

ТОШКЕНТ ВИЛОЯТИ ЧИРЧИК ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc03/30.09.2020.K.82.02
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ТОШКЕНТ ВИЛОЯТИ
ЧИРЧИК ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА ИНСТИТУТИ

АБДУРАХМАНОВА САИДА САБИДОВНА

ФЕНИЛАЦЕТИЛЕН ВА АЙРИМ АЛЪДЕГИДЛАР АСОСИДА
АЦЕТИЛЕН СПИРТЛАРИ КАТАЛИТИК СИНТЕЗИ ТЕХНОЛОГИЯСИ

02.00.03 – Органик кимё

КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Чирчик – 2021

УЎТ: 547.241.281.362.381.661.7.8.678.727.662

Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси
автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по
химическим наукам
Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on
Chemical sciences

Абдурахманова Саида Сабидовна Фенилацетилен ва айрим альдегидлар асосида ацетилен спиртлари катализик синтези технологияси.....	3
Абдурахманова Саида Сабидовна Технология катализического синтеза ацетиленовых спиртов на основе фенилацетилена и некоторых альдегидов.....	21
Abdurakhmanova Saida Technology for the catalytic synthesis of acetylenic alcohols based on phenylacetylene and some aldehydes.....	39
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works.....	42

ТОШКЕНТ ВИЛОЯТИ ЧИРЧИҚ ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc03/30.09.2020.K.82.02
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ТОШКЕНТ ВИЛОЯТИ
ЧИРЧИҚ ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА ИНСТИТУТИ

АБДУРАХМАНОВА САИДА САБИДОВНА

ФЕНИЛАЦЕТИЛЕН ВА АЙРИМ АЛЬДЕГИДЛАР АСОСИДА
АЦЕТИЛЕН СПИРТЛАРИ КАТАЛИТИК СИНТЕЗИ ТЕХНОЛОГИЯСИ

02.00.03 – Органик кимё

КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Чирчиқ – 2021

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2019.2.PhD/K187 рақам билан рўйхатга олинган.
Диссертация Тошкент вилояти Чирчиқ давлат педагогика институтинда бажарилган.
Диссертация автореферати уч тилда (Ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (www.csrp.uz:ilmiy-kengash) ва «Ziynet» Аxborot-ta'lim порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Зиридудлаев Одижон Эгамбердиевич
кимё фанлари доктори, доцент

Расмий оппонентлар:

Махсумов Абдухамид Гафурович
кимё фанлари доктори, профессор

Тўрғунов Эркин

кимё фанлари доктори, доцент

Етлакчи ташкилот:

Самарқанд давлат университети

Диссертация химояси Тошкент вилояти Чирчиқ давлат педагогика институтини ҳузуридаги DSc.03/30.09.2020.K.82.02 рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил «14» XII сент. 14 даги мажлисида бўлиб ўтди. (Манзил: 111720, Тошкент вилояти Чирчиқ шаҳри, Амир Темур кўчаси, 104-уй. Тел.: (0370) 716-68-05, факс (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdri_k.kengash@mail.uz).

Диссертация билан Тошкент вилояти Чирчиқ давлат педагогика институтининг Аxborot-ресурс марказида танишish мумкин (62 рақамли билан рўйхатга олинган). (Манзил: 111720, Тошкент вилояти Чирчиқ шаҳри, Амир Темур кўчаси, 104-уй. Тел.: (0370) 716-68-05, факс (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdri_k.kengash@mail.uz).

Диссертация автореферати 2021 йил «13» XII даги 13 XII кунга тарқатилди.

(2021 йил «13» XII даги 13 XII рақамли реестр баённомаси).



Д.А.Гафурова
Илмий даражадор берувчи Илмий кенгаш
раиси, к.ф.д., доцент
Г.К.Отамуҳамедова
Илмий даражадор берувчи Илмий кенгаш
ишчи котиби к.ф.д. (PhD)

А.Г.Махсумов
Илмий даражадор берувчи Илмий кенгаш
қўшиқдори илмий семинар раиси,
к.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда дунёда углеводородлар асосида органик моддалар синтез қилишда янги инновацион технологияларни жорий қилиш орқали юқори эҳтиёжга эга препаратларни ишлаб чиқариш йилдан йилга ортиб бормокда. Табиий хом-ашёлардан ацетилен спиртлари синтез қилишда фаол катализаторларни қўллаш, жараёнларни назорат қилишнинг технологик ҳисоблашларини амалга ошириш, ацетилен спиртларидан резина-техника, лок-бўёқ саноатида, медицина ва қишлоқ хўжалигида юқори сифатли препаратлар олишда ишлатиш, уларнинг таркибига функционал гуруҳлар киритиш орқали қўллаб янги моддалар синтез қилиш муҳим аҳамиятга эга ҳисобланади.

Жаҳонда тўйинмаган спиртлар ва диолларни янги каталитик системалар ёрдамида синтез қилиш, маҳсулот унумига турли омиллар таъсирини ўрганиш, ишлаб чиқариш технологияларини яратиш ва қўлланиш соҳаларини аниқлаш юзасидан кенг камровли тадқиқотлар бажарилмоқда. Бу борада, ацетилен спиртларини синтез қилиш, ишлаб чиқариш технологияларини яратиш, уларнинг кимёвий, энергетик ва механик хоссалари, таркиби ва тузилишини аниқлаш, улар асосида янги биодидлар, ингибиторлар, эритувчилар ва полимерлар синтез қилиш ҳамда физик-кимёвий хоссаларини аниқлашга алоҳида эътибор берилмоқда.

Мамлакатимизда дунё бозорига рақобатбардош янги турдаги кимёвий моддалар синтез қилишда маҳаллий хомашё ва чиқиндилардан самарали фойдаланиш, ишлаб чиқаришда маҳаллийлаштириш дастурини амалга ошириш, экспортга мўлжалланган импорт ўрнини босувчи бирикмаларни олиш усулларини яратиш, улардан нефть-газ, кимё, қурилиш, фармацевтика ва энергетика саноатида қўлланилиш соҳаларини аниқлаш бўйича илмий изланишлар олиб борилиб, муайян натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «мушлақо янги турдаги маҳсулотлар ва технологияларни ишлаб чиқаришни ўзлаштириш, шу асосда ташқи ва ички бозорларда рақобатбардош маҳаллий маҳсулотларни ишлаб чиқаришни таъминлаш»! бўйича муҳим вазифалар белгиланган. Бу борада ацетилен углеводородлари ёрдамида янги ацетилен спиртлари ва улар асосида олинган ҳосилаларни синтез қилиш технологияларини ишлаб чиқиш, уларнинг таркиби, тузилиши, физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш ва улардан кимё, нефть-газ ҳамда резина-техника саноатида ингибиторлар сифатида фойдаланиш алоҳида аҳамиятга эга ҳисобланади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2020 йил 21 августдаги ПҚ-4805-сон «Кимё ва биология йўналишларида узлуқсиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида», 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармонлари, 2018 йил

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони.

25 октябрдаги ПҚ-3983-сон “Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари” ва 2018 йил 17 январдаги ПҚ-3479-сон “Мамлакат иқтисодиёти тармоқларининг талаб юқори бўлган маҳсулот ва хомашё турлари билан барқарор таъминлаш чора-тадбирлари тўғрисида”, 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сон “Кимё саноатини янада ислох қилиш ва унинг инвестициявий жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа метёрий-хуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланиши-нинг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимё» технологиялари ва нанотехнологиялари устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Фаворский реакцияси бўйича юқори асосли катализик системалар ёрдамида, Гриньяр-Йоич реакцияси ёрдамида магний органик бирикмалар асосида, диэтилэтил асоси бўйича аминлардан ацетилен спиртлари, улар асосида оддий ва мураккаб эфирлар синтез қилинган, лекин таркибда оғир металллар сақлаган катализаторлар ёрдамида фенилацетилен асосида ацетилен спиртлари, уларнинг винил ва винилокси эфирлари синтези, ишлаб чиқариш технологиялари амалга оширилмаган, ҳосил бўлган бирикмаларнинг квант-кимёвий кўрсаткичлари, биологик фаолликлари ва қўлланиш соҳалари ўрганилмаган.

Хорижда, ушбу йўналишда Е.Г.Шмидтнинг илмий ишлари ацетилен спиртлари ишқорий металллар асосидаги катализик системалар асосида синтез қилинган. Ацетилен спиртларини синтез қилишда Fatma Lazreg катализик фаол катионли комплексларни қўллаш, Gui Lu ва David Moore ассиметрик алкиниловчи катализик компонентлардан фойдаланиш, Baigu M. Trost қўш лигандли катализик промоторлар ишлатиш, Л.В.Снегур элемент органик бирикмалар асосида тўйинмаган спиртлар олиш, А.А.Fignani ацетилен спиртларидан темир ва пулат материалларини кислотали коррозиясига қарши ингибиторлар яратиш, Yipeng Xi юқори сифатли бензин ишлаб чиқаришда қўллаш орқали ушбу йўналишнинг ривожланишига улкан ҳисса қўшганлар.

Республикада ацетилен бирикмалар кимёси ва технологияси йўналишида бир қатор олимлар илмий изланишлар олиб бормоқда. Жумладан, А.Г.Махсумов ацетилен спиртлари гетероциклик ҳосиллари синтези ва биологик фаолликлари, Э.Тургунов томонидан Гриньяр-Йоич ва Зандмеер реакциялари асосида бирламчи, иккиламчи, учламчи ацетилен спиртлари ва диоллари синтези, А.Икромов турли хил гетероген-катализик системалар ёрдамида ароматик ацетилен спиртларини ацетилен билан реакциялари ва технологиялари, С.М.Турбонжов бир қатор ацетилен спиртларининг фосфатли тузлари синтези, Р.В.Аликулов маҳаллий сарик савринжон (*Colchicum luteum*) ўсимлигидан ажратиб олинган колхаминнинг айрим ацетилен спиртлари билан реакциялари асосида биологик фаол бирикмалар олиш устида илмий ишлар олиб бормоқда.

Диссертация тадқиқотининг диссертация бажарилган олий таълим муассасаси ёки илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент вилояти Чирчиқ давлат педагогика институти илмий-тадқиқот ишлари режасига мувофиқ №Ф3-20170926416 “Маҳаллий хом-ашёлар асосида олинган ионглар иштирокида технология эритмалар ва оқава сувлари таркибидан металл ионларини ажратиб олиш” (2018-2020 йй.) фундамента лойиҳаси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади турли катализик системалар ёрдамида ацетилен спиртлари, уларни винил эфирлари синтези ва технологиясини ишлаб чиқиш, синтез қилинган бирикмаларнинг қўлланиш соҳаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

Фенилацетилен ва альдегидлар асосида янги катализик системалар ёрдамида ацетилен спиртларини синтез қилиш усулларини ишлаб чиқиш;

ацетилен спиртлари синтези реакциялари механизми ва химизмининг тақлиф этиш, жарасёнларни бошқариш ва назорат қилиш тартибларини аниқлаш ва муқобил шароитларини аниқлаш;

танланган альдегидлар табияти асосида ацетилен спиртларини синтез қилишнинг нисбий самардорлик каторини, қўлланилган комплекс катализик системаларнинг нисбий катализик фаоллик каторини ишлаб чиқиш;

ацетилен спиртларини ишлаб чиқариш технологияларини яратиш, уларнинг нефть-газ ва кимё саноатида мақсадли қўлланиш соҳаларини тадқиқ қилиш ва амалиётга жорий этиш;

ацетилен спиртлари винил эфирларини гомоген ва гетероген катализик усулларда синтез қилиш ва уларнинг биологик фаоллигини аниқлаш.

Тадқиқот объекти сифатида фенилацетилен, ацетилен, сирка альдегиди, кротон альдегиди, циклогексан карбальдегид, бензальдегид, ацетилен спиртлари, винил эфирлар, комплекс катализик системалар олинган.

Тадқиқотнинг предметини ацетилен спиртлари, уларнинг винил ва винилокси эфирлари, курутувчи, катализатор ва эригүвчилар ташкил этган.

Тадқиқотнинг усуллари. Тадқиқотлар жараёнида синтез, катализ, виниллаш, спектроскопия (ИК-, ^1H - ЯМР, ^{13}C - ЯМР, Br- ЯМР, ар- ЯМР, масс-спектрометрия), хроматография (ЮКХ, КХ) усуллари, квант-кимёвий ва элемент таҳлили ва биологик тадқиқот усуллари қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

$\text{Sn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$, $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$, $\text{ZnEt}_2/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{PhMe}$, $\text{EtMgBr}/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{PhMe}$, $\text{CsOH}/\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ комплекс катализик системалар ёрдамида илк бор фенилацетилен ва айрим альдегидлар асосида ацетилен спиртларини синтез қилиш усуллари ишлаб чиқилган;

альдегидларни этиниллаш реакцияларининг фаоллашиш энергиялари, кинетик тенгламалари, материал баланслари, техник талаблари ҳисобланган, реакция механизми тақлиф этилган, технологик регламент ишлаб чиқилган;

альдегидлар молекуласидаги радикаллар ҳажми ва сонининг маҳсулот унумига таъсири асосида ацетилен спиртларининг ҳосил бўлиш самардорлик

катори, жараён селективлиги асосида қўлланилган комплекс каталитик системаларнинг нисбий каталитик фаоллик катори ишлаб чиқилган.

