакторга юбориш; 2) хлоргидринлаш реакцияси ёрдамида N-морфолин-3-хлор-2-пропанол олиш; 3) N-морфолин-3-хлор-2-пропанола билан акрил кислота этерификацияси; 4) реакция маҳсулотини ректификациялаш; 5) N-морфолин-3-хлор-изопропилакрилатнинг радикал полимерланиши; 6) олинган полимерни тозалаш ва қуритиш.



1,8-реакторлар; 2,9-насослар; 3,10-ректификация колонналари; 4,11-совутгич-конденсаторлар; 5,12-қайнатгичлар; 6-вентиль; 7,13-дозирловчи насослар; 14-полимеризатор; 15-ювгич; 16-қуритиш камераси.

Расм 4. N-морфолин-3-хлор-изопропилакрилат асосида полимер маҳсулотлар олишнинг принципиал схемаси

Таклиф қилинаётган технологиянинг янгилиги шундан иборатки, унда ҳам мономер, ҳам полимер маҳсулотларини битта ишлаб чиқариш тармоғида олиш мумкин.

ХУЛОСАЛАР

1. N-морфолин-3-хлор-2-пропанол билан акрил ва метакрил кислоталарни этерификация реакцияси натижасида мураккаб эфирлар олиш жараёнига ҳарорат, реакция давомийлиги, дастлабки моддалар концентрацияси таъсири аниқланган.

2. N-морфолин-3-хлор-2-пропанол ва акрил кислоталарни ўзаро таъсир реакцияси асосида олинган тўйинмаган мураккаб эфирни полимерланиш жараёнига эритувчининг табиати, мономер, инициатор концентрацияси ва ҳароратнинг таъсири аниқланиб, мономер бўйича реакция тартиби 1,05 ни, инициатор бўйича эса 0,5, фаоланиш энергиясининг умумий қиймати 86,8 кДж/моль эканлиги кўрсатилган.

3. Морфолин билан эпихлоргидринни массада ва турли органик эритувчилар муҳитида 20-50°C ҳарорат оралигида ўзаро таъсирлашуви натижасида сувда эрувчан юқори молекуляр модда ҳосил бўлиши аниқланиб, мономер бўйича реакция тартиб ва полимерланиш жараёнининг умумий энергияси 56,2 кДж/мол га тенглиги ҳисоблаб топилган.

4. Хона ҳароратида морфолинобетаинни мочевилага бирикиш натижасида монокристалл бирикманинг ҳосил бўлиши аниқланган. Кристалл бирикманинг атом координаталари Кембридж банкининг структуравий маълумотлари банкига жойлаштирилган (CCDC 1032146); (deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

5. Морфолин ва эпихлоргидрин асосида олинган олигомер ва унинг мис комплексини стафилоккоки ва эшерихия коли микробларига нисбатан антимиқроб фаоллигини намоён қилиши аниқланган.

6. Морфолин ва эпихлоргидрин асосида олинган олигомер билан ишлов берилганда қорақўл териларининг физик-механик ва гигиеник хусусиятлари: нисбий чўзилувчанлик 20% га, чўзилишдаги мустаҳкамлиги 10-11% га, гигроскопиклиги 85% ортиши кўзатилган.

7. Морфолин ва эпихлоргидрин асосидадаги олигомер ва N-морфолин-3-хлор-изопропилакрилат асосида олинган полимер маҳсулотларининг олиниш технологик жараёни таклиф қилинган.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.27.06.2017.Т.04.01 ПРИ ТАШКЕНТСКОМ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ ПО
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

УРИНОВ УЛУГБЕК КОМИЛЖОНОВИЧ

**ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ
МОРФОЛИНА**

**02.00.14 - Технология органических веществ и
материалы на их основе**

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

Ташкент -2017

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2017.1.PhD/T31

Диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещён на веб-странице Научного совета по адресу ik-kimyo.nuuz.uz и информационно-образовательном портале Ziyonet по адресу (www.ziyonet.uz).

Научный руководитель:

Максумова Айгура Ситдиқовна
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Магруппов Фарход Асадуллаевич
доктор химических наук, профессор

Набиева Ирода Абдусаматовна
доктор технических наук, профессор

**Ведущая
организация:**

ГУП «Фан ва тараккиёт»

Защита диссертации состоится «__» _____ 2017 г. в _____ часов на заседании Научного совета _____ при Ташкентском химико-технологическом институте. (Адрес: 100011, г. Ташкент, Шайхонтахурский район, ул. Навои, 32. Тел.: (99871) 222-79-21; e-mail: tkti_info@mail.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического института (зарегистрирована в за № ____). Адрес: 100011, г. Ташкент, Шайхонтахурский район, ул. Навои, 32. Тел.: (99871) 222-79-21).

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2017 года.
(реестр протокол рассылки № _____ от _____ 2017 года).

С.М.Туробжонов
Председатель Научного совета
по присуждению учёных степеней,
д.т.н., профессор

А.С.Ибодуллаев
Ученый секретарь научного совета по
присуждению учёных степеней,
д.т.н., профессор

Г.Р.Рахмонбердиев
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. На сегодняшний день в мире производство полифункциональных азотсодержащих соединений по сравнению с последним десятилетием возрос в два раза. В мире по объёму производства полифункциональных азотсодержащих соединений страны СНГ занимают второе место и 65% процента выпускаемой продукции применяются в производствах переработки каракулевой кожи для смягчения и улучшения антибактериальных свойства в различных сферах народного хозяйства, в связи с этим ведутся научно – исследовательские работы по усовершенствованию технологии получения их производных.

В Республике после приобретения независимости уделяется большое внимание развитию научных исследований в области химической промышленности, производства новых видов продукции и их реализации, и при этом достигнуты определенные результаты по удовлетворению местного рынка в импортазамещающих химических реагентов. В этой связи, синтези разработка на основе местного сырья азот, кислород, хлор содержащих антибактериальных олигомеров, которые подавляют рост бактерий является актуальность проблемой. В развитие решении этих проблем в Республике Узбекистан служит основным направлением стратегия движения.

