

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

TOSHKENT KIMYO-TEKNOLOGIYA 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

Chirehliq - 2023

UO'Y 847, 3.78.261.318.532.633.664.783.

Kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi avtoreferati
monografiya

**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 kislotalarining 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-TEKNOLOGIYA INSTITUTI

SHOMURODOV ANVAR IRKINOVICH

**KARBON KISLOTALARINING 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

Falanda doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B1011.3.PAD/A534 raqam bilan ro'yxatga olingan.

Dissertatsiya Toshkent kimyo texnologiya institutida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilida (o'zbek, rus va ingliz (rezюме)) ilmiy kongress veb-sahifasi (www.cpi.uz/limiy-kongress) va eZjurnal Avxarot ta'lim portalida (www.zjurnal.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbari

Maxsumov Abdusamid Gafurovich
kimyo fanlari doktori, professor

Rasmiy opponenlar:

Abdushukurov Anvar Kabirovich
kimyo fanlari doktori, professor

Vapoyev Xusniddin Mirzoyevich
texnika fanlari doktori, dotsent

Yetakchi tashkilot:

Toshkent davlat texnika universiteti

Dissertatsiya himoyasi Chirechiq davlat pedagogika universiteti huzuridagi DS.03/30.09.2020 K.82.02 raqamli ilmiy kengashning 2023 yil 24 V.II sonidagi majlisida bo'lib o'tadi (manzil: 111720, Toshkent viloyati, Chirechiq shahri, Amir Temur ko'chasi, 104-uy. Tel.: (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpt_k.kengash@umail.uz).

Dissertatsiya bilan Chirechiq davlat pedagogika universitetining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (24 raqamli bilan ro'yxatga olingan) (manzil: 111720, Toshkent viloyati, Chirechiq shahri, Amir Temur ko'chasi, 104-uy. Tel.: (0370) 716-68-05, faks: (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpt_k.kengash@umail.uz).

Dissertatsiya avtoreferati 2023 yil 24 V.II kuni tarqatildi.
(2023 yil 24 V.II) daqiqa 14 raqamli (resurs byuromangasi).



G.O.Otamusamedova
ilmiy doqimlar beruvchi ilmiy kengash
ilmiy doqim, k.f.d. (PhD)

A.K.Abdushukurov
ilmiy doqimlar beruvchi ilmiy kengash
qo'shibidagi 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 sohalarida qo'llanilayotgan turli vositalarning, jumladan, metallar korroziyasi ingibitorlari, gerbitsid, insektitsidlar va farmatsevtik preparatlarni ishlab chiqarish yildan yilga ortib bormoqda. Bunday birkimlar 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 birkimlarga 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 kislotalar propargil efilrlarini 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 sohalar, 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 jihatidan yangi bosqichga ko'tarish, mahalliy xomashyo manbalarini chuqur qayta ishlab, tayyor mahsulotlar ishlab chiqarish, yangi turdagi mahsulotlar va texnologiyalarni o'zlashtirish" ga yo'naltirilgan muhim vazifalar belgilab berilgan. Bu borada karbon kislotalar propargil efilrlarini ikkilamchi aminlar bilan Mannix reaksiyasi asosida aminometillash mahsulotlari sintezini amalga oshirish va kimyoviy xossalari o'rganish, olingan moddalarning tuzilishini aniqlash hamda orasidan biologik faol birkimlarni 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 tarmoqi 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

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

hoshqa me'yoriy huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishga va boshqa 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.

Muammoni o'rganilganlik darajasi. Propargil spirtning turli xil efirlari, ularning hosilalari asosida xalq xo'jaligida, sanoatda biologik faol moddalar olishda samarali va qo'lbichma mahsulotlar sifatida foydalanish bo'yicha keng ko'lami 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, Sydnie, 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'yloqlar, ingibitorlar va gerbitsidlar yaratilgan. Adabiyotlarda keltirilgan ma'lumotlarning tahlili karbon kislota propargil efirlari sintezi, ular asosida boruvchi bir qator reaksiyalar va olingan mahsulotlarning biologik faolligi 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 muassasining ilmiy-tadqiqot rejalarini 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'yloq 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 aniqlashi;

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

olingan N-amino(butin-2-il) hosilalarini uch bog' qismiga bromlash va get-erohalqalash 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 tadqiqot 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 obyektini 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, nukleoofil birikish, kondensatsiya, geterohalqalash, olingan mahsulotlarning fizik-kimyoviy va biologik faolligini aniqlashdan iborat.

Tadqiqotning usullari. Tadqiqotni bajarish jarayonida organik moddalarning sintez usullari, spektroskopiya (I¹³C, Y¹HMR), 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-gidroksetil)amino)but-2-in-1-ilgeksanoat va 4-morfolinobut-2-in-1-il valeratlarida 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 vodород hisobga 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) hosilalarining 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-gidroksetil)amino)but-2-in-1-ilgeksanoat va 4-morfolinobut-2-in-1-il valerlar metall konstruksiyalarda biokorroziya jarayoniga qarshi ingibitorlar sifatida inkombiyatlarini baholangan.

Tadqiqot natijalarining ishonchligi zamonaviy I¹³C va ¹H va ¹³C YaMR-spektroskopiya, mass-spektrometriya usullari asosida olingan birikmalar tarkibi va tuzilishi aniqlanganligi, xromatografik (YuQX, kolonkati), 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 kislotlarga propargil eflirlarini dictanolamin, morfolin piperidinlar bilan paratorm ishlovda 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 qilinishi bilan izohlanadi.

Tadqiqotning joriy qilinganligi: N-amino(butin-2-il) hosilalarining 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 korroziyon sinovlardan o'tkazilgan va moddalar orasidan 4-(bis(2-gidroksetil)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 valerlar, 4-morfolinobut-2-in-1-il butirat va 4-morfolinobut-2-in-1-il propionatlarini "Uz-Kor Gas Chemical" QK MChJ markaziy laboratoriyasida metall konstruksiyaga va qurilmalarda biokorroziya jarayoniga qarshi ingibitor sifatida ishlab chiqarishga joriy qilingan ("Uz-Kor Gas Chemical" QK MChJning 2022 yil 23 noyabrda 01-4/12-451-son ma'lumotnomasi). Natijada ushbu moddalar neft-gaz sanoati metall konstruksiyalari va qurilmalari ekspluatatsion muddatlarini oshirishga xizmat qilgan.