Илк бор юқори асосли каталитик системада ацетилен спиртларини синтез қилиш технологияси яратилган;

ацетилен спиртларини алкиллар билан реакциялари асосида винил эфирларни синтез қилишнинг гомоген ва гетероген каталитик усуллари аниқланган;

Тадқиқотнинг амалий натижалари қўйидагилардан иборат:

ацетилен спиртлари ва уларнинг винил эфирларини турли хил комплекс каталитик системалар ёрдамида синтез қилишнинг самарали усуллари ва технологиялари ишлаб чиқилган, уларнинг хусусий, физик-химёвий, энергетик, квант-химёвий ва спектрал характеристикалари аниқланган;

ацетилен спиртларидан нефть ва нефть маҳсулотлари таркибидagi олтингугурт, меркаптанлар, сульфидлар ҳамда дисульфидларни комплекс ажратиб олувчи ингибиторлик хоссалари аниқланган;

синтез қилинган ацетилен спирти 4-фенилбутин-3-ол-2 нинг кимё саноати корхоналари айланма оқава сувлари таркибидa қатлам (қўйқа) ҳосил қилувчи компонентлар (тузлар)га қарши юқори селектив йонитлик хоссалари аниқланган;

Тадқиқот натижаларининг ишончлиги замонавий ИҚ, ¹H-ЯМР, ¹³C-ЯМР, bγ- ЯМР, ар- ЯМР спектроскопия, масс спектрометрия, хроматография (ЮҚХ, КХ), квант-химёвий, биологик ва бошқа тадқиқот усулларидан олинган натижалар асосида ишончли тарзда таҳлил қилинган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти ацетилен спиртларини синтез қилишда эритувчилар роли, каталитик фаол марказ ва молекулаларни ҳосил бўлиши, альдегидлар табиати, молекуласини тузлиши, массаси, ҳамда формил гуруҳига боғланган радикаллар фазовий таъсири, уларнинг симметрик ёки носимметрик ҳолати, электрон булутлар зичлиги ва жойлашуви, реакцияда карбокатион ва карбоанионлар ҳосил бўлиш даври, технологик жараёнларни бошқариш, назорат қилиш каби мезонлар таъсири илмий қонуниятлар сифатида кўрсатиб берилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти ацетилен спиртларини синтез қилиш усуллари ва технологиялари ишлаб чиқилган, илк бор ацетилен спиртларидан ёқилги маҳсулотлари октан сонини оширувчи, оқава сувларни қатлам ҳосил қилувчи тузлардан тозаб технологик қурилмалар фойдали иш коэффисиентини оширувчи ингибиторлиги аниқланганлигидан иборат.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилинганлиги. Фенилацетилен ва айрим альдегидлар асосида ацетилен спиртлари каталитик синтези технологияси бўйича олинган илмий натижалар асосида:

синтез қилинган ацетилен спиртлари нефть маҳсулотлари олтингугуртли бирикмаларни комплекс ҳосил қилиш орқали тозаловчи ингибиторлар сифатида “Фаргона нефтни қайта ишлаш заводи” МЧЖ да амалиётга жорий этилган (“O‘zbekneftegaz” АЖ нинг 2021 йил 30 июндаги №28-1-01/697-сон

маълумотномаси). Натижада нефть таркибидagi олтингугуртли бирикмалар миқдорини 52% гача камайтириш имконини берган;

синтез қилинган ацетилен спиртлари саноат оқава сувлари қўйқа ҳосил қилувчи тузларга қарши ингибиторлар сифатида “Ohangonsement” АЖ да амалиётга жорий этилган (“Ohangonsement” АЖ нинг 2020 йил 28 августдаги №АТЦ-473-сон маълумотномаси). Натижада саноат корхоналари технологик қурилмаларида қатлам ҳосил бўлишини 89% гача камайтириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари асосида жами 21 та, jumладан, 18 та халқаро ва 3 та республика илмий-амалий анжуманларида маърузалар қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 15 та илмий иш, шундан, 1 та монография, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 10 та мақола республика, 4 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузлиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар руйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 117 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўқазилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объекти ва предметлари тавсифланган, Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги келтирилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти ёритилган, натижаларни амалиётга жорий қилиш, нашр этилган илмий ишлар ва диссертация тузлиши бўйича маълумотлар келтирилган.

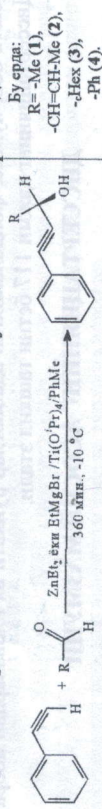
Диссертациянинг “Ацетилен спиртларининг олиниши, хоссалари, ишлаб чиқариш технологиялари ва қўлланилиши” деб номланган биринчи бобида ацетилен спиртлари (АС) ни синтез қилиш усуллари, кимёвий ўзгаришлари, ишлаб чиқариш технологиялари ва қўлланиш соҳалари бўйича ўрганилган илмий-тадқиқот ишлари таҳлил қилинган.

Адабиёт маълумотлари таҳлилига кўра молекуласида карбонил гуруҳи сақлаган органик бирикмаларни алкиллар билан этиллаш реакциялари асосида саноатнинг турли соҳаларида кенг қўлланивчи ацетилен спиртлари ва уларни винил ҳосилаларини олиш имконини беради. Юқори унум билан ацетилен спиртлари ва улар асосида истиқболли бирикмаларни синтез қилиш ва ишлаб чиқаришда эритувчилар ҳамда катализаторлар таъсири шарҳланган. Шунингдек АС кимёси ва технологияси бўйича хорижий ва маҳаллий тадқиқотчиларнинг илмий изланиш ишлари натижалари умумлаштирилган, илмий-таҳлилий хужусалар асосида диссертация ишининг мақсади, вазифалари, долзарблиги ва муҳимлиги белгилаб берилган.

Диссертациянинг "Ацетилен спиртлари ва уларни хосилаларини синтез қилиш усуллари" мавзусидаги иккинчи бобида АС ва уларни хосилаларини синтез қилишда фойдаланилган бошланғич моддалар, катализатор, эритувчи ва қуригувчиларнинг физик катталиклари ва хусусий хоссалари келтирилган. АС ва улар асосида олинадиган винил эфирлари (ВЭ) ни синтез қилиш усуллари баён қилинган.

Диссертациянинг "Ацетилен спиртлари ва уларнинг винил хосилаларини турли каталитик системалар ёрдамида олиниши" номидаги бобида танланган АС ва уларнинг винил хосилаларини турли каталитик системаларда синтез қилиш реакциялари ўрганилган ва олинган тадқиқот натижалари тахлил қилинган.

Ti(OⁱPr)₄ асосидаги каталитик системалар ёрдамида ацетилен спиртларининг олиниши: Ti(OⁱPr)₄ асосидаги каталитик системалар- ZnEt₂/Ti(OⁱPr)₄/PhMe ёки EtMgBr/Ti(OⁱPr)₄/PhMe ёрдамида сирка альдегиди, кротон альдегиди, циклогексанкарбальдегид ва бензальдегидни фенилацетилен (Pha) билан этиниллаш реакцияси асосида қуйдаги АС- 4-фенилбутин-3-ол-2 (1), 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 (2), 1-циклогексил-3-фенилпропин-2-ол-1 (3) ва 1,3-дифенилпропин-2-ол-1 (4) ни синтез қилиш реакциялари ўрганилди. Жараёнинг реакция схемаси ва механизми қуйдагича тахлил этилди.



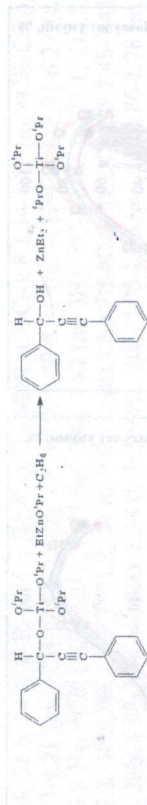
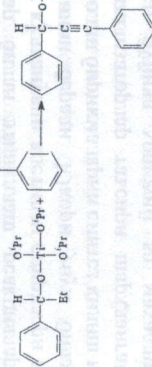
Реакция механизми: (Намуна сифатида 4 синтез келтирилди). ZnEt₂/Ti(OⁱPr)₄/PhMe каталитик система ёрдамида Pha га бензальдегид таъсир этирилганда реакция бир вақтнинг ўзида уч йўналишда бориши мумкин.

Дастлаб Ti(OⁱPr)₄/PhMe эритмасида ZnEt₂ билан таъсирлашиб, стабил каталитик компонент EtTi(OⁱPr)₃ хосил қилади.

Хосил бўлган EtTi(OⁱPr)₃ бензальдегид билан бирикши реакцияга киришиб каталитик фаол оралик бирикмага айланади. Pha нинг

ҳаракатчан водороди каталитик компонент молекуласидаги этил радикалига, фенилгидрокарбонил радикали эса танкис электрон зичлиги эга углеводга бириккади.

Натижада дастлаб АС нинг триизопропилокситан хосиласи, сўнгра EtZnOⁱPr таъсирида 1,3-дифенил-пропин-2-ол-1 хосил бўлади.



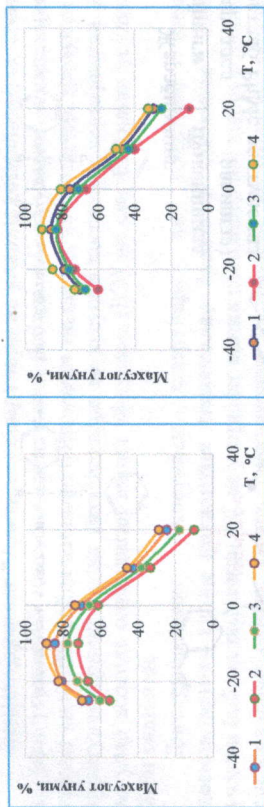
Жараёнинг

кейинги йўналишида (параллел равишда) дастлаб PhMe эритмасида Ti(OⁱPr)₄ Pha билан таъсирлашиб PhCSTi(OⁱPr)₃ ни хосил қилади ва ушбу каталитик компонентга бензальдегиднинг бирикши натижасида мос равишдаги ацетилен спирти алкоголятга, кейин 3-дифенилпропин-2-ол-1 га айланади.

Жараёнинг учинчи йўналишида ZnEt₂ Pha билан таъсирлашиб, рух этилфенил-ацетиленидни хосил қилади, сўнг бензальдегид билан нуклеофил бирикшиб оралик бирикма бўлган алкоголятга айланади. Бунда оралик компонент микдори юқори бўлса, маҳсулот хосил бўлиш самардорлигининг ортишига ҳизмат қилиши кузатилади. Бир вақтнинг ўзида оралик компонент гидролизга учраши, ҳамда системадаги этан билан таъсирлашиб 1,3-дифенилпропин-2-ол-1 хосил қилиди.

АС синтези жараёни учун энг муқобил шароитни топиш мақсадида танланган альдегидларни этиниллаш реакцияларига ҳарорат (-25÷20 °С), реакция давомийлиги (120÷600 минут), бошланғич моддалар, каталитик системалар (ZnEt₂/Ti(OⁱPr)₄, EtMgBr/Ti(OⁱPr)₄), эритувчилар (PhMe, ТГФ, Et₂O) табиати ва микдори таъсирлари тизимли равишда таъсир ўрганилди.

АС синтез қилиш жараёнига ҳароратнинг таъсири тадқиқ қилинди.



1-расм. АС унумига ҳарорат таъсири (эритувчи PhMe, реакция давомийлиги 360 минут)

Танланган каталитик системаларда реакциялар -10°C ҳароратда олиб бориладиганда АС максимум унум билан синтез қилинди. Ҳарорат -25°C қилиб олинганда системадаги каталитик фаол марказларнинг беқарорлашуви, реакция хона ҳароратида олиб бориладиганда эса системадаги молекулалар ҳаракат тезлигининг камайиши, юқори энергияга эга фаол молекулалар кам миқдорда ҳосил бўлиши, $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ димерланиб қисман каталитик фаоллигини йўқотиши натижасида АС унумини камайиши кузатилди.

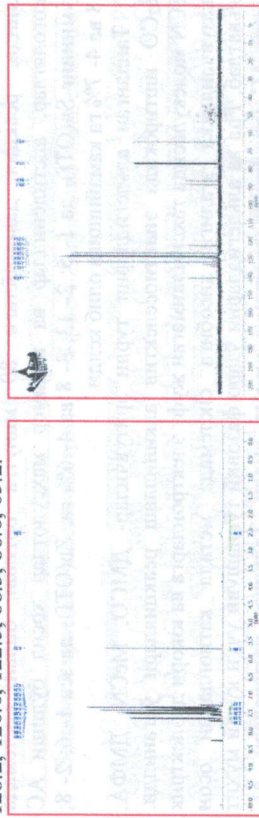
Альдегидларни Pha билан алкиниллаш жараёнлари 120 дан 600 минут интервалларида ўрганилганда, АС энг юқори унум билан реакция 360 минутда олиб бориладиганда синтез қилинди. Реакция 120 минутда ўтқизилса катализаторлар фаоллиги, Pha эрувчанлиги ва диссоциациялаши юқори чўққига чиқмаслиги ёки реакция вақти 420 дан 600 минутгача узайтирилса системада алкогюллар, ацеталлар ва винилокси эфирлар ҳосил бўлиб АС унуми самарадорлигига салбий таъсир қилиши аниқланди.

АС синтез жараёнига PhMe, TiF_3 , Et_2O каби эритувчилар таъсири ўрганилди. АС унуми PhMe эритмасида энг юқори чикди. PhMe жараёнда реагент сифатида реакцияга кириша олмаслиги, молекуласида ҳалқа бўйлаб π -электронларини делокалланиши содир бўлиб маълум қисм энергиянинг камайиши натижасида қўшимча маҳсулотлар кам ҳосил бўлиши кузатилди.

Танланган каталитик системаларда ZnEt_2 га нисбатан EtMgBr молекуласида электроманфийлиги юқори бўлган бромнинг таъсири натижасида молекула кўтланган ҳолатга ўтади ва кучли диссоциациялашига учраб АС унумини ўсиши аниқланди. Жумладан, $\text{ZnEt}_2/\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ системасида 1-84,4%, 2-72%, 3-77,5% ва 4-88,8% $\text{EtMgBr}/\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ системасида эса нисбатан юқори 1-86%, 2-82%, 3-83% ва 4-91% унумда синтез қилинди.

$\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ асосидаги каталитик системаларда АС синтез қилиш жараёни учун энг муқобил шароит топилиди. Унга кўра катализатор $\text{EtMgBr}/\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ (3:0,25 моль нисбатда), эритувчи PhMe, ҳарорат -10°C , реакция давомийлиги 360 минут, бошлангич маҳсулотлар 3:1 нисбатда олинган ҳолат танланди. АС тузилиши спектроскопия усулида тахлил қилинди. 1- $R_f = 0,47$; (86%); ^1H -NMR (CDCl_3): δ 7.18-7.27 (m, 5H, ArH), 4.78 (d, $J=6.5$ Hz, 1H, CHOH), 2.05 (d, 1H, OH), 1.56 (d, $J=7.0$ Hz, 3H, CH_3OH). ^{13}C -NMR: δ 131.7, 128.3, 127.7, 91.3,

83.8, 58.6, 24.4; 2- $R_f = 0,52$; (82,4%); ^1H -NMR (CDCl_3): δ 1.14-1.23 (m, $=\text{CH}-\text{CH}_3$), 4.13-4.21 (m, $>\text{CH}-\text{OH}$), 5.2 (d, 1H, OH), 5.53-5.71 (m, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 5.91-6.27 (d, $J=5.8$ Hz, $=\text{CH}-\text{CH}_3$), 6.45 (m, 2H), 7.62 (m, 3H). ^{13}C -NMR: δ 122.1, 116.8, 117.2, 96.3, 88.4, 67.5, 21.2; 3- $R_f = 0,43$; (83,1%); ^1H -NMR (CDCl_3): δ 7.45-7.41 (m, 2H), 7.33-7.28 (m, 3H), 4.38 (t, $J=5.9$ Hz, 1H), 1.95-1.90 (m, 2H), 1.86-1.78 (m, 3H), 1.72-1.64 (m, 2H), 1.32-1.11 (m, 5H). ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ 131.7, 131.7, 128.27, 128.24, 122.8, 89.3, 85.7, 67.7, 44.3, 28.6, 26.4, 25.92, 25.90; 4- $R_f = 0,39$; (90,8%); ^1H -NMR (CDCl_3): δ 7.82-7.74 (m, 2H), 7.55-7.42 (m, 6H), 5.88 (d, $J=5.8$ Hz, 1H), 2.42 (d, $J=5.9$ Hz, 1H). ^{13}C -NMR: δ 140.4, 131.2, 128.3, 128.7, 128.3, 128.2, 126.6, 122.5, 88.5, 86.8, 65.2.