На сегодняшний день во всем мире актуальной является повышение качества олигомерных материалов содержащих в составе атомы азота, кислорода и хлора: применение в качестве современных биологических активных вещества, синтез морфолино содержащих производных морфолина в структуре ненасыщенных углерод-углеродных связей; создание технологии получения на основе морфолина и мочевины новых полифункциональных и гетероциклических соединений считается актуальной задачей.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Постановлениях Президента Республики Узбекистан: ПП-1442 «О приоритетах развития промышленности Республики Узбекистан в 2011-2015 годах» от 15 декабря 2010 года, № ПФ-4707 «О Программе мер по обеспечению структурных преобразований, модернизации и диверсификации производства на 2015-2019 годы» и постановление Кабинета Министров Республики Узбекистан от 22 января 2015 года за № 8 «О дополнительных мерах по сокращению производственных затрат и снижению себестоимости продукции в промышленности», № ПФ-4947 «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 7 февраля 2017 года, а также в других нормативно-правовых документах, относящихся к данной сфере.

Соответствие исследования с приоритетными направлениям развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии республики VII «Химическая технологии и нанотехнология».

Степень изученности проблемы. По разработке гетероциклических соединений, в том числе по исследованию производных морфолина были посвящены работы Р.Эльдерфилда, А.А.Гайле, В.Е.Сомова, Г.Д.Залищевского, З.М.Мулдахметова, М.В.Бурмистра, Э.Г.Месропяна, Г.А.Абдулина, А.М.Газалиева, Е.Е. Ергожина, Е.И. Люстгартена, А.А. Ваишейдта, А.А.Васильева, F.A.Long, М.А.Асқарова, А.Т.Джалилова, А.Ғ.Махсумова, Ф.А.Магруппова, Г.А.Ташбаева, В.П.Волкова, Г.А.Смолякова и других.

Из-за высокой реакционной способности морфолина в качестве сырья разработаны способы получения четвертичных аммониевых солей взаимодействием с различными алкилгалогенами, в том числе в качестве алкилгалогенидов применены хлористый бензил, бромистый бутил, бромистый аллил. Полученные продукты применены для получения ионных оксиановых соединений содержащие ионы Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , H_2SO_4^- . Также, показана возможность получения борорганических соединений на основе морфолина, и их использование в качестве селективного восстановителя в водных и органических средах, а также как гидроборирующий агент в тонком органическом синтезе. Изучен процесс образования комплексных соединений на основе морфолина и кетокاربонной кислоты и исследованы свойства полученные продукты в качестве покрытий для защиты металлических поверхностей.

В этом ряду входят следующие этапы получения новых производных морфолина: изучение процессов хлоргидрирования морфолина с эпихлоргидрином при низкой температуре (0-5); определены условия получения ненасыщенных сложных эфиров при этерификации с акриловой кислотой полученного хлоргидрина. Определение оптимальных условий процессов и механизмов получения олигомерных четвертичных аммониевых соединений на основе реакции присоединения морфолине с эпихлоргидрином при нормальной и более высокой температуре; производство технологии получения и изучение фармакологических, и антибактериальных свойств, полученных олигомерных соединений.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация.

Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Ташкентского химико-технологического института и прикладного проекта А-12-75 «Создание биологически активных препаратов для обработки кож» (2015-2017 гг.).

Цель исследования является разработка методов синтеза новых полифункциональных азотсодержащих соединений – производных морфолина.

Задачи исследования:

изучение получения N-морфолин-3-хлор-2-пропанола реакцией взаимодействия морфолина с эпихлоргидрином при пониженных температурах (0,-5°C) и определение структуры синтезированных продуктов;

определение условий получения N-морфолин-3-хлор-изопропилакрилата реакцией этерификации N-морфолин-3-хлор-2-пропанол с акриловой кислотой;

определение условия радикальной полимеризации N-морфолин-3-хлор-изопропилакрилат;

определение способа получения олигомерного соединения на основе морфолина и эпихлоргидрина при комнатной и выше температурах;

определение структуру, физико-химические и антибактериальнке свойства и токсичность производнкх морфолина;

разработка технологии получения полученных веществ на основе морфолина

Объектом исследования являются морфолин, эпихлоргидрин, мочевины, акриловая и метакриловые кислоты и продукты на основе морфолина и эпихлоргидрина.

Предметом исследования являются синтез гетерофункциональных соединений на основе морфолина, эпихлоргидрина и разработка технологии способа получения.

Методы исследования. В диссертации применены ИК-, ПМР-, хроматомасс спектроскопия, рентгеноструктурный и термогравиметрический анализ, тонкослойная хроматография, фотоколориметрия, вискозиметрия и другие методы анализа.

Научная новизна исследования заключается в следующем: определены условия получения непредельных гетероциклических соединений на основе морфолина и с акриловой и метакриловыми кислотами;

синтезирован N-морфолин-3-хлор-2-пропанола на основе морфолина и эпихлоргидрина и реакцией этерификации на его основе с акриловой кислотой получен новый мономер N-морфолин-3-хлор-изопропилакрилат, его радикальная полимеризация, определены технологические параметры;

Опредены кинетические параметры процесса: порядок по исходным реагентам, эффективная энергия активации полимеризации;

разработана технология получения полуфункциональных соединений содержащие морфолиновый фрагмент.

Практические результаты исследования:

показано, что путем введения морфолиновых фрагментов в состав молекулы органического вещества синтезированы биологически активные вещества с улучшенными антибактериальными и фармакологическими свойствами;

показаны особенности реакции спонтанной полимеризации морфолина с эпихлоргидрином;

показано, что олигомеры на основе морфолина с эпихлоргидрином и его медные комплексы проявляют высокую эффективность против микробов *E.Coli*, *S.Aureus*;

определены кинетические закономерности реакции полимеризации мономера на основе 1-морфолин-3-хлор-2-пропанола с акриловой кислотой и найдены оптимальные условия процесса.

Достоверность результатов исследования. Достоверность результатов исследования подтверждается ИК-, ПМР-спектроскопией, рентгеноструктурным, вискозиметрическими методами анализа и разработкой способов получения низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений на основе морфолина.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования определяется выявлением способа получения, разработанные на основе реакция этерификации, комплексообразования, спонтанной и радикальной полимеризации и совокупности образует концепцию создания способов полифункциональных биологически-активных веществ, дополняющие существующих методов.

Практическая ценность работы заключается разработкой способаполучения олигомерных соединений на основе морфолина и их применение в качестве антибактериального препарата для обработки каракулевых кожевенных изделий.

Внедрение результатов исследования. По результатам научных исследований спонтанной полимеризацией морфолина с эпихлоргидрином:

разработана технология получения олигомера на основе эпихлоргидрина (ТУ 14825224-04, 2016 г.). В результате получена возможность замещения импортных антибактериальных препаратов.