Tadqiqot natijalarining aprotatsiyasi. 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 jurnallarda 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, obyekt 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 miqyosidagi 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 kislotlarga propargil eflirlari asosida boruvchi aminometillash reaksiyalari deyarli o'rganilmagan.

Dissertatsiyaning "**Karbon kislotlarning 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 kislotlarning N-amino(butin-2-il) hosilalarining sintezi batafsil yoritilgan. Reaksiyaning boshiga, mahsulotning hosil bo'lish unumiga ta'sir etuvchi omillar, sintez qilingan N-amino(butin-2-il) hosilalarining aromatik azidlar bilan katalitik 1,3-dipoloy 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 kislotlar bilan propargil spiriting o'zaro eterifikatsiya reaksiyasi asosida tegishli kislotlarning propargil eflirlari sintez qilingan. Reaksiyada uglerodlar soni 3 dan 10 gacha bo'lgan to'yingan bir asosli n-karbon kislotlar: propion, moy, valerian, kapron, enant, kapril, pelargon va kaprin kislotlardan foydalanilgan.

1-jadval
To'yingan monokarbon kislotalar propargil efrilarining fizik konstantalari

№	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 valerant	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

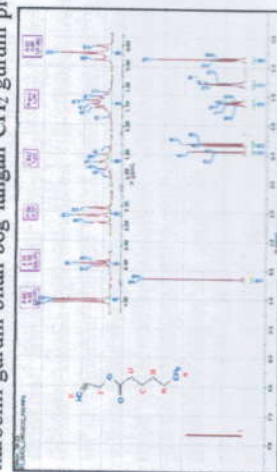
Olingan mahsulotlar vakuumli nasosda 8 mm simob uctumi bosimda haydab tozalandi va yuqori unumlar bilan tegishli propargil efrilar sintez qilib olindi (1-8). Reaksiya tenglamasi quyidagicha:



R = H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, C₆H₁₃, C₇H₁₅

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

Sintez qilingan efrilarning tuzilishi ¹H YaMR spektri yordamida o'rganildi. (1-rasm). Propargil valerantning (3) ¹H YaMR spektri tahlil qilinganda CH₃ guruhi uch protonli triplet (3H, J=7.28, t) 0.86 m.u. sohada, o'rtadagi CH₂ guruhlari to'rt protonli multiplet va ikki protonli multiplet ko'rinishida 1.29 m.u., 1.62 sohalarida, karbonil guruhi bilan bog'langan CH₂ guruhi protonlari ikki protonli triplet holida (2H, J=7.84, t) 2.32 m.u. sohada, kislotaga qoldig'i bilan bog'langan -O-CH₂ 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 siyohga ega ekanligi kuzatildi.

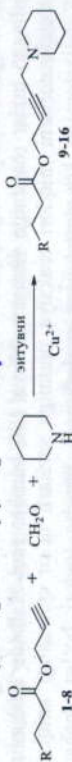


1-rasm. Propargil kapronatning ¹H YaMR spektri

Monokarbon kislotalar propargil efrilarini Mannix reaksiyasi asosida piperidin, morfolin va dietanolamin bilan reaksiyasi

Sintez qilib olingan propargil efrilarini ayrim ikkilamchi aminlar bilan paraform ishroqida 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 Cu²⁺ tuzlaridan foydalanildi. Quyida propargil efrilarini piperidin bilan aminometillash reaksiyalari keltirilgan. Ma'lumki, piperidin organik asos bo'lib Mannix reaksiyasi uchun juda qulay reagent hisoblanadi. Bunda tegishli efr 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:



R = H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, C₆H₁₃, C₇H₁₅

2-jadval
Mahsulot unumi va reaksiyaning borishiga erituvchilarning ta'siri

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

Erituvchi sifatida benzol, toluol, atsetonitril, 1,4-dioxanlardan foydalanildi va reaksiya xona haroratida, 60 °C da hamda erituvchilarning qaynash haroratlari 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 haroratlari olib borildi. 60 °C haroratda esa barcha erituvchilarda reaksiya borganligini ko'rish mumkin. Eng yuqori unum 1,4-dioxanda, eng past unum esa toluolda kuzatildi. Reaksiya vaqti 6 soat bo'lganda eng yuqori unumga erishildi. Parafom reagentga nisbatan 1.5 mol nisbatda olinganda reaksiyada mahsulotlar yuqoriroq chiqishi kuzatildi. Tajribalar propargil efir, piperidin va parafomlarni 1:1.5 mol nisbatlarda 1,4-dioxan 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 katalizatorlari har xil nisbatlar va turli vaqt davomiyligi hamda erituvchilarning qaynash haroratlari 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 miqdordagi olindi. Lekin shuni unimtaslik 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-dioxan	6	66
9	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.01	1,4-dioxan	6	62
9	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.1	1,4-dioxan	6	60
9	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.01	1,4-dioxan	6	57
9	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.1	1,4-dioxan	6	88
9	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.01	1,4-dioxan	6	84
9	Cu_2Cl_2	0.1	1,4-dioxan	6	80
9	Cu_2Cl_2	0.01	1,4-dioxan	6	77
10	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.1	1,4-dioxan	6	70
10	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.01	1,4-dioxan	6	68
10	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.1	1,4-dioxan	6	65
10	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.01	1,4-dioxan	6	62
10	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.1	1,4-dioxan	6	90
10	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.01	1,4-dioxan	6	85
10	Cu_2Cl_2	0.1	1,4-dioxan	6	85
10	Cu_2Cl_2	0.01	1,4-dioxan	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 kislotada 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 faollig qatorini quyidagicha keltirish mumkin:



Quyida aminometillash mahsuloti bo'lgan 9-16-moddalarning ayrim fizik kattaiklari keltirilgan. Tajribalarda aminometillanuvchi sifatida olingan propargil efrlarimizning 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 efrlarining 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

№	Tuzilish formulasi	Rf qiymati (gekstn: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 kislotaga qoldig'idagi metil guruhi 0.89 m.u. da uch protonli triplet ko'rinishida (3H , t, CH_3), kislotaga qoldig'idagi metilen guruhi esa 2.31 m.u. da ikki protonli kvartet holda (2H , kv, CH_2 - CH_2), piperidindagi metilin guruhi protonlari esa 1.30 m.u. da to'rt protonli multiplet holda (4H, m, 3, 5- CH_2), 1.60 m.u. da ikki protonli pentet holda (2H, p, 4- CH_2), 2.54 m.u. va m.u. 3.67 larda ikki protonli triplet (2H, t, 2- CH_2 -, 2H, t, 6- CH_2 -) holda kimyoviy siljishi kuzatildi.



