

АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА

На правах рукописи

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
3,4-ДИГИДРОПИРИМИДИНОНОВ В ПРИСУТСТВИИ
ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ
N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНА**

Специальность: 3303.01 – Химическая технология и инженерия

Отрасль науки: Техника

Соискатель: **Бадалова Гюнель Ниязали кызы**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии

Баку - 2022

Диссертационная работа выполнена в Институте Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики в лаборатории «Ингибиторы коррозии и консервационные материалы»

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Талыбов Автандил Гусейнали оглы

Официальные оппоненты: доктор технических наук, доцент
Аббасов Махаддин Фархад оглы
доктор технических наук, профессор
Самедов Мухтар Мамед оглы
доктор технических наук, профессор
Гасанов Алекпер Агасяф оглы

Диссертационный совет ED 1.17 Высшей Аттестационной Комиссии при Президенте Азербайджанской Республики, действующий в Институте Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики

Председатель диссертационного совета:
доктор химических наук, академик
Аббасов Вагиф Магеррам оглы

Ученый секретарь диссертационного совета:
кандидат технических наук, доцент
Агамалиев Заур Забил оглы

Председатель научного семинара:
доктор технических наук, доцент
Алиева Саяра Гулам кызы

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы. Во многих странах мира предпринимаются меры по осуществлению новых процессов с использованием альтернативных растворителей и катализаторов, которые удовлетворяют принципы «зеленой химии». К таким растворителям можно отнести ионные жидкости (ИЖ), которые обладают уникальными свойствами, такими как термическая стабильность, минимальное значение давления насыщенных паров, невоспламеняемость и др. Также важно то, что на практике возможно повторное применение ИЖ по несколько раз, благодаря чему открываются новые методы создания закрытых технологических циклов. Соединения, содержащие пиримидиновый цикл, проявляют ингибирующее воздействие на различные бактерии, грибковые агенты¹, а также активны по отношению к вирусу иммунодефицита человека. Получаемые по трехкомпонентной реакции Биджинелли, 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-оны/тионы, являются производными пиримидинов. Производные 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов проявляют противомикробные², противоопухолевые, антивирусные, противовоспалительные и гипотензивные свойства. 4-Арилзамещенные дигидропиримидиноны считаются новым классом блокаторов кальциевых каналов. Наравне с биологическими свойствами 4-арилзамещенные 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-оны обладают бактерицидными свойствами и применяются в качестве ингибиторов сульфатвосстанавливающих бактерий. Замещенные 3,4-дигидропиримидиноны/тионы являющиеся, гетероциклическими соединениями, содержащими в своей структуре атомы азота, серы, кислорода, а также различные функциональные группы проявляют антикоррозионные свой-

¹ Rana, K. Synthesis, in vitro anticancer and antimicrobial evaluation of novel substituted dihydropyrimidines // K.Rana, A.Arora, S.Bansal [et al.] // Indian Journal of Pharmaceutical Sciences, - 2014. 76 (4), - p. 339-347.

² Pawar, N.S., Patil, P.N., Pachpande, R.N. An efficient synthesis and antibacterial activity of some novel 3,4-dihydropyrimidin-2-(1H)-ones // Chemistry Proceedings, - 2021. 8 (37), - p. 1-8.

ства в сероводород-содержащих и углекислотных средах. Из приведенного, далеко не полного, перечня областей применения 4-арилзамещенных 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов/тионов ясно видно, что развитие исследований в этой области является, безусловно, актуальным.

Объект и предмет исследования. Объектом нашего исследования является разработка экономически и экологически рентабельной, высокоэффективной и доступной технологии получения 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов/тионов и композиций на их основе, а также исследование ингибирующих, антимикробных и бактерицидных свойств полученных продуктов. Предметом исследования данной диссертационной работы является применение экологически чистых ионных жидкостей в реакции получения 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов/тионов.

Цель и задачи работы.

- Целью исследования является изучение возможности применения ионных жидкостей в качестве катализаторов в реакции Биджинелли, что открывает перспективы получения соединений с высокими выходами при благоприятных условиях реакции, и исследование антимикробных, бактерицидных и антикоррозионных свойств продуктов реакции.

- Создание и разработка технологии получения 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов и их композиций и возможности использования полученных композиций в промышленных масштабах в качестве ингибиторов коррозии и сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ).

Для достижения этой цели поставлены и решены следующие задачи:

- 1) Получение ионных жидкостей – N-метилпирролидоний гидросульфата (N-МПГС), N-метилпирролидоний перхлората (N-МППХ), N-формилморфолин гидросульфата (N-ФМГС), пиперазин-2,3-дион дигидросульфата (П-2,3-ДГС), диэтиламмоний гидросульфата (ДЭАГС), диэтиламмоний дигидрофосфата (ДЭАДФ), бутилметилимидазолий гидросульфата (БМИГС) для дальнейшего применения в качестве катализаторов в трёхкомпонентной реакции получения 3,4-

дигидропиримидин-2(1H)-онов.

- 2) Получение 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов и их производных реакцией Биджинелли в присутствии синтезированных ионных жидкостей, а также изучение и идентифицирование структуры полученных соединений с помощью физических методов ^{13}C , ^1H -ЯМР, ИК-спектроскопии и тонкослойной хроматографии (ТСХ).
- 3) Нахождение путей практического использования и исследование областей применения полученных соединений и композиций. Изучение антимикробных, бактерицидных, антикоррозионных и бактерицидно-ингибирующих свойств синтезированных продуктов.
- 4) Разработка технологии получения производных 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов/тионов и их композиций.

Методы исследования. Ход реакции и чистоту синтезированных соединений контролировали методом тонкослойной хроматографии на предварительно окрашенных пластинках силикагеля G60 F254 (Merck, «TLC Silicagel 60»), где в качестве элюента были взяты этилацетат/н-гексан = 1:4, проявленные параами йода.

Бактерицидный эффект реагентов исследовался методом наблюдения в течение 15 дней и вычислением йодометрическим титрованием количества, образовавшегося H_2S в итоге опыта. Антимикробные свойства 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов/тионов изучены методом серийных разведений (1:100; 1:200; 1:400 и 1:800); в качестве тест-культур использованы бактерии – *Staphylococcus aureus*, *Esherichia coli* и *Pseudomonas aeruginosa*, из дрожжевых грибов – *Candida albicans*.

Исследования ингибирующих действий продуктов в CO_2 -содержащей среде проводились с помощью потенциостата торговой марки АСМ GILL серии № 1197, оснащенного программой «Core Running» и подключенного к персональному компьютеру. Изучения кинетики H_2S коррозии проводились в лабораторных условиях в среде, состоящей из дистиллированной воды, насыщенной сероводородом до концентрации 500-600 мг/л и керосина в соотношении 9:1.

Достоверность результатов. Идентификация химического строения производных 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов/тионов осуществлялась на приборе ИК-Фурье спектрометра «ALPHA» (фирма BRUKER Германия) в интервале волновых частот 600-4200 см⁻¹ на кристаллах SeZn или KBr; ¹H и ¹³C ЯМР спектры обнаружены с помощью аппарата «Bruker Fourier» с рабочей частотой 300 МГц (растворитель – диметилсульфоксид (DMCO-*d*₆)). Температуры плавления продуктов измерены на приборе «DSC Q20» фирмы Intertech Corporation, а также открытым капиллярным методом с использованием цифрового устройства «Электротермик - 9100». Поверхности пластинок изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) модели XL-30 производства PHILIPS.

Основные положения защиты. Главными пунктами, представленными к защите диссертационной работы являются:

- получение ионных жидкостей для дальнейшего применения в качестве катализатора в реакции получения 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов и выбор наиболее оптимальной ионной жидкости для данной реакции;

- получение производных 5-этоксикарбонил- и 5-ацетилзамещённых-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов/тионов в благоприятных условиях, в течение короткого времени с участием «зелёных» катализаторов N-МПГС и N-МППХ;

- исследование бактерицидных и антимикробных свойств 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов/тионов; изучение ингибирующих свойств производного 1,2-дигидропиридина и его композиции, а также исследование бактерицидно-ингибирующих свойств композиций 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов/тионов с ингибитором Каспий-2;

- создание технологий получения 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов, 1,2-дигидропиридина и их композиций на основе бисимидазолина и ингибитора Каспий-2.