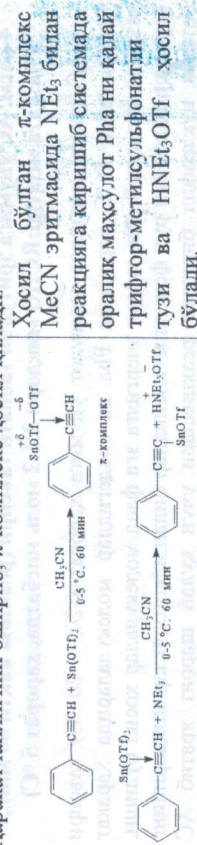
2-расм. ^1H -NMR спектри

3-расм. ^{13}C -NMR спектри

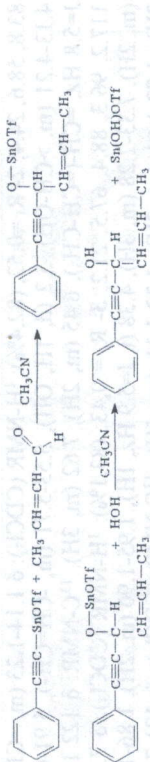
Sn ёки $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$ асосидаги каталитик системалар ёрдамида ацетиллен спиртларнинг олиниши: $\text{Sn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$ ва $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$ каталитик системалар ёрдамида Pha нинг танланган альдегидлар билан реакцияси асосида 1-4 синтез қилинди.



Жараён химизми: (Намуна сифатида 2 синтези келтирилди). АС синтез қилишда дастлаб $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ Pha учбоғига ориентацияон таъсир этиб, Н атоми ҳаракатчанлигини ошириб, π -комплекс ҳосил қилади.

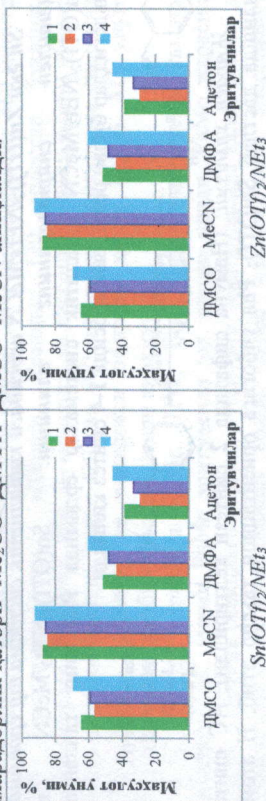


Оралик маҳсулот молекуласидаги SnOTf^+ катионнинг ҳаракатчанлиги фаол бўлганлиги учун кротон альдегиди молекуласидаги ксилород атомига кучли ҳужум қилиши натижасида ацетиллен спиртининг қайлай трифторметилсульфонатли тузига айланиб, сўнгра бу туз гидролизга учраши натижасида 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 ни ҳосил қилади.



Sn ёки $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ асосидаги каталитик системалар ёрдамида АС синтез қилиш реакциялари 40-80 минут интервалларда ўрганилди. Реакция 60 минут давомида олиб борилганда $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ да 1-87; 2-84; 3-86 ва 4-92%, $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ да эса 1-91; 2-87; 3-89 ва 4-94% унум билан энг юқори самарадорликда синтез қилинди, реакция давомийлиги 80 минутга ортиси билан системада алкоголятлар, ацетиленидлар ва полимер маҳсулотлар ҳосил бўлиши АС унумининг $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ да 1-5; 2-13; 3-8 ва 4-6% га, $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ да эса 1-6; 2-8; 3-8 ва 4-7% га камайишига олиб келди.

Танланган альдегидларни турли эритувчилар- ДМСО, MeCN, ДМФА, Me_2CO иштирокида энантиоселектив алкиниллаш реакциялари ўрганилди. MeCN молекуласида тақсимланмаган жуфт электронларга ва юқори диэлектрик ўтказувчанликка эгалиги хисобига системада металл катионларни осон сольватлаб, Pha ва альдегидларни ўзаро фазовий тўқнашуви учун қўлай муҳит яратиб АС унумининг орттишига хизмат қилди. Тадқиқот натижалари, АС унуми, реакция тезлиги, жараён селективлиги асосида эритувчиларнинг нисбий самарадорлик катори- $\text{Me}_2\text{CO} < \text{DMFA} < \text{DMSO} < \text{MeCN}$ аниқланди.

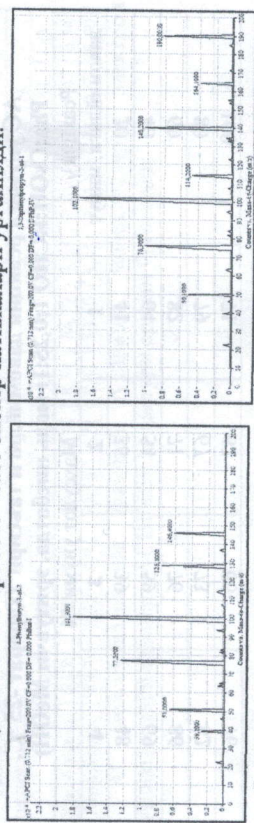


4-расм. АС унумига эритувчи табиати таъсири (реакция вақти 60 мин., Pha:катализатор:RCHO микдори 2:1:2 моль нисбатда, ҳарорат 5 °C)

АС синтез қилишда маҳсулот унумига ҳарорат (-20 ÷ 20 °C) таъсири ўрганилганда 5 °C ҳароратда Pha ва альдегидлар молекулаларида ҳаракат тезлигининг кучайиши, юқори энергияга эга фаол молекулалар ҳосил бўлиши, барқарор қалай ёки рух фенилацетиленидлар билан алкоголятлар микдорининг орттиши нуклеофил бирикшиш реакциялари учун қўлай шароит яратиб АС максимум унум билан синтез қилишга эришилди.

$\text{Sn}(\text{OTf})_2$ га нисбатан $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ да амфотерлик хоссабини юқорилиги АС синтез қилишда системада кучли кислотали муҳитни бериши натижаида реагентлар кучли фаолланган ҳолатда бўлиши хисобига маҳсулот унумини юқори бўлишини таъминлади. Олинган натижаларга кўра, жараён учун энг муқобил шароит топилиди, яъни реакция MeCN эритмасида, 5 °C ҳароратда,

60 минут давомида катализатор микдори бошланғич моддаларга нисбатан 0.25 моль нисбатда олиб борилганда АС максимум унум билан синтез қилинди. Синтез қилинган АС хромато-масс спектр натижалари ўрганилди.

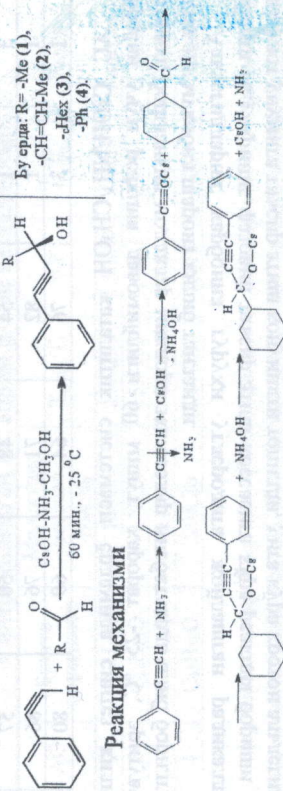


5-расм. 1 хромато-масс спектри

6-расм. 4 хромато-масс спектри

АС тузилиши ИҚ-спектроскопик усулда ўрганилди. 1 ИҚ-спектрида: 3400-3200 cm^{-1} (-OH), 3080; 3056; 3030 cm^{-1} ($\text{C}_\text{Ar}-\text{H}$), 2960-2870 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$), 2234 cm^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) ва 1597-1440 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{C}-$) $_\text{Ar}$ боғнинг валент тебранишлари кузатилиди. 2 нинг қўйидагича ютилиш соҳалари: 3400-3200 cm^{-1} (-OH), 3084; 3055; 3020 cm^{-1} ($\text{C}_\text{Ar}-\text{H}$), 2970; 2940; 2880 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$), 2240 cm^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1675 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{C}-$) 1592-1482 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{C}-$) $_\text{Ar}$ боғнинг валент тебраниши кузатилиди. 3 нинг ютилиш соҳалари: 3400-3200 cm^{-1} (-OH), 3085; 3050; 3020 cm^{-1} ($\text{C}_\text{Ar}-\text{H}$), 2926-2854 cm^{-1} ($-\text{CH}_2$), 2236 cm^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1595-1484 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{C}-$) боғнинг валент тебраниши кузатилиди. 3450-3200 cm^{-1} (-OH), 3080; 3055; 3025 cm^{-1} ($\text{C}_\text{Ar}-\text{H}$), 2890 cm^{-1} (-CH), 2225 cm^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1585; 1560; 1460 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{C}-$) $_\text{Ar}$ боғнинг валент тебраниши 4 га тегишлилиги кузатилиди.

$\text{CsOH}/\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ каталитик системасида ацетилен спиртларини олиниши: Метанол эритмасида суяқ аммиак ва CsOH иштирокида АС синтез қилиш реакция схемаси ва механизми қўйидагича тақлиф этилди.



Синтез қилинган АС унумига танланган альдегидларнинг табиати, унинг молекуласини фазовий тузилиши ва оптик фаоллиги таъсири ўрганилди. АС ҳосил бўлиш самарадорлиги ва кимёвий реакциялар боришига ҳарорат, реакция давомийлиги, эритувчилар ва катализаторлар табиати, бошланғич моддалар концентрацияси ҳамда моль микдорлари таъсири ўрганилди. Этиниллаш жараёни 20÷100 минут давомида ўрганилди. Ракция 60 минутда олиб

борилганда CsOH фаоллиги, Pha эрувчанлиги ва дисоцияланиш даражаси максимумга чиқиши натижасида AC энг юқори унум билан олинди.

1-жадвал
AC унумига реакция давомийлиги таъсири (харорат -25 °C, Pha:CsOH:RCHO 1:0.25:1; моль нисбатда, эритувчи MeOH)

Реакция давомийлиги, минут	1	2	3	4
20	41	36	39	48
40	64	54	59	69
60	82	71	76	86
80	79	67	73	82
100	71	62	66	76

AC синтези реакцияларига харорат таъсири тадқиқ қилинди. Жумладан альдегидларни этилланш реакциялари -10 °C хароратда ўтказилганда 1- 65; 2- 52; 3- 59 ва 4- 69% унум билан, -25 °C хароратда олиб борилганда 1- 82; 2- 71; 3- 76 ва 4- 86% нисбатан юқори унум билан синтез қилишга эришилди.

AC унумига бошлангич моддалар моль микдори таъсири тадқиқ қилинди. 2-жадвалдан кўриниб турибдики Pha танланган альдегидлар билан эквимольяр нисбатда олинганда AC унуми энг юқори чиқиши кузатилди. Pha ва альдегидлар микдорини 3:1 ёки аксинча нисбатларда реакция ўтказилганда эса ортиқча Pha системадаги AC билан ўзаро таъсирлашиб винилокси эфирлар ҳосил қилди ва унумнинг кескин пасайишига олиб келди.

2-жадвал
AC унумига бошлангич моддалар микдори таъсири (Реакция вақти 60 минут, харорат -25 °C, CsOH микдори Pha нисбатан 0.25 моль)

Реагентларнинг моль микдори нисбатлари	1	2	3	4
PhCCH	1	1	1	1
RCHO	1	54	48	50
	1	82	71	76
	1	76	64	69
				80

AC CsOH/NH₃/CH₃OH каталитик системаси ёрдамида синтез қилиш жараёни учун реакция давомийлиги 60 минут, харорат -25 °C, эритувчи метанол, бошлангич моддалар микдори эквимольяр нисбатларда олиб борилган ҳолат энг муқобил шаронг қилиб танланди.

Альдегидларни карбонил гуруҳи углеродига жойлашган радикаллар табиати ва уларнинг фазовий таъсир этиш хоссаига кўра реакция бориши ва маҳсулот унумига таъсир этиш қонуниятини топилиди, унга кўра кротон альдегиди < циклогексан-карбальдегид < сирка альдегид < бензальдегид бўйича этилланш реакциясини самардорлиги ошиб бориши аниқланди.

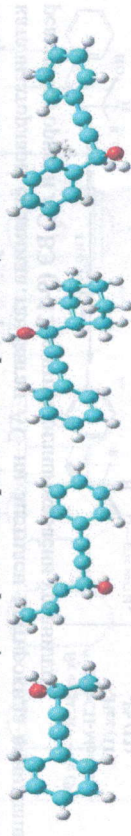
3-жадвал
Синтез қилинган AC элемент таҳлили натижалари

Таҳлил натижалари	Синтез қилинган АС											
	1			2			3			4		
	C	H	O	C	H	O	C	H	O	C	H	O
Ҳисобланган	83,81	8,26	7,93	83,31	8,15	8,54	84,77	8,65	7,58	84,19	9,47	6,34
Аниқланган	83,24	8,32	8,44	83,18	8,21	8,61	83,60	8,85	7,55	84,03	9,67	6,30

AC молекулаларнинг фазовий таъсири, молекулаларда электрон зичлиқни тақсимланиши ACD/FREE12 дастури орқали ўрганилди.



Молекулаларда электрон зичлиқларнинг тақсимланиши



Молекулаларнинг 3D фазовий структура тузилиши

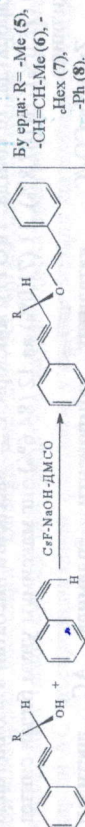
7-Рasm. AC айрим фазовий тузилишлари

Танланган комплекс каталитик системаларнинг нисбий каталитик фаоллиқ катори топилиди, унга кўра AC унуми куйидаги CsOH/NH₃/CH₃OH < ZnEt₂/Ti(OⁱPr)₄/PhMe < EtMgBr/Ti(OⁱPr)₄/PhMe < Sn(OTf)₂/NEt₃/MeCN < Zn(OTf)₂/NEt₃/MeCN катор бўйича ортиб бориши аниқланди.

4-жадвал
Синтез қилинган AC айрим физик катталиклари

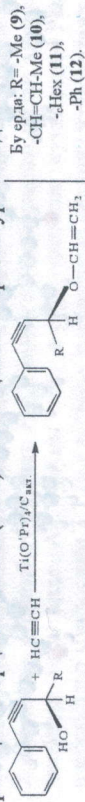
AC	Брутто формуласи	Молекуляр массаси, г/моль	T _{қайнаш} , °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Ранги
1	C ₁₀ H ₁₀ O	146.2	251-253	1.5667	1.005	Рангсиз
2	C ₁₂ H ₁₂ O	172.2	153-155	1.4031	1.1784	Сариқ
3	C ₁₃ H ₁₈ O	214.3	346-348	1.569	1.1	Сариқ
4	C ₁₃ H ₁₂ O	208.26	110-112	1.618	1.099	Яшил

Ацетилен спиртларини фенилацетилен иштирокида виниллан: AC гомоген каталитик усулда Pha билан винилланш орқали молекуласида кўш ароматик халқа сақлаган AC винилокси эфирлари (BOЭ) синтез қилинди.