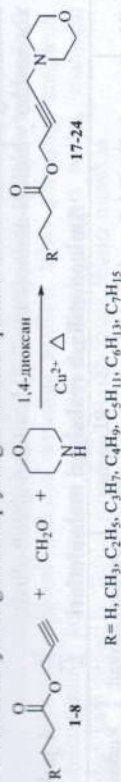
2-rasm. 4-(piperidin-1-yl)but-2-in-1-ylpropanoic acidning (^1H YaMR) spektri

Uch bog' saqlagan uglerod va azot bilan bog'langan metilen guruhlari 3.32 m.u. da ikki protonli triplet holida, (2H, t, -CH₂-N<), karboksil guruh va uch bog' saqlagan uglerod bilan tutashgan metilen guruhlari esa 4.70 m.u. da ikki protonli triplet holida (2H, t, J=1.97, -O-CH₂-) kimyoviy siljishga ega ekanligini kuzatildi.

Monokarbon kislotalar propargil efrilarining Mannix reaksiyasi asosida morfolin bilan birikish reaksiyasi

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

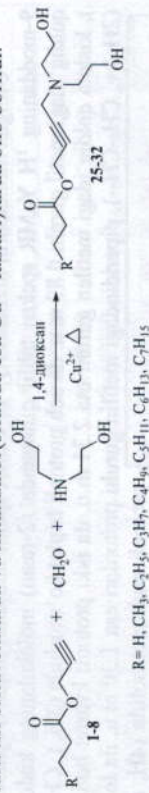
Tajribalar tegishli efr va piperidinning 1:1 mol nisbatidagi aralashmasi har xil erituvchi hamda katalizatorlar va turli haroratlarda olib borildi. Adabiyotlarda paraformolning miqdori doimo reagentlarga nisbatan yuqori olinganini hisobga olib paraformol miqdorini 1.5 reagentlarga nisbatan 1 va 1.5 barobar mol miqdorida olinadi. Reaksiya tenglamasi quyidagicha taklif qilindi:



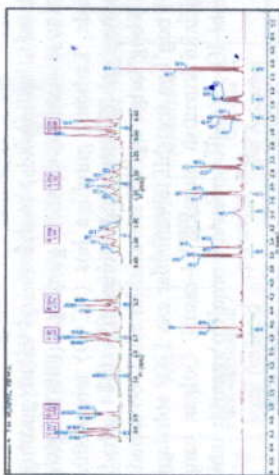
Aminometillash reaksiyasi tegishli efrilar: dietanolamin; paraformdan 1:1:1.5 mol nisbatidagi aralashmalarini erituvchi muhitida 6-8 soat 80-110 °C haroratda qizdirib olib borildi. Reaksiyada erituvchi sifatida toluol, asetoniitril va 1,4-dioxanlardan foydalanildi. Katalizator sifatida esa mis tuzlaridan: mis(II) xlorid va mis (II) asetatlardan foydalanildi. Reaksiya katalizatorlarning turli nisbatlari va har xil vaqt davomiyligida toluol, asetoniitril, 1,4-dioxan eritmalarning qaynash haroratida olib borildi. Eng yuqori unumga esa mis (II) asetat katalizatorligida 1,4-dioxanida 6-soat qaynatib olib borilganda erishildi.

Monokarbon kislotalar propargil efrilarini 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 efrilar: dietanolamin; paraformdan 1:1:1.5 mol nisbatidagi aralashmalarini erituvchi muhitida 6-8 soat 80-110 °C haroratda qizdirib olib borildi, reaksiyada erituvchi sifatida toluol, asetoniitril va 1,4-dioxanlardan foydalanildi. Katalizator sifatida esa mis tuzlaridan: 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

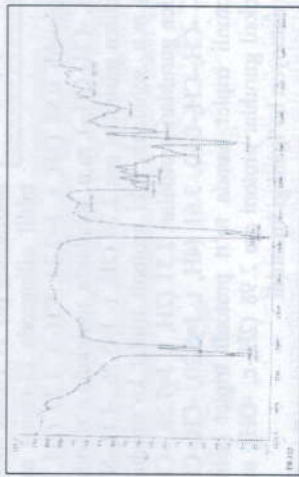
kislota koldig' idagi protonlar tegishli 0.88 (3H, t, J=7.34, CH₃-), 1.32 (2H, m, CH₂-CH₂-), 1.59 (2CH, t, J=5.88, -CH₂-CH₂-), m.u. sohalarda, molekula o'rtasidagi uch bog'ga qo'shni bo'lgan metilen guruhlari esa 2.70 (2H, t, J=5.26, -CH₂-N<), 4.65 (2H, t, J=4.10, -O-CH₂-) m.u. sohalarda ikki protonli 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 holida, dietanolamin qoldig' idagi gidroksil guruhlari protoni esa 2.98 (2H, c, -OH), m.u. sohada 2 protonli singlet holida 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: paraform: Cu ²⁺ (1:1:1:0.1)	etanol	Xona harorati	24	-
		1,4-dioxan			10
		toluol			-
		asetoniitril			-
25	Propargil propionat: dietanolamin: paraform: Cu ²⁺ (1:1:1.5:0.1)	etanol	Xona harorati	24	-
		1,4-dioxan			10
		toluol			-
		asetoniitril			-
25	Propargil butirat: dietanolamin: paraform: Cu ²⁺ (1:1:1:0.1)	etanol	60	12	15
		1,4-dioxan			30
		toluol			-
		asetoniitril			15
25	Propargil propionat: dietanolamin: paraform: Cu ²⁺ (1:1:1.5:0.1)	etanol	60	12	35
		1,4-dioxan			60
		toluol			20
		asetoniitril			20
25	Propargil propionat: dietanolamin: paraform: Cu ²⁺ (1:1:1:0.1)	etanol	78	8	50
		1,4-dioxan			72
		toluol			20
		asetoniitril			50
25	Propargil propionat: dietanolamin: paraform: Cu ²⁺ (1:1:1:0.1)	etanol	78	8	70
		1,4-dioxan			86
		toluol			40
		asetoniitril			68

6- Moddaning IQ- spektri tahlil qilganda, molekuladagi metil guruhiga (CH₃) xos tegishli tebranishlar 2958 sohada, metilen guruhiga (CH₂) tegishli tebranishlar 2932, 2873 sohalarida, 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 sohalarida yutilish chastotalariga ega bo'lganini kuzatish mumkin (4-rasm). Qolgan yangi moddalarning (7-10) ham tuzilishi IQ-, YaMR spektrlari orqali o'rganilib tahlil qilindi.