Научная новизна исследования. Развита новая направленность в реакции получения 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов/тионов с применением ионных жидкостей, ранее не применимых в этой реакции, а именно N-метилпирролидоний гидросульф-

фата (N-МПГС), N-метилпирролидоний перхлората (N-МППХ), N-формилморфолин гидросульфата (N-ФМГС), пиперазин-2,3-дион дигидросульфата (П-2,3-ДГС), диэтиламмоний гидросульфата (ДЭАГС), диэтиламмоний дигидрофосфата (ДЭАДФ), бутилметилимидазолий гидросульфата (БМИГС) и установлено, что в реакциях проведенных с участием ионных жидкостей N-МПГС и N-МППХ получены 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-оны с более высокими выходами (75-98%);

- впервые разработана, значительно снижающая выбросы в окружающую среду, технология получения 5-замещенных 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов/тионов трехкомпонентным взаимодействием в присутствии ИЖ – N-метилпирролидоний гидросульфата и N-метилпирролидоний перхлората в качестве «зеленого» катализатора;

- впервые были исследованы бактерицидные свойства 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов/тионов против сульфатвосстановливающих бактерий (СВБ), установлено, что наилучшим бактерицидным эффектом обладает 5-ацетил-6-метил-4-(2-нитрофенил)-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-тион, который при концентрации 0,1% прекращает жизнедеятельность СВБ. Изучена зависимость бактерицидной эффективности 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов от их структуры и выяснилось, что присутствие в их структуре нитро группы, атомов азота и серы усиливает бактерицидный эффект соединений;

- впервые были исследованы антимикробные свойства 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов/тионов против бактерий *Staphylococcus aureus*, *Esherichia coli*, *Pseudomonas aeruginoza* и грибов рода *Candida albicans*. Установлено, что соединения проявили сравнительно лучшую антимикробную активность по отношению к бактериям *Staphylococcus aureus* и *Esherichia coli* при разбавлении 1:100 и 1:200 в течении 60 минут воздействия и к грибам рода *Candida albicans* в течение 10 минут;

- впервые изучены антикоррозионные свойства 6-гидрокси-4-метил-2-оксо-1-(2-(2-тиоксоимидазолидин-1-ил)этил)-1,2-дигидропиримидин-3-карбонитрила и его композиции с бисимидазолином, полученным на основе триэтилентетрамина (ТЭТА) и

технической нафтенной кислоты (ТНК) в качестве ингибиторов сероводородной и углекислотной коррозий. Установлено, что при концентрациях 10-100 мг/л соединение проявляет защитный эффект от CO_2 коррозии на 95,2-97,4%, а его композиция при концентрациях 2,5-25 мг/л обладает степенью защиты на 94,6-98%. В H_2S -содержащей среде защитный эффект от коррозии соединения при 150 мг/л равен 96,5%; а его композиция при концентрации 100 мг/л обладает более высоким ингибирующим эффектом равным 98%;

- впервые получены композиции на основе 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов/тионов и Каспий-2 и применены в качестве ингибиторов сероводородной коррозии и СВБ, а также исследована принципиальная технология их получения. Определено, что композиция на основе 5-ацетил-6-метил-4-(2-нитрофенил)-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-тиона проявляет наилучший бактерицидный эффект при %-ом соотношении исходных продуктов 30:70 и высокий защитный эффект против H_2S коррозии при концентрации 100 мг/л с %-ным соотношением 50:50. Данная композиция является полифункциональным ингибитором и может быть предложена для промышленного применения.

Теоретическая и практическая ценность. Разработана оригинальная, эффективная, безопасная и достаточно простая технология получения полифункциональных 4-арилзамещенных 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов/тионов и их композиций. Определены наиболее оптимальные катализаторы для процесса получения 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов. Исследованы бактерицидно-ингибирующие, антимикробные и антикоррозионные свойства синтезированных соединений. По результатам исследований Азербайджанским Медицинским Университетом и предприятием «INKOR» ООО выданы 3 Акта.

Апробация и применение работы. По результатам диссертационной работы опубликованы 23 труда, из них 9 статей и 14 тезисов докладов. Статьи были опубликованы в журналах «General Chemistry», «Коррозия: материалы, защита», «Нефтепереработка и нефтехимия», «Молодой ученый», «Chemical Problems», «Azərbaycan Texniki Universitetinin Elmi əsərləri», «Proces-

ses of Petrochemistry and oil Refining», «Journal of Baku Engineering University». Тезисы обсуждены и напечатаны в 13-th Ibn Sina International Conference on Pure and Applied Heterocyclic Chemistry «Heterocyclic Chemistry for Sustainable Future» (Египт, 14-17 February 2015), XXII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 13-17 апреля 2015), 3rd International Scientific Conference of young Researchers dedicated to the 92th Anniversary of the National leader of Azerbaijan, Heydar Aliyev (Baku, 17-18 April 2015), «Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri» elmi-praktik konfransı (Gəncə, 05-06 may 2015), International conference on Engineering and Natural Sciences (Macedonia, 15-19 May 2015), «Sürtkü materialları, yanacaq, xüsusi mayelər, aşqar və reagentlər» Respublika Elmi konfransı (Bakı, 13-14 oktyabr 2015), IV International Scientific Conference of young Researchers dedicated to the 93rd Anniversary of the National leader of Azerbaijan, Heydar Aliyev (Baku, 29-30 April 2016), «Müasir kimya və biologiyanın aktual problemləri» beynəlxalq konfrans, II hissə (Gəncə, 2016, 12-13 may), «Müasir təbiət elmlərinin aktual problemləri» beynəlxalq elmi konfrans (Gəncə, 04-05 may 2017), Международная научно-техническая конференция «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященная 100-летию юбилею академика Б.К.Зейналова (Баку, 29-30 июня 2017), «Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri» beynəlxalq elmi konfrans (Gəncə, 02-03 may 2019), The International Scientific Conference «Actual Problems of Modern Chemistry» (Baku, October 2-4, 2019), «Kimyanın aktual problemləri» XIV Beynəlxalq Elmi Konfrans (Bakı, 25-26 May 2021), Международная научно-техническая конференция «Перспективы инновационного развития технических и естественных наук» (Баку, 25-26 ноября 2021).

Место проведения диссертационной работы. Диссертационная работа выполнена в Институте Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики в лаборатории «Ингибиторы коррозии и консервационные материалы».

Личное участие автора. Проведение синтезов и исследова-

ний, разработка технологий, обобщение полученных результатов, составление статей и тезисов осуществлялись автором лично.

Структура и объем диссертации. Диссертация включает в себя введение, 4 главы, выводы, список использованной литературы в 194 наименованиях, 3 приложения и изложена на 183 страницах текста, включающих 26 таблиц, 16 графиков, 12 схем и 13 рисунков. Диссертационная работа состоит из 180736 знаков за исключением таблиц, рисунков, графиков, схем и списка использованной литературы.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведена научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлены основные пункты к защите, указаны предмет, объект и методы исследования, а также объем и структура работы, их апробация, краткое содержание всех глав и области применения полученных продуктов.

В первой главе представлен литературный обзор, в котором обсуждаются общие принципы современного состояния, методы и технологии получения производных 3,4-дигидропиримидинов/тионов с применением неорганических, природных и «зелёных» (ионные жидкости) катализаторов, а также рассмотрены области их применения.

Во второй главе приведены физико-химические методы исследования исходных и синтезированных продуктов, выбор исходного сырья, синтеза ионных жидкостей и применения их в реакции Биджинелли, нахождение оптимальных условий получения 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов, технологии получения 5-замещенных 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов/тионов и их композиций, материальный баланс и технико-экономическое обоснование процессов получения катализатора и продукта, а также показана сравнительная характеристика продуктов с их зарубежными аналогами.

В третьей главе представлены данные по изучению антимикробных и бактерицидных свойств производных 3,4-дигидропиримидинов, показана зависимость бактерицидной эффек-

тивности 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов/тионов от их структуры, приведены результаты исследований ингибирующих свойств 1,2-дигидропиридина и его композиции с бисимидазолоном в CO₂ и H₂S среде, а также рассмотрена сравнительная характеристика соединений с местными и зарубежными аналогами.