Разработанный олигомера на основе морфолина и эпихлоргидрина внедрен в производство (сведение Министерства здравоохранения от 25 ноября 2016 года). В результате получена возможность замещения импортных антибактериальных препаратов. Олигомер, полученный на основе результатов научных исследований, даёт возможность увеличить физико-механические и гигиенические показатели изделий из каракулевых шкур овчины.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были обсуждены и опробированы в 2 международных конференциях и 1 Российской научно-практической конференции.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 15 научных работ. Из них 10 научных статей, в том числе 7 в республиканских и 3 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей Аттестационной Комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объем диссертации. Структура диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации 120 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, излагается степень изученности проблемы и соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, научная новизна и практическая значимость работы, достоверность проведенных исследований и их применение, сведения по апробации и опубликованности результатов.

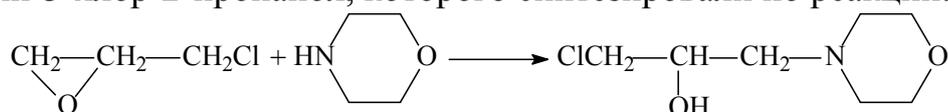
В первой главе диссертации «Синтез, свойства и применение производных морфолина» обобщены, систематизированы и в критическом аспекте рассмотрен анализ литературных источников по синтезу и исследованию физико-химических особенностей получения многофункциональных соединений на основе морфолина.

Во второй главе диссертации «Физико-химические свойства исходных реагентов и синтезированных продуктов на основе морфолина» представлены свойства исходных и синтезированных соединений, а также методики получения исследуемых веществ.

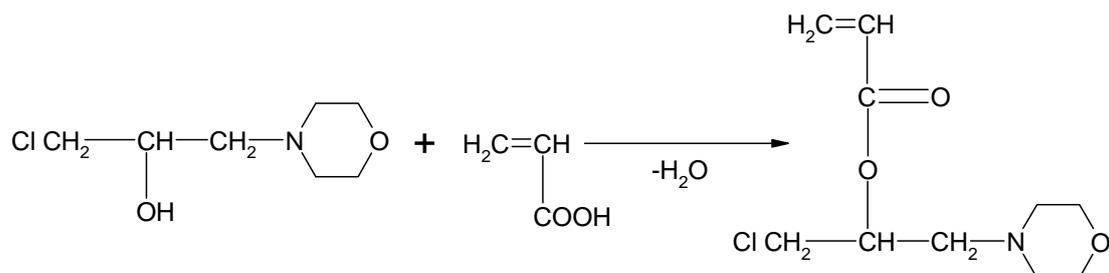
В третьей главе диссертации приводятся результаты теоретических и экспериментальных исследований, в частности синтеза новых производных морфолина.

Производные морфолина обладают широким спектром физиологической активности и используются для производства медицинских, фармацевтических препаратов, пищевых добавок и др. В связи с этим, расширение ассортимента производных морфолина представляет большой теоретический и практический интерес.

С целью получения аминоспиртов, содержащие морфолиновый фрагмент, нами синтезированы ряд морфолин содержащих аминоспиртов. Для синтеза морфолин содержащего соединения исходным реагентом выбран N-морфолин-3-хлор-2-пропанол, которого синтезировали по реакции:



С целью синтеза потенциально биологически активных мономеров проведена этерификация N-морфолин-3-хлор-2-пропанола с акриловой кислотой и реакцию можно представить следующей схемой:



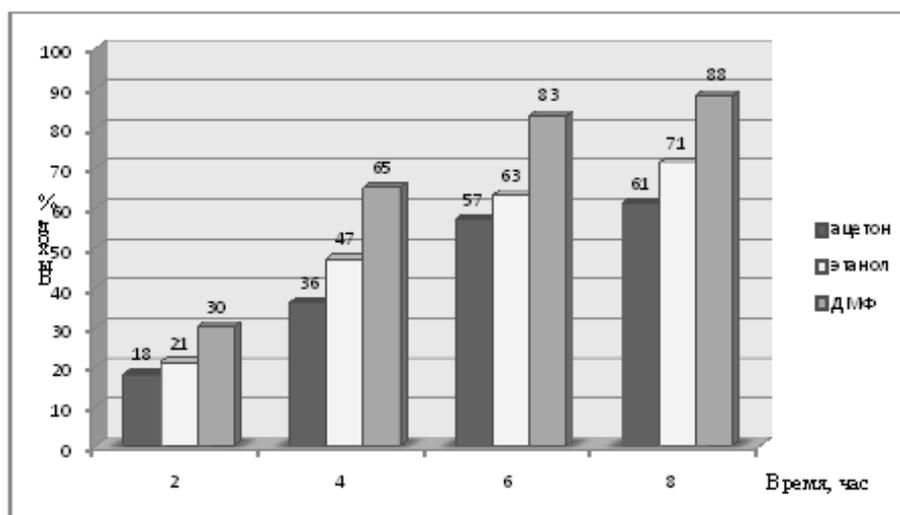
Полученный мономер представляет собой прозрачную жидкость с приятным запахом, растворяется в воде, ацетоне, диметилформамиде,

диметилсульфоксиде, плохо растворяется в ароматических углеводородах. Строение N-морфолин-3-хлор-изопропилакрилата подтверждено данными ИК- и Масс- спектроскопии. В ИК-спектрах синтезированного мономера обнаружены полосы валентных колебаний C-N групп в области 1220 и 1020 см⁻¹, первая из них более сильная, деформационные колебания C-N в области 1400 см⁻¹. На низкочастотной стороне полосы и (CH) в области 2800-2700 см⁻¹ обнаружены характерные полосы поглощения морфолинового цикла, а колебания -CH₂-групп имеют полосы асимметричных и симметричных валентных колебаний в области 2950-2920 см⁻¹, соответственно. В области 1300-1100 см⁻¹, имеются полосы, отвечающие крутильным и веерным колебаниям метиленовых групп и деформационным колебаниям метиновых групп. Маятниковые колебания метиленовой группы находятся в области 785-715 см⁻¹, поглощения около 705 см⁻¹ обусловлено деформационными колебаниями. Асимметричные валентные колебания C-O-C групп находятся при 1150-1070 см⁻¹, полосы валентных колебаний связи -C=C- находятся в области 1680-1620 см⁻¹. Также структуру синтезированного соединения подтверждает масс-спектры.