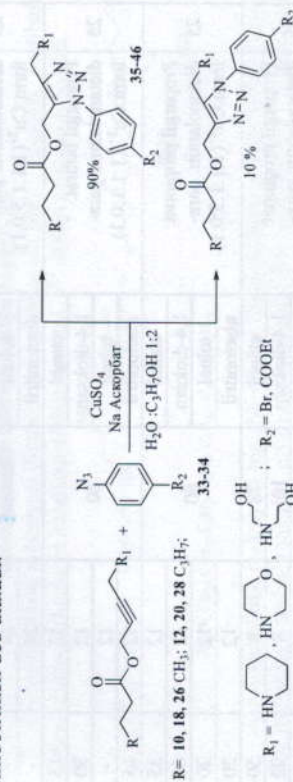


4-rasm. 4-(Bis(2-gidroksietil)amino)but-2-in-1-il butirat ning IQ spektri (25).

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-Triazolning 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 1,2,3-triazollarning faqat bitta izomer hosil bo'lishi aniqlangan.

6-jadval

Mis (II) sulfat katalizatorligida propanol va suv aralashmasi

№	Azid	Ikkiilamchi amin	Katalizator	Reaksiyaning maksimal tugash vaqti (soat)	Erituvchi	Mahsulotning hosil bo'lish urumi, %
35	Para-ekoksikar-bonil 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-ekoksikar-bonil 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-ekoksikar-bonil 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-ekoksikar-bonil 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-ekoksikar-bonil 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-ekoksikar-bonil 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

Dissertatsiya ishida sintez qilib olingan N-amino(butin-2-il) hosilalarini yuqoridagi organik azidlar bilan reaksiyalarni olib borildi. Uch bog' saqlovchi 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. Katalizatorni faollashtirish uchun natriy askorbatdan foydalanildi. Reaksiya 60-80 °C haroratda 6-10 soat vaqt davomiyatida 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 izomerini alohida ajratib olishni imkoni bo'lmadi. Etanolda takror qayta kristallash orqali qo'shimcha izomerdan butkul tozalandi. Aytish mumkiniki 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 uskumalar 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 efrirlarini 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 efrirlari 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 ximoyalani darajasi va korroziya tezligi mos ravishda 87,0 va 0,5 g/m² ga teng. Preparatlar ishtirokida turli haroratlarda (20, 40, 60, 80) himoyalani darajasi va korroziya tezligi aniqlandi. Harorat oshib borishi bilan har bir holat uchun himoyalani darajasi kamayishi va mos ravishda korroziya tezligi oshishi kuzatildi.

"CONQOR 404" preparati taqqoslash jadvali

№	Harorat °C	20		40		60		80	
		kt, g/m ² soat	hd, %	kt, g/m ² soat	hd, %	kt, g/m ² soat	hd, %	kt, g/m ² soat	hd, %
1	Modda nomi								
	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 valerlat	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 valerlat	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 mumkiniki, metallarning korroziyasini ingibitorlovchi preparatlarni o'rganish shuni ko'rsatadiki, sintez qilingan preparatlar metall korroziyasini ingibitorlovchi 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 xossalarni yaxshilashga xizmat qiladi.

Dissertatsiyaning «N-amino(butin-2-il) hosilalari va ular asosida olingan moddalarning sintez qilish usullari» deb nomlangan uchinchisi bobida tadqiqotni olib borish uchun zarur kimyoviy birikmalar, Karbon kislotaga propargil efrirlari sintezi va ularni tozalash usullari, Mannix reaksiyasi asosida monokarbon kislotaga propargil efrirlarini piperidin bilan reaksiyasi monokarbon kislotaga propargil efrirlarini Mannix reaksiyasi asosida morfolin bilan birikish reaksiyasi, Monokarbon kislotaga propargil efrirlarini 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. Dissertatsiyaning bu bobida ishlatiladigan reagentlarning biologik faolligi, fizik-kimyoviy xossalari keltirilgan. Sintez qilingan moddalarning laboratoriya sharoitida olinish usullari, sharoitlari bayon qilingan.

XULOSALAR

1. Monokarbon kislotaga propargil efrirlari va ayrim ikkilamchi aminlar asosida yangi N-amino(butin-2-il) hosilalarini sintez qilindi va ularning yuqori umum bilan chiqishi harorat, vaqt, katalizator va erituvchilarning tabiatiga bog'liqligi, faolligi, samaradorligi aniqlandi va tavsiya etildi.
2. Monokarbon kislotaga propargil efrirlari va piperidin, morfolin dietanolaminlar bilan paraform ishtirokida aminometillash reaksiyasining ehtimolli mexanizmi taklif qilindi.
3. N-amino(butin-2-il) hosilalarini sintezda optimal sharoit sifatida mis (II) asetat katalizatorligida va 1,4-dioksan eritmasida qaynash haroratida 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 I^Q-, 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 holda 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 DS-c03/30.09.2020.K.82.02 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ЧИРЧИКСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ
ПЕДАГОГИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ШОМУРДОВ АНВАР ИРКИНОВИЧ

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И АКТИВНОСТ 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 Министерстве 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.scpi.uz) 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

Вароев Хусниддин Мирзоевич
доктор технических наук, доцент

Ведущая организация:

Ташкентский государственный технический университет

Защита диссертации состоится «7» VIII 2023 г. в 10⁰⁰ 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: tvchdpl_k.kengash@mail.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 № 17).

Автореферат диссертации разослан «24» VIII 2023 года
(реестр протокол рассылки № 17).