В четвертой главе описана принципиальная технология получения ингибитора типа Каспий-2 и его композиций с 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-оном. Представлены результаты по изучению бактерицидно-ингибирующих свойств композиций 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов с ингибитором Каспий-2 в H₂S и СВБ-содержащих средах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В данной диссертационной работе по новой разработанной технологии получено 61 соединение, из которых 7 – ионные жидкости, 54 – производные 3,4-дигидропиримидинов. Среди синтезированных соединений 23 образца являются 5-этоксикарбонилзамещенными 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онами, полученными в присутствии ИЖ N-метилпирролидоний гидросульфата (N-МППС) по экономически выгодной и экологически менее безвредной технологии, 25 являются 5-ацетилзамещенными 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онами, полученными в присутствии N-метилпирролидоний перхлората (N-МППХ), способного повторно применяться и 4 из них являются композициями, полученными на основе бисимидазолина и ингибитора марки Каспий-2. Полученные соединения далее были исследованы в качестве антимикробных препаратов, также изучены их антибактериальные и противокоррозионные свойства.

Получение ионных жидкостей N-метилпирролидоний гидросульфата и N-метилпирролидоний перхлората

Предложенная технологическая схема получения ИЖ N-МППС и N-МППХ состоит из реактора R-4, оснащённого постом-

янным перемешиванием, где происходит основной процесс синтеза, а также из ёмкости E-1, где содержится 98% H₂SO₄ или 70% HClO₄, насоса Н-5, который перекачивает кислоту в реактор R-4, из ёмкости E-2, где находится N-метилпирролидон, насоса Н-6, перекачивающего N-метилпирролидон из ёмкости в реактор и из ёмкости E-3, где собирается полученная ИЖ (схема 1).

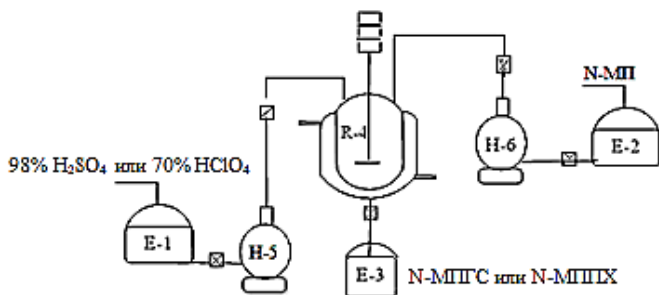


Схема 1. Схема технологической установки для получения ИЖ N-МПГС и N-МППХ

Нахождение оптимальных условий получения 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов в присутствии N-МПГС

Для исследования процесса протекания реакции и выхода продукта, в зависимости от соотношения исходных продуктов, времени проведения реакции и типа использованного катализатора, были проведены эксперименты (табл.1 и 2).

Для этого, в качестве примера, проведены реакции взаимодействия бензальдегида, ацетилацетона и мочевины в соотношениях исходных продуктов в пределах 1:1:1.5; 1:1:2; 1:1:3 с участием катализатора ИЖ N-МПГС. Для нахождения оптимальной продолжительности процесса реакции проводилась в течении 1 и 2 часов.

Проведенные эксперименты показали, что реакция с участием N-МПГС дает лучшие результаты при мольном соотношении реагентов 1:1:3 и продолжительностью реакции 60 минут с выходом продукта 90% (табл. 1).

Таблица 1.
Нахождение оптимальных условий получения 5-ацетил-6-метил-4-фенил-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-она в присутствии N-МПГС

Соотношение исходных продуктов (бензальдегид: ацетилацетон : мочевина)	Количество катализатора (моль%)	Продолжительность реакции (мин)	Выход продукта (%)
1:1:1.5	3	60	76
1:1:2	3	60	75
1:1:3	3	60	90
1:1:1.5	3	120	72
1:1:2	3	120	75
1:1:3	3	120	74

Также исследованы и сравнены эффективности использованных в работе катализаторов. Реакции проведены с участием тех же исходных продуктов в течении 1 часа при 80⁰С в присутствии 3 моль% ИЖ – N-МПГС, N-МППХ, N-формилморфолин гидросульфата (N-ФМГС), пиперазин-2,3-дион дигидросульфата (П-2,3-ДГС), диэтиламмоний гидросульфата (ДЭАГС), диэтиламмоний дигидрофосфата (ДЭАДФ) и бутилметилимидазолий гидросульфата (БМИГС). Результаты исследований приведены в табл. 2.

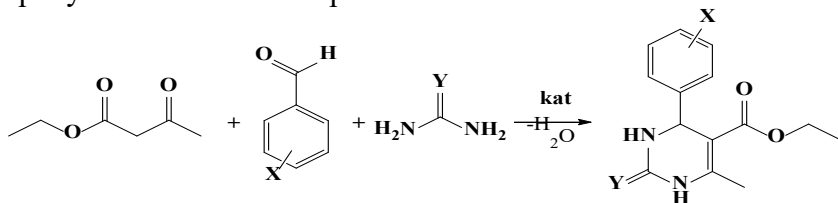
Таблица 2.
Сравнение эффективности различных «зеленых» катализаторов

Название катализатора	Количество катализатора (моль%)	Продолжительность реакции (мин)	Выход продукта, (%)
N-МПГС	3	60	96
N-МППХ	3	60	91
N-ФМГС	3	60	86
П-2,3-ДГС	3	60	90
ДЭАГС	3	60	62
ДЭАДФ	3	60	53
БМИГС	3	60	68

Как видно из табл. 2. наилучшие выходы продуктов (96 и 91%) наблюдаются в случае применения в реакции катализаторов N-МППС и N-МППХ, поэтому именно эти ИЖ были использованы в данной диссертации.

Разработка технологии получения 5-этоксикарбонилзамещенных 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов/тионов в присутствии N-МППС

Нами разработана и предложена технология получения 5-этоксикарбонилзамещенных 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов в присутствии катализатора N-МППС.



При $Y = O$, то $X = C_6H_5-$ (12a); 2-ОН- C_6H_4- (12б); 4-ОН- C_6H_4- (12в); 4-ОСН₃- C_6H_4- (12г); 2-Сl- C_6H_4- (12д); 3-Сl- C_6H_4- (12е); 2,4-Сl- C_6H_3- (12ж); 4-N(CH₃)₂- C_6H_3- (12з); 4-NO₂- C_6H_4- (12и); тиенил-2-ил- (12й); пиридин-3-ил- (12к); нафтален-2-ил- (12л).

При $Y = S$, то $X = C_6H_5-$ (13a); 2-ОН- C_6H_4- (13б); 4-ОН- C_6H_4- (13в); 4-ОСН₃- C_6H_4- (13г); 2-Сl- C_6H_4- (13д); 3-Сl- C_6H_4- (13е); 4-Сl- C_6H_4- (13ж); 2,4-Сl- C_6H_3- (13з); 4-N(CH₃)₂- C_6H_3- (13и); 4-СН₃- C_6H_4- (13й); 4-Вr- C_6H_4- (13к).

Технология получения 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов состоит из 3-х стадий (схема 2). На первой стадии технологической схемы в реактор R-4 из ёмкости E-1, посредством насоса H-5 перекачивается 98% серная кислота и из ёмкости E-2 с помощью насоса H-6 загружается N-метилпирролидон. Полученная ИЖ собирается в ёмкости E-3, откуда далее поступает в ёмкость 8 для перехода во вторую стадию процесса.

Во второй стадии в реактор 7, оснащённый механической мешалкой и внешним обогревом из ёмкости 9 поступают альдегиды; из ёмкости 10 загружается этиловый эфир ацетоуксусной кислоты; из ёмкости 11 добавляется (тио)мочевина, а из ёмкости

8 поступает ИЖ N-МПГС. Температура в реакторе сохраняется при 80-100⁰С в течение часа. Далее полученная реакционная смесь поступает в третью стадию для дальнейшего очищения и отделения непрореагировавших продуктов. Из реактора реакционная смесь поступает в ёмкость 12, где промывается ледяной водой и загружается в ёмкость 13 для фильтрования; отфильтрованная смесь загружается в ёмкость 14 для выпаривания непрореагировавших карбамида и катализатора, которые собираются в ёмкости 15 и обратно возвращаются в реактор для повторного применения. Из ёмкости 13 продукт поступает в ёмкость 16, для перекристаллизации отфильтрованного продукта из этанола, далее он переходит в ёмкость 17 для фильтрования; затем поступает в ёмкость 18, где происходит высушивание и очищенный продукт собирается в ёмкости 19.