АС ВЭЭ унумига $\text{CsF} + \text{NaOH} + \text{DMCO}$ каталитик системанинг роли, табиати ва микдори, ҳарорат ($80-150^\circ\text{C}$) ҳамда реакция давомийлиги (4-10 соат) таъсирлари тадқиқ қилинди. Танланган ҳароратларда маҳсулот унуми 80°C да энг минимум микдорда ҳосил бўлиши кузатишган, аммо ҳарорат 100 ёки 120°C га оширилганда эса АС ВЭЭ ҳосил бўлиш селективлигининг ортishiга олиб келган ва энг юқори унум билан синтез қилишга эришилган. Танланган АС ВЭЭ синтез қилиш жараёнида 6-10 соат интервалларда олиб борилди ва реакция 8 соатда ўтказилганда маҳсулот унуми максимум чикди. Реакция 10 соатда олиб борилганда системада кўп компонентли аралашмалар ҳосил бўлиши натижасида маҳсулот унумини камайиши кузатилди. Олинган натижалар асосида АС виниллаш жараёни 8 соатда, ДМСО эритмасида, 120°C ҳароратда олиб борилганда АС ВЭЭ (5-74,1; 6-62,6; 7-69,0 ва 8-78,7%) максимум унум билан синтез қилинди.

Ацетилен спиртларини ацетилен иштирокида виниллаш: Ушбу ишда гетероген-каталитик усулларда, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{C}_{\text{акт}}$ ҳамда $\text{ZnO} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{\text{акт}}$ катализаторлари ёрдамида танланган АС ни ацетилен иштирокида виниллаш реакцияси орқали АС ВЭ (9-12) синтез қилиш жараёни ўрганилди.



Ацетилен иштирокида АС виниллаш жараёни 1-15 соат интервалларда олиб борилди. Реакция 10 соатда олиб борилганда ВЭ ҳосил бўлиши энг самарали бўлди. АС ВЭ унумига катализатор микдори таъсир ўрганилди.

5-жадвал

АС винил эфирлари унумига катализатор $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ микдорининг таъсири (Ҳарорат, 60°C , реакция давомийлиги 10 соат)

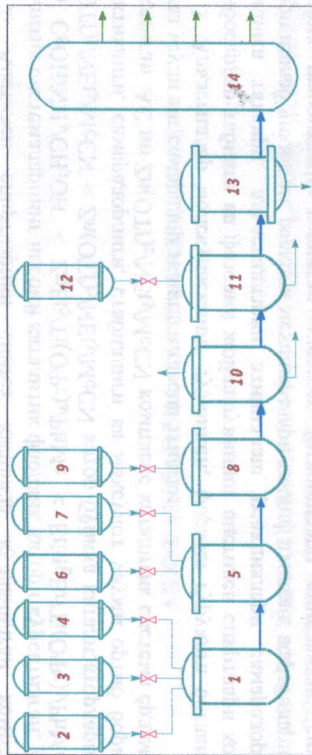
$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ микдори, $\text{C}_{\text{акт}}$	Маҳсулот унуми, %	9	10	11	12
3	50,3	41,0	48,8	54,5	
5	58,0	52,0	55,5	62,3	
8	75,0	67,8	71,0	84,6	
10	75,6	69,1	72,2	85,2	
12	77,0	70,3	72,9	86,3	

АС ВЭ максимум унумда $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ микдори, $\text{C}_{\text{акт}}$ массасига нисбатан 8% олинганда ҳосил бўлди. $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ микдори 10 ёки 12% га оширилганда ВЭ унумида ўсиш деярли кузатилмади. Катализатор микдори минимум 3 ёки 5% микдорларда олинганда жараёнда етарли микдорда фаол марказлар, молекулалар ва карбанионлар ҳосил бўлмаслиги натижасида ацетилен диффузияси ҳам самарали натижа бермади. АС виниллаш реакцияси 60°C ҳароратда, 10 соатда, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ микдори, $\text{C}_{\text{акт}}$ массасига нисбатан 8% олинганда 9 (75,0%), 10 (67,8%), 11 (71,0%) ва 12 (84,6%) энг максимум унум билан синтез қилинди.

$\text{ZnO} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{\text{акт}}$ каталитик компоненти ёрдамида АС ацетилен иштирокида виниллаш реакцияси 60°C ҳароратда, 6 соатда, $\text{ZnO} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$

микдори, $\text{C}_{\text{акт}}$ массасига нисбатан 8% қилиб олинганда максимум унум билан АС ВЭ 9 (72,5%), 10 (61,5%), 11 (66,0%) ва 12 (79,4%) синтез қилинди. Олинган натижалар асосида, АС виниллаш жараёни $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{C}_{\text{акт}}$ га нисбатан $\text{ZnO} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{\text{акт}}$ ёрдамида олиб борилса ВЭ нисбатан камроқ чикди.

Диссертация ишининг “Ацетилен спиртлари синтези технологиялари ва қўлланилиши” номли тўртинчи бобида суяқ аммиак иштирокида АС синтез қилиш технологияси ишлаб чиқилган ва намуна сифатида 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 ни синтез қилиш технологияси таҳлил этилган.



Резервуарлар: 2- кромон альдегиди, 3- суяқ аммиак, 4- фенилацетилен, 6- метанол, 9- суяқ, 12- диэтилэфир учун, 7- ишқор учун бункер, 1- сатуратор, 5- реактор, 8- гидролизёр, 10- сепаратор, 11- экстрактор, 13- фильтр, 14- ректификацион колонна

8-расм. Суяқ аммиак иштирокида 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 ни ишлаб чиқаришнинг принципиаль технология схемаси

Бошланғич ва ишлаб чиқарилган АС физик-кимёвий ва хусусий таъсирлари аниқланган. АС ишлаб чиқариш принципиал технологик схемаси, технологик регламенти ишлаб чиқилган, технологик жараёнларни бошқариш режими, ишлаб чиқариш материал баланси ҳисобланган, техник шартлари лойиҳаси тайёрланган.

Ацетилен спиртларининг қўлланилиш соҳалари: Синтез қилинган АС “Фарғона нефтни қайта ишлаш заводи” МЧЖ да нефть ва нефть маҳсулотларини олтингугуртли бирикмалардан тозаловчи препарат сифатида қўлланилганда нефть ва нефть маҳсулотлари таркибидаги олтингугурт, водород сульфид, сульфидлар ҳамда дисульфидларнинг 38-52% микдорини комплекс ҳосил қилиш усули ажратиб олишга ва нефть маҳсулотлари сифатини оширишга эришилган. Шунингдек АС саноат қорхоналари айланма оқава сувлар таркибида туз қатлам ҳосил қилувчи компонентларга қарши ингибиторлик хоссалари “Ohangatonsent” АЈ ўрганилди. Натижалар шуни кўрсатдики, оқава сувлар таркибида туз қатлам ҳосил қилувчи намуналарга қарши АС таъсирчанлигининг фаоллиги, уларнинг металл катионларини ўзидан сақлаб қолиш селективлиги (89,0%) аниқланди.

ХУЛОСАЛАР

1. Турли хил табиатта эга бўлган альдегидлар– сирка альдегиди, кротон альдегиди, циклогексан карбальдегид, бензальдегидни фенилацетилен билан реакциялари ўрганилган. Молекуласида алифатик ва карбоциклик ўринбосарлар сақлаган альдегидларни цезий, рух, калай ва титан бирикмалари асосида тайёрланган комплекс каталитик системалар ёрдамида энантиоселектив этиниллаш реакциялари орқали ацетилен спиртларини синтез қилишни янги усуллари келтирилган.
2. Ацетилен спиртларини синтез қилишда қўлланилган комплекс каталитик системаларнинг нисбий каталитик фаоллик қатори кўрсатилган, унга кўра $\text{CsOH}/\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH} < \text{ZnEt}_2/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{PhMe} < \text{EtMgBr}/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{PhMe} < \text{Sn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN} < \text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$ қатор бўйича катализаторларнинг селективлиги, самарадорлиги, стабиллиги ва маҳсулот унуми ортиб бориши аниқланган. АС ни $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$ комплекс каталитик система ёрдамида синтез усули энг самарадор эканлиги тавсия этилган.
3. Альдегидлар молекуласининг тузилиши, формил гуруҳига боғланган ўринбосарлар табиати ва фазовий жойлашувининг ацетилен спиртлари ҳосил бўлишига таъсири, альдегидларни этиниллаш реакциялари самарадорлик қатори ишлаб чиқилган, реакция механизмлари таклиф этилган, жараёнларнинг муқобил шароитлари топишган, кинетик ўзгаришлари аниқланган, синтез қилинган бирикмаларнинг тузилиши, таркиби ва тозаллиги замонавий физик-кимёвий тадқиқот усулларида ёрдамида исботланган ҳамда қўлланиш соҳалари бўйича тавсиялар берилган.
4. Синтез қилинган ацетилен спиртлари винил эфирлари гомоген ва гетероген каталитик усулларда, юқори асосли- $\text{CsF}/\text{NaOH}/\text{DMCO}$ ҳамда турли ўлчамдаги фаолланган кўмирга ишқорий ёки оғир металлари шимдириш орқали тайёрланган нанотузилишли каталитик системалар $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{C}_{\text{акт}}$ ва $\text{ZnO}\cdot\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{\text{акт}}$ ёрдамида синтез қилишнинг самарали усуллари ишлаб чиқилган.
5. Маҳаллий хом-ашёлар асосида танланган ацетилен спиртларини олишнинг ресурс тежамкор, иқтисодий арзон, экологик тоза ишлаб чиқариш технологиялари тавсия қилинган.
6. Синтез қилинган ацетилен спиртлари нефть маҳсулотлари сифатини оширувчи ингибитор сифатида қўлланилган ва нефть маҳсулотларини олтингугуртли бирикмалардан тозаловчи ва ёқилги ишлаб чиқаришда октан сонини оширувчи препаратлар сифатида фойдаланилган.
7. Ацетилен спиртлари саноат корхоналари оқава сувларида қатлам ҳосил қилувчи компонентларга қарши ингибитор сифатида фойдаланилган ва оқава сувлар таркибидати металл ионлари ва туз ҳосил қилувчи кислота анионларини миқдорини камайтирувчи ингибитор сифатида қўлланилган.

НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc03/30.09.2020.K.82.02 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ЧИРЧИКСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ
ПЕДАГОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ ТАШКЕНТСКОЙ ОБЛАСТИ
ЧИРЧИКСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ
ПЕДАГОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ ТАШКЕНТСКОЙ ОБЛАСТИ

АБДУРАХМАНОВА САИДА САБИДОВНА

ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА АЦЕТИЛЕНОВЫХ
СПИРТОВ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА И НЕКОТОРЫХ
АЛЬДЕГИДОВ

02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (РФД) ПО
ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ

Чирчик – 2021

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2019.2.PhD/K187.

Диссертация выполнена в Чирчикском государственном педагогическом институте Ташкентской области.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-сайте Научного совета (www.esri.uz:ilmiy-kengash) и на Информационно-образовательном портале «Ziyou» по адресу (www.ziyou.net.uz).

Научный руководитель:
Зиявуддин Одилов Эгамбердиевич
Доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты:
Махсумов Абдулхамид Гафурович
Доктор химических наук, профессор

Тургунов Эрхан
Доктор химических наук, доцент

Ведущая организация:
Самаркандский государственный университет

Защита диссертации состоится «24» XII 2021 г. в 14⁰⁰ часов на заседании Научного совета ДС.03/30.09.2020.К.82.02 по присуждению ученых степеней при Чирчикском государственном педагогическом институте Ташкентской области. (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: tvchdri.k.kengash@mail.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Чирчикского государственного педагогического института Ташкентской области. 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 № 62).

Автореферат диссертации разослан «13» XII 2021 года
(реестр протокол рассылки № 7 от 13 XII 2021 года).



Д.А. Гафурова
Председатель научного совета по присуждению ученых степеней, д.х.н., доцент

Г.К. Отамухамедова
ученый секретарь научного совета по присуждению ученых степеней, (PhD) доктор филологии по химическим наукам

А.Г. Махсумов
Председатель научного семинара по научным советам по присуждению ученых степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (Аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. Сегодня производство востребованных лекарств ежегодно растет во всем мире за счет внедрения новых инновационных технологий в синтезе органических веществ на основе углеводородов. Являясь актуальным использованием активных катализаторов при синтезе ацетиленовых спиртов из природного сырья, выполнение технологических расчетов управления технологическим процессом, а также использование ацетиленовых спиртов в производстве высококачественных лекарственных препаратов в резиновой, лакокрасочной промышленности, медицине и других отраслях промышленности, а также синтезировать новые вещества с введением функциональных групп на эти препараты.

Во всем мире проводятся обширные исследования по синтезу ненасыщенных спиртов и диолов с использованием новых каталитических систем, изучению влияния различных факторов на выход продукта, разработке производственных технологий и определению областей их применения. В связи с этим особое внимание уделяется синтезу ацетиленовых спиртов, разработке технологического процесса, определению их химических, энергетических и механических свойств, состава и структуры, на их основе синтезировать новые бициды, ингибиторы, растворители и полимеры и определить физико-химические свойства.

Эффективное использование местного сырья и отходов при синтезе новых видов химии, конкурентоспособных на мировом рынке в нашей Республике, реализация программы локализации в производстве, разработка методов получения импортозамещающих соединений для экспорта, а также из них проводятся научные исследования для определения областей применения в нефтегазовой, химической, строительной, фармацевтической и энергетической отраслях, и уже достигаются определенные результаты. Стратегия действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан ставит важные задачи по «освоению производства принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечивая тем самым выпуск конкурентоспособной отечественной продукции на внешнем и внутреннем рынках». В связи с этим ведется разработка новых технологических процессов синтеза ацетиленовых спиртов и их производных с использованием ацетиленовых углеводородов, их состава, структуры, физико-химических свойств и их использование в качестве ингибиторов в химической, нефтегазовой и резиновой промышленности имеет особое значение.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных Указом Президента Республики Узбекистан от 21 августа 2020 г. № ПП-4805 «О мерах по повышению качества непрерывного образования и научной эффективности в области химии и биологии», 7 февраля 2017 г. № УП-4947 «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», № ПП-3983 от 25 октября

1. Узбекистан Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасининг аниқла ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Қарори.

2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Узбекистана», № ПП-3479 от 17 января 2018 года «О мерах по обеспечению устойчивого обеспечения экономики страны востребованной продукцией и сырьем», № ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию химической отрасли и повышению ее инвестиционной привлекательности», а также другими нормативно-правовыми документами, принятыми в данной сфере.