О. Зиядуллаев
Президент Научного совета по присуждению учёных степеней,
д.х.н., доцент
Г.К.Огамухамедова
Ученый секретарь научного совета по присуждению учёных степеней, (PhD)
доктор философии по химическим наукам

А.К.Абдушукуров
Президент 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 пропаргильовых эфиров насыщенных монокарбоновых кислот разработаны высокоэффективные методы синтеза N-амино-(бутин-2-ил) производных, включая диэтаноламин, морфолин и продукты аминотилирования пиридинол, 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 Стратегию 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 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 пропаргильного 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.Freitas, M.Nazir, A.B.Петрова, Y.erau, A.Rodriguez, A.Э.Куляшова, Sydonic, 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 пропаргильного 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 аминометилирования пропаргильных эфиров карбоновых кислот и их производные. Исходя из этого, желателно провести аминометилирование пропаргильных эфиров монокарбоновых кислот и их химических модификаций, изучит 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 аминометилирования пропаргильных эфиров карбоновых кислот и их производные. Исходя из этого, желателно провести аминометилирование пропаргильных эфиров монокарбоновых кислот и их химических модификаций, изучит 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 аминометилирования пропаргильных эфиров карбоновых кислот и их производные. Исходя из этого, желателно провести

аминометилирование пропаргильных 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 пропаргильных эфиров карбоновых кислот, ряд реакций на их основе и биологическая активность полученных продуктов изучены, но мало информации о продуктах аминометилирования пропаргильных эфиров карбоновых кислот и их производные. Исходя из этого, желателно провести аминометилирование пропаргильных 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 пропаргильных эфиров карбоновых кислот, ряд реакций на их основе и биологическая активность полученных продуктов изучены, но мало информации о продуктах аминометилирования пропаргильных эфиров карбоновых кислот и их производные. Исходя из этого, желателно провести аминометилирование пропаргильных эфиров монокарбоновых кислот и их химических модификаций, изучит структуру и биологическую активность полученных веществ, но это показывает, что имеется мало информации о продуктах аминометилирования пропаргильных эфиров карбоновых кислот и их производных. Исходя из этого, желателно провести аминометилирование пропаргильных эфиров монокарбоновых кислот и их химических модификаций, изучит структуру и биологическую активность полученных веществ, но это показывает, что имеется мало информации о продуктах аминометилирования пропаргильных эфиров карбоновых кислот и их производных. Исходя из этого, желателно провести аминометилирование пропаргильных эфиров монокарбоновых кислот и их химических модификаций, изучит структуру и биологическую активность полученных веществ, но это показывает, что имеется мало информации о продуктах аминометилирования пропаргильных эфиров карбоновых кислот и их производных. Исходя из этого, желателно провести аминометилирование пропаргильных эфиров монокарбоновых кислот и их химических модификаций, изучит структуру и биологическую активность полученных веществ.

Связь темы диссертации с исследованиями 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 пропаргильных эфиров монокарбоновой кислоты и некоторых вторичных аминов, определении их физико-химических свойств и биологической активности.

Задачи исследования:

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

проведение реакций аминотетрациклов пропаргильных эфиров карбоновых кислот некоторыми вторичными аминами на основе реакции Манниха и определения 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 аминотетрациклов на основе реакции Манниха с диэтаноламином, морфолином и пиперидинами;

определены оптимальные условия проведения реакции, закономерности реакции аминотетрациклов-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 I, II 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 аминотетрациклов за счет подвижного водорода в трех связях с пиперидином, морфолином, диэтаноламинами;

различные соли меди (II) использовались в качестве различных растворителей и катализаторов в реакциях аминотетрациклов, 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-илгексаноат 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 (ИФических, 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 аминотетрациклов пропаргильных эфиров насыщенных монокарбоновых кислот диэтаноламином, морфолинипиперидинами в присутствии параформы может быть осуществлен, выявление основных факторов, влияющих на тип и количество продуктов, химико 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 эффективному методу 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" Кашкаринской области, а среди веществ 4-(бис(2-гидроксиэтил)амино)бут-2-ин-1-илгексаноат 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-илкапроат, 4-морфолинобут-2-ин-1-илвалерат, 4-морфолинобут-2-ин-1-илбутират и 4-морфолинобут-2-ин-1-илпропаноат, внедрены в производство центральной лаборатории ООО «Uz-Kog Gaz Chemical» СП в качестве ингибитора процесса биокоррозии в металлоконструкциях и устройствах. (справка № 01-4/12-451 от 23.11.2022 ООО «Uz-Kog 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 статья опубликована 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

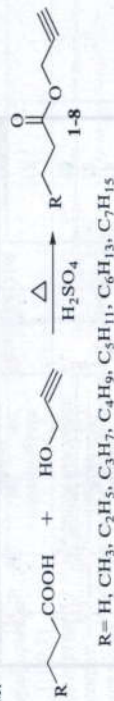
Во введении обосновывается актуальность и необходимость проведенного в части исследования, цел и задачи, описаны объект и предмет, показана совместимость с приоритетными направлениями развития науки и техники республики, научная новизна и практическая описываются результаты исследования, выделяется научная 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:



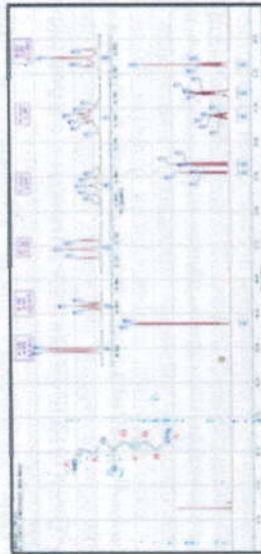
Были определены физические размеры синтезированных эфиров, которые оказались практически идентичными по сравнению с литературными данными. Ниже приведены синтезированные физические величины.

Структуру синтезированных эфиров исследовали с помощью спектра ЯМР ¹H (1-рисунк). Пропаргилвалерат (3) при анализе спектра ЯМР ¹H группа CH₃ представляет собой трехпротонный триплет (3H, J=7,28, τ) 0,86 эд. в сфере группы -CH₂ в середине находится в виде четырехпротонного мультиплета и двухпротонного мультиплета 1,29 м.э., в сфере 1,62 протоны группы-CH₂, связанные с карбонильной группой, находится в виде двухпротонный триплет (2H, J=7,84, τ) 2,32 м.э. в поле, группа -O-CH₂, связанная с кислотным остатком, находится в относительно слабом поле (4,65 м.э.) в виде двухпротонного дублета (2H, J=2,47, τ), а подвижный водород по трем связям -2,45 м.э. (1H, J=2,47, τ) имеет химический сдвиг в поле.

1-таблица

Физические константы пропаргильовых эфиров предельных монокарбонных 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 капроат	106-107	82
5		пропаргил гептат	138-139	75
6		пропаргил каприлат	151-153	82
7		пропаргил пеларгонат	167-169	83
8		пропаргил лауринат	178-180	84



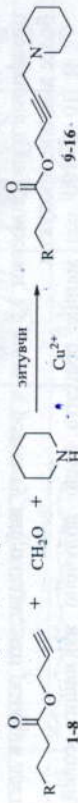
1-рисунок. Спектр ЯМР 1H пропаргилькапроната

Реакция пропаргильовых эфиров монокарбонных кислот с пиперидином, морфолином и диэтанолмином на основе реакции Манниха.