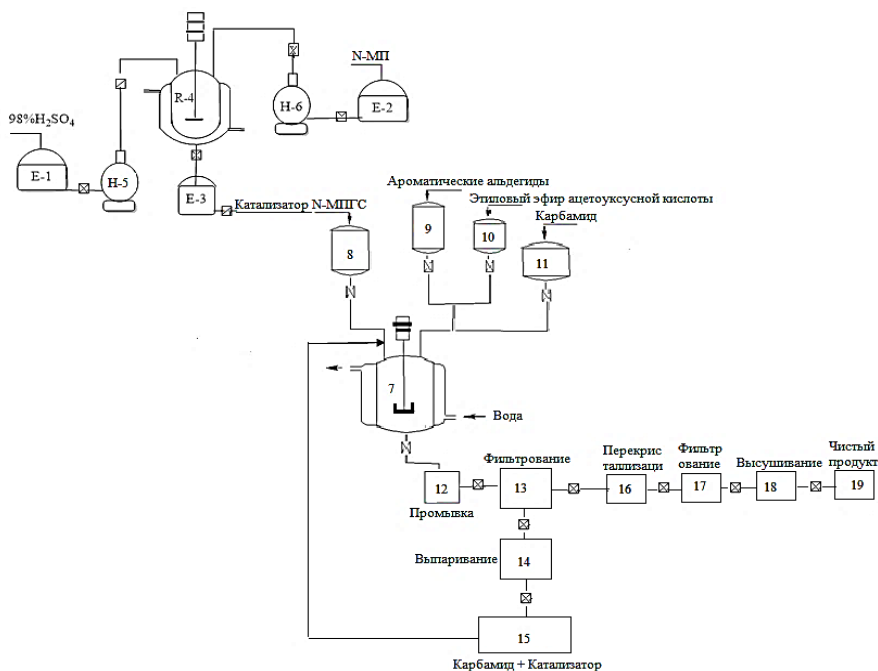


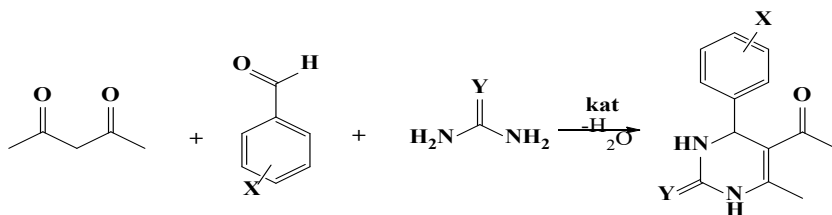
Схема 2. Принципиальная технологическая схема получения 5-этоксикарбонилзамещенных 3,4-дигидропириимидин-2(1H)-онов

В диссертации приведены материальные балансы, технико-экономические оценивания процессов получения ИЖ и 3,4-дигидропиримидин-2-(1H)-онов, а также их физико-химические показатели. Проведенное технико-экономическое обоснование показало, что себестоимость 1 г 5-этоксикарбонил-6-метил-4-фенил-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-она составляет 67,72 гяп.

Разработка технологии получения 5-ацетилзамещенных 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов/тионов в присутствии N-МППХ

Технология получения 5-ацетилзамещенных 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов/тионов с участием ИЖ N-МППХ в качестве катализатора идентична схеме 2 и состоит из трёх стадий. Отличие только в том, что в первой стадии из ёмкости Е-1 загружается 70% хлорная кислота и в ёмкость Е-3 собирается ИЖ N-МППХ, а также во второй стадии из ёмкости 10 загружается ацетилацетон.

Реакция проведения процесса дана ниже:



При Y = O, то X = C₆H₅- (15а); 2-ОН-С₆H₄- (15б); 4-ОН-С₆H₄- (15в); 3-ОСН₃-С₆H₄- (15г); 4-ОСН₃-С₆H₄- (15д); 4-N(CH₃)₂-С₆H₃- (15е); 2-Cl-С₆H₄- (15ж); 3-Cl-С₆H₄- (15з); 4-Cl-С₆H₄- (15и); 2,4-Cl-С₆H₃- (15й); 4-Me-С₆H₄- (15к); 2-NO₂-С₆H₄- (15л); 4-NO₂-С₆H₄- (15м); 4-НООС-С₆H₄- (15н); пиридин-2-ил- (15о); 2-фурфурил- (15п).

При Y = S, то X = C₆H₅- (16а); 2-ОН-С₆H₄- (16б); 4-ОН-С₆H₄- (16в); 2-Cl-С₆H₄- (16г); 4-Cl-С₆H₄- (16д); 2,4-Cl-С₆H₃- (16е); 4-F-С₆H₄- (16ж); 2-NO₂-С₆H₄- (16з); 4-NO₂-С₆H₄- (16и).

Разработка технологии получения 1,2-дигидропиридина и его композиции

Технологическая схема получения 1,2-дигидропиридина (ДГП) состоит из реактора 1, оснащённого механической мешалкой и внешним водяным обогревом, а также из ёмкостей (2), (3) и (4), в которых находятся 1-(2-аминоэтил)-2-имидазолдинтион, этиловый эфир ацетоуксусной кислоты и этил-2-цианоацетат; из ёмкости (5), в которой находится ИЖ N-МППХ и ёмкости (6), где идёт очистка готовых продуктов.

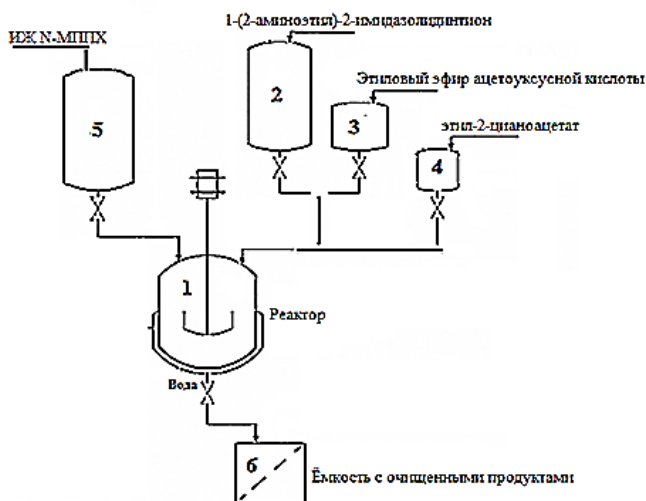


Схема 3. Принципиальная технологическая схема получения 1,2-дигидропиридина

В реакторе происходит основная процедура получения ДГП, температура поддерживается при 110°C в течение 9 часов с постоянным перемешиванием (схема 3).

На основе ДГП при комнатной температуре была приготовлена композиция с бисимидазолином, полученным на основе триэтилеттетрамина (ТЭТА) и технической нафтеновой кислоты (ТНК) при мольных соотношениях 1:1.

Исследование бактерицидно-ингибирующих свойств производных 3,4-дигидропиримидинонов/тионов

Бактерицидно-ингибирующие свойства синтезированных соединений изучены согласно ОСТ 39-151-83 в ИНХП методом йодометрического титрования (табл. 3).