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

Степень изученности проблемы. Ацетиленовые спирты были синтезированы из аминов на основе магний-органических соединений по реакции Гриньяра-Иоиджа, а также с использованием высокоосновных каталитических систем по реакции Фаворского, на основе которой были синтезированы простые и сложные эфиры, но на основе фенилацетилена с использованием катализаторов, содержащих тяжелые металлы не были синтезированы ацетиленовые спирты и их сложные виниловые и винилоксидные эфиры, а также технологии их производства не проводились, квантово-химические параметры, биологическая активность и сферы применения образующихся соединений не были изучены.

За рубежом о синтезе ацетиленовых спиртов на основе каталитических систем на основе щелочных металлов можно сослаться на научные работы Е.Г.Шмидта в этом направлении. Fatma Lazreg применив каталитически активные катионные комплексы в синтезе ацетиленовых спиртов, Gui Lu и David Moore используя асимметричные алкилирующие каталитические компоненты, Bату M. Trost используя каталитические промоторы с двойным лигандом, Л.В.Снегур получив ненасыщенные спирты на основе элементно-органических соединений, А.А.Gitlani создав ингибиторы кислотной коррозии железных и стальных материалов из ацетиленовых спиртов, Yusheng Xi применив ацетиленовых спиртов для производства высококачественного бензина внесли огромный вклад в развитие этого направления.

В связи с этим ряд ученых в области химии и технологии соединений ацетилена проводят исследования и в нашей Республике. В частности, А.Г.Махсумов проводит исследования по синтезу и биологической активности гетероциклических производных ацетиленовых спиртов, Э.Тургунов проводит исследования по синтезу первичных, вторичных, третичных ацетиленовых спиртов и диолов на основе реакций Гриньяра-Иоиджа и Зандмисера, А.Икумов проводит исследования по реакциям и технологиям ароматических ацетиленовых спиртов с ацетиленом с использованием различных гетерогенно-каталитических систем, С.М.Турбожонов проводит исследования, основанные на синтезе фосфатных солей ряда ацетиленовых спиртов, Р.В.Аликулов проводит исследования по получению биологически активных соединений на основе реакций колмана с некоторыми ацетиленовыми спиртами,

выделенными из дикого растения желтого безвременника (sавринжон) (Colchicum luteum).

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование проводилось в соответствии с планом научно-исследовательских работ Чирчикского государственного педагогического института Ташкентской области в рамках фундаментального проекта №ФЗ-20170926416 «Извлечение ионов металлов из технологических растворов и сточных вод с участием ионообменников на основе местных сырья» (2018-2020 гг.).

Целью исследования является синтез ацетиленовых спиртов с использованием различных каталитических систем, разработка их синтеза и технологии виниловых эфиров, а также определение областей применения синтезированных соединений.

Задачи исследования:

разработка методов синтеза ацетиленовых спиртов с использованием новых каталитических систем на основе фенилацетилена и альдегидов; предложить механизм и химизм реакций синтеза ацетиленового спирта, определить распорядки контроля и управления процессами, а также определить альтернативные условия;

разработка ряда относительных эффективностей синтеза ацетиленовых спиртов на основе природно выбранных альдегидов, а также ряда относительной каталитической активности используемых комплексных каталитических систем; разработка технологий производства ацетиленовых спиртов, исследование и внедрение их целевого применения в нефтегазовой и химической промышленности;

синтез сложных виниловых эфиров ацетиленовых спиртов гомогенными и гетерогенно-каталитическими методами и определение их биологической активности.

В качестве объекта исследования были выбраны фенилацетилен, ацетилен, искусный альдегид, кротоновый альдегид, циклогексан карбальдегид, бензальдегид, ацетиленовые спирты, виниловые эфиры, комплексные каталитические системы.

Предметом исследования были ацетиленовые спирты, их виниловые и винилокси эфиры, осушители, катализаторы и растворители.

Методы исследования. В процессе исследования используются методы синтеза, катализа, винилирования, спектроскопии (ИК-, ¹H-ЯМР, ¹³C-ЯМР, bt-ЯМР, art-ЯМР, масс-спектрометрия), хроматографии (ТСХ, КХ), квантовой химии и элементный анализ, а также биологические методы исследований.

Научная новизна результатов исследования:

разработаны методы синтеза ацетиленовых спиртов на основе фенилацетилена и некоторых альдегидов с использованием комплексных каталитических систем, таких как, Sn(OTf)₂/NEt₃/MeCN, Zn(OTf)₂/NEt₃/MeCN, ZnEt₂/Ti(OⁱPr)₄/PhMe, EtMgBr/Ti(OⁱPr)₄/PhMe, CsOH/NH₃/CH₃OH;

рассчитаны энергии активации реакций этилирования альдегидов, кинетические уравнения, материальные балансы, технические требования, предложен механизм реакции, разработан технологический регламент;

основываясь на влиянии объема и количества радикалов в молекуле альдегида на выход продукта, был разработан ряд эффективностей образования ацетиленового спирта, а также ряд относительных каталитических активностей используемых сложных каталитических систем на основе селективности процесса;

первые разработана технология синтеза ацетиленовых спиртов в высокоосновной каталитической системе;

выявлены гомогенные и гетерогенно-каталитические методы синтеза сложных виниловых эфиров, основанные на взаимодействии ацетиленовых спиртов с алкинами;

Практические результаты исследования:

разработаны эффективные методы и технологии синтеза ацетиленовых спиртов и их виниловых эфиров с использованием различных сложных каталитических систем, а также их специфические, физико-химические, энергетические, квантово-химические и спектральные характеристики; определены ингибирующие свойства ацетиленовых спиртов, которые позволяют комплексное разделение серы, меркаптанов, сульфидов и дисульфидов в нефти и нефтепродуктах;

выявлены высокие селективные ионные свойства синтезированного ацетиленового спирта 4-фенилбутин-3-ол-2 против к слособразующим компонентам (солям) в оборотных сточных водах химических предприятий;

Достоверность результатов исследования была надежно проанализирована на основе результатов, полученных с помощью современных ИК-, ^1H -ЯМР, ^{13}C -ЯМР, Br -ЯМР, art -ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии, хроматографии (ТСХ, КХ), квантово-химических, биологических и других методов исследования.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования - роль растворителей в синтезе ацетиленовых спиртов, образование каталитически активных центров и молекул, природа альдегидов, строение их молекул,

молекулярная масса, а также пространственное влияние радикалов, связанных с формильной группой, их симметричное или симметричное состояние, плотность и расположение электронных облаков, период образования карбонильна и карбонильна в реакции, управление технологическими процессами.

Научная значимость результатов исследования объясняется ролею растворителей в синтезе ацетиленовых спиртов, образованием каталитически активных центров и молекул, природой альдегидов, строением их молекул, молекулярной массой, а также пространственными эффектами радикалов, связанных с формильной группой, их симметричной или асимметричной состоянием, плотностью и расположением электронных облаков, периодом

образования карбокатионов и карбонаньонов в реакции, управлением технологическими процессами и их контролем.

Практическая значимость результатов исследований заключается в разработке методов и технологий синтеза ацетиленовых спиртов, при этом ацетиленовые спирты впервые могут быть использованы в качестве ингибитора повышения октанового числа в топливных продуктах, а также в качестве технологических устройств очистки сточных вод от пластиобразующих солей, которые служат для повышения эффективности.

Внедрение результатов исследования. Научные результаты, полученные по технологии каталитического синтеза ацетиленовых спиртов на основе фенилацетилена и некоторых альдегидов, следующие:

Синтезированные ацетиленовые спирты были внедрены в практику ООО «Фертанский НПЗ» в качестве ингибиторов очистки путем комплексного образования соединений серы в нефтепродуктах (Справка АО «Узбекнефтегаз» № 28-1-01/697 от 30 июня 2021 года). В результате удалось снизить количество сернистых соединений в масле до 52%.

Синтезированные ацетиленовые спирты были внедрены в практику АО «Onangonsemen» в качестве ингибиторов осадкообразующих солей промышленных сточных вод (Справка АО «Onangonsemen» № АТЦ-473 от 28.08.2020). В результате удалось снизить сложность технологического оборудования промышленных предприятий на 89%.

Апробация результатов исследования. По результатам исследования были представлены и обсуждены 21 докладов, в том числе, 18 международных и 3 Республиканских научно-практических конференциях.

Обуликованность результатов исследования. Всего по теме диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе 1 монография, 10 статей в научных изданиях, рекомендованных к публикации основных научных результатов диссертаций докторов философии (PhD) Высшим аттестационным комиссией Республики Узбекистан и 4 статей в зарубежных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, использованных источников литературы и приложений. Объем диссертации составляет 117 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность, цель и задачи темы диссертации, а также характеризуются объект и предмет исследования, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, излагаются научная новизна и практические результаты исследований, обоснована достоверность полученных результатов, изложены теоретическая и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

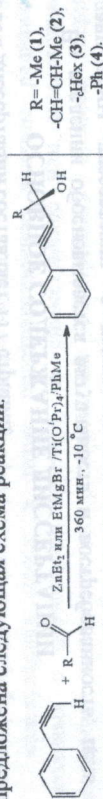
В первой главе диссертации «Производство, свойства, технологии производства и применения ацетиленовых спиртов» изложены данные по методам синтеза ацетиленовых спиртов (АС), химическим изменениям, технологиям производства и применениям.

Согласно анализу литературных данных, наличие карбонильной группы в молекуле позволяет получать ацетиленовые спирты и их виниловые производные, широко используемые в различных отраслях промышленности, на основе реакций этилирования органических соединений, содержащих алкены. Был выполнен обзор на влияние растворителей и катализаторов на синтез и получение ацетиленовых спиртов с высоким выходом и перспективных соединений на их основе. Кроме того, обобщены результаты научных исследований зарубежных и отечественных исследователей по химии и технологии АС, на основании научных и аналитических выводов определены цель, задачи, актуальность и важность диссертации.

Во второй главе диссертации «Ацетиленовые спирты и методы синтеза их производных» описаны физические количества и специфические свойства исходных материалов, используемых в синтезе АС и их производных, катализаторов, растворителей и осушителей. Приведены методы синтеза АС и виниловых эфиров (ВЭ) на их основе.

В третьей главе диссертации «Получение ацетиленовых спиртов и их виниловых производных с помощью различных каталитических систем» изучены реакции синтеза выбранных АС и их виниловых производных с помощью различных каталитических систем и проанализированы результаты исследования.

Производство ацетиленовых спиртов с использованием каталитических систем на основе $Ti(O^iPr)_4$: На основе реакции этилирования уксусного альдегида, кротонового альдегида, циклогексанкарбальдегида и бензальдегида фенилацетиленом (Pha) с использованием $ZnEt_2/Ti(O^iPr)_4/PhMe$ или $EtMgBr/Ti(O^iPr)_4/PhMe$ каталитических систем на основе $Ti(O^iPr)_4$ были изучены следующие процессы синтеза АС — 4-фенилбутин-3-ол-2 (1), 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 (2), 1-циклогексил-3-фенилпропин-2-ол-1 (3) и 1,3-дифенилпропин-2-ол-1 (4) и предложена следующая схема реакции.

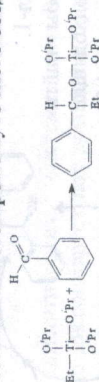


Механизм реакции: (Для примера приведен синтез 4). Было обнаружено, что при воздействии бензальдегида на фенилацетилен с использованием каталитической системы $ZnEt_2/Ti(O^iPr)_4/PhMe$ реакция может протекать одновременно в трех направлениях.

Первоначально $Ti(O^iPr)_4$ реагирует с $ZnEt_2$ в растворе PhMe с образованием стабильного каталитического компонента $EtTi(O^iPr)_3$.

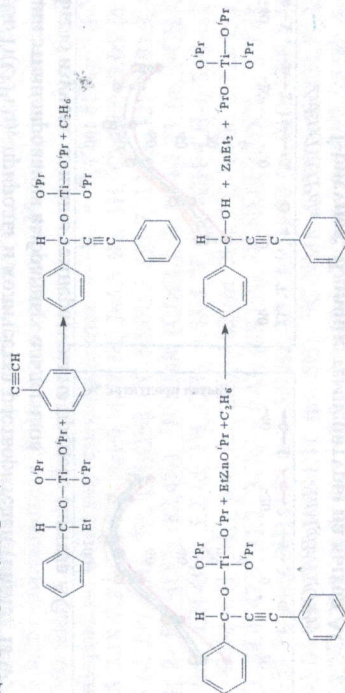


В результате образовавшийся $EtTi(O^iPr)_3$ реагирует с бензальдегидом с образованием каталитически активного промежуточного соединения.

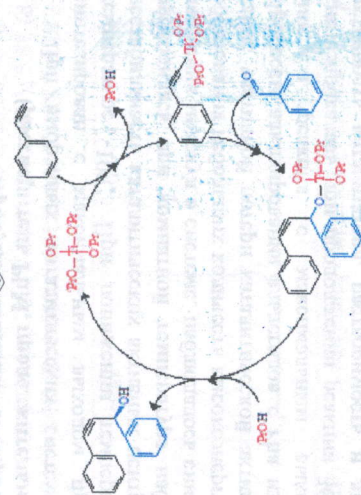


Подвижный водород Pha связывается с этильным радикалом в молекуле каталитического компонента, в то время как фенилэтильный радикал связывается с углеродом с отрицательной электронной плотностью.

В результате сначала образуется триизопропил-оксигенановое производное ацетиленового спирта, а затем производное 1,3-дифенилпропин-2-ол-1 под действием $EtZnO^iPr$.



В следующем этапе процесса $Ti(O^iPr)_4$ сначала (параллельно) реагирует с Pha в растворе PhMe с образованием $PhSTi(O^iPr)_3$, и в результате добавления бензальдегида к этому каталитическому компоненту он сначала превращается в алколят ацетиленового спирта, а потом уже в 3-дифенилпропин-2-ол-1.



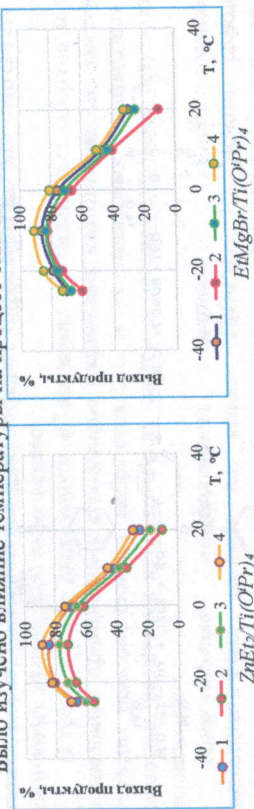
В третьем этапе процесса $ZnEt_2$ реагирует с Pha с образованием этилфенилацетиленового спирта, затем он превращается в алколят, который является промежуточным соединением, путем нуклеофильного связывания с бензальдегидом. Было замечено, что если количество промежуточного компонента велико, это будет способствовать повышению эффективности

образования продукта. Промежуточный компонент одновременно гидролизует и взаимодействует с этаном в системе с образованием 1,3-дифенилпропин-2-ол-1.