Нашей основной целью является аминметилирование 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 аминметилирования нами были выбраны пиперидин, морфолин, диэтаноламин. 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 мольном 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:



R = H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, C₆H₁₃, C₇H₁₅

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	-
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	-
0	Пропаргил бутират: пиперидин: параформ: Cu^{2+} (1:1:1:0,1)	спирт этиловый	60	18	-
		1,4-диоксан		10	20
		толуол		10	35
10	Пропаргил бутират: пиперидин: параформ: Cu^{2+} (1:1:1:0,1)	спирт этиловый	60	10	15
		1,4-диоксан		10	35
		толуол		10	15
16	Пропаргил бутират: пиперидин: параформ: Cu^{2+} (1:1:1,5:0,1)	спирт этиловый	78	6	55
		1,4-диоксан		101	75
		толуол		110	25
17	Пропаргил бутират: пиперидин: параформ: Cu^{2+} (1:1:1,5:0,1)	спирт этиловый	82	6	45
		1,4-диоксан		78	75
		толуол		101	90
17	Пропаргил бутират: пиперидин: параформ: Cu^{2+} (1:1:1,5:0,1)	спирт этиловый	82	6	45
		1,4-диоксан		110	45
		толуол		82	65

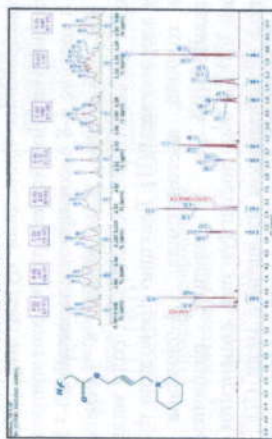
Продукты реакции аминотиллирования

№	Структурная формула	Rf-значение (текла: 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 пропарилбутиратом (90%). Самый низкий выход был у пропарилкарината (84%). В целом из реакции пропарилловых 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) метилная группа в кислотном остатке молекулы 0,89 эд. в виде трехпротонного триплета (3H, т, CH₃), а метиленовая группа в кислотном остатке 2,31 эд. в случае двухпротонного квартета (2H, кв, CH₂-CH₂), а протоны метиленовой группы в пиперидине 1,30 м.э. в случае четырехпротонного мультиплет (4H, м, 3, 5-CH₂), 1,60 м.э. в случае двухпротонного пентета (2H, п, 4-CH₂), 2,54 м.э. и м.у. 3,67 двухпротонный триплет (2H, т, 2-CH₂, 2H, т, 6-CH₂), имеет химический сдвиг в.

Метиленовая группа, связанная с углеродом и азотом, удерживаемыми тройной связью, составляет 3,32 м.э. в случае двухпротонного триплета (2H, т, -CH₂-N<), карбоксилная 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, -O-CH₂-) имеет химический сдвиг.

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

Сочетание пропарилловых эфиров монокарбоновых кислот с морфолином на основе реакции Манниха

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 проводят 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.

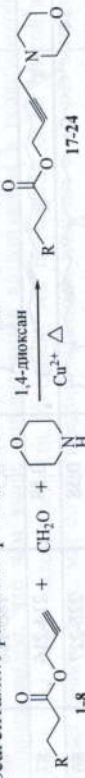
В зависимости от выхода продукта реакции диапазон активности катализаторов можно представить следующим образом. CuCO₃·5H₂O < CuCl₂·2H₂O < Cu₂Cl₂ < Cu(CH₃COO)₂. Ниже приведены некоторые физические количества продуктов аминотиллирования 9-16. В наших экспериментах было замечено, что активность наших пропарилловых эфиров, полученных в виде аминотиллатов, была практически одинаковой (3-таблица).

3-таблица

№	Катализатор	Влияния катализаторов на ход реакции на 1 моль реагента катализатора молярное отношение	Растворитель	Максимальное время реакции (часы)	Выход продукта
9	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0,1	1,4-диоксан	6	66
9	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0,01	1,4-диоксан	6	62
9	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,1	1,4-диоксан	6	60
9	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,01	1,4-диоксан	6	57
9	Cu(CH ₃ COO) ₂	0,1	1,4-диоксан	6	88
9	Cu(CH ₃ COO) ₂	0,01	1,4-диоксан	6	84
9	Cu ₂ Cl ₂	0,1	1,4-диоксан	6	80
9	Cu ₂ Cl ₂	0,01	1,4-диоксан	6	77
10	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0,1	1,4-диоксан	6	70
10	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0,01	1,4-диоксан	6	68
10	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,1	1,4-диоксан	6	65
10	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,01	1,4-диоксан	6	62
10	Cu(CH ₃ COO) ₂	0,1	1,4-диоксан	6	90
10	Cu(CH ₃ COO) ₂	0,01	1,4-диоксан	6	85
10	Cu ₂ Cl ₂	0,1	1,4-диоксан	6	85
10	Cu ₂ Cl ₂	0,01	1,4-диоксан	6	82

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

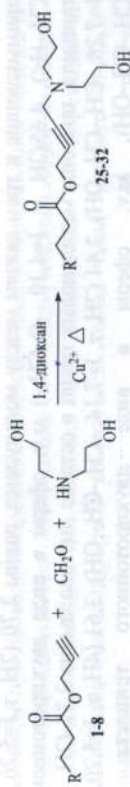
Мы проводили эксперименты со смесью эфира и пиперидина в молярном соотношении 1:1 в различных растворителях и катализаторах при различных температурах. Учитывая, что в литературе количество параформа всегда больше по сравнению с реагентами, мы также брали количество параформа в 1,5 и 1,5 раза больше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



Реакцию аминотилирования 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(II), 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 пропаргильных эфиров монокарбонных кислот с диэтаноламином на основе реакции Манниха

Мы также провели реакцию аминотилирования с диэтаноламином. Мы проводили эксперименты в различных растворителях и солях Cu²⁺ катализатора. Реакцию аминотилирования 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-диоксана использовали в качестве растворителей в реакции. В качестве катализаторов использовали соли меди: хлорид меди(II), 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 аминотилированные производные.