Таблица 3.
Исследование бактерицидных свойств 1%-ных растворов 3,4-дигидропиримидинонов/тионов

№	R ₁	R ₂	X	1% р-ры продуктов (%)		
				0,025	0,05	0,1
				Кол-во образ. H ₂ S в мг/л		
12а	C ₆ H ₅	OC ₂ H ₅	O	-	102	47
13г	4-(OCH ₃)-C ₆ H ₄	OC ₂ H ₅	S	76	57	35
13ж	4-(Cl)-C ₆ H ₄	OC ₂ H ₅	S	54	37	27
13к	4-(Br)-C ₆ H ₄	OC ₂ H ₅	S	46	33	27
15а	C ₆ H ₅	CH ₃	O	140	92	72
15г	3-(OCH ₃)-C ₆ H ₄	CH ₃	O	-	70	35
15и	4-(Cl)-C ₆ H ₄	CH ₃	O	106	87	62
15й	2,4-(Cl)-C ₆ H ₃	CH ₃	O	-	-	25
15л	2-(NO ₂)-C ₆ H ₄	CH ₃	O	57	38	27
15м	4-(NO ₂)-C ₆ H ₄	CH ₃	O	46	37	27
15н	4-(COOH)-C ₆ H ₄	CH ₃	O	131	92	72
16а	C ₆ H ₅	CH ₃	S	49	37	27
16б	2-(OH)-C ₆ H ₄	CH ₃	S	98	82	35
16е	2,4-(Cl)-C ₆ H ₃	CH ₃	S	78	46	25
16з	2-(NO ₂)-C ₆ H ₄	CH ₃	S	30	28	26
Control 1 (среда без СВБ)				25		
Control 2 (среда с СВБ)				450		

Приготовлены 1%-ные растворы соединений в диметилсульфоксиде (ДМСО). Растворы взяты в 0,025; 0,05; 0,1%-ных концентрациях. Для сравнения использованы два контрольных опыта Control 1 и Control 2. В Control 1 имеется только питательная среда Постгейт В, в Control 2 – питательная среда с СВБ. Во втором контрольном опыте количество сероводорода составило 450 мг/л, что показывает полное развитие СВБ.

Проведенные исследования показали, что лучшие бактерицидные свойства показывают продукты 15м, 15л, 16а, 13ж и 13к

почти полностью останавливающие рост СВБ. Наилучший бактерицидно-ингибирующий эффект проявляет продукт 16з, который при концентрации 0,1% полностью останавливает развитие СВБ, что видимо связано с присутствием нитро-группы в ароматическом кольце 3,4-дигидропиримидинтиона.

Также проведены сравнительные исследования продуктов 16з, 13к и 15м с их местным аналогом Азери-1 и зарубежными аналогами Dodigen-414 и Север-1 при концентрациях 25, 50 и 100 мг/л. Сравнительный анализ показывает, что по сравнению с аналогами 3,4-дигидропиримидиноны при низких концентрациях полностью останавливают рост СВБ.

Зависимость бактерицидной эффективности 3,4-дигидропиримидин-2-(1Н)-онов/тионов от их структуры

На основе результатов исследований бактерицидных свойств 3,4-дигидропиримидин-2(1Н)-онов/тионов изучены сопоставительные характеристики зависимости бактерицидной эффективности этих соединений от их химической структуры, которые, подтверждены физико-химическими методами (табл. 4).

**Таблица 4.
Бактерицидные свойства 1%-ных растворов 5-ацетилзамещенных-3,4-дигидропиримидин-2(1Н)-онов/тионов**

№	Названия соединений	Содержание 1% р-ров, %		
		0,025	0,05	0,1
		Содержание образ. H ₂ S в мг/л		
15а	5-Ацетил-6-метил-4-фенил-3,4-дигидропиримидин-2(1Н)-он	140	92	72
15м	5-Ацетил-6-метил-4-(4-нитрофенил)-3,4-дигидропиримидин-2(1Н)-он	46	37	27
15г	5-Ацетил-6-метил-4-(3-метоксифенил)-3,4-дигидропиримидин-2(1Н)-он	-	70	35
15и	5-Ацетил-6-метил-4-(4-хлорфенил)-3,4-дигидропиримидин-2(1Н)-он	106	87	62
15й	5-Ацетил-6-метил-4-(2,4-дихлорфенил)-3,4-дигидропиримидин-2(1Н)-он	-	-	25

Продолжение таблицы 4.

15л	5-Ацетил-6-метил-4-(2-нитрофенил)-3,4-дигидропири-мидин-2(1H)-он	57	38	27
15н	5-Ацетил-6-метил-4-(4-карбоксифенил)-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-он	131	92	72
16а	5-Ацетил-6-метил-4-фенил-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-тион	49	37	27
16б	5-Ацетил-6-метил-4-(2-гидроксифенил)-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-тион	98	82	35
16з	5-Ацетил-6-метил-4-(2-нитрофенил)-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-тион	30	28	26
Control 1 (среда без СВБ)		25		
Control 2 (среда с СВБ)		450		

В результате проведенных сравнительных характеристик выяснилось, что наличие в структуре этих соединений нитро группы, атомов азота и серы увеличивают их ингибирующие эффективности, в то время как присутствие гидрокси-, метокси-, карбокси- групп, а также атомов хлора снижает их эффективность.

Антимикробная активность синтезированных соединений

В качестве испытуемых веществ взяты – 5-этоксикарбонил-6-метил-4-(2-гидроксифенил)-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-он (12б), 5-этоксикарбонил-6-метил-4-(4-диметиламинофенил)-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-он (12з) и 5-этоксикарбонил-6-метил-4-(4-бромфенил)-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-тион (13к), 5-ацетил-6-метил-4-(2-нитрофенил)-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-он (15л), 5-ацетил-6-метил-4-(4-диметиламинофенил)-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-он (15е), 5-ацетил-6-метил-4-(2-гидроксифенил)-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-он (15б) и 5-ацетил-6-метил-4-(2,4-дихлорфенил)-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-он (15й). Испытуемые соединения взяты в виде 1%-ных растворов ДМСО. Антимикробные свойства этих соединений изучены методом серийных разведений. Согласно полученным результатам 5-этоксикарбонил-6-метил-4-(2-гидроксифенил)-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-он (12з) и 5-ацетил-6-метил-4-(2-гидроксифенил)-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-тион (15б) проявили сравнительно лучшую антимикробную активность по

отношению к бактериям *Staphylococcus aureus*, *Esherichia coli* и грибам рода *Candida albicans* при разведении 1:100 и 1:200. (табл. 5 и 6). По результатам исследований Азербайджанским Медицинским Университетом выдан Акт.

Таблица 5.
Антимикробная активность соединений 12б, 12з и 13к

Микроорганизм	Период экспозиции (мин)	Соединения : ДМСО											
		12б				12з				13к			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
<i>Staphylococcus aureus</i>	10	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+
	20	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+
	40	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+
	60	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+
<i>Esherichia coli</i>	10	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+
	20	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+
	40	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+
	60	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+
<i>Pseudomonas aeruginoza</i>	10	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	20	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	40	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	60	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>Candida albicans</i>	10	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+
	20	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	40	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	60	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Примечание: 1,2,3,4 - 1:100, 1:200, 1:400, 1:800 концентрации; «+» показывает присутствие роста бактерий; «-» показывает отсутствие роста бактерий

Таблица 6.
Антимикробная активность соединений 15л, 15е, 15б и 15й

Микроорганизм	Период экспозиции (мин)	Соединения : ДМСО															
		15л				15е				15б				15й			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
<i>Staphylococcus aureus</i>	10	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+
	20	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+
	40	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+
	60	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+

Продолжение таблицы 6.

Esherichia coli	10	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+
	20	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+
	40	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+
	60	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+
Pseudomonas aeruginoza	10	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	20	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	40	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	60	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Candida albicans	10	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+
	20	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	40	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	60	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Изучение влияния производных 1,2-дигидропиридинов на кинетику CO₂ коррозии

Исследования ингибирующих свойств соединений проведены с помощью потенциометра марки АСМ GILL в течение 20 часов при 50⁰С в 1%-ом растворе NaCl, насыщенном CO₂. В качестве ингибиторов коррозии исследованы следующие соединения:

1. 1,2-Дигидропиридин (ДГП),
2. Композиция 1,2-дигидропиридина с бисимидазолином.

Изучены влияния этих соединений на коррозию электродов. Скорость коррозии в системе без ингибитора соответствует 3,47 мм/год. Полученные соединения взяты при различных концентрациях: 10; 25; 50; 100 мг/л.

Как видно из графика 1 10 мг/л ДГП проявляет защитный эффект от коррозии на 95,2%. При увеличении концентрации ДГП до 100 мг/л повышается его защитный эффект, т.к. при концентрации выше 10 мг/л соединение обеспечивает защиту в пределе 95,2-97,4%.