Исследование кинетических параметров реакции полимеризации синтезированного мономера проводили гравиметрическим методом. Предварительными экспериментами установлено, что указанный мономер в отсутствие радикальных инициаторов не полимеризуется. Его полимеризация осуществляется легко при добавлении радикальных инициаторов, как в массе и в среде растворителей. В массе происходит резкое самоускорение полимеризации на более ранних стадиях — геле-эффект (эффект Тромсдорфа). В связи с этим, дальнейшие исследования реакции полимеризации МХИПА проводились в среде органических растворителей. Для установления основных закономерностей обнаруженной реакции полимеризации изучено влияние различных факторов: природы растворителя, инициатора, концентрации мономера и инициатора.

Радикальную полимеризацию N-морфолин-3-хлоризопропилакрилата изучали в присутствии инициатора динитрилазобис-изомасляной кислоты (ДАК) при 50-70 °С в растворе органических растворителей. Исследования влияния природы растворителя на кинетику процесса полимеризации проводили в среде ацетона, этанола и диметилфоамида (рис.1).

Результаты экспериментов показали, что скорость полимеризации увеличивается пропорционально с увеличением диэлектрической проницаемости растворителей и гомогенность сохраняется. Наибольшая скорость наблюдается в среде диметилформамида. Такое явление, по-видимому, происходит из-за увеличения константы скорости роста цепей в полярных растворителях.



ацетон, этанол, диметилформамид (ДМФА). $t=60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{M}]=1\text{ моль/л}$; $[\text{ДАК}]=5\cdot 10^{-3}\text{ моль/л}$.

Рис.1. Зависимость глубины полимеризации МХИПА, инициированной ДАК в среде различных растворителей

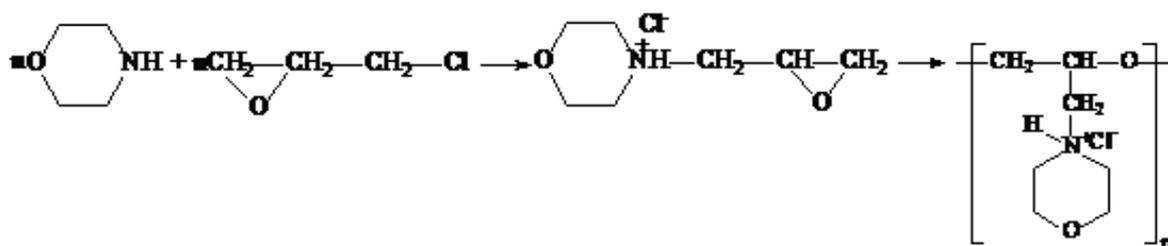
Влияние мономера и инициатора на процесс полимеризации исследовали в широком диапазоне их концентраций до малых степеней превращения. Установлено, что полимеризация МХИПА протекает без индукционного периода, скорость реакции возрастает с увеличением в реакционной среде концентрации мономера и инициатора.

Логарифмическая зависимость скорости полимеризации от концентрации МХИПА и инициатора носит линейный характер. Порядок по мономеру равен 1,05, а по инициатору 0,5. Это говорит о том, что обрыв растущих цепей происходит по бимолекулярному механизму.

По температурной зависимости констант начальной скорости реакции полимеризации определена энергия активации изучаемого процесса, которая составляет 86,8 кДж/моль.

Изучена спонтанная полимеризация морфолина (МФ) с эпихлоргидрином (ЭХГ). Обнаружено, что при смешении МФ с ЭХГ как в массе, так и в среде различных органических растворителей в интервале температур от 10 до 50 $^{\circ}\text{C}$ протекает химическая реакция, которая сопровождается образованием водорастворимого высокомолекулярного продукта. Синтезированный продукт хорошо растворяется в воде и органических растворителях.

Экспериментально установлено, что радикальные ингибиторы-2,2,6,6-тетраметилпиперидил-1-оксил, гидрохинон не оказывают существенного ингибирующего действия, т.е. исключается радикальный характер процесса. Итак, спонтанная полимеризация МФ с ЭХГ состоит из реакции кватернизации и полимеризации. Исследование реакции кватернизации отдельно не удалось, так как образующиеся соли мгновенно вовлекаются в полимеризацию. Общий ход протекания реакции можно представить следующей схемой:



Состав и строение синтезированных продуктов установлено ИК-спектроскопическим методом и анализом элементного состава. В ИК-спектрах олигомера на основе морфолина с ЭХГ наблюдается полоса поглощения характерная для аминогруппы при $3350-3250\text{ см}^{-1}$, деформационные колебания NH наблюдается при 1642 см^{-1} . Появляется интенсивная полоса валентных колебаний простой эфирной группы при 1511 см^{-1} , отсутствующая в спектре ЭХГ, что свидетельствует о раскрытие эпoxidного цикла.

Исследовано влияние на процесс полимеризации различных факторов: природы растворителей, температуры и концентрации исходных реагентов. Для изучения влияния природы растворителя на начальные скорости полимеризации был выбран следующий ряд растворителей: бензол, этиловый спирт, вода. Полученные результаты показали, что скорость реакции возрастает с увеличением полярности среды. Для дальнейшего систематического изучения кинетических особенностей реакции использован этиловый спирт, т.к. реакция при этом протекает в гомогенных условиях.

Были проведены кинетические измерения спонтанной полимеризации в указанном растворителе при различных температурах ($20-50\text{ }^{\circ}\text{C}$). Экспериментальные данные показывают, что с повышением температуры увеличивается скорость исследуемой реакции. Из температурной зависимости скорости реакции определено значение эффективной энергии активации процесса, которая равна $56,2\text{ кДж/мол}$, что близко к значению энергии активации реакции кватернизации в реакциях Меншуткина.

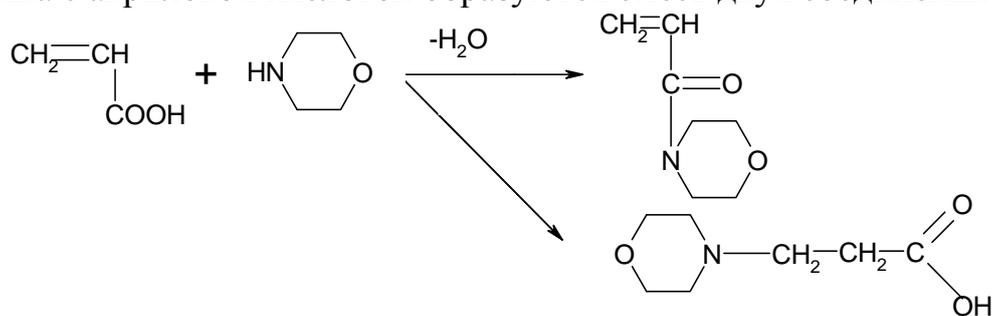
Совокупность экспериментальных и ИК-спектральных исследований показывают, что лимитирующей стадией изученного полимеризационного процесса является реакция Меншуткина, т.е. реакция образования четвертичной соли МФ с ХЭП, которая вовлекается в полимеризацию. Изучение влияния концентрации исходных компонентов на процесс полимеризации показывает, что с увеличением концентрации МФ и ХЭП увеличивается скорость реакции. Порядок реакции по концентрации МФ составляет $1,1$, а по концентрации ЭХГ равен $0,9$.