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

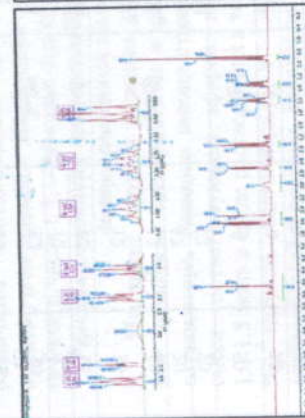
5-таблица
Влияние растворителя и температуры на ход реакции

№	Молярные 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	-
25	Пропаргилпропионат: диэтаноламин: параформ: Cu ²⁺ (1:1:1,5,0,1)	спирт этиловый	Комнатная температура	24	-
		1,4-диоксан		24	10
		толуол		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	-
25	Пропаргилпропионат: диэтаноламин: параформ: Cu ²⁺ (1:1:1,5,0,1)	спирт этиловый	60 °С	12	15
		1,4-диоксан		12	35
		толуол		12	20
25	Пропаргилпропионат: диэтаноламин: параформ: Cu ²⁺ (1:1:1,5,0,1)	спирт этиловый	78	8	50
		1,4-диоксан		8	72
		толуол		8	20
25	Пропаргилпропионат: диэтаноламин: параформ: Cu ²⁺ (1:1:1,0,1)	спирт этиловый	82	8	50
		1,4-диоксан		8	70
		толуол		8	40
25	Пропаргилпропионат: диэтаноламин: параформ: Cu ²⁺ (1:1:1,5,0,1)	спирт этиловый	82	8	68
		1,4-диоксан		8	86
		толуол		8	40

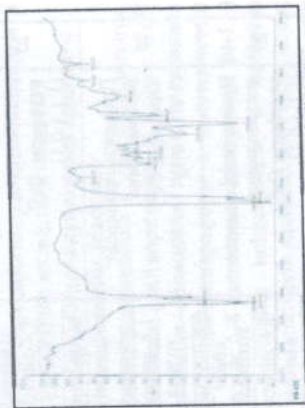
Структуру полученных веществ исследовали по результатам ИК и ЯМР ¹H спектров. Например, при анализе спектра ЯМР ¹H 4-(бис(2-гидроксипропил)амино)бут-2-ин-1-илбутирата (6) (2-рисунк) протоны в плече жирной кислоты соответствовали 0,88 (3H, т, J=7,34, CH₃), 1,32 (2H, м, CH₂-CH₂), 1,59 (2H, т, J=5,88, -CH₂-CH₂-),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

примыкающие к трем связям между молекулами, равны 2,70 (2H, т, J=5,26, -CH₂-H<), 4,65(2H, т, J=4,10, -O-CH₂-) м.у. сферы в виде двухпротонного триплета, протоны метиленовых групп в остатке диэтанолamina 2,31 (2H, т, J=7,28, -CH₂-CH₂-OH), 2,44 (2H, т, J=7,14, -CH₂-CH₂-OH), 3,61 (4H, т, J=5,20, -CH₂-CH₂-OH), м.у. сферы в виде двухпротонного триплета и четырехпротонного триплета, а протон гидроксильных групп в остатке диэтанолamina равен 2,98(2H, с, -OH), м.у. было замечено, что он появляется в поле как 2-протонный синглет.

6- При анализе ИК-спектра вещества соответствующие колебания метильной группы (CH₃) в молекуле находится в 2958 областях, колебания метиленовой группы (CH₂) - в 2932, 2873 областях, колебания карбонильной группа (>C=O) находится в 1742 областях, простая связь углерод-азот. Мы видели, что колебания, связанные с (C-N), имеют частоты поглощения в 1244 областях, колебания, связанные со связями углерод-кислород-углерод (C-O-C) в 1166 областях, и колебания, связанные со связями углерод-гидроксильная группа (-C-OH) в 1109 областях (4-рисунок). Строение остальных новых веществ (7-10) изучено и проанализировано с помощью ИК- и ЯМР-спектров. По результатам полученных спектров было полностью доказано, что эти вещества соответствуют соответствующим структурам. Синтезированные аминокметил производные являются новыми соединениями, и в настоящее время изучается биостимулирующая и ингибирующая активность этих веществ.



4-рисунок. ИК-спектр 4-(бис(2-гидроксетил)амино)бут-2-ил-1-побутирата (25).

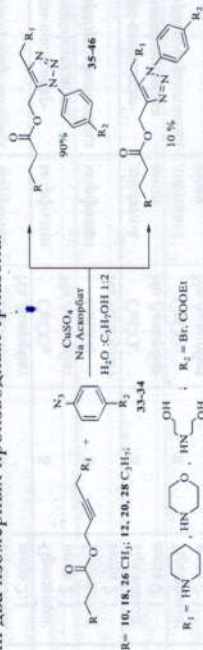


Обобщение полученных продуктов реакции Манниха с ароматическими азидами

Основным методом синтеза 1,2,3-триазолов является кросс-дипольная реакция циклоприсоединения алкинов с органическими азидами. Циклоприсоединение органических азидов к тройным связям ацетиленового типа изучено в литературе и называется 1,3-дипольным циклоприсоединением. Смесь 1,4- и 1,5-изомеров 1,2,3-триазолов образуется в

основном при проведении реакции симметричных и терминальных алкинов в среде без катализатора. Это реакция — метод Гойтгена, один из старых классических методов. Но недавно было обнаружено, что в реакции с различными катализаторами образуется только один изомер 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-дипольного циклоприсоединения в алкинах, расположенных между трех связными молекулами, в зависимости от строения молекулы получали одно или два изомерных производных триазола.



Наши опыты мы проводили со смесью 1:1 соответствующего алкина и азиды 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 °C 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 перевели 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. Выделил 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 осажаться в колбе. Это означает, что полученное производное триазола плохо растворимо в смеси пропанол:вода.

6-таблица

№	Смесь пропанола и воды при катализе сульфатом меди (II)				Выход продукта
	Азид	Вторичный амин	Катализатор	Максимальное время реакции (часы)	
35	пара-этоксикарбонилфенилазид	пиперидин	CuCO ₃ Na Аскорбат	8	61
36	Парабромфенилазид	пиперидин	CuCO ₃ Na Аскорбат	8	63
37	пара-этоксикарбонилфенилазид	пиперидин	CuCO ₃ Na Аскорбат	8	65
38	Парабромфенилазид	пиперидин	CuCO ₃ Na Аскорбат	8	60
39	пара-этоксикарбонилфенилазид	морфолин	CuCO ₃ Na Аскорбат	8	65
40	Парабромфенилазид	морфолин	CuCO ₃ Na Аскорбат	8	63
41	пара-этоксикарбонилфенилазид	морфолин	CuCO ₃ Na Аскорбат	8	61
42	Парабромфенилазид	морфолин	CuCO ₃ Na Аскорбат	8	59
43	пара-этоксикарбонилфенилазид	диэтанол амин	CuCO ₃ Na Аскорбат	8	57
44	Парабромфенилазид	диэтанол амин	CuCO ₃ Na Аскорбат	8	52
45	пара-этоксикарбонилфенилазид	диэтанол амин	CuCO ₃ Na Аскорбат	8	51
46	Парабромфенилазид	диэтанол амин	CuCO ₃ Na Аскорбат	8	54

Биологической активности синтезированных веществ в качестве ингибиторов биокоррозии металллических 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 пропарилловых эфиров монокарбоновых кислот с диэтанолмином, оказались выше соответствующих производных, полученных с пиперидином.