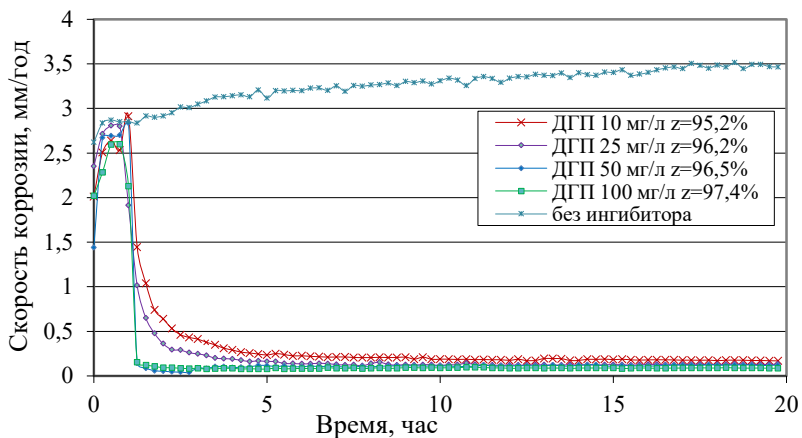


График 1. Зависимость скорости коррозии от времени при добавлении 10; 25; 50 и 100 ppm ДГП

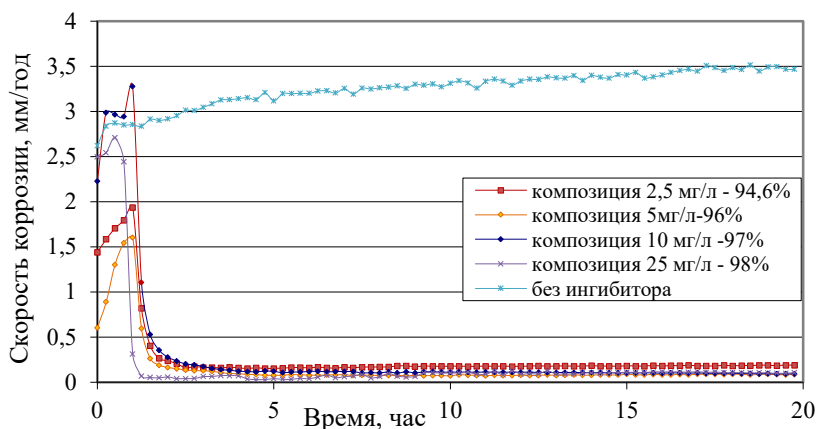


График 2. Изменение скорости коррозии при добавлении 2,5; 5; 10 и 25 ppm композиции

А как видно из графика 2 начиная с концентрации 2,5 мг/л композиция проявляет защитный эффект от коррозии на 94,6%, при концентрации же 25 мг/л продукт обеспечивает защиту на 98%. Увеличение концентрации композиции повышает его ингибирующий эффект; связано это с тем, что при высоких концентрациях смесей содержание ингибирующих частей в

коррозионной среде превышает количество необходимой для образования защитной пленки на поверхности металла.

Исследование влияния производных 1,2-дигидропиридинов на кинетику коррозии в H₂S среде

Исследования ингибирующих свойств ДГП и его композиции с бисимидазолином проведены в среде, состоящей из дистиллированной воды, насыщенной сероводородом и керосина в соотношении 9:1 в течение 6 часов при комнатной температуре. Скорость коррозии измерялась гравиметрическим методом по потере веса трёх пластинок.

Из табл. 7 видно, что ДГП проявляет ингибирующее действие начиная с концентрации 10 мг/л. Так, с увеличением концентрации ДГП от 10 мг/л до 150 мг/л его защитный эффект от коррозии увеличивается от 39% до 96,5%.

Таблица 7.
Ингибирующий эффект ДГП и его композиции в сероводородсодержащей среде

Химическое название	Концентрация, С, мг/л	Скорость коррозии, ρ, г/м ² ·час	Защитный эффект, Z, %	Коэффициент торможения, γ
1,2-Дигидропиридин	5	5,9	-	-
	10	3,6	39	1,66
	25	2,81	53	2,13
	50	1,23	80	4,87
	100	0,74	87,6	8,0
	150	0,21	96,5	28,5
Композиция ДГП	5	0,74	87,6	8,0
	10	0,65	89	9,2
	25	0,23	94	26
	50	0,17	97	35
	100	0,12	98	50
Бисимидазолин	50	0,36	94	16,6

Композиция начиная с концентрации 5 мг/л обеспечивает защиту от коррозии на 87,6%; при 100 мг/л композиция проявляет более высокое ингибирующее свойство и защищает пластинки на 98%. При концентрации 50 мг/л исследовались ингибиру-

ющие действия ДГП, бисимидазолина и их композиции для сравнения их эффективности. Результаты показали, что при концентрации 50 мг/л ДГП обладает защитным эффектом от коррозии на 80%; при той же концентрации бисимидазолин защищает пластинки на 94%, в то время как полученная на их основе композиция обеспечивает степень защиты на 97%, что обусловлено эффектом синергизма.

Построены кривые Ленгмюра для ДГП и композиции с целью рассмотрения механизма их защитного действия от H_2S коррозии при различных концентрациях. Из кривых следует, что ДГП в основном адсорбируются на поверхности металла за счёт хемосорбции, а его композиция адсорбируется на поверхности пластинки благодаря физической адсорбции.

Основываясь на литературные данные исследованы сравнительные характеристики ингибирующих особенностей ДГП и его композиции с местными аналогами ВФИКС-82 и Азери, а также с зарубежными аналогами АМДОР ИК-1, DODIGEN 213-N и Нефтехим-1 при различных концентрациях. По полученным сравнительным данным наша композиция при концентрации 2,5 мг/л обладает ингибирующим эффектом на 94,6 %, а аналоги при концентрации 100 мг/л проявили защитный эффект от коррозии только на 90-93%.

Технология получения композиций на основе 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов и ингибитора марки Каспий-2 и их применение

Принципиальная технологическая схема получения композиций на основе ингибитора Каспий-2 и продуктов 13к, 15м и 16з представлена на схеме 4. Процесс создания композиций происходит в реакторе R-4, который оснащён механической мешалкой, внешним охлаждением и обогревом с помощью воды, следующим образом: растворитель ДМСО (50%) насосом Н-6 закачивается из ёмкости Е-3 в реактор, далее при постоянном перемешивании из ёмкости-дозатора 1 в реактор добавляется 3,4-дигидропиримидинон, а из ёмкости-дозатора 2

вводится ингибитор Каспий-2; температура в реакторе сохраняются при 50-60⁰С в течение часа. После завершения процесса полученную готовую композицию охлаждают и переводят из реактора в ёмкость Е-5.

Данной технологией получены следующие композиции: композиция 30 на основе Каспий-2 и 5-этоксикарбонил-6-метил-4-(4-бромфенил)-3,4-дигидропиримидин-2(1Н)-тиона (13к); композиция 31 на основе Каспий-2 и 5-ацетил-6-метил-4-(4-нитрофенил)-3,4-дигидропиримидин-2(1Н)-она (15м) и композиция 32 на основе Каспий-2 и 5-ацетил-6-метил-4-(2-нитрофенил)-3,4-дигидропиримидин-2(1Н)-тиона (16з).

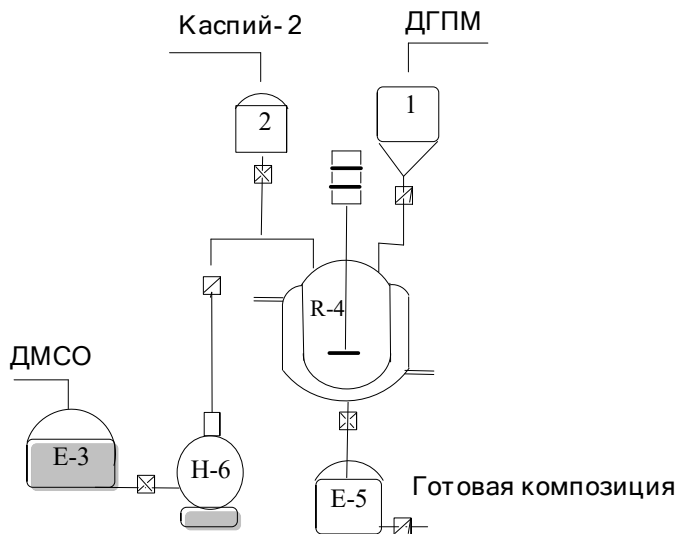


Схема 4. Принципиальная технологическая схема получения композиций на основе ингибитора Каспий-2 и 3,4-дигидропиримидинов

В зависимости от %-ного соотношения исходных продуктов получены композиции в 3-х соотношениях: 50%:50%, 40%:60% и 30%:70%. Полученные композиции испытаны в качестве ингибиторов сероводородной коррозии в водно-керосиновой среде. Расчеты скорости коррозии ингибиторов при различных концентрациях, а также их защитный эффект и коэффициент

торможения проведены с учетом на скорость коррозии в среде без ингибитора равную 5,99 мг/л.