Исследовано комплексообразование между олигомером на основе морфолина и эпихлоргидрина с медью (II). Комплексообразующие свойства олигомера на основе морфолина с эпихлоргидрином были исследованы спектрофотометрическим методом с использованием водных растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ на катионы Cu^{+2} . Комплексообразующие свойства Cu^{+2} в водных растворах исследовали определением зависимости оптической плотности раствора (A) от длины волны (λ) в зависимости оптической плотности от

концентрации водного раствора олигомера. Сначала приготовили серии растворов в интервале концентрации соли металла и олигомера (10^{-3} - 10^{-5} моль/л). Далее определены максимальные значения длин волн (λ_{\max}) от оптической плотности (А) водных растворов исходных реагентов и комплекса. Полученные результаты показывают, что максимальное значение λ_{\max} находится в интервале 210 нм для олигомера и 790 нм для ионов меди. В электронных спектрах смесей олигомера с $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ наблюдается появление новой полосы в интервале 540-690 нм, что указывает на образование комплексного соединения.

Сравнения ИК-спектров взаимодействия олигомера с ионами Cu^{2+} и олигомера показывает, что в основном строение олигомерного продукта не претерпевает существенных изменений, однако наблюдается некоторое смещение полос поглощения. В ИК-спектре олигомера на основе морфолина с ЭХГ наблюдаются валентные колебания связи NH в области 3393 см^{-1} , слабые полосы в области 2871 - 2960 см^{-1} относятся к аммониевому катиону, веерные колебания NH связи в области 866 см^{-1} ; колебания связей CO при 1114 см^{-1} , а C-N при 1069 см^{-1} . В ИК-спектрах синтезированного комплекса олигомера с Cu^{2+} проявляется интенсивная полоса 1114 см^{-1} , которая принадлежит CO морфолина смещена в области полосы 1129 см^{-1} и имеет достаточно высокую интенсивность и сложный контур, что показывает о взаимодействии ионов Cu^{2+} с молекулами олигомера. На основе результатов ИК-спектроскопии предложена предполагаемая структура синтезированного комплексного соединения.

Далее нами синтезированы новые реакционноспособные мономеры путем этерификации морфолина акриловым и метакриловыми кислотами. Так, установлено, что при атмосферном давлении при взаимодействии морфолина с акриловой кислотой образуются смесь двух соединений:

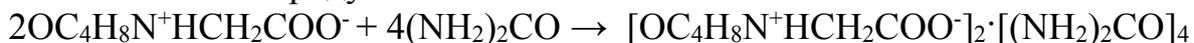


Выход указанных непредельных продуктов составляет 80-85% соответственно. Это бесцветные кристаллические вещества, растворяются в воде, ацетоне, этаноле, диметилформамиде; не растворяются в бензоле. Состав и структура синтезированных соединений подтверждена данными элементного и ИК-спектрального анализа. Были сняты ИК-спектры исходных реагентов реакции и их продукты взаимодействия.

Синтез на основе морфолинобетаина с мочевиной. Комплексы бетаинов с карбамидом являются малоизученными объектами, и

структурные данные комплексных соединений на основе морфолинобетаинов с мочевиной в Кембриджском банке практически не имеются.

Реакция присоединения морфолинобетаина к мочеvine при комнатной температуре в среде этанола протекает легко и с образованием белого кристаллического продукта:



Монокристалл получен при медленной кристаллизации из этанольного раствора. Анализ литературных данных показал, что комплекс такого типа с карбамидом получен нами впервые. Координаты атомов и другие параметры кристаллического соединения депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1032146); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

Структура синтезированных кристаллов определена ИК-спектральным анализом. В ИК-спектре присутствуют полосы поглощения карбоксильной и карбоксилатной групп в областях 1672 и 1620 cm^{-1} соответственно, и широкие полосы поглощения в области 3406-2700 cm^{-1} , характерных O-H...O водородных связей. Вещество хорошо растворяется в воде, диметилсульфоксиде, ацетоне, плохо растворяется в спиртах.

Строение комплексного соединения определено методом рентгеноструктурного анализа. Общий вид молекулы молекулярного комплексного соединения представлен на рис. 4.

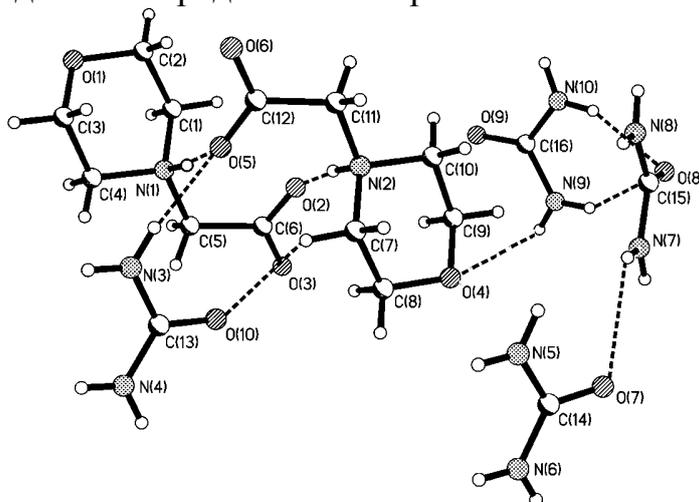


Рис. 4. Структура комплексного соединения морфолинобетаина с мочевиной

Как видно из рисунка, морфолиновый фрагмент, входящий в состав молекулы морфолинобетаина расположен в плоскости вертикально, а карбоксилатные группы перпендикулярно. Обе морфолиновые кольца принимают конформацию кресла с CH_2COO^- группой в экваториальном положении. Две молекулы морфолинобетаинов связаны с четырьмя молекулами мочевины достаточно прочными водородными связями. Это приводит к образованию слоя мочевины-морфолиноацетат. Интересно, что в образовании водородной связи участвуют лишь по одному кислородному атому каждого из двух морфолинобетаиновых лигандов, а у мочевины и атом водорода $-\text{NH}_2$ группы и атом кислорода карбонильной группы.

Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры комплекса, координаты атомов и эквивалентные параметры атомных смещений, основные значения длины связей и величины валентных углов показывают, что в кристаллической ячейке соединения присутствуют шесть молекулы, которые объединены за счет межмолекулярных водородных связей между одним атомом кислорода карбоксилатной группы, атома водорода amino- и метиловых групп морфолинобетаина с атомами кислорода карбонильной групп и водородом аминогруппы мочевины.

Термическое разложение комплекса изучено при нагревании на воздухе и термоаналитическим методом. Термоаналитические исследования синтезированного кристаллического соединения показывают, что при температуре 169,4 °С начинается процесс плавления - наблюдается эндотермический пик ($T_{\max}=175^{\circ}\text{C}$), поглощаемая энергия составляет -171,9 J/g. Обе анализа однотипны и имеют сходный характер.

О биологической активности синтезированных соединений

В современных классификациях противогрибковых препаратов включены и соединения, имеющие в структуре морфолиновый фрагмент. В связи с этим, с целью определения биологической активности синтезированных морфолин содержащих веществ, были проведены испытания их антибактериальной активности в лаборатории иммунологии и вирусологии Ташкентского Государственного Стаматологического института.

Из синтезированных соединений для испытания брали водорастворимый препарат – олигомер на основе морфолина с эпихлоргидрином и его медный комплекс. Изучение чувствительности этих групп микроорганизмов к препарату олигомера на основе морфолина с эпихлоргидрином показало, что этот препарат при низкой концентрации (0,1%), оказал существенное антибактериальное влияние на микробы стафилококки и эшерихии. Показано превосходство по антимикробным свойствам с известным антисептиком фурацилином, широко используемый в медицинской практике.

Определение токсичности олигомерного препарата. Проведено в опытах на лабораторных животных изучение острой токсичности, местно-раздражающего, алергизирующего действия и кумулятивных свойств, синтезированного олигомера на основе морфолина с эпихлоргидрином («Морэпи»). Испытания проводились в научно-экспериментальной лаборатории при кафедре фармакологии и клинической фармации Ташкентского Фармацевтического института. Оценку раздражающего действия на кожу проводили по эритеме и образованию ступа, а также по образованию отёка. При введении препаратов в малых дозах (12,5 и 25,0 мг/кг) не наблюдалось гибель животных. Поэтому не было возможности для определения величин отношения смертельных доз ЛД₅₀. Проведенными исследованиями токсичности установлено, что олигомер на основе морфолина с эпихлоргидрином («Морэпи») по классификации химических веществ оказались нетоксичным препаратом.

Применение олигомеров на основе морфолина с эпихлоргидрином для получения кожевенных материалов. Изучены показатели качества образцов кожевенного материала из овчины, обработанного раствором Морэпи. Показатели качества образцов кожевенного материала из шкур овчины, обработанного раствором Морэпи представлены в табл.

Таблица

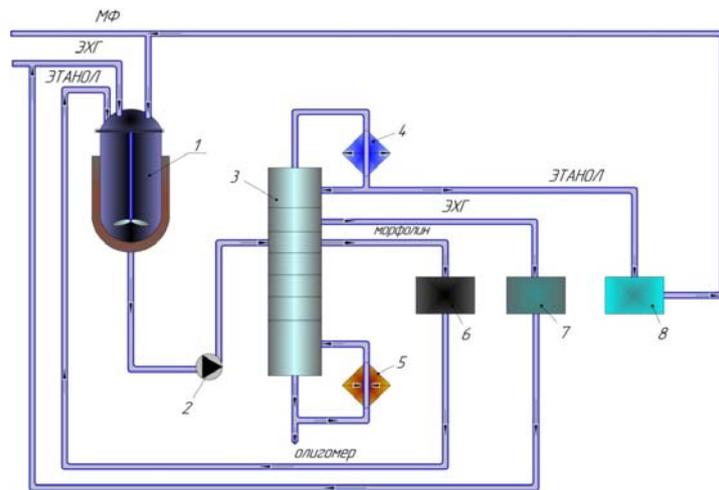
Показатели качества образцов кожевенного материала из овчины, обработанного раствором Морэпи

| Наименование показателя | Значение показателя необработанного образца | Заводской прототип | Обработанный раствором Морэпи |
|---|---|--------------------|-------------------------------|
| Прочность при разрыве, не менее 10МПа | 18 | 20 | 25 |
| Относительное удлинение, % , в пределах (30-50) | 30 | 34 | 42 |
| Гигроскопичность, % | 8,5 | 10,2 | 15,4 |
| Влагоотдача, % | 7,5 | 7,5 | 7,9 |
| Паропроницаемость, г/см ³ | 450 | 490 | 562 |

Полученные результаты показывают, что максимальное относительное удлинение кож из шкур овчины достигается при концентрации Морэпи в растворе 1,5 г/дм³. Относительное удлинение кож из шкур овчины, модифицированных Морэпи, повышается на 20% и составляет 42.