7-таблица

Сравнительная таблица препаратов «CONCOR 404»

№	Название вещества	20		40		60		80	
		КТ г/м ² ч	ХД %	КТ г/м ² ч	ХД %	КТ г/м ² ч	ХД %	КТ г/м ² ч	ХД %
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-илкапроат	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 пропарилловых эфиров монокарбоновых кислот и диэтанолмина 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-тироксэтил)амино)бут-2-ин-1-ил капроат 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 диэтанолмином, приведены сведения о методах физико-химического исследования. Изучены условия получения ИК-, ЯМР ^1H спектров синтезируемых соединений. Представлена биологическая активность, физико-химические свойства реагентов, использованных в данной главе диссертации. Описаны методы и условия получения синтезируемых 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 диэтанолaminaми 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.

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

Chirehik - 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/K.534.

The dissertation was completed at the Tashkent Institute of Chemical Technology. The abstract of the dissertation is available in three languages (Uzbek, Russian, English (summary)) on 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 Abdukhamid Gafurovich
doctor of chemical sciences, professor

Official opponents:

Abdushukurov Anvar
doctor of Chemical Sciences, professor

Vapoyev Xusniddin Mirzoyevich
doctor of technical sciences, assistant professor

Leading organization

Tashkent State Technical University

The defense of the dissertation will take place on « 7 » V III 2023 « 10 » 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: tvchdipi.k.kengash@umail.uz).

The dissertation is available at the Information Resource Center of Chirchik State Pedagogical University (registered under number 10), (Address: 111720, Tashkent region, Chirchik city, Amir Temur Street, 104. Phone: (0370) 716-68-05, Fax (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdipi.k.kengash@umail.uz).

The abstract of the dissertation has been distributed on « 24 » V III 2023 year
Protocol at the register № 17 dated « 29/04/2023 » 2023 year



O.E. Ziyodullaev
Member 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, yeanthanic 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-ylvalerate 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'OLON 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 аминотилирования некоторых пропаргильных эфиров насыщенных карбоновых кислот с диэтанолом // Ж. Университет: 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., Valeeva 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 kislota propargil efirlarini piperidin bilan o'zaro ta'sirlashuv reaksiyalari // "Innovations in Technology and Science Education", 2023. April. 2-1-9-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-диэтанололамино-(бутин-2-ил)-сорбината и его физико-химические свойства // Университет: 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., Валева Н.Г. Способ получения производного 1-[(2,4,6-трихлорфенил)-азо-4'-(N-диэтанололамино-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., Валева Н.Г. Химические свойства производного 1-[(2,4,6-трихлорфенил)-азо-4'-(N-диэтанололамино-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 кislota propargil efirlarini аминотилилаш reaksiyasi / "Kimyo va kimyo ta'limi muammolari" mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy anjumani. – Qo'qon: DPI, 2022. 20-sentabr. – V. 98-99.
4. Шомуродов А.И., Махсумов А.Г. Процесс аминотилирования производного ацетиленового эфира / "Kimyo va kimyo ta'limi muammolari" mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy anjumani. – Qo'qon: DPI, 2022. 20-sentabr. – V. 320-322.

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

6. Шомуродов А.И., Исмаилов Б.М., Махсумов А.Г. Монокarbon kislota propargil efirlarini диэтанолaмин билан аминотилилаш reaksiyalari / "Кимёнинг ривожидa фундаментал, амалий тадқиқотлар ва уларнинг истиқболлари" мавзусидaги Республика илмий-амалий конференция. – Тошкент, 2022. 22-23-сентябрь. – Б. 173-174.

7. Шомуродов А.И., Исмаилов Б.М., Махсумов А.Г. Айрим тўйинган карбон кislota propargil efirlarini пиперидин билан аминотилилаш reaksiyasi / "Bioorganik kimyo fani muammolari" mavzusidagi X Respublika yosh kimgo'garlar 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 диэтанололамино сорбината и его свойства // Ж. Научно-практический журнал "Техника" ("ТесНика"). – 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-диэтанололамино акрилоаида 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-диэтанололамино-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., Махсумова М.Г., Негматжонов М.К. Синтезы производных N-диэтанололамина и его биологических активность / "Кимёнинг долзарб муаммолари" мавзусидaги РИЛАА. ЎЗМУ. – Тошкент, 2021. 4-5 февраль. – Б. 253.

12. Шомуродов А.И., Махсумов А.Г., Махсумова М.Г. Реакция аминотилирования с диэтанололамино ацетиленового эфира и его биологического активность / Материалы Респ. НПК с Международным участием ученых на тему "Актуальные проблемы химической технологии". – Ташкент, 2021. 10-март. – С. 14-15.

13. Shomurodov A.I., Makhsumov 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., Махсумова 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 аминометилрования N-дизаноламина с ацетиленового эфира замещения 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,N'-гексамтилен бис-[(дизаноламин)-мочевинь] 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., Ньёматжонов М.К. Синтезы производных N,N'-полиметилден-бис [(дизаноламино)-мочевинь] / "Махаллий 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 дизаноламинсорбината и его физико-химических свойств / "Инновационные решения актуальных проблем в области высокомолекулярных металлорганических 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-дизаноламино-кродониламида и его классификация / "Товарлар кимёси ҳамда халқ табиобати 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., Ньёматжонов М.К. Классификация и ростостимулирующая активность N-дизаноламино-кродониламида / "Товарлар кимёси ҳамда халқ табиобати 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 дизаноламинсорбината и его физико-химические свойства / "Товарлар кимёси ҳамда халқ табиобати 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-дизаноламино акрилоамида и его физико-химических свойств / 2-Международная конференция "Инновационные развитие нефтегазовой отрасли, современная энергетика и их актуальные проблемы". – Ташкент, 2021. 29 октября. – С. 165-166.

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: № 29.

O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi
Asosiy kutubxonasi bosmaxonasida chop etildi.
Toshkent shahri, Ziyolilar ko'chasi, 13-uy.