Таблица 8.
Ингибирующий эффект композиций 30, 31 и 32 в виде водно-керосиновой эмульсии в сероводородсодержащей среде

Химическое название	Концентрация, С, мг/л	Скорость коррозии, ρ, г/м ² час	Защитный эффект, Z, %	Коэффициент торможения, γ
Композиция 30 (50:50)	10	0,66	89	9,07
	50	0,48	92	12,48
	100	0,06	99	99,8
(40:60)	10	1,02	83	5,87
	50	0,66	89	9,07
	100	0,26	95,7	23
(30:70)	10	1,32	78	4,54
	50	0,9	85	6,65
	100	0,48	92	12,48
Композиция 31 (50:50)	10	0,54	91	11,09
	50	0,3	95	19,97
	100	0,04	99,1	149,75
(40:60)	10	0,86	85,6	6,96
	50	0,54	91	11,09
	100	0,15	97,5	39,93
(30:70)	10	1,2	80	4,99
	50	0,73	87,8	8,20
	100	0,36	94	16,64
Композиция 32 (50:50)	10	0,54	91	11,09
	50	0,21	96,5	28,52
	100	0,04	99,3	149,75
(40:60)	10	0,78	87	7,68
	50	0,42	93	14,26
	100	0,18	97	33,28
(30:70)	10	1,08	82	5,55
	50	0,66	89	9,07
	100	0,36	94	16,64

Из полученных результатов (табл. 8) видно, что ингибирую-

щий эффект композиций 30, 31 и 32 увеличивается с повышением их концентрации от 10 мг/л до 100 мг/л и %-ном соотношении продуктов от 30:70 до 50:50. Самое высокое значение защитного эффекта 99,3% проявила композиция 32 при 100 мг/л в %-ном соотношении 50:50. Такой высокий результат можно объяснить тем, что при %-ном соотношении Каспий-2 к 5-ацетил-6-метил-4-(2-нитрофенил)-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-тиону 50:50 в составе композиции содержится равное количество исходных продуктов: 3,4-дигидропиримидинон содержит нитро-группу и атом серы, которые усиливают ингибирующие свойства и защитный эффект соединения, а присутствие радикалов с длинной углеводородной цепью в составе Каспия-2 увеличивает адсорбционную способность этого соединения.

Были исследованы бактерицидные свойства композиций 30, 31 и 32 при концентрациях 25, 50 и 100 мг/л (табл. 9).

Таблица 9.
Исследование бактерицидных свойств композиций 30, 31 и 32 при различных концентрациях

Химическое название	Степень прекращения роста СВБ (%) при различных концентрациях композиций (мг/л)		
	25	50	100
Композиция 30			
(50:50)	97	99	100
(40:60)	97	99	100
(30:70)	98	100	100
Композиция 31			
(50:50)	94	96	99
(40:60)	96	98	100
(30:70)	97	99	100
Композиция 32			
(50:50)	97	99	100
(40:60)	98	100	100
(30:70)	99	100	100

Из полученных данных видно, что наилучший бактерицидный эффект проявляет композиция 32 при %-ном соотношении

исходных продуктов 30:70, которая при концентрации 50 мг/л полностью останавливает жизнедеятельность СВБ. Этот результат объясняется тем, что составляющая часть композиции 32 на 35% состоит из 5-ацетил-6-метил-4-(2-нитрофенил)-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-тиона, который обладает высоким бактерицидным свойством. В результате проведенных исследований можно утверждать, что композиция 32 является полифункциональным ингибитором, обладающим одновременно высокими бактерицидными и антикоррозионными свойствами.

Также сравнены бактерицидные и антикоррозионные свойства композиции 32 с её местным аналогом Азери-1 и зарубежным аналогом Север-1 при концентрациях 50 и 100 мг/л. Установлено, что композиция 32 превосходит своих исследуемых аналогов и её можно рекомендовать для применения в соответствующих сферах промышленности.

Предприятием «INKOR» ООО были выданы 2 Акта.

ВЫВОДЫ

1. Впервые разработана экологически и экономически выгодная, значительно снижающая выбросы в окружающую среду технология получения 5-этоксикарбонил- и 5-ацетил-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов с выходами 75-98% при взаимодействии этилового эфира ацетоуксусной кислоты (ацетилацетона), (тио)мочевины и замещенных бензальдегида в присутствии ИЖ N-метилпирролидоний гидросульфата и N-метилпирролидоний перхлората в качестве «зеленого» катализатора [2,3,6,9,10,11,12,13,15,16,21].

2. Проведено технико-экономическое обоснование и рассчитан материальный баланс процессов получения ИЖ N-метилпирролидоний гидросульфата и 5-этоксикарбонил-6-метил-4-фенил-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-она. Согласно полученным результатам 1 г целевого продукта составляет 67,72 гяпик [1,7,8].

3. Изучены бактерицидные свойства 3,4-дигидропиримидинов/тионов и установлено, что наилучший бактерицидный

эффект проявляет 5-ацетил-6-метил-4-(2-нитрофенил)-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-тион, который при концентрации 0,1% останавливает развитие СВБ. Также изучены сравнительные характеристики бактерицидной эффективности 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов/тионов в зависимости от их структуры. В результате проведенных исследований выяснилось, что наличие в структуре этих соединений нитро группы, атомов азота и серы увеличивают их ингибирующие эффективности, в то время как присутствие гидрокси-, метокси-, карбокси- групп, а также атомов хлора снижает их эффективность [14,18,19].

4. Исследованы антимикробные свойства производных 3,4-дигидропиримидинонов/тионов и показано, что 5-этоксикарбонил-6-метил-4-(4-диметиламинофенил)-3,4-дигидропиримидин-1(H)-он и 5-ацетил-6-метил-4-(2-гидроксифенил)-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-он проявили сравнительно лучшую антимикробную активность при концентрации 1:100 и 1:200 по отношению к бактериям *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* в течение 60 минут воздействия и по отношению к грибам рода *Candida albicans* в течение 10 минут [4,5,20].

5. Впервые разработана технология получения 6-гидрокси-4-метил-2-оксо-1-(2-(2-тиоксоимидазолидин-1-ил)этил)-1,2-дигидропиримидин-3-карбонитрила (ДГП) и его композиции с бисимидазолином, полученным на основе ТЭТА и ТНК. Исследованы влияния этих соединений на кинетику коррозии стали в 1% водном растворе NaCl, насыщенного CO₂. Установлено, что при концентрациях 10-100 мг/л продукт проявляет защитный эффект равный 95,2-97,4%, в то время как его композиция при концентрациях 2,5-25 мг/л обладает степенью защиты от коррозии на 94,6-98%. Также исследованы их ингибирующие свойства в H₂S-содержащей среде. Показано, что с увеличением концентрации продукта с 5 до 150 мг/л его защитный эффект от коррозии достигает 96,5%; композиция при концентрации 5-100 мг/л проявляет более высокое ингибирующее свойство и защищает пластинки на 87,6-98% [17,22].

6. Впервые создана технология получения композиций на основе Каспий-2 и 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов и иссле-

дованы их бактерицидные и антикоррозионные свойства. Определено, что композиция 32 обладает наилучшим бактерицидным свойством при %-ном соотношении исходных продуктов 30:70 и высоким ингибирующим свойством против H_2S коррозии при концентрации 100 мг/л с %-ным соотношением 50:50. Композиция 32, полученная на основе 5-ацетил-6-метил-4-(2-нитрофенил)-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-тиона предложена для промышленного применения в качестве бактерицид-ингибитора в нефтехимической промышленности [23].