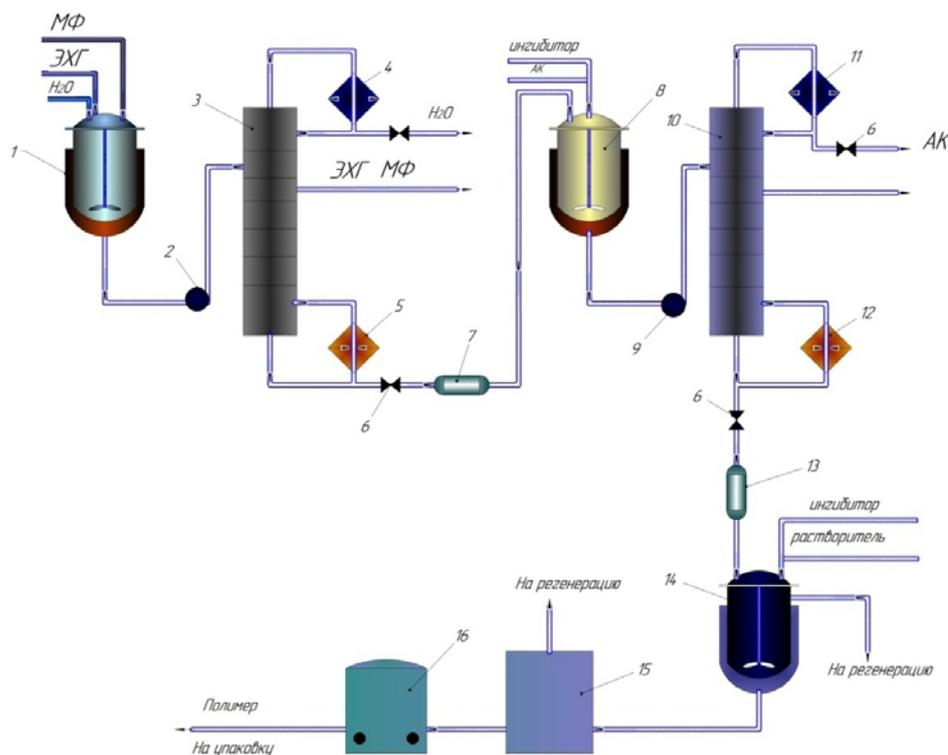
В результате выше описанных исследований предложена технология для производства олигомера на основе морфолина с ЭХГ. Из технологической схемы (рис.3) видно, что технология получения олигомера упрощена, реакция полимеризации происходит в реакторе с мешалкой.

Также, предложена новая технология получения поли-N-морфолин-3-хлоризопропилакрилата (рис.4). Она несколько упрощена по сравнению с реальной, однако даёт наглядное представление о технологическом процессе. Синтез полимерного продукта состоит из следующих стадий: 1) подготовка и загрузка исходных реагентов (морфолина, ЭХГ и воды) в реактор 1; 2) синтез N-морфолин-3-хлор-2-пропанола; 3) этерификация N-морфолин-3-хлор-2-пропанола с акриловой кислоты; 4) ректификация реакционной массы; 5) реакция полимеризации N-морфолины-3-хлор-2-пропанола; 6) очистка и сушка полимера.



1-реактор с мешалкой; 2-насос; 3-отгонная колонна; 4-конденсатор; 5-кипятильник; 6,7,8-приёмники.

Рис.3. Принципиальная технологическая схема получения олигомера на основе морфолина с эпихлоргидрином (ЭХГ)



1,8-реакторы; 2,9-насосы; 3,10-ректификационные колонны; 4,11-холодильник-конденсаторы; 5,12-кипятильники; 6-вентиль; 7,13-дозировочные насосы; 14-полимеризатор; 15-промыватель; 16-сушильная камера.

Рис.4. Принципиальная технологическая схема получения полимера на основе N-морфолин-3-хлор-изопропилакрилата

Новизной разработанной технологии заключается в том, что по ней можно совместить получение и мономерного и полимерного соединения.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние температуры, продолжительности реакции, концентрации исходных реагентов на процесс получения сложного эфира в результате этерификации N-морфолин-3-хлор-2-пропанола с акриловой и метакриловой кислотами,

2. Исследовано влияние различных факторов на процесс взаимодействия N-морфолин-3-хлор-2-пропанола с акриловой кислоты: природы растворителя, концентрации мономера, инициатора и температуры, установлено, что порядок реакции по мономеру и инициатору составляют, соответственно 1,05 и 0,5, а также суммарная энергия активации процесса.

3. Установлено, что при смешении морфолина с эпихлоргидрином как в массе, так и в среде различных органических растворителей, в интервале температур от 10 до 50 °С протекает химическая реакция, которая сопровождается образованием водорастворимого высокомолекулярного продукта, в котором энергия активации равна 56,2 кДж/мол.

4. Установлено образование поликомплексона олигомеров на основе морфолина и эпихлоргидрина с катионом меди. Атомные координаты соединения введени кристаллического банка (CCDC 1032146); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

5. Олигомер полученный на основе морфолина и эпихлоргидрина и его медный комплекс показал антимикробную активность против микробов стафилоккоки и эшерихии коли.

6. При обработке олигомером полученного из морфолина и эпихлоргидрина кожевенных полуфабрикатов увеличиваются физико-механические и гигиенические показатели кожевенных полуфабрикатов из шкур овчины: предел прочности при растяжении увеличивается на 9-11%, относительное удлинение повышается на 20%, гигроскопичность – на 81-85%.

7. Предложен технологический процесс получения олигомерного продукта морфолина с эпихлоргидрином и полимера на основе N-морфолин-3-хлор-изопропилакрилата.

**SCIENTIFIC COUNCIL AWARDING SCIENTIFIC
DEGREES DSc.27.06.2017.T.04.01.
TASHKENT INSTITUTE OF CHEMICAL-TECHNOLOGY**

TASHKENT INSTITUTE OF CHEMICAL-TECHNOLOGY

URINOV ULUGBEK KOMILJONOVICH

**TECHNOLOGY OF OBTAINING PROCESSES OF MORPHOLINE
DERIVATIVES**

02.00.14 – Technology of organic substances and materials on their basis

**ON THE SCIENTIFIC DEGREE OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY
(PhD) ON TECHNICAL SCIENCES**

Tashkent - 2017

Theme of the dissertation for the doctor of philosophy (PhD) on the technical sciences has been registered in the Higher certifying commission at the Cabinet of Ministers of the Republic Uzbekistan for B2017.1.PhD/T31

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

The abstract dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online kimyo.nuu.uz and on the website of the «Ziyonet» Information-educational portal www.ziyonet.uz.

The scientific consultant:

Maksumova Aytura Citdikovna
Doctor of chemistry sciences, professor

The official opponents:

Magrupov Farkhod Asadullaevich
Doctor of chemistry sciences, professor

Nabieva Iroda Abdusamatovna
Doctor of technical sciences, professor

The leading organization:

“Fan va taraqqiyot” SUC

The defense of the dissertation will take place « ___ » _____ 2017 at ___ hours at the session of Scientific council DSc.27.06.2017.T.04.01 under Tashkent chemical-technological institute on the address: 100011, Tashkent, Shayhontohur region, A.Navoi Street 32. Ph.: (99871 244-79-20, Fax: (99871 244-79-17, an e-mail: tkti_info@edu.uz. official building, Floor 2, meeting hall).

The dissertation on competition of a scientific degree of candidate of technical sciences has been registered in the information-resource centre of Tashkent chemical-technological institute for № ___ which it is possible to familiarise with in the information-resource centre (100011, Tashkent, Shayhontohur region, A.Navoi Street 32. Ph.: (99871) 244-79-20).