Для того чтобы найти наиболее подходящие условия для синтеза АС, систематически изучалось влияние температуры (-25÷20°C), продолжительности реакции (120÷600 минут), исходных материалов,

каталитических систем $(\text{ZnEt}_2/\text{Ti}(\text{OPr})_4, \text{EtMgBr}/\text{Ti}(\text{OPr})_4)$, природы и количества растворителей (PhMe, ТГФ, Et_2O) на реакции этилирования выбранных альдегидов.

Было изучено влияние температуры на процесс синтеза АС.

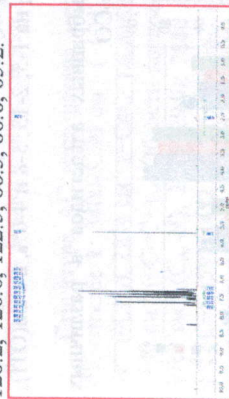


1-рисунок. Влияние температуры на выход АС (растворитель PhMe, продолжительность реакции 360 минут)

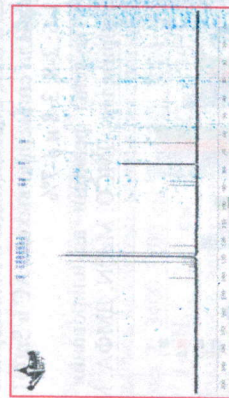
При выбранных каталитических системах ацетиленовый спирт был синтезирован с максимальным выходом при проведении реакции при температуре -10°C. При понижении температуры до -25°C наблюдалась нестабильность каталитических активных центров в системе, а когда реакция проводилась при комнатной температуре наблюдалось снижение скорости движения молекул в системе, наблюдалось снижение выхода АС в результате образования небольших количеств высокоэнергетических активных молекул, а также частичной потери каталитической активности димеризацией $\text{Ti}(\text{OPr})_4$. Процессы алкилирования альдегидов с Pha изучались в интервалах 120-600 мин, а реакция с максимальным выходом ацетиленового спирта синтезировалась при продолжении реакции 360 мин. Было обнаружено, что активность катализатора, растворимость и диссоциация Pha не достигают максимума, когда реакция проводится в течение 120 минут, или если время реакции увеличивается с 420 до 600 минут, тогда образование спиртов, ацеталей и винилоксилов в системе отрицательно сказывается на эффективности производства АС.

Изучено влияние растворителей PhMe, ТГФ, Et_2O на процесс синтеза АС. В результате выход АС показал высокие показатели в растворе PhMe. Было замечено, что из-за неспособности PhMe реагировать в качестве реагента в процессе синтеза, а также из-за дelokализации π -электронов через кольцо в молекуле, уменьшение определенной доли энергии приводит к меньшему образованию продукта.

В выбранных каталитических системах молекула становится поляризованной и сильно диссоциирует под действием брома, который имеет более высокую электроотрицательность в молекуле EtMgBr , чем в молекуле ZnEt_2 , что приводит к увеличению выхода АС. В частности, в системе $\text{ZnEt}_2/\text{Ti}(\text{OPr})_4$ были синтезированы при выходах 1-84,4%, 2-72%, 3-77,5% и 4-88,8%, а в системе $\text{EtMgBr}/\text{Ti}(\text{OPr})_4$ относительно высокие 1-86%, 2-82%, 3-83% и 4-91%. Определены наиболее альтернативные условия процесса синтеза ацетиленового спирта в каталитических системах на основе $\text{Ti}(\text{OPr})_4$. По нему были выбраны катализаторы $\text{EtMgBr}/\text{Ti}(\text{OPr})_4$ (мольное соотношение которых 3:0,25), растворители PhMe, температура -10°C, продолжительность реакции 360 минут, исходный продукт получен в соотношении 3:1. Строение АС анализировали методами спектроскопии. 1- $R_f = 0,47$; (86%); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.18-7.27 (m, 5H, ArH), 4.78 (d, $J=6.5$ Hz, 1H, CHOH), 2.05 (d, 1H, OH), 1.56 (d, $J=7.0$ Hz, 3H, CH_3OH). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 131.7, 128.3, 127.7, 91.3, 83.8, 58.6, 24.4; 2- $R_f = 0,52$; (82,4%); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.14-1.23 (m, $=\text{CH-CH}_3$), 4.13-4.21 (m, $>\text{CH-OH}$), 5.2 (d, 1H, OH), 5.53-5.71 (m, $-\text{CH=CH-}$), 5.91-6.27 (d, $J=5.8$ Hz, $=\text{CH-(=CH-CH}_3)$), 6.45 (m, 2H), 7.62 (m, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 122.1, 116.8, 117.2, 96.3, 88.4, 67.5, 21.2; 3- $R_f = 0,43$; (83,1%); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.45-7.41 (m, 2H), 7.33-7.28 (m, 3H), 4.38 (t, $J=5.9$ Hz, 1H), 1.95-1.90 (m, 2H), 1.86-1.78 (m, 3H), 1.72-1.64 (m, 2H), 1.32-1.11 (m, 5H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 131.7, 131.7, 128.27, 128.24, 122.8, 89.3, 85.7, 67.7, 44.3, 28.6, 28.2, 26.4, 25.92, 25.90; 4- $R = 0,39$; (90,8%); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.82-7.74 (m, 2H), 7.55-7.42 (m, 6H), 5.88 (d, $J=5.8$ Hz, 1H), 2.42 (d, $J=5.9$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 140.4, 131.2, 128.3, 128.7, 128.3, 128.2, 126.6, 122.5, 88.5, 86.8, 65.2.



2-рисунок. Спектр 4 ($^1\text{H-NMR}$)



3-рисунок. Спектр 4 ($^{13}\text{C-NMR}$)

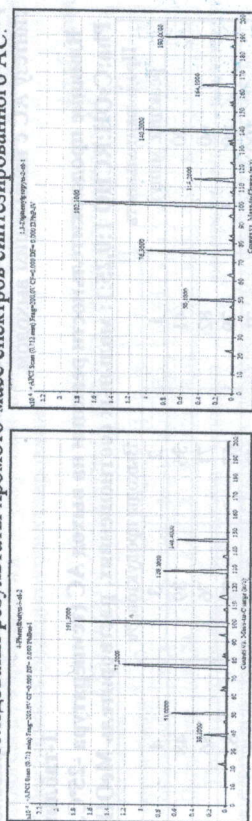
Получение ацетиленовых спиртов с помощью каталитических систем в основе Sn или $\text{Zn}(\text{OTf})_2$: Соединения 1-4 синтезированы на основе взаимодействия Pha с выбранными альдегидами с использованием каталитических систем $\text{Sn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$ и $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$.

Поскольку молекула MeCN имеет нера распределенные двойные электроны и высокую диэлектрическую проницаемость, она легко сольватирует катионы металлов в системе, а также увеличивает выход ацетиленового спирта, создавая благоприятную среду для пространственного столкновения R₁Ha и альдегидов друг с другом. По результатам исследования, выхода ацетиленового спирта, скорости реакции, селективности процесса определен ряд относительной эффективности растворителей: Me₂CO < ДМФА < ДМСО < MeCN.

При изучении влияния температуры (-20°C – 20°C) на выход продукта при синтезе АС увеличение скорости движения молекул Pha и альдегидов при температуре 5°C , образование высокоэнергетических активных молекул, увеличение количества алколюатов со стабильными фенилацетилендами в растворе или цинка привело к синтезу АС с максимальным выходом, создавая благоприятные условия для реакций нуклеофильного соединения. Высокие амфотерные свойства $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ по сравнению с $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ создавали сильную кислую среду в системе для синтеза АС и обеспечивали высокие выходы продукта за счет сильного активированного состояния реагентов.

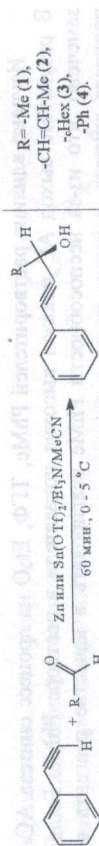
По результатам исследования были найдены наиболее альтернативные условия проведения процесса, т.е. АС был синтезирован с максимальным выходом, когда реакцию проводили в растворе MeCN при 5°C в течение 60 минут при соотношении 0,25 моль по отношению к исходному материалу.

Исследованы результаты хромато-масс спектров синтезированного АС.

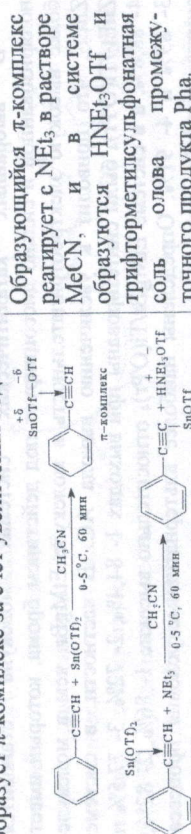


6-рисунок. Хромато-масс спектр 4

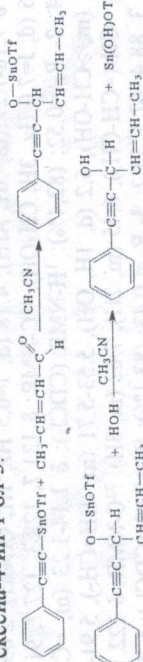
Структура АС исследована методом ИК-спектроскопии. В частности, в ИК-спектре 1: 3400-3200 см^{-1} ($-\text{OH}$), 3080; 3056; 3030 см^{-1} ($\text{C}_\text{Ar}-\text{H}$), 2960-2870 см^{-1} ($-\text{CH}_3$), 2234 см^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) и наблюдались валентные колебания связи 1597; 1440 см^{-1} ($-\text{C}=\text{C}-$)_{Ar}. Области поглощения 2: 3400-3200 см^{-1} ($-\text{OH}$), 3084; 3055; 3020 см^{-1} ($\text{C}_\text{Ar}-\text{H}$), 2970; 2940; 2880 см^{-1} ($-\text{CH}_3$), 2240 см^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1675 см^{-1} ($-\text{C}=\text{C}-$) 1592-1482 см^{-1} ($-\text{C}=\text{C}-$)_{Ar} наблюдались валентные колебания связей. Области поглощения 3: 3400-3200 см^{-1} ($-\text{OH}$), 3085; 3050; 3020 см^{-1} ($\text{C}_\text{Ar}-\text{H}$), 29276-2854 см^{-1} ($-\text{CH}_2$), 2236 см^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1595-1484 см^{-1} ($-\text{C}=\text{C}-$) наблюдались валентные колебания связей. 3450-3200 см^{-1} ($-\text{OH}$), 3080; 3055; 3025 см^{-1} ($\text{C}_\text{Ar}-\text{H}$), 2890 см^{-1} ($-\text{CH}$), 2225 см^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1585; 1560; 1460 см^{-1} ($-\text{C}=\text{C}-$)_{Ar} валентное колебание связи соответствовует 4.



Химизм процесса: (Для примера приведен синтез 2). При синтезе АС $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ первоначально ориентационно реагируя на тройную связь Pha и образует π -комплекс за счет увеличения подвижности атома Н.

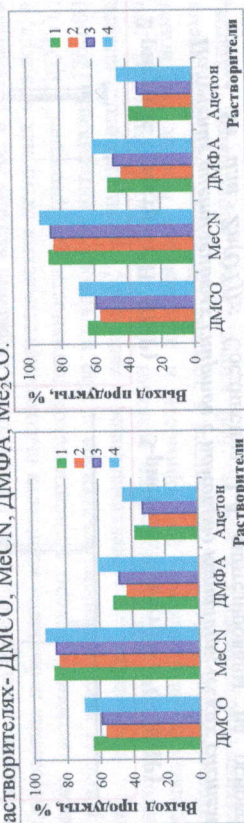


Поскольку подвижность катиона SnO^{2+} в молекуле промежуточного продукта активна, он сильно атакует атом кислорода в молекуле альдегида протона, что приводит к превращению ацетиленового спирта в соль трифенилметилсulfоната опова, которая гидролизуется с образованием трифенилметилсulfоната-4-ин-1-ол-3.



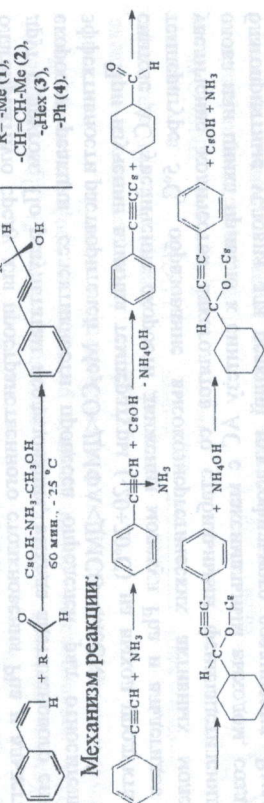
Реакции синтеза АС с использованием каталитических систем на основе Sn или $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ изучались в 40÷80 минутных интервалах. Когда реакцию проводили в течение 60 минут, наивысшие выходы АС в $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ составляет 1-87; 2-84; 3- 86 и 4-97%, а в $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ 1-91; 2-87; 3-89 и 4-94%, а когда увеличили продолжительность реакции на 80 минут, то в системе образовались алкогалаты, ацетилениды и полимерные продукты, в то время как эти процессы повлиять снижению выхода АС в $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ на 1-5; 2-13; 3-8 и 4-6%, а в $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ на 1-6; 2-8; 3-8 и 4-7%.

Изучены реакции алкилирования выбранных альдегидов в различных



$\text{Sn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3$ $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3$

Получение ацетиленовых спиртов в каталитической системе $\text{CsOH}/\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$: Ниже предложена схема реакции и механизм синтеза АС в присутствии жидкого аммиака и CsOH в растворе метанола.



Механизм реакции:

Изучена природа выбранных альдегидов, влияние пространственной структуры и оптической активности их молекулы на выход синтезированного АС. Проанализировано влияние температуры, продолжительности реакции, природы растворителей и катализаторов, концентрации исходных материалов и молярные количества на эффективность образования АС и на ход химических реакций. Процесс этилирования альдегидов изучалось в течение 20÷100 минут. Когда реакцию проводили в течение 60 мин, активность CsOH , растворимость Pha и уровень диссоциации были максимальными, что привело к синтезу АС с наивысшим выходом.

1-таблица

Влияние продолжительности реакции на выход АС (температура -25°C , $\text{Pha}:\text{CsOH}:\text{RCHO}$ 1:0,25:1; молярных соотношениях, растворитель MeOH)

Продолжительность реакции, минут	Выходы продуктов, %			
	1	2	3	4
20	41	36	39	48
60	82	71	76	86
80	79	67	73	82
100	71	62	66	76

Изучено влияние температуры на реакцию синтеза ацетиленового спирта. В частности, когда реакция этилирования альдегидов проводили при температуре -10°C продукты были синтезированы выходами 1-65; 2-52; 3-59 и 4-69%, а когда температуру повысили до -25°C продукты были синтезированы 1-82; 2-71; 3-76 и 4-86% с относительно высокими выходами.