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Abbasov, V.M., Talybov, A.G., Badalova, G.N., Mursalov, N.I., Jabrailzadeh, Sh.Z., Nebieva, R.I. Synthesis of 3,4-dihydropyrimidine-2(1H)-one in the presence of an ionic liquid // 13th Ibn Sina International Conference on Pure and Applied Heterocyclic Chemistry “Heterocyclic Chemistry for Sustainable Future”, - Egypt: -14-17 February, - 2015, - p.151.

2. Бадалова, Г.Н. Синтез производных 3,4-дигидропиримидинов в присутствии ионной жидкости // XXII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», - Москва: МГУ, - 13-17 апрель, - 2015.

3. Аббасов, В.М., Талыбов, А.Г., Бадалова, Г.Н., Небиева, Р.И., Джабраилзаде, Ш.З., Мурсалов, Н.И. Применение NMPHS в качестве катализатора для получения производных 3,4-дигидропиримидинов // 3rd International Scientific Conference of young Researchers dedicated to the 92th Anniversary of the National leader of Azerbaijan, Heydar Aliyev, - Baku: Qafqaz University, -17-18 April, - 2015, - p. 249-250.

4. Бадалова, Г.Н. Получение производных 3,4-дигидропиримидинов в присутствии ионных соединений // “Müasir biologiyanın və kimyanın aktual problemləri” elmi-praktik konfrans, - Gəncə: GDU, - 5-6 may, - 2015, - № 2, - s. 182-184.

5. Abbasov, V.M., Talybov, A.G., Badalova, G.N., Mursalov, N.I., Jabrailzadeh, Sh.Z. Application of ionic liquids as catalysts for

the synthesis of 3,4-dihydropyrimidine-2(1H)-one derivatives // International conference on Engineering and Natural Sciences, - Skopje, Macedonia: - 15-19 May, - 2015, - p.16.

6. Аббасов, В.М., Бадалова, Г.Н., Талыбов, А.Г., Ахмедбекова, С.Ф. Синтез производных 3,4-дигидропиримидинонов по реакции Биджинелли в присутствии различных ионных жидкостей // Молодой ученый, - Казань: - 2015. № 11 (91), - с. 489-492.

7. Бадалова, Г.Н., Аббасов, В.М., Талыбов, А.Г. Получение продуктов реакции Биджинелли с участием ионной жидкости // "Sürtkü materialları, yanacaq, xüsusi mayelər, aşqar və reagentlər" Respublika elmi konfransı, - Bakı: Aşqarlar Kimyası İnstitutu, - 13-14 oktyabr, - 2015, - s. 113.

8. Yunusova, A., Abbasov, V., Baybekov, Sh., Badalova, G., Valiyev, I., Zerbeli, A., Abdullayev, Y., Talibov, A. Synthesis of 6-methyl-2-oxo-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylic acid // IV International Scientific Conference of young Researchers dedicated to the 93rd Anniversary of the National leader of Azerbaijan, Heydar Aliyev, - Baku: - 29-30 April, - 2016, № 1, - p. 166-167.

9. Бадалова, Г.Н. Синтез 3,4-дигидропиримидинона с участием аллилацетоацетата // "Müasir kimya və biologiyanın aktual problemləri" beynəlxalq elmi konfrans, - Gəncə: GDU, - 12-13 may, - 2016, - s. 101-104.

10. Бадалова, Г.Н., Аббасов, В.М., Абдуллаев, Ю.А., Талыбов, А.Г. Синтез производных 3,4-дигидропиримидинонов/тионов по реакции Биджинелли // Journal of Baku Engineering University-chemistry and biology, - Baku: - 2017. v. 1, № 2, - с. 132-147.

11. Аббасов, В.М., Бадалова, Г.Н., Талыбов, А.Г. Эффективный метод получения дигидропиримидинонов в присутствии ионной жидкости N-метилпирролидоний гидросульфата // Chemical Problems, - Baku: - 2017. № 3 (15), - с. 300-303.

12. Badalova, G.N., Abbasov, V.M., Valiyev, I.A., Talybov, A.G. Synthesis of 3,4-dihydropyrimidinone derivatives using N-methylpyrrolidonium perchlorate as a catalyst // Processes of Petrochemistry and Oil Refining, - Baku: - 2017. vol. 18, № 3, - p. 250-257.

13. Талыбов, А.Г., Бадалова, Г.Н. Применение ионной жидкости в качестве катализатора для получения 4-замещенных 3,4-

дигидропиримидинов // “Müasir təbiət elmlərinin aktual problemləri” beynəlxalq elmi konfrans, - Gəncə: GDU, - 4-5 may, - 2017, № 1, - s. 212-214.

14. Талыбов, А.Г., Бадалова, Г.Н., Азизбейли, А.Р., Велиев, И.А. Исследование бактерицидно-ингибирующих свойств производных 3,4-дигидропиримидинов // Журнал Ученые Записки Азербайджанского Технического Университета, - Баку: - 2017. № 4, - с. 44-47.

15. Бадалова, Г.Н., Талыбов, А.Г. Синтез производных 3,4-дигидропиримидинов // Международная научно-техническая конференция «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященная 100-летию юбилею академика Зейналова Б.К., - Баку: ИНХП, - 29-30 июня, - 2017, - с. 123.

16. Бадалова, Г.Н., Аббасов, В.М., Велиев, И.А. Талыбов, А.Г., Алиева, Л.И. Применение ионной жидкости 1-метил-2-оксопирролидиния перхлората в синтезе 5-этоксикарбонил-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов // Журнал Общей Химии, - Москва: - 2017. Т. 87, Вып. 11, - с. 1917-1921.

17. Талыбов, А.Г., Бадалова, Г.Н., Мурсалов, Н.И., Махмудова, Л.А. Исследование производных дигидропиридинов в качестве ингибиторов CO₂ и H₂S коррозии // Коррозия: материалы, защита, - Москва: - 2018. №11, - с. 28–31.

18. Бадалова, Г.Н. Синтез и исследование бактерицидно-ингибирующих свойств производных 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-тионов // “Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri” beynəlxalq elmi konfrans, - Gəncə: - 02-03 may, - 2019, № 1, - s. 263-265.

19. Badalova, G.N. Dependence of the bactericidal efficacy of 3,4-dihydropyrimidin-2-(1H)-ones/thiones on their structure // Processes of Petrochemistry and Oil Refining, - Baku: - 2019. vol. 20, № 4, - p. 458-463.

20. Бадалова, Г.Н. Исследование антимикробной активности 5-ацетил-3,4-дигидропиримидинов // Нефтехимия и нефтепереработка, - Москва: - 2019. № 9, - с. 27-30.

21. Бадалова, Г.Н., Талыбов, А.Г. Получение 5-этоксикарбо-

нил-3,4-дигидропиримидин-(1H)-онов в присутствии ионной жидкости // The international scientific conference “Actually problems of modern chemistry”, - Baku: - 2-4 october, - 2019, - p. 275.

22. Бадалова, Г.Н. Технология получения 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов в присутствии ионной жидкости // XIV International Scientific Conference of postgraduates, masters and young researchers on “Actual problems of chemistry”, - Baku: - 25-26 May, - 2021, - p.115-116.

23. Бадалова, Г.Н., Талыбов, А.Г. Технология получения и применение в качестве ингибитора сероводородной коррозии композиций на основе 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов и ингибитора марки Каспий-2 // Международная научно-техническая конференция «Перспективы инновационного развития технических и естественных наук», - Баку: - 25-26 ноября, - 2021, с. 92-96

Защита диссертации состоится 28 октября 2022 года в 10⁰⁰ на заседании Диссертационного совета ЕД 1.17 при Институте Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики

Адрес: AZ 1025, Баку, пр. Ходжалы, 30

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики

Электронная версия диссертации и автореферата размещена на официальном интернет-сайте www.nkpi.az

Автореферат 26 сентября 2022 года разослан по необходимым адресам

Подписано в печать: 21.09.2022

Формат бумаги: А5

Объем:37883

Тираж: 70