The dissertation author's abstract has been sent « ___ » _____ 2017.
(The mailing report № ___ from « ___ » _____ 2017).

S.M.Turobjonov
Chairman of the Scientific Council
for awarding scientific degree,
Doctor of Technical Sciences, Professor

A.S.Ibodullaev
Scientific Secretary of the Scientific Council
for awarding scientific degree,
Doctor of Technical Sciences, Professor

G'.G.Rakhmonberdiev
Chairman of the Scientific Seminar under Scientific
Council for awarding the scientific degree,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

INTRODUCTION (the dissertation abstract of (PhD) Doctor of Philosophy)

The aim of the research work

is development of methods of synthesis of new polyfunctional nitrogen-containing compounds – derivatives of morpholine, finding areas.

The object of the research work morpholine, epichlorohydrin, urea, acrylic and methacrylic acid.

Scientific novelty of the research work

consists in the following:

it has been developed the technological process of obtaining new mono- and deexchanged derivatives of morpholine;

there have been suggested the method of obtaining unsaturated heterocyclic compounds on the bases of morpholine with akryl and methaakryl acids.

chlorohydrin has been synthsed on the bases of morpholine and epichlorohydrin and it has been created obtaining technology of унинг асосида petroltriazol, akryl methaakryl acids with morpholine new derivatives;

it has been investigated the spostaneous polymerization of epichlorohydrin with morpholine. Kinetic parameters of the process:the order of reaction on the initial reagents,activation energy of polymerization reaction.

spostaneous interaction of morpholine with epichlorohydrin has been investigated through quantum-chemical method and its molecular and energy diagrams have been recommended.

it has been created the technology of obtaining polyfunctional nitrogen containing compounds in the wide scale possessing morpholine ring with diffirent fragments by structure.

Implementation of the research results. According to the research results of the spontaneous polymerization of morpholine with epichlorohydrin:

developed by standard organizations ("based on Oligomer of epichlorohydrin ", Moree". Specifications (notice of the Ministry of health 14825224-04:2016 25 November 2016).

Processing leather goods with a solution of the oligomer on the basis of morpholine with epichlorohydrin allow you to get the leather semi-products with improved physical and mechanical, including hygiene and antibacterial properties.

The structure and volume of the thesis. The dissertation structure consists of the introduction, five chapters, the conclusion, the list of the used literature and appendixes. The dissertation volume consists of 120 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of publications

I бўлим (I часть)

1. Ўринов. У.К., Максумова О.С. Синтез и свойства новых производных морфолина //Композиционные материалы. –Ташкент, 2013. –№ 4. –С. 16-18.(02.00.00; № 4).
2. Ўринов. У.К., Абдухошимов Х.А., Максумова О.С. Исследование кристаллической структуры морфолинобетаина с мочевиной // Химия и химическая технология. –Ташкент, 2014. –№ 4. –С. 33-36. (02.00.00; № 3).
3. Ўринов. У.К., Максумова О.С., Исмаилова Л.А. Синтез гетерофункциональных соединений на основе морфолина //Журн. Кимёвий технология. Назорат ва бошқарув. –Ташкент, 2014. –№ 6. –С. 6-9. (02.00.00; № 10).
4. Ўринов. У.К., Максумова О.С., Джалилов А.Т., Аскарлов М.А. Изучение спонтанной полимеризации морфолина с эпихлоргидрином //Доклады академии наук РУз. –Ташкент, 2015. –№ 1. –С.57-58. (02.00.00; № 8).
5. Urinov U.K., Maksumova O.S. Studying of the complex compounds, formed by molecules of morpholine betaine and urea //Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. –Vienna, 2015. –№ 3–4. –P.70-75.(02.00.00; № 2).
6. Уринов У.К., Максумова О.С. Исследование взаимодействия олигомера морфолина и эпихлоргидрина с нитратом меди //Химия и химическая технология. –Ташкент, 2016. –№ 1. –С. 18-21. (02.00.00; № 3).
7. Ўринов. У.К., Максумова О.С. Антибактериальные свойства олигомеров на основе морфолина //Фармацевтический журнал. –Ташкент, 2015. –№ 4. –С. 99-102. (02.00.00; № 2).
8. Уринов У.К., Максумова О.С. Исследование токсичности препарата на основе морфолина //Фармацевтический журнал. –Ташкент, 2016. –№ 2. –С. 82-86. (02.00.00; № 2).
9. Urinov U.K., Maksumova O.S. Syntreses jn the basis of morpholine wite epichlorohydrin // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – Vienna, 2017. –№ 5–6. –P.39-42. (02.00.00; № 2).

II бўлим (II часть)

10. Urinov U.K., Maksumova O.S. Polymerisation of N-morpholine-3-clorine-izopropylacrylate. European Applied Sciences, 2016. –№ 3. –P. 38-40.
11. O.Maksumova, U.Urinov. Synthesis of Derivatives of morpholinium with acrylic and metakrilovy asids //International conference on thermophysical and mechanical properties of advanced materials, 2014. Izmir, Turkey. –P.88.
12. Ўринов У.К., Максумова О.С. Изучение комплексообразования меди с олигомерами на основе морфолина и эпихлоргидрина //XII Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эфетов в растворах к новым материалам». –Иваново, Россия, 2015. –С. 283.

13. Уринов У.К., Максумова О.С. Synthesis and Radical polymerization of morpholine derivatives //10th International scientific conference. European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciencesl. –Vienne, Austria, 2016. –P.166-168.
14. Каримов С.А., Уринов У.К., Эргашева Д.А., Максумова О.С. Реакция морфолина с бензимидазолом и салициловой кислотой/ Сб. Трудов Международная научно-технические конференция «Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефти-газовой и пищевой промышленности», Том 1, ТКТИ, 2016, 61 бет
15. Беглиев Д.М., Уринов У.К., Максумова О.С., Тиомочевина асосидаги синтезлар // «Умидли кимёгарлар-2016», ТКТИ, 2016, 88-89 бетлар

Автореферат «Кимё ва Кимёвий технологияси» журнали таҳририятида
таҳрир қилинди.

Бичими 60x84^{1/16}. Ризограф босма усули. Times гарнитураси.
Шартли босма табағи: 2,5. Адади 100. Буюртма № 24.

«ЎзР Фанлар Академияси Асосий кутубхонаси» босмахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: 100170, Тошкент ш., Зиёлилар кўчаси, 13-уй.