2-таблица

Влияние количества исходных веществ на выход АС (время реакции 60 минут, температура -25°C)

Соотношения молярных количеств реагентов RCHO	Выходы продуктов, %			
	1	2	3	4
3	1	54	48	50
1	1	82	71	76
1	3	76	64	69
				80

Как видно из таблицы 2, было исследовано влияние молярных количеств исходных материалов на выход АС. Наибольший выход АС наблюдался, когда

Pha был получен в эквимолярном соотношении с выбранными альдегидами. При проведении реакции Pha и альдегидов в соотношениях 3:1 или в противоположных соотношениях с АС в системе, образуется винилокси эфиры что в свою очередь, приводит к резкому снижению выхода.

По результатам исследования в качестве наиболее альтернативных условий синтеза ацетиленового спирта с использованием каталитической системы $\text{CsOH}/\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ были выбраны следующие: продолжительность реакции 60 минут, температура -25°C , растворитель метанол, молярное количество исходных материалов был взят в эквимолярных соотношениях.

3-таблица

Некоторые физические величины синтезированных АС

АС	Брутто формула	Молекулярная масса, г/моль	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	n_D^{20}	d_4^{20}	Цвет
1	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$	146,2	251-253	1,5667	1,005	Безцветный
2	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$	172,2	153-155	1,4031	1,1784	Желтый
3	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$	214,3	346-348	1,569	1,1	Желтый
4	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$	208,26	110-112	1,618	1,099	Зеленый

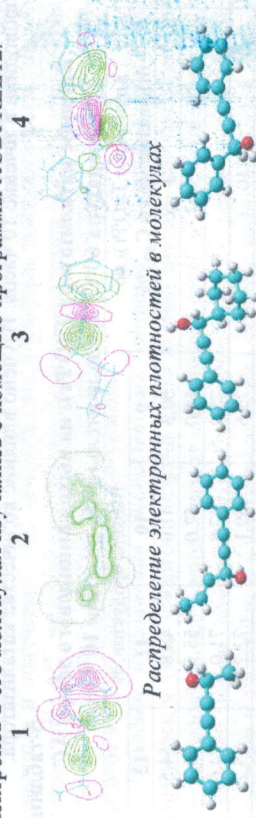
В зависимости от природы радикалов, расположенных на атоме углерода карбонильной группы альдегидов, и характера их пространственного действия был найден закономерность протекания реакции и влияние на выход продукта, соответственно, было обнаружено, что по ряду кротоновый альдегид < циклогексан-карбальдегид < уксусный альдегид < бензальдегид повышается эффективность реакции этилирования.

4-таблица

Результаты элементного анализа синтезированных АС

Результаты исследования	1				2				3				4			
	C	H	O	C	H	O	C	H	O	C	H	O	C	H	O	C
Вычисленный	83,81	8,26	7,93	83,31	8,15	8,54	84,77	8,65	7,58	84,19	9,47	6,34				
Определен	83,24	8,32	8,44	83,18	8,21	8,61	83,60	8,85	7,55	84,03	9,67	6,30				

Пространственная структура молекул АС, распределение плотности электронов в его молекулах изучались с помощью программы ACD/FREE12.



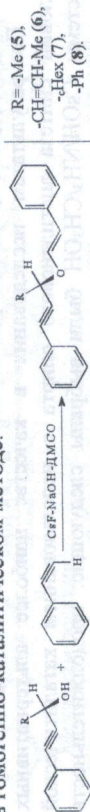
Распределение электронных плотностей в молекулах

3D пространственная структура молекул

7-рисунок. Некоторые пространственные структуры АС

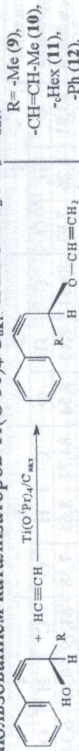
Был обнаружен ряд относительной каталитической активности выбранных комплексов каталитических систем, согласно которому выход АС увеличивается вдоль ряда $\text{CsOH}/\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH} < \text{ZnEt}_2/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{PhMe} < \text{EtMgBr}/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{PhMe} < \text{Sn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN} < \text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$.

Винилирование ацетиленовых спиртов в присутствии фенилацетилена: Винилокси эфиры (ВЭ) АС, сохраняющие в молекуле двойное ароматическое кольцо, были синтезированы винилированием АС с Phа в гомогенно-каталитическом методе.



Изучено влияние роли каталитической системы $\text{CsF} + \text{NaOH} + \text{DMCO}$ на выход ВЭ АС, а также влияние природы и количества, температуры (80-150°C) и продолжительности реакции (4-10 часов). При выбранных температурах выход продукта был самым низким при 80°C, но при повышении температуры до 100 или 120°C привело к увеличению селективности ВЭ АС и к синтезу с самым высоким выходом. Выбранные процессы синтеза ВЭ АС проводили в интервалах 6-10 часов, а максимальный выход был получен при проведении реакции в течение 8 часов. При проведении реакции в течение 10 часов наблюдалось снижение выхода продукта за счет образования в системе многокомпонентных соединений. На основании полученных результатов был проведен процесс винилирования АС в течение 8 часов, в растворе ДМСО при температуре 120°C, в результате ВЭ АС был синтезирован (5-74,1; 6-62,6; 7-69,0 и 8-78,7%) с максимальным выходом.

Винилирование ацетиленовых спиртов в присутствии ацетилена: В данной работе изучен процесс синтеза ВЭ АС (9-12) по реакции винилирования с АС в присутствии ацетилена гетерогенно-каталитическими методами с использованием катализаторов $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{C}_{\text{акт}}$ и $\text{ZnO} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{\text{акт}}$.



Винилирование АС в присутствии ацетилена проводили в интервалах 1-15 часов. Образование ВЭ было наиболее эффективным, когда реакцию проводили в течение 10 часов. Изучено влияние количества катализатора.

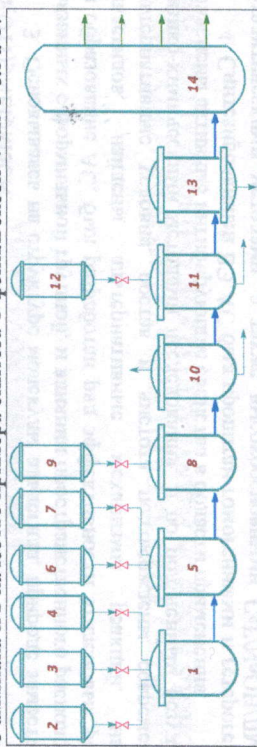
5-таблица
Влияние катализатора $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ на выход винилового эфира АС (температура 60°C, продолжительность реакции 10 часов)

Количество $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ по отношению массы $\text{C}_{\text{акт}}$, %	Выходы продуктов, %			
	9	10	11	12
3	50,3	41,0	48,8	54,5
5	58,0	52,0	55,5	62,3
8	75,0	67,8	71,0	84,6
10	75,6	69,1	72,2	85,2
12	77,0	70,3	72,9	86,3

По результатам эксперимента максимальное количество ВЭ АС было получено при количестве 8% $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ по отношению к массе $\text{C}_{\text{акт}}$. Когда количество $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ было увеличено на 10 или 12%, выход ВЭ почти не изменился. Когда содержание катализатора составляло по крайней мере 3 или 5% диффузия ацетилена также не дала эффективных результатов из-за

отсутствия достаточного количества активных центров, молекул и карбонил в процессе. Реакция винилирования в присутствии ацетилена с использованием каталитического компонента $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{C}_{\text{акт}}$ АС при температуре 60°C, 10 часов, при количестве 8% $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ по отношению к массе $\text{C}_{\text{акт}}$, составлял максимальные выходы: 9-75; 10-67,8; 11-71 и 12- 84,6%. Реакция винилирование АС с использованием каталитического компонента $\text{ZnO} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{\text{акт}}$ проводили при температуре 60°C в течение 6 часов, а количество $\text{ZnO} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ составляло 8% от массы $\text{C}_{\text{акт}}$, в результате чего в ВЭ АС были синтезированы с максимальными выходами: 9-72,5; 10- 61,5; 11-66 и 12-79,4%. Судя по полученным результатам, когда процесс винилирования АС проводили с использованием $\text{ZnO} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{\text{акт}}$ относительно $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{C}_{\text{акт}}$, его выход был меньше выхода ВЭ.

В четвертой главе диссертации «Технология и применение синтеза ацетиленовых спиртов» разработана технология синтеза АС в присутствии жидкого аммиака и в качестве примера синтеза 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-а-3.



Резервуары: 2- кротоновый альдегид, 3- жидкий аммиак, 4- фенилацетилен, 6- метанол, 9- вода, 12- бункер для диэтилового эфира. 7- бункер для целлюлы, 1, 5- реакторы, 8- гидролизёр, 10- сепаратор, 11- экстрактор, 13- фильтр, 14- ректификационная колонна

8-рисунок. Принципиальная технологическая схема производства 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 в присутствии жидкого аммиака

Определены физико-химические и свойственные характеристики первичных и полученных АС. Разработаны основные технологические схемы производства АС, технологический регламент, рассчитаны режимы управления технологическими процессами, материальный баланс производства, подготовлены проекты технических условий.

Области применения ацетиленовых спиртов: Синтезированный АС применялся в ООО «Фаргона нефть кайта иппаш заводи» как препарат для очистки нефти и нефтепродуктов от соединений серы, в результате чего был разработан метод комплексного образования 38-52% серы, сероводорода, сульфидов и дисульфидов в нефти и улучшили качество нефтепродуктов. Также в АО «Ohangonsep» изучались ингибирующие свойства АС в отношении компонентов, образующих солевой слой в оборотных сточных водах промышленных предприятий. Результаты показали активность чувствительности АС к солесобразующим образцам в сточных водах, а также селективность их удержания катионов металлов (89,0%).

ABDURAKHMANOVA SAIDA

TECHNOLOGY FOR THE CATALYTIC SYNTHESIS OF ACETYLENIC
ALCOHOLS BASED ON PHENYLACETYLENE AND SOME ALDEHYDES

02.00.03 – Organic chemistry

DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD) ON
CHEMICAL SCIENCES

Chirchik – 2021

ВЫВОДЫ

1. АС был синтезирован реакциями альдегидов различной природы с фенилацилленами, например уксусный альдегид, кротоновый альдегид, циклогексанкарбальдегид, бензальдегид. Проведены реакции зантиоселективного этилирования выбранных альдегидов на основе соединений цезия, цинка, олова и титана с использованием сложных каталитических систем, предложены новые методы синтеза АС.

2. Показан диапазон относительной каталитической активности сложных каталитических систем, используемых при синтезе АС: $\text{CsOH}/\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH} < \text{ZnEt}_2/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{PhMe} < \text{EtMgBr}/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{PhMe} < \text{Sn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN} < \text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$. Определены селективность, эффективность, стабильность и выход продукта катализаторов этой серии, причем наиболее эффективным оказался наиболее эффективный метод синтеза ацетиленового спирта с использованием комплексной каталитической системы $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$.

3. Основываясь на структуре молекулы альдегида, природе заместителей, связанных с формильной группой, и влиянии пространственного расположения на образование АС, был разработан ряд эффективности этиленовых реакций альдегидов, найдены альтернативные механизмы реакций, найдены альтернативные условия, состав и чистота подтверждены современными физико-химическими методами исследования, и по полученным результатам объяснены активные ингибирующие свойства в области применения.

4. Синтезированный ВЭ АС был пропитан гомогенными и гетерогенными каталитическими методами, а также высокоосновными $\text{CsF}/\text{NaOH}/\text{DMCO}$ и щелочными или тяжелыми металлами в различных размерах активированного угля с использованием полученных наноструктурированных каталитических систем $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{C}_{\text{акт}}$ и $\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{\text{акт}}$, приведены эффективные методы синтеза.

5. Рекомендованы ресурсосберегающие, экономичные, экологически чистые технологии производства ацетиленового спирта, подобранные на основе местного сырья.

6. Синтезированный АС использовался в качестве ингибитора для улучшения качества нефтепродуктов и рекомендован как препарат, очищающий нефтепродукты от соединений серы и повышающий октановое число при производстве топлива.

7. АС использовался в качестве ингибитора против компонентов, образующих слой в промышленных сточных водах, и был рекомендован в качестве ингибитора, который снижает количество ионов металлов и способствующих кислотных анионов в сточных водах.

Doctor of Philosophy in chemistry (PhD) dissertation topic Registered in the Higher Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under the number B2019.2.PhD/K187.

The dissertation was completed at the Chirchik State Pedagogical Institute of Tashkent region. The abstract of the dissertation is available in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) on the website of Academic Council (www.cspi.uz, cspi.uz.ilmiy-kengash) and on the Information and educational portal "ZiyoNet" (www.ziynet.uz).

Scientific supervisor:
Ziyadullaev Odiljon Egamberdievich
Doctor of Chemical Sciences, docent

Official opponents:
Makhsunov Abdulhamid Gafurovich
Doctor of Chemical Sciences, professor

Turgunov Erkhan
Doctor of Chemical Sciences, docent

Leading organization:
Samarkand State University

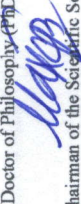
The defense of the dissertation will take place on «24» XII 2021 «14»⁰⁰ at the meeting of Scientific Council DSc.03/30.09.2020.K.82.02 at the Chirchik Pedagogical Institute of Tashkent region (Address: 111720, Tashkent region Chirchik city, Amir Temur street, 104. Phone: (0370) 716-68-05, Fax (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@mail.uz).

The dissertation is available, at the Information Resource Center of Chirchik State Pedagogical Institute of Tashkent region (registered under number 62). (Address: 111720, Tashkent region Chirchik city, Amir Temur street, 104. Phone: (0370) 716-68-05, Fax (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@mail.uz).

The abstract of the dissertation was distributed on 2021 " 13 " XII (register protocol No 7 in " B " XII 2021).


D.A. Gafurova
Chairman of the Scientific Council for awarding of the scientific degrees, Doctor of Chemical Sciences, docent

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


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

INTRODUCTION (abstract of doctor of philosophy PhD thesis)

The aim of the research work is the synthesis of acetylene alcohols, their vinyl esters using various catalytic systems and production of technologies, determining the applications of synthesized compounds.

The objects of the research work are phenylacetylene, acetylene, acetic aldehyde, croton aldehyde, cyclohexane carbaldehyde, benzaldehyde, acetylene alcohols, vinyl esters, complex catalytic systems.

The scientific novelty of the research is as follows:

methods for the synthesis of acetylene alcohols based on phenylacetylene and some aldehydes using complex catalytic systems the following - $\text{Sn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$, $\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$, $\text{ZnEt}_2/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{PhMe}$, $\text{EtMgBr}/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{PhMe}$, $\text{CsOH}/\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ were first developed;

the activation energies, kinetic equations, material balances, technical requirements of ethylene reactions of aldehydes were calculated, the reaction mechanisms were proposed, technical requirements were developed,

based on the effect of the volume and number of radicals in the aldehyde molecule on the product yield, a series of relative catalytic activity of complex catalytic systems used based on process selectivity was developed;

technology, technical conditions and requirements for the synthesis of acetylene alcohols have been developed, cost-effectiveness was calculated;

the reactions of synthesized acetylene alcohols with alkynes using homogeneous and heterogeneous catalytic methods using new catalysts were studied, and for the first time acetylene alcohols were synthesized from vinyl esters;

it has been used in acetylene alcohols to clean petroleum products from sulfur compounds, to improve fuel quality, and as an inhibitor against salt-forming salts in the chemical industry.

Implementation of research results. Based on the scientific results obtained by the technology of catalytic synthesis of acetylene alcohols based on phenylacetylene and some aldehydes:

the synthesized acetylene alcohols have been used as a purifying inhibitor by the complex formation of sulfur compounds in petroleum products (reference of №28-1-01/697 on June 30, 2021 of "O'zbekneftegaz" JSC). As a result, it was possible to reduce the amount of sulfur compounds in the oil to 52%;

synthesized acetylene alcohols have been introduced as an inhibitor against industrial wastewater sedimentation salts (reference book of "Ohangaronsement" JSC dated August 28, 2020, No. ATTs-473). As a result, in industrial process equipment the reduction of 89% in layer formation was achieved.

The structure and volume of the dissertation. The content of the dissertation consists of an introduction, five chapters, a conclusion, a list of references and appendices. The volume of the dissertation is 117 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; I part)

1. S.S. Abdurakhmanova, O.E. Ziyadullaev, G.Q. Otamukhamedova, A.B. Parmanov Enantioselective alkylation reactions of some aldehydes by catalytic systems based on titanium tetraisopropoxide // O'zbekiston kimyo jurnali, 2021, №3, 53-64 b. (02.00.00., №6).
2. Odiljon Ziyadullaev, Gulal Otamukhamedova, Abduvaxab Ikramov, Said Abdurahmanova, Otaleb Boytemirov Kompleks katalitik sistemalar yordamida aromatik atsetilen spirtlari sintezi // Kimyo va kimyoviy texnologiya jurnali, 2021, №2, Maxsus son, 58-73 b. (02.00.00., №3).
3. Abdurakhmanova Saïda Sobitovna, Otamukhamedova Gulal Kamariydinovna, Ziyadullaev Odiljon Egamberdiyevich, Tirkasheva Sarvinoz Isok kizi Sintez aromatik spirtlarini aldegidlar bilan foydalanish yordamida katalizatori triptometilsulfonata zinnga va olava // Universum: Ximiya i biologiya, 2021, Vypusk: 3(81), - S. 7-12. (02.00.00., №2).
4. Saïda Abdurakhmanova, Abduvaxab Ikramov, Odiljon Ziyadullaev, Lochin Ablakulov, Sarvinoz Tirkasheva Yuqori asosli katalitik sistemalar yordamida ayrim aldegidlarni fenilatsetilen bilan etimillash reaksiyalari // Kimyo va kimyoviy texnologiya jurnali, 2020, №4, 39-46 b. (02.00.00., №3).
5. Abdurakhmanova S.S., Ziyadullaev O.E., Ikramov A., Otamukhamedova G.K., Buriyev F.X. Ayrim alifatik, aromatik va tsiklik aldegidlarni fenilatsetilen ishitorokida enantioselectiv alkinillash // Uzbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi ma'ruzalari jurnali, 2019, №5, 47-52 b. (02.00.00., №8).
6. Saïda Sobidovna Abdurakhmanova, Odiljon Egamberdiyevich Ziyadullaev, Abduvaxab Ikramov, Nikolay Mikhaylovich Dobrinkin, Tatyana Nikolaevna Rostovshikova Turli katalizatorlar ishitorokida benzaldegidni etimilbenzol bilan alkinillash reaksiyalari // Kimyo va kimyoviy texnologiya jurnali, 2019, №4, 46-53 b. (02.00.00., №3).
7. Ziyadullaev O.E., Otamukhamedova G.K., Tarxanova I.G., Abdurakhmanova S.S. Tsiklik ketonlarni yuqori asosli katalitik sistema yordamida fenilatsetilen ishitorokida alkinillash // Uzbekiston kimyo jurnali, 2019, №4, 61-69 b. (02.00.00., №6).
8. Ziyadullaev O.E., Otamukhamedova G.Q., Abdurakhmanova S.S. Sanoat chiqindisi krotan aldegidi asosida atsetilen spirtlari va ularning efrirlari sintezi // Kimyo va kimyoviy texnologiya jurnali, 2018, №1, 38-44 b. (02.00.00., №3).
9. Ziyadullaev O.E., Mavloniy M.I., Nurmurov S.E., Abdurakhmanova S.S., Yusufova I.I. Sintez protivokorroziyionnykh inhibitorov dlya neftegazovogo otprasi // Doklady Akademii nauk Ruspebliki Uzbekistan, 2017, №3, -S. 60-64 b. (02.00.00., №8).

10. Maqatova G.B., Ziyadullaev O.E., Abdurakhmanova S.S., Mavloniy M.I. Ayrim ketonlar va aminlar asosida yangi aromatik atsetilen spirtlari sintezi, texnologiya va ularning nefit-gaz sanoatida qullaniishi // Uzbekiston nefit va gaz jurnali, 2017, №1, 58-62 b. (02.00.00., №6).

11. Nurbayev U.G., Abdurakhmanova S.S., Ziyadullaev O.E., Nurmurov S.E., Mavloniy M.I. Aromatik atsetilen spirti 2,4-difenilbutin-3-ol-2 ni sintez qilish texnologiyasi // Samarqand davlat universiteti ilmiy axborotnomasi, 2017, №1, (101), 84-91 b. (02.00.00., №9).

12. Ziyadullaev O.E., Nurmurov S.E., Abdurakhmanova S.S. Atsetilen spirtlari: olinishi, xossalari va qullaniishi. Olib borilgan ilmiy tadqiqot natijalari asosida yaratilgan monografiya, Toshkent, 2017. 202 b.

II бўлим (II часть; II part)

1. Ziyadullaev O.E., Abdurakhmanova S.S., Tirkasheva S.I., Ablakulov L.K. Sintez atsetilenoxy spirtov na osnove terminal alkinov i aldegidov v prisutstvi razlichnykh katalizatorov // Vserossiyskoy konferentsii «Markovnikovskie cheniya: Organicheskaya ximiya ot Markovnikova do nashix dnei», Sotchi, Rossiya, 2021. - S. 113.

2. Ziyadullaev O.E., Abdurakhmanova S.S., Tirkasheva S.S., Otamukhamedova G.K., Buriyev F.X., Ablakulov L.K. Sintez aromatik spirtov s ispolzovaniem katalizatora triptometilsulfonata zinnga i olava // IV Rossiyskiy kongress po katalizu «Roskataliz», Kazan, Rossiya, 2021. - S. 457-458.

3. Ziyadullaev O.E., Tirkasheva S., Otamukhamedova G., Abdurakhmanova S., Salieva M., Ikramov A. Enantioselective alkylation of aldehydes and ketones by catalyst KOH-Et₃N-Et₂O or TGF // XXIV International Conference on Chemical Reactors «Chemreactor-24», Milan, Italy, 2021. P.439.

4. Abdurakhmanova S.S., Ziyadullaev O.E., Salieva M.K., Ablakulov L.K. Aldegidlarni EtMgBr/Ti(OiPr)₄/PhMe ishitorokida fenilatsetilen yordamida assimetrik alkinillash // «Zamonaviy kimyo va innovatsionniy xalk xujjaligini rivojlantirishdagi ahamiyati» mavzusidagi xalkaro ilmiy va ilmiy-texnika anjuman, Fargona, 2021. 170-172 b.

5. Ziyadullaev O.E., Abdurakhmanova S.S., Tirkasheva S.I., Otamukhamedova G.K., Buriyev F.X. Enantioselective ethylation of various aldehydes with catalytic systems ZnEt₂/Ti(OiPr)₄/PhMe // VI Memorial Conference of Seminars «Tomogennye i zakreplennyye metallokompleksnyye katalizatory dlya protsessov polimerizatsii i neftekhimii», Irkutsk, Rossiya, - S. 2021. 72-73.

6. Ziyadullaev O.E., Abdurakhmanova S.S., Samatov S.B., Otamukhamedova G.Q., Tirkasheva S.I., Ikramov A. Synthesis of acetylene alcohols by catalysts ZnEt₂/Ti(OiPr)₄/PhMe AND Sn(OTf)₂/NEt₃/MeCN // IV Scientific-Technological Symposium «Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining», Novosibirsk, Russia, 2021. -pp. 133-134.

7. Abdurakhmanova S.S., Ziyadullaev O.E., Otamukhamedova G.K., Tirkasheva S.I., Ablakulov L.K. Ayrim aldegidlarni suyoq ammiak ishitorokida

фенилацетилена ёрдамида алкиниллаш // "Кимё-технология фанларининг долзарб муаммолари" мавзусидаги Республика олимлар иштирокидаги Республика илмий-амалий анжумани, Тошкент, 2021, 38-39 б.

8. Абдурахманова С.С., Зиядуллаев О.Э., Саматов С.Б., Буриев Ф.Х., Тиркашова С.И., Отамухамедова Г.К. Айрим альдегидларни $\text{CsOH/DMCO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ катализини мухитида фенилацетилени билан алкиниллаш жараёни // "Кимёнинг долзарб муаммолари" Республика илмий-амалий анжумани, Тошкент, 2021, 474 б.

9. Отамухамедова Г.К., Абдурахманова С.С., Зиядуллаев О.Э., Саматов С.Б., Буриев Ф.Х., Бойтемиров О.Э. Айрим альдегидларни қалай ва рух трифторметилсульфонат ёрдамида этиниллаш // "Металлорганик юқори молекулалар бирикмалар соҳасидаги долзарб муаммоларнинг инновацион ечимлари" Халқаро илмий-амалий анжумани, Тошкент, 2021 йил, 432-435 б.

10. Абдурахманова С.С., Зиядуллаев О.Э., Салиева М.К., Тиркашова С.И. Айрим альдегидларни қалай ва рух трифторметилсульфонат ёрдамида этиниллаш // "Металлорганик юқори молекулалар бирикмалар соҳасидаги долзарб муаммоларнинг инновацион ечимлари" Халқаро илмий-амалий анжумани, Тошкент, 2021 йил, 444-447 б.

11. Abdurakhmanova Saida, Ziyadullaev Odiljon, Ikramov Abduvohob, Saliyeva Muyassar Synthesis Of Aromatic Acetylene Alcohols On The Basis Of Various Aldehydes In The Catalytic System $\text{ZnEt}_2/\text{Ti}(\text{OPr})_4$ // Journal Of Critical Reviews, 2020, Volume 7, Issue 19, pp. 1488-1499. (CrossRef).

12. Buriyev F., Abdurakhmanova S., Ziyadullaev O. Synthesis Of Aromatic Acetylene Alcohol Based On Ketones And Phenylacetylene And Their Biological Properties // The Scientific Heritage, 2020. Volume 1, Issue 47, pp 3-10. (Scientific Journal Impact Factor-5.386).

13. Зиядуллаев О.Э., Абдурахманова С.С., Отамухамедова Г.К., Икрамов А., Абдунабиева К.А., Тиркашова С.И. Энантиоселективное алкинилирование некоторых алифатических, ароматических, циклических альдегидов и кетонов в присутствии фенилацетилена // VI Всероссийской научной молодежной школо-конференции "Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии", Омск, Россия, - С. 2020. 60-61.

14. Зиядуллаев О.Э., Абдурахманова С.С., Тиркашова С.И., Солиева М., Буриев Ф.Х. Реакция алкилирования некоторых альдегидов и кетонов в каталитической системе $\text{Sn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$ // II научную конференцию "Динамические процессы в химии элементоорганических соединений", Казань, Россия, 2020. - С. 106.

15. Ziyadullaev O.E., Otamukhamedova G.K., Abdurakhmanova S.S., Ikramov A.I. Scientific Bases Of Synthesis Of Acetylene Alcohols From Phenylacetylene Nd Cyclic Ketones On Different Catalytic Systems // Eurasian Union of Scientists, 2019. №6 (63). pp. 49-56. (Global Impact factor IF-0.5).

16. Абдурахманова С.С., Зиядуллаев О.Э., Отамухамедова Г.К., Тиркашова С.И., Саматов С.Б. Юқори асосли катализини система ёрдамида нефть саногти биокоррозисига қарши ингибиторлар синтези // Республиканской научно-

технической конференции "Инновационные разработки в сфере науки, образования и производства-основа инвестиционной привлекательности нефтегазовой отрасли", Ташкент, 2019. - С. 323-328.

17. Abdurakhmanova Saida, Sobitovna, O.E. Ziyadullaev. Kompleks gomogen-koodinatsion katalitik sistemada aromatik atsetilen spirti 1,3-difenilpropin-2-ol-1 ni siniciz qilish jarayoni // Международной научно-практической конференции "Наука и образование в современном мире: вызовы XXI века", Нур-Султан, Казахстан, 2019. 68-72 б.

18. Ziyadullaev O.E., Otamukhamedova G.Q., Samatov S.B., Abdurakhmanova S.S., Turabdzhanov S.M. Synthesis of acetylene alcohols based on phenylacetylene and some ketones // XXI "Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry", Book 1. Saint Petersburg, Russia, 2019. - P. 325.

19. Ziyadullaev O.E., Otamukhamedova G.Q., Samatov S.B., Nurmanov S.E., Turabjanov S.M., Abdurakhmanova S.S. Ikramov A.I. Synthesis of acetylenic alcohols in the presence of different catalytic systems // V International Conference "Catalysis for renewable sources: Fuel, Energy, Chemicals", Create, Greece, 2019. - pp. 201-202.

20. Зиядуллаев О.Э., Отамухамедова Г.К., Абдурахманова С.С., Атамуродова С.И. Синтез ароматических ацетиленовых спиртов на основе этилбензола и некоторых кетонов // Международная конференция "Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней", Москва, Россия, 2019. - С. 122.

21. Отамухамедова Г.К., Абдирахимов М.И., Саматов С.Б., Зиядуллаев О.Э., Абдурахманова С.С. Гетерогенно-каталитическое винилирование ароматических ацетиленовых спиртов // III Всероссийской научной конференции "Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов", Иваново, Россия, 2018. Т. II. - С. 214-215.

22. Ziyadullaev O.E., Abdurakhmanova S.S., Samatov S.B., Otamukhamedova G.Q., Narbayev U.G. The role of catalysts in the synthesis of acetylenic alcohols and their vinyl esters by catalytic methods of petroleum products // III International Scientific-Technological symposium "Catalytic Hydro Processing in Oil Refining", Lyon, France, 2018. -pp. 233-235.

23. Ziyadullaev O.E., Abdurakhmanova S.S., Mavlanov M.I. Study of microbiological activity of aromatic acetylene alcohols of the oil and gas industry // XVI International scientific conference "High-Tech in chemical engineering - 2016", Moscow, Russia, 2016. - P. 100.

24. Ziyadullaev O.E., Abdurakhmanova S.S., Turabdzhanov S.M. Theoretical Foundations Catalytic Synthesis of Aromatic Acetylene Alcohols // X International conference "Mechanisms of catalytic reactions", Kaliningrad, Russia, 2016. - P. 285